TALLINNA POLÜTEHNILISE
INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 215

СБОРНИК СТАТЕЙ

ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

XI

ТАЛЛИН 1964

Ep. 6.7

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 215 1964

УДК 662.67

СБОРНИК СТАТЕЙ

ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

XI

ТАЛЛИН 1964

Eesti NSV
KESKRAAMATUKOGU
Teaduste Akadeemia
Ep.6702

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 215 1964

УДК 662.67.021.97

А. Я. Аарна, К. Э. Уров

О ВЫДЕЛЕНИИ КЕРОГЕНА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЕМ

Изучению химического состава и строения керогена горючих сланцев обычно предшествует выделение органического вещества сланца в более или менее свободном от минеральной части виде. При изолировании керогена должны выполняться следующие, частично исключающие друг друга требования:

1) необходимо, чтобы органическое вещество сланца в ходе обогащения не подвергалось химическим воздействиям, могущим изменить его состав и свойства;

2) если кероген не удается разделить на фракции с дефинированными свойствами, то выход его должен быть достаточным, чтобы представлять все органическое вещество сланца;

3) концентрат должен содержать как можно меньше минеральной части.

Единой методики выделения керогена сланцев не существует, а в случае некоторых сланцев вообще не удалось достигнуть удовлетворительной степени обогащения. Поэтому иногда органическое вещество сланцев исследуют без его предварительного выделения [1, 2], что однако связано со значительными трудностями, обусловленными влиянием минеральной части.

Из методов обогащения сланцев наибольшее распространение нашли следующие:

— обработка сланца концентрированными кислотами (соляной и плавиковой) [3, 4, 5, 6] и разбавленной азотной кислотой [2, 7] с целью переведения основной части минерального вещества в раствор;

— флотация [8, 9, 10] и примыкающий к ней метод размола сланца в присутствии масел с последующим отмыванием минеральной части [11];

— отстаивание и центрифугирование из тяжелых жидкостей, главным образом растворов неорганических солей [7, 12].

Менее распространено обогащение сланца методом электрофореза [13] и электростатическим способом.

Сланец измельчается перед обогащением механически, дезинтегрируется кристаллизацией в его порах неорганических солей [13] или выдержкой в органических жидкостях [7, 14]. Изучалось также механическое измельчение сланца в присутствии поверхностно-активных веществ [15].

Для выделения из сланца пирита применяется его обработка лимонной кислотой [5], а также восстановление алюминогидридом лития [16]; последнее связано с глубоким воздействием на кероген — восстанавливаются кислородсодержащие функциональные группы.

Лутс [7] установил, что при обработке сланца 20%-ной соляной кислотой органическое вещество необратимо изменяется, не говоря уже о действии концентрированных кислот, когда в керогене имеют место глубокие изменения [17]. При действии азотной кислоты кероген окисляется. Поэтому методы первой группы неприемлемы для выделения органического вещества сланца в неизмененном виде.

Методы флотации, обогащения путем размола сланца в суспензии с маслом и дезинтеграции органическими жидкостями связаны с введением керогена в контакт с определенными органическими веществами (каменноугольная и сланцевая смолы, талловое масло при флотации, парафиновое масло, метиловый спирт и бензол при измельчении с маслом), которые подчас очень трудно удалить из концентрата без изменения свойств керогена. Кроме того, Платонов [18] показал, что из установленных им ингредиентов керогена ренен и анген переходят при флотации легче в концентрат, чем гербен и гуттен.

В свете вышесказанного наиболее приемлемым методом выделения керогена горючих сланцев в отношении отсутствия химических воздействий следует считать метод центрифугирования сланца, измельченного механически или кристаллизацией солей, из растворов неорганических солей. Метод отстаивания из этих же растворов эквивалентен центрифугированию по части отсутствия химических воздействий, но занимает больше времени.

Ниже приведены результаты опытов по изучению влияния условий обогащения трех горючих сланцев СССР центрифугированием на выход и качество керогена.

1. Обогащение сланца-кукерсита

Для выделения керогена кукерситного сланца центрифугированием обычно применяют растворы хлористого кальция и хлористого натрия. Торпан [12] установил, что лучшие результаты достигаются при повторном центрифугировании суспензии с постепенным понижением плотности раствора соли и что повтор-

ное центрифугирование при одной плотности раствора не дает положительных результатов. Он показал также, что обогащение облегчается, если обработку сланца разбавленной соляной кислотой для разложения карбонатов проводить перед центрифугированием (наши опыты показали, что это имеет место также при обработке сланца уксусной кислотой). Поскольку в указанной работе кероген извлекался с целью определения его элементарного состава, который почти не изменяется по глубине залегания сланца и протяженности бассейна. то поэтому не было необходимости изучать зависимость выхода керогена от условий обогащения. При выделении же керогена с целью изучения его структуры, особенно, когда в литературе имеются данные о существовании двух разновидностей керогена [19], необходимо или выделить эти разновидности отдельно, для чего пока еще нет метода, дающего хорошо воспроизводимые результаты, или получить в концентрате основную часть органического вещества сланца.

В опытах по обогащению использовался сланец, полученный из шахты № 4 треста «Эстонсланец». Проба сланца отбиралась из потока с транспортерной ленты. Данные анализа средней пробы сланца приведены в таблице 1. Содержание органического вещества рассчитывалось по формуле Раудсеппа [20].

Таблица 1

Результаты анализа исходного сланца

Влага, %	Зола A^c, %	CO_2^c минеральн., %	SO_4'' в золе, в % на исходный сланец	Органическая масса, % (испр.)
2,93	46,27	15,63	3,51	39,55

Использованный для обогащения сланец раздроблялся сначала вручную, затем в щековой дробилке, после чего измельчался в фарфоровой шаровой мельнице. Часть сланца размалывалась до прохождения всей взятой пробы через сито с размером стороны отверстия 0,160 *мм*, а часть — через сито с размером стороны отверстия 0,060 *мм*.

Для приготовления суспензии применяли раствор хлористого кальция. Предварительными опытами было установлено, что характер соли, применяющейся для получения раствора, известным образом влияет на результаты обогащения. Концентрат, выделенный центрифугированием из раствора хлористого кальция и содержавший 6,64% золы, выдерживали в течение 10 суток в насыщенном растворе хлористого натрия. Затем кероген отфильтровывали, промывали до отсутствия в

промывной воде хлорид-иона и высушивали в вакууме. В результате обработки хлористым натрием зольность концентрата повысилась до 6,91%. При аналогичном опыте с 10%-ным раствором хлористого лития зольность керогена уменьшилась с 6,64% до 5,23%. В последнем случае заметно уменьшилась также интенсивность полосы поглощения 1020 $см^{-1}$ в инфракрасном спектре концентрата (спектры были сняты на спектрофотометре ИКС-14 в таблетках из бромистого калия). Можно полагать, что в проведенных опытах имел место обмен ионами по схеме:

$$-O-Ca(Mg)-O- \xrightarrow{Na^+} 2Na-O-$$

$$-O-Ca(Mg)-O- \xrightarrow{Li^+} 2Li-O-$$

Таким образом, применение для центрифугирования растворов хлористого натрия и хлористого лития связано с введением в концентрат элементов, первоначально в сланце не содержащихся или содержащихся в незначительном количестве, а если во взаимодействие вступают связанные с органической частью атомы металлов, то это ведет даже к определенным изменениям в структуре керогена.

Измельченный в шаровой мельнице сланец обрабатывался в течение 24 часов при комнатной температуре 5%-ной уксусной кислотой. Разбавленная уксусная кислота была выбрана для разложения карбонатов с тем расчетом, чтобы избежать какого-то ни было воздействия на кероген. При этом небольшая часть карбонатов не разлагается, но это имеет место даже при обработке кукерсита 10%-ной соляной кислотой [7]. Обработанный кислотой сланец отфильтровывали, промывали водой и раствором хлористого кальция, который применялся в последующем при центрифугировании данной пробы. Сланец с фильтра переводили количественно в стакан и суспендировали его в растворе определенной плотности. Для получения суспензии брали 50 *г* сланца на 1 литр раствора. Предварительными опытами было установлено, что уменьшение концентрации суспензии в 2—4 раза не отражается заметно на результатах обогащения.

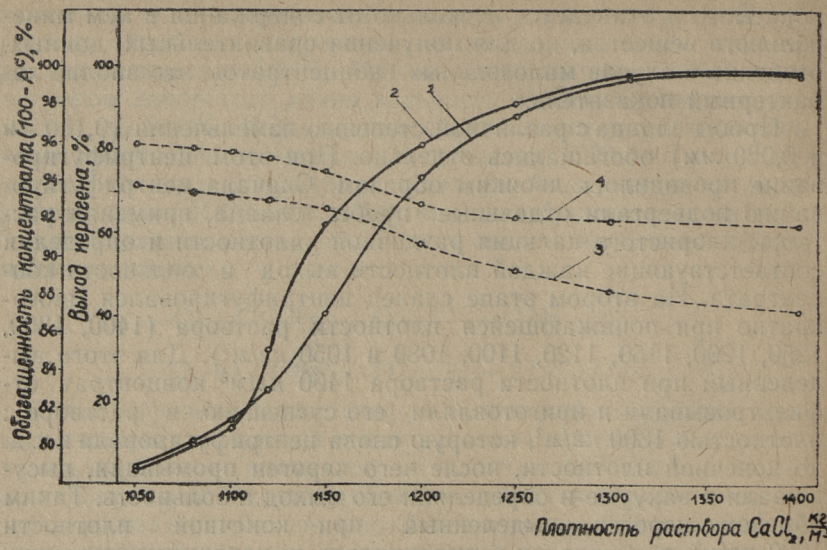
Приготовленная суспензия центрифугировалась в центрифуге «Лаборфуг БД-IV» при $n=3500$ *об/мин.* и факторе разделения $K_р=1500$. Концентрат отделялся от раствора фильтрованием, промывался до отсутствия в промывной воде хлорид-иона и кальция и высушивался до постоянного веса в вакууме при температуре 70°С и остаточном давлении 1,33 $кн/м^2$ (10 *мм рт. ст.*). После определения выхода концентрата проводили озоление его навески при 850°С и по содержанию золы определяли степень обогащения. Хотя зольность горючего ис-

копаемого и отличается несколько от содержания в нем минерального вещества, но для получения сравнительных данных, особенно в случае малозольных концентратов, это вполне характерный показатель.

Пробы сланца с различной степенью измельчения (0,160 *мм* и 0,060 *мм*) обогащались отдельно. При этом центрифугирование проводилось двояким образом. Сначала центрифугированию подвергали отдельные пробы сланца, применяя растворы хлористого кальция различной плотности и определяя соответствующие каждой плотности выход и зольность концентрата. На втором этапе сланец центрифугировался многократно при понижающейся плотности раствора (1400, 1300, 1250, 1200, 1150, 1120, 1100, 1080 и 1050 *кг/м*^{3}). Для этого выделенный при плотности раствора 1400 *кг/м*^{3} концентрат отфильтровывали и приготовляли его суспензию в растворе с плотностью 1300 *кг/м*^{3}, которую снова центрифугировали и т. д. до конечной плотности, после чего кероген промывали, высушивали в вакууме и определяли его выход и зольность. Таким образом кероген, выделенный при конечной плотности 1200 *кг/м*^{3}, подвергался четырехкратному центрифугированию, а при плотности 1050 *кг/м*^{3} — девятикратному. Первый ряд опытов проводился с целью установления плотности раствора для первого центрифугирования в отношении максимального выхода керогена, а второй ряд — для определения оптимальных условий по части как выхода, так и степени обогащения концентрата. Данные проведенных опытов представлены графически на фиг. 1 и 2. Выход керогена дан в процентах беззольного вещества концентрата на органическую часть исходного сланца. Степень обогащения охарактеризована содержанием в концентрате беззольного вещества, что в случае богатых концентратов очень мало отличается от истинного содержания в них органического вещества.

Из фиг. 1 явствует, что при центрифугировании из отдельных проб сланца с уменьшением плотности раствора хлористого кальция выход керогена уменьшается быстро, а его обогащенность возрастает медленно, причем лучшие результаты получаются при обогащении сланца с более высокой степенью измельчения. Так, если из размолотого до 0,160 *мм* сланца из раствора с плотностью 1150 *кг/м*^{3} получается концентрат с обогащенностью 92,6% и выходом 42,0% на исходный кероген, то при центрифугировании размолотого до 0,060 *мм* сланца выход керогена составляет 63,9% при обогащенности 94,5%.

Такая же закономерность наблюдается при многократном ступенчатом центрифугировании (фиг. 2), причем здесь выявляется также существенное преимущество ступенчатого обо-

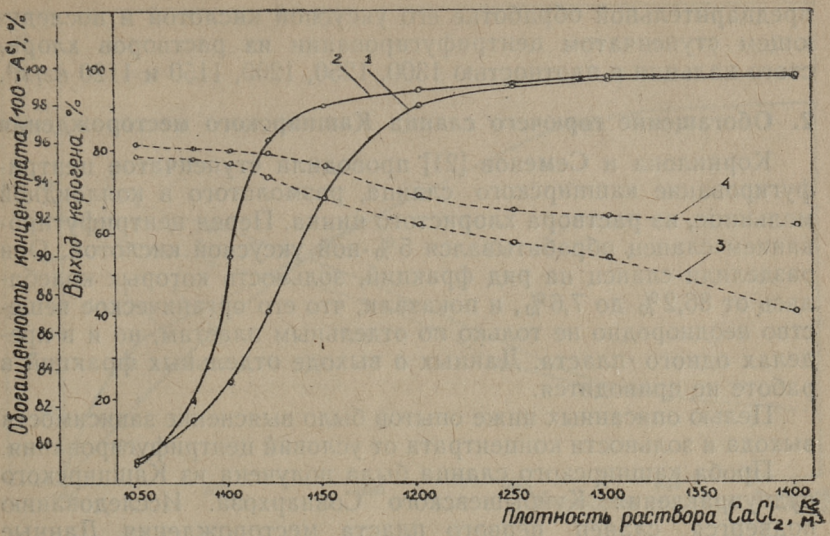


Фиг. 1. Зависимость выхода и обогащенности керогена сланца-кукерсита от плотности раствора хлористого кальция при центрифугировании из отдельных проб:

1 — выход керогена из сланца, размолотого до 0.160 *мм*; *2* — выход керогена из сланца, размолотого до 0 060 *мм*; *3* — обогащенность концентрата из размолотого до 0,160 *мм* сланца; *4* — обогащенность концентрата из размолотого до 0,060 *мм* сланца

гащения перед однократным. Так, если при обогащении размолотого до 0,060 *мм* сланца при однократном центрифугировании из раствора с плотностью 1120 *кг/м*^{3} выход керогена на исходный равняется 33,1% при степени обогащения 95,2%, то при ступенчатом центрифугировании того же сланца при конечной плотности раствора 1120 *кг/м*^{3} выход керогена составляет 83,9% при обогащенности 95,5%. Следовательно, ступенчатое центрифугирование отражается не столько на качестве керогена, сколько на его выходе. Степень обогащения концентрата зависит больше от тонкости размола сланца.

Из приведенных кривых видно также, что при обогащении суммарного сланца не удалось получить концентрата с обогащенностью выше 96,0%. Однако, по мнению Торпана [12] при выборе подходящих условий размола сланца, т. е. при сухом обогащении, можно получить концентрат с меньшей зольностью. Проведенные нами опыты это подтвердили. Для этого сланец, размолотой до прохождения через сито в размером стороны отверстия 0,160 *мм*, измельчался дальше до прохождения двух третей его через сито с размером стороны отвер-



Фиг. 2. Зависимость выхода и обогащенности керогена сланца-кукерсита от плотности раствора хлористого кальция при ступенчатом центрифугировании:

1 — выход керогена из сланца, размолотого до 0,160 *мм*; *2* — выход керогена из сланца, размолотого до 0,060 *мм*; *3* — обогащенность концентратов из размолотого до 0,160 *мм* сланца; *4* — обогащенность концентрата из размолотого до 0,060 *мм* сланца

стия 0,060 *мм*. Оставшийся на сите сланец измельчался также до 0,060 *мм* и центрифугировался отдельно из раствора с плотностью 1130 *кг/м* . При этом был получен кероген со степенью обогащения 97,2% и выходом 63,0% на органическое вещество исходной фракции сланца. Повидимому глинистые компоненты сланца концентрируются при размоле и просеве в более мелкой фракции, вследствие чего обогатимость оставшейся части повышается. По всей вероятности, при ступенчатом центрифугировании размолотого таким образом сланца можно получить еще более богатый концентрат.

При обработке полученного вышеуказанным способом концентрата по методу Смита [11] (размолом с парафиновым маслом и водой) был получен кероген с зольностью 2,3%. Однако кероген, полученный с применением селективного размола, не представляет всего органического вещества сланца, и полученные при его исследовании результаты могут переноситься на весь кероген лишь с некоторой степенью вероятности.

Таким образом, при выделении керогена из сланца-кукерсита лучшие результаты как по выходу, так и по качеству керогена достигаются при высокой степени измельчения сланца,

предварительной обработке его уксусной кислотой и последующем ступенчатом центрифугировании из растворов хлористого кальция с плотностью 1300, 1250, 1200, 1150 и 1120 *кг/м*^{3}.

2. Обогащение горючего сланца Кашпирского месторождения

Корнилова и Семенов [21] проводили ступенчатое центрифугирование кашпирского сланца, размолотого в коллоидной мельнице, из раствора хлористого цинка. Перед центрифугированием сланец обрабатывался 5%-ной уксусной кислотой. Они разделили сланец на ряд фракций, зольность которых колебалась от 86,2% до 7,6%, и показали, что его органическое вещество неоднородно не только по отдельным пластам, но и в пределах одного пласта. Данных о выходе отдельных фракций в работе не приводится.

Целью описанных ниже опытов было выяснение зависимости выхода и зольности концентрата от условий центрифугирования.

Проба кашпирского сланца была получена из Кашпирского рудоуправления Куйбышевского Совнархоза. Исследованию подвергся сланец первого пласта месторождения. Данные анализа исходного сланца представлены в таблице 2.

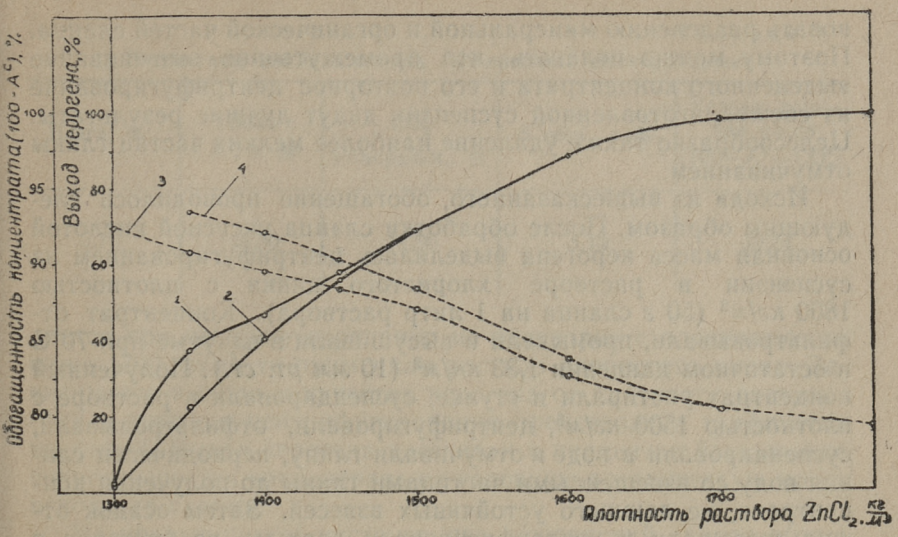
Таблица 2

Результаты анализа кашпирского сланца

Влага, %	Зола A^c, в %	CO_2^c минеральн., в %	S общ., в %	Условная горючая масса $(100-A^c-CO_2^c)$
4,12	47,25	17,21	6,38	35,54

Перед обогащением раздробленный в щековой дробилке сланец измельчался в шаровой мельнице до прохождения через сито с размером стороны отверстия 0,100 *мм*. При более высокой степени измельчения сланца его просеивание затруднялось.

Центрифугирование сланца проводилось, как и при обогащении кукерсита, из отдельных проб и ступенчато. Обработанный 5%-ной уксусной кислотой сланец суспендировали в растворе хлористого цинка, так как предварительные опыты показали, что для выделения основной массы органического вещества сланца необходимо центрифугировать из раствора с плотностью не ниже 1700 *кг/м*^{3}. Полученные данные представлены графически на фиг. 3. Выход керогена рассчитан в процентах беззольного вещества концентрата на условную органическую массу $(100-A^c-CO_2^c)$ сухого исходного сланца и поэтому является также условным.



Фиг. 3. Зависимость выхода и обогащенности керогена сланца Кашпирского месторождения от плотности раствора хлористого цинка и порядка центрифугирования:

1 — выход керогена при центрифугировании из отдельных проб; *2* — выход керогена при ступенчатом центрифугировании; *3* — обогащенность концентрата при центрифугировании из отдельных проб; *4* — обогащенность концентрата при ступенчатом центрифугировании.

Из кривых фиг. 3 видно, что кашпирский сланец обогащается гораздо труднее, чем кукерсит, причем полученные при однократном и ступенчатом центрифугировании результаты различаются незначительно. При ступенчатом обогащении получается несколько более богатый органической частью концентрат, но выход керогена в области низких плотностей раствора даже ниже. Выход керогена в целом довольно низок: при степени обогащения концентрата 90% выход беззольного вещества составляет лишь 58% на исходное. Очевидно, что обогащение кашпирского сланца по методике, применяемой для кукерсита, удовлетворительных результатов не дает.

Трудности при обогащении волжского сланца обусловлены повидимому значительным содержанием в нем глины, вследствие чего суспензия этого сланца в растворе соли приближается по свойствам к применяющимся при бурении нефтяных скважин глинистым растворам, тиксотропно-структурированным системам, структура которых во времени изменяется — происходит коагуляция частиц и их дегидратация. Перепад давления и высокая концентрация электролитов ускоряют эти процессы [22]. В суспензии подобное явление будет препятст-

вовать разделению минеральной и органической частей сланца. Поэтому можно полагать, что промежуточное высушивание выделенного концентрата и его повторное центрифугирование из свежеприготовленной суспензии дадут лучшие результаты. Целесообразно также удаление наиболее мелких частиц глины отмучиванием.

Исходя из вышесказанного, обогащение проводилось следующим образом. После обработки сланца уксусной кислотой основная масса керогена выделялась центрифугированием из суспензии в растворе хлористого цинка с плотностью 1800 *кг/м*^{3} (50 *г* сланца на 1 литр раствора). Концентрат отфильтровывали, промывали и высушивали в вакууме при 70°С и остаточном давлении 1,33 *кн/м*^{2} (10 *мм рт. ст.*). Полученный концентрат растирали в ступке, суспендировали в растворе с плотностью 1500 *кг/м*^{3}, центрифугировали, отфильтровывали, суспендировали в воде и отмучивали глину, периодически сливая воду со взвешенными частицами глины до получения концентрата, не дающего устойчивых взвесей. Затем осадок отфильтровывали и центрифугировали дважды из раствора с плотностью 1400 *кг/м*^{3}. Был получен концентрат с содержанием беззольного вещества 88,1% и выходом 89% на условную органическую массу сланца. При центрифугировании без промежуточного высушивания и отмучивания глины удается извлечь кероген при той же степени обогащения лишь с выходом 60—70%, что указывает на преимущество описанной выше методики.

3. Обогащение горючего сланца Айювинского месторождения Коми АССР

Айювинский сланец отличается высоким выходом смолы на кероген. Существовал завод по переработке его на жидкое топливо [23], однако с химической стороны он изучен мало. Данных о его обогащении в нашем распоряжении не имеется.

Образцы сланца, взятые в районе р. Айювы Ухтинского района, были получены из Центральной научно-исследовательской лаборатории Ухтинского территориально-геологического управления.

Данные анализа исходного сланца приведены в таблице 3.

Перед обогащением сланец раздроблялся в щековой дробилке и размалывался в шаровой мельнице до прохождения через сито с размером стороны отверстия 0,100 *мм*. Как и при обогащении кукерсита и кашпирского сланца, измельченный сланец обрабатывали 5%-ной уксусной кислотой и центрифугировали из отдельных проб и ступенчато. Поскольку было установлено, что основная часть органического вещества отде-

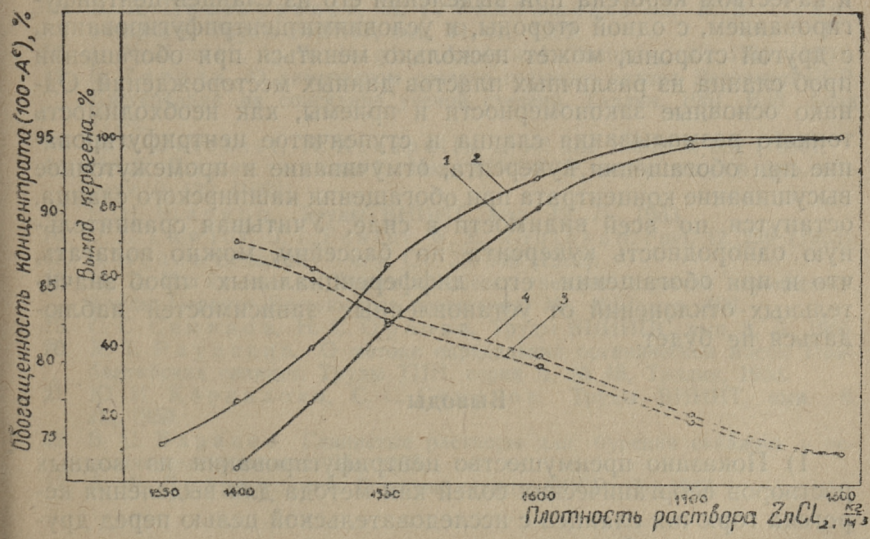
Таблица 3

Результаты анализа сланца Айювинского месторождения

Влага, %	Зола A^c, в %	CO_2^c минеральн., %	S общ., в %	Условн. горючая масса $(100—A^c—CO_2^c)$
3,76	48,30	11,96	5,12	39,74

ляется при центрифугировании из растворов с плотностью не ниже 1700 *кг/м*^{3}, то применяли раствор хлористого цинка. Зависимость выхода и качества керогена от плотности раствора соли и порядка центрифугирования представлена графически на фиг. 4. Выход керогена рассчитан в процентах беззольного сухого вещества концентрата на условную органическую массу исходного сланца.

Из кривых фиг. 4 явствует, что айювинский сланец обогащается значительно труднее, чем кукерсит. Так, при степени



Фиг. 4. Зависимость выхода и обогащенности керогена сланца Айювинского месторождения (Коми АССР) от плотности раствора хлористого цинка и порядка центрифугирования.

1 — выход керогена при центрифугировании из отдельных проб; *2* — выход керогена при ступенчатом центрифугировании; *3* — обогащенность концентрата при центрифугировании из отдельных проб; *4* — обогащенность концентрата при ступенчатом центрифугировании

обогащения концентрата 85% выход керогена на исходный составляет лишь 25% при однократном центрифугировании и 46% при ступенчатом центрифугировании. В отличие от волжских сланцев, ступенчатое центрифугирование в данном случае эффективно, а промежуточное высушивание концентрата, что было выяснено отдельным опытом, на результатах обогащения не сказывается.

Вследствие повышенного содержания в данном сланце глинистого материала наиболее действенным методом для повышения его обогатимости является отмучивание. Для этого основную массу керогена выделяли центрифугированием из раствора с плотностью 1800 *кг/м*^{3}, концентрат отделяли, суспендировали в воде и отмучивали наиболее мелкие частицы глины. Затем концентрат центрифугировали из растворов с плотностью 1600 и 1500 *кг/м*^{3} и проводили повторное отмучивание. Был получен концентрат с содержанием органической массы 83,5% и выходом 85% на условную органическую массу сланца, что значительно лучше, чем удается получить при одном только центрифугировании.

Установленная количественная зависимость между выходом и качеством керогена при выделении его из сланцев центрифугированием, с одной стороны, и условиями центрифугирования, с другой стороны, может несколько меняться при обогащении проб сланца из различных пластов данных месторождений. Однако основные закономерности и приемы, как необходимость тонкого размалывания сланца и ступенчатое центрифугирование при обогащении кукерсита, отмучивание и промежуточное высушивание концентрата при обогащении кашпирского сланца, останутся по всей видимости в силе. Учитывая сравнительную однородность кукерсита по бассейну, можно полагать, что и при обогащении его дифференциальных проб значительных отклонений от установленных зависимостей наблюдаться не будет.

Выводы

1) Показано преимущество центрифугирования из водных растворов неорганических солей как метода для выделения керогена горючих сланцев с исследовательской целью перед другими методами обогащения.

2) Установлена зависимость выхода и качества керогена сланцев Прибалтийского, Кашпирского и Айювинского (Коми АССР) месторождений от условий его выделения: плотности раствора соли, порядка центрифугирования и ряда других факторов.

3) Показано, что при обогащении сланца-кукерсита из суспензий в растворах хлористого натрия и хлористого лития имеет место ионный обмен, что сказывается на свойствах полученного концентрата керогена.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Гринберг. Исследование химической природы и генетические соотношения органического вещества карпатских сланцев и нефтей. Киев, 1957.
2. P. Kogerman. On the Chemistry of the Estonian Oil Shale «Kukersite». Tartu, 1931.
3. A. Schamarin, Archiv f. Naturkunde Liv.-, Est.- und Kurlands. I Ser., B 5, 1870;
ref. P. Kogerman, Acta et Comment. Univers. Dorpat, A, 3 (6), 25 (1922).
4. Л. Фокин. Горный журнал, 1913, стр. 117; реф. по Chem. Abs. 9, 1541 (1915).
5. J. Narbutt. Zeitschrift f. ang. Ch., 35, 238 (1922).
6. В. А. Успенский. Химия твердого топлива, 9, 7 (1938, № 1).
7. K. Luts. Der estländische Brennschiefer — Kukersit, seine Chemie, Technologie und Analüse. Tallinn, 1944.
8. А. Г Рембашевский, В. А. Проскуряков. За экономию топлива, 1951, № 2, стр. 14.
9. В. А. Проскуряков, А. Г. Рембашевский, З. В. Соловейчик. Труды ВНИИТ, вып. 10, Л., 1961.
10. В. А. Проскуряков, А. Г. Рембашевский, З. В. Соловейчик. Труды ВНИИТ, вып. 11, Л., 1962.
11. J. W. Smith, L. W. Higby. Analytical Chemistry, 32, 1718 (1960).
12. Б. Торпан. О химическом составе горючего сланца Эстонской ССР. Диссертация на соискание ученой степени. Таллин, 1951. Биб. фонд ТПИ.
13. H. R. Gaertner, H. Kroepelin. Erdöl und Kohle, 9, 680 (1956).
14. Н. Л. Дилакторский. Изв. АН ЭССР, серия техн. и физ.-мат. наук. 9, 130 (1960).
15. Р. Н. Шапиро. Труды ВНИИТ, вып. 12, Л., 1963.
16. D. L. Lawlor, J. I. Fester, W. E. Robinson. Fuel, 42, 239 (1963).
17. E. Henze. Zeitschrift f. ang. Ch., 35, 330 (1922).
18. Н. Х. Платонов. Химия и генезис твердых горючих ископаемых. Труды Первого Всесоюзного совещания, М., 1953, стр. 405.
19. С. С. Семенов, Н. С. Орлова. Труды ВНИИПС, вып. 3, Л., 1955.
20. Х. Т. Раудсепп. О методе определения органической массы Прибалтийских сланцев. Труды ТПИ, серия А, № 46, Таллин, 1953.
21. Ю. И. Корнилова, С. С. Семенов. Труды ВНИИТ, вып. 8, Л., 1959.
22. В. С. Баранов. Глинистые растворы для бурения скважин в осложненных условиях. М., 1955.
23. А. Ф. Добрянский. Горючие сланцы СССР. Л., 1947.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 215 1964

УДК 662.67.041.47

С. П. Баснев, Э. А. Рикк, И. А. Тимофеев *

ПЕРЕРАБОТКА СЛАНЦА В ДИНАСОВЫХ КАМЕРНЫХ ПЕЧАХ

В настоящее время на комбинате им. В. И. Ленина в г. Кохтла-Ярве заканчивается перекладка камерных печей на динас.

В конструкцию печей введен ряд существенных изменений: длина камеры увеличена с 3,6 до 4,0 *м*, толщина стенки камеры уменьшена с 102 до 90 *мм*, увеличен объем регенераторов. С целью уменьшения сопротивления отопительной системы увеличены сечения перекидных каналов и устьев вертикалов.

Благодаря повышенной огнеупорности динаса, позволяющей держать более высокую температуру в обогревательных простенках и сделанным конструктивным изменениям, производительность камер по сланцу повышена до 15÷18,5 *т* в сутки.

В первый период эксплуатации динасовые камерные печи работали на таких режимах, при которых выход смолы был сравнительно низкий (до 5,0%) и поэтому себестоимость камерного газа была относительно высокой.

С целью стыскания оптимального режима работы динасовых камерных печей проводилось исследование процесса переработки сланца в динасовых камерных печах.

Это исследование показало:

1. Существующий метод регулировки производительности не обеспечивал равномерный сход топлива в камерах.

2. В контрольной точке** можно понизить температуру слоя топлива до 260°С. При этом обеспечивается удовлетворительная степень использования органического вещества сланца.

3. Кокс имеет более высокое содержание органической части в середине экстрактора (на 2,4% выше, чем по торцам).

* Научный руководитель А. Я. Аарна. В работе принимали участие К. Т. Хельп и М. Тульп.

** В центре слоя топлива, на уровне 6,6 *м* от верха печей и на расстоянии 1,0 *м* от торцевой стенки камеры.

После внедрения нового метода регулировки производительности камер по сланцу были сняты показатели работы динасовых камерных печей для шести различных технологических режимов, отличающихся температурой обогрева и производительностью камер по сланцу.

Таблица 1

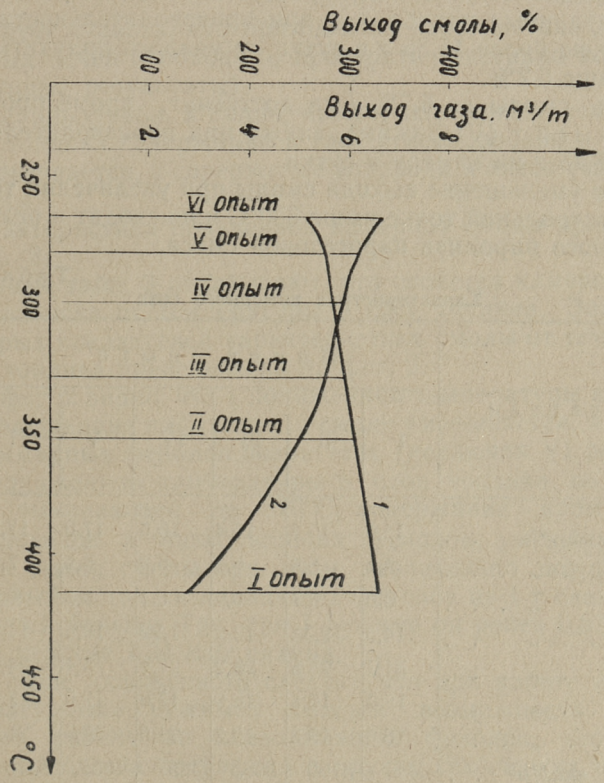
Основные показатели режимов

Показатели	Номер опыта						Промышленные данные на полукислых печах, 1959 г.
	I	II	III	IV	V	VI	
Продолжительность опыта, *сутки*	14	15	9	22	22	10	—
Характеристика рабочего сланца:							
Влажность, %	8,9	8,5	9,45	8,54	8,6	8,5	9,4
Теплотворность высшая по бомбе, *ккал/кг*	2820	2890	2860	2860	2960	2990	3050
Выход смолы по Фишеру, %	23,3	23,1	23,2	23,2	24,0	23,9	—
Производительность печей по сланцу, *т/сутки*	14,1	16,6	17,2	18,65	15,35	17,2	13,1
Средняя температура обогрева, °С	1301	1297	1279	1295	1191	1212	1220
Выход продуктов на рабочий сланец:							
Очищенный камерный газ (при 20°С, 760 *мм*), *м³/т*	361	321	305	292	272	265	314
Смола, %	2,8	4,9	5,6	5,8	6,2	6.7	5,9
Газовый бензин, %	1,57	1,70	1,8	1,78	2,02	2,10	2,96
Коксо-зольный остаток, %	61,0	60,2	60,5	61,8	63,5	63,5	—
Расход воздуха на догазовку кокса, *м³/т*	77,0	80,5	75,4	76,0	71,0	72,5	101,5
Содержание в коксе органической части, %:							
метод Бауэра	12,9	13,3	13,7	13,65	14,6	16,3	—
метод ВНИИТ'а	—	—	—	—	19,3	20,5	—
Себестоимость бытового газа, %	100	78,7	72,5	67,5	71,1	62,3	—
Температура в слое топлива на уровне 1 замерочного лючка (6,6 *м* от верха печей, 1,0 *м* от торцевой стенки камеры), °С	420	—	330	300	280	265	—

Для выяснения зависимости выхода и свойств продуктов разложения сланца от температуры в слое топлива проводились замеры температуры в отдельных камерах.

В табл. 1 приводятся основные данные опытов.

Из данных табл. 1 следует, что с понижением температуры в слое топлива выход газа уменьшается, а выходы смолы и газового бензина увеличиваются. Содержание газового бензина в камерном газе определялось методом адсорбции активированным углем. Согласно исследованиям А. Е. Драбкина и Н. Бабина [1] этот метод дает значительно заниженные результаты. Поэтому полученные данные могут служить лишь для ориентировочной оценки испытанных режимов в отношении выходов газового бензина.



Фиг. 1. Зависимость выхода газа и смолы от температуры в слое топлива;
1 — выход условного газа, *2* — выход смолы

Зависимость выходов смолы и газа от температуры в слое топлива представлена на фиг. 1.

Как видно из фиг. 1, зависимость выхода условного камерного газа от температуры в слое топлива в пределах 280÷420°С линейная, а при понижении температуры ниже 280°С линейный характер зависимости не сохраняется.

Выход смолы имеет линейную зависимость от температуры только в пределах 280÷330°С.

Повышение выхода смолы при VI режиме (17,2 *т* в сутки, 1212°С) по сравнению с V режимом (15,35 *т* в сутки, 1191°С) объясняется, в основном, не уменьшением температуры в слое топлива, а сокращением времени пребывания парогазовой смеси в камерах.

Это предположение подтверждается тем, что при всех опытах на различных полублоках при производительности камер по сланцу не более 15,35 *т* в сутки не удалось получить выход смолы выше 6,2%.

Выход смолы до 6,7% был достигнут, кроме производительности 17,2 *т* (VI режим), также при производительностях 18,15 и 18,75 *т* на камеру в сутки.

Резкое уменьшение выхода смолы при увеличении температуры в контрольной точке выше 330°С происходит в результате интенсивного пиролиза парогазовой смеси.

Таблица 2

Характеристика камерного газа

Показатели	Номер опыта						Пром. данные на полукислых печах
	I	II	III	IV	V	VI	
CO_2+H_2S, об. %	15,6	16,3	16,4	15,6	17,0	17,7	16,7
C_nH_m „	4,8	5,6	6,2	6,3	6,9	7,2	6,3
O_2 „	0,6	0,7	0,6	0,7	0,5	0,6	0,9
CO „	14,3	12,35	12,2	1,22	10,6	11,0	9,4
H_2 „	31,7	28,5	28,2	27,4	25,4	24,0	24,6
C_nH_{2n+2} „	15,2	16,8	16,9	17,0	19,0	17,6	16,6
N_2 „	16,8	19,8	19,5	21,0	20,6	21,9	25,5
$Q^в$ расч., *ккал/м³*	3717	3769	3885	3857	4057	3920	3662
Содержание, *г/м³*:							
H_2S	6,4	12,5	13,6	13,7	14,5	15,6	14,1
газовый бензин	43,2	53,0	59,0	60,5	74,0	79,2	—

На основе полученных данных можно представить зависимость выхода условного камерного газа от температуры в слое топлива в виде эмпирической формулы:

$V = 276 + (t - 280)\ 0{,}421$ *м³/тн*, где

t — температура в контрольной точке слоя топлива.

Анализ кокса производился методом Бауэра. Этот метод, по мнению специалистов, дает для кокса камерных печей заниженные результаты, поэтому при опытах 5 и 6 проводили кроме этого определение содержания органической части в коксе по методу ВНИИТ. Содержание органической части в коксе по методу Бауэра было в пределах 12,9÷16,3%, а по методу ВНИИТ при опытах 5 и 6 соответственно 19,3 и 20,5%.

Следует сказать, что пригодность этого метода для кокса камерных печей необходимо проверить (очевидно получаются завышенные результаты).

Из данных табл. 2 видно, что с уменьшением температуры в слое топлива содержание в газе углеводородов и сероводорода повышается, а содержание водорода и окиси углерода понижается.

Характеристика полученной камерной смолы представлена в табл. 3.

Данные табл. 3 показывают, что свойства камерной смолы также зависят от температуры в слое топлива. Зависимость некоторых показателей характеристики смолы от температуры в слое топлива представлена на фиг. 2.

Из фиг. 2 видно, что с понижением температуры в слое топлива содержание нафталина в смоле уменьшается, а содержание суммарных фенолов возрастает (исключая VI режим).

С понижением температуры в слое топлива во фракции смолы, выкипающей до 320°С, содержание ароматических углеводородов и низкокипящих фенолов уменьшается. Но так как выход смолы при этом значительно возрастает, то суммарный выход низкокипящих фенолов из 1 *т* сланца также становится больше. Так, при I режиме он равен 0,67% *кг/т*; а при VI режиме 1,34 *кг/т* сланца.

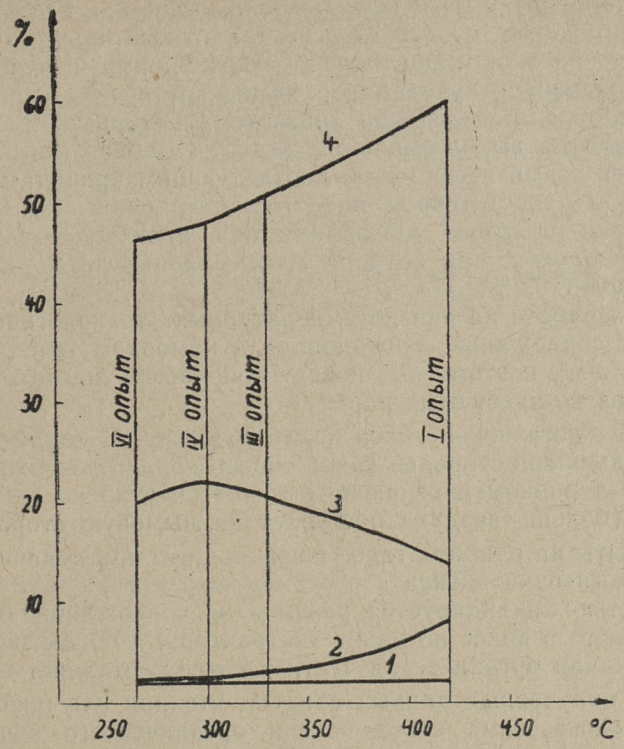
Из выше изложенного следует, что при работе на «низкотемпературных» режимах имеется возможность получить большее количество низкокипящих фенолов, необходимых для производства нитрафена и других химических продуктов.

В смоле, полученной при «высокотемпературном» режиме [1], содержание нафталина увеличивается по сравнению с другими режимами более чем в 2 раза. Полученная при таком режиме смола является подходящим сырьем для производства нафталина.

Таблица 3

Характеристика камерной смолы

Показатели	Номер опыта					
	I	II	III	IV	V	VI
Удельный вес, d_4^{20}	1,094	1,076	1,067	1,052	1,052	1,048
Условная вязкость, $^{o}E_{50}$	1,9	4,96	4,2	3,8	4,0	4,8
$^{o}E_{75}$	1,3	2,1	1,8	1,8	1,8	1,8
Механические примеси, %	0,89	0,55	0,98	0,274	0,476	0,35
Зольность, %	0,266	0,08	—	0,132	6,67	0,125
Теплота сгорания, *ккал/кг*	9110	9190	9220	9225	—	9210
Фракционный состав, объемн. %:						
начало кипения, °С	160	198	194	195	205	186
выкипает до 200 °С	4,1	—	—	—	—	2,6
„ до 320 °С	48,4	41,0	42,0	39,8	45,3	49,0
„ до 360 °С	64,8	62,0	64,0	62,3	64,9	74,0
содержание, вес. %:						
1) суммарных фенолов . . .	13,9	—	20,4	22,5	—	20,0
2) нафталина	7,7	—	3,0	2,8	—	2,35
3) серы	1,06	—	0,976	0,8023	—	0,910
Групповой состав фракции смолы, выкипающей до 320°С, объемн. %						
1) Ароматические углеводороды	60,2	—	51,0	47,41	—	46,6
2) Параф. + нафтеновые углеводороды	7,0	—	11,0	11,7	—	8,0
3) Непредельные углеводороды	2,0	—	2,0	2,0	—	3,9
4) Нейтральные кислородные соединения	18,0	—	18,0	18,0	—	22,0
5) Фенолы	11,2	—	18,2	20,0	—	17,4
6) Карбоновые кислоты	1,22	—	—	0,38	—	1,33
7) Основания	0,55	—	—	0,51	—	0,77
Содержание фенолов, выкипающих до 270°С, вес. %:						
1) В суммарных фенолах фракции смолы, выкипающей до 320°С	44,5	—	27,5	26,0	—	23,5
2) В смоле	2,42	—	2,1	2,06	—	2,01
Выход из 1 *т* сланца, *кг*:						
1) Фенолов, выкипающих до 270°С	0,67	—	1,17	1,20	—	1,34
2) Нафталина	2,15	—	1,68	1,61	—	1,57



Фиг. 2. Содержание при различных технологических режимах в камерной смоле:

1 — нафталина, *3*-суммарных фенолов: во фракции смолы, выкипающей до 320°С: *2* — низкокипящих фенолов, *4* — ароматических углеводородов

Так как в I режиме выход смолы относительно низок, то себестоимость бытового газа значительно выше, чем при режимах III, IV и VI (табл. 1).

Поэтому экономически целесообразнее направлять на производство нафталина камерную смолу, получаемую при «низкотемпературных» режимах (V, VI).

Из данных табл. 1 видно, что себестоимость бытового газа более низкая при VI режиме и составляет 62,3% от себестоимости газа I режима.

Это объясняется тем, что выход смолы как продукта, имеющего сравнительно высокую стоимость, при VI опыте значительно выше по сравнению с другими режимами. Для получения полных данных об экономике переработки сланца в камерных печах необходимо учитывать себестоимость продук-

тов переработки газового бензина. Однако произведенный расчет показал, что это оказывает относительно небольшое влияние на экономику переработки сланца и в настоящее время переработку сланца в камерных печах экономически целесообразнее вести при «низкотемпературных» режимах.

Получить выход смолы более 6,0% в общем по цеху в настоящее время невозможно по следующим причинам:

Из-за недостаточной мощности цеха очистки газа камерные печи работают на пониженной производительности — 13÷15 *т/сутки*, при которой максимальный выход смолы не превышает 6,2%.

При работе на «низкотемпературных» технологических режимах содержание сероводорода в камерном газе достигает 14÷16 *г/м*^{3}, поэтому установка сероочистки не может очистить газ до требуемых норм.

Для «догазовки» кокса подается воздух в коллекторы камер с дымовой стороны. Такой способ подачи воздуха не обеспечивает равномерное распределение воздуха по сечению камеры (больше воздуха поступает на дымовую сторону).

Опыты на одной батарее показали, что при подаче воздуха для «догазовки» кокса в середину коллектора камер почти полностью ликвидируется разница в содержании органической части в коксе по длине экстрактора, а общее понижение содержания органической части в коксе составляет ~2,4%.

Из полученных данных следует, что при улучшении процесса «догазовки» кокса потери органического вещества с коксом уменьшаются на ~ 13,0%.

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что выход смолы при переработке сланца в динасовых печах в настоящее время несколько выше по сравнению с печами, выложенными из полукислого шамота. Кроме того, динасовые печи имеют преимущество в том, что производительность их по сланцу значительно выше.

На основе проведенных опытов следует сказать, что освоение работы динасовых камерных печей в основном закончено.

Выводы

1. Выходы и свойства продуктов переработки сланца в динасовых камерных печах изменяются в больших пределах в зависимости от технологического режима.

2. Показана зависимость выхода газа и смолы от температуры в слое топлива. Также показана зависимость изменения некоторых свойств камерной смолы от температуры переработки сланца.

3. В настоящее время переработку сланца в динасовых камерных печах экономически выгодно вести при «низкотемпературных» режимах.

4. Изменение схемы подачи воздуха в камеры дает возможность уменьшить содержание органической части в коксе на 2,4%, т. е. потеря органического вещества с коксом уменьшается на ~13,0%.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Драбкин, И. Н Бабин. Содержание газового бензина в сланцевом газе. Труды ВНИИТ, вып. 10, 1961.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 215 1964

УДК 662.742.(09)

Г. В. Озеров

ИЗ ИСТОРИИ ПОЛУКОКСОВАНИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

Использование древесины в качестве топлива и строительного материала было известно задолго до нашего летоисчисления. Вначале нашей эры было установлено, что при сухой перегонке древесины получается смола. Так уже Плиний старший (23—79) упоминает о том, что смола, получаемая при сухой перегонке древесины, применяется для замазывания щелей кораблей. Кислые продукты, получаемые при сухой перегонке древесины, заинтересовали алхимиков. Так, Глаубер (1604—68) описывает получение уксуса из древесины, а Лебон получает в 1799 году патент на изготовление из древесины, путем ее сухой перегонки, уксуса и древесного спирта.

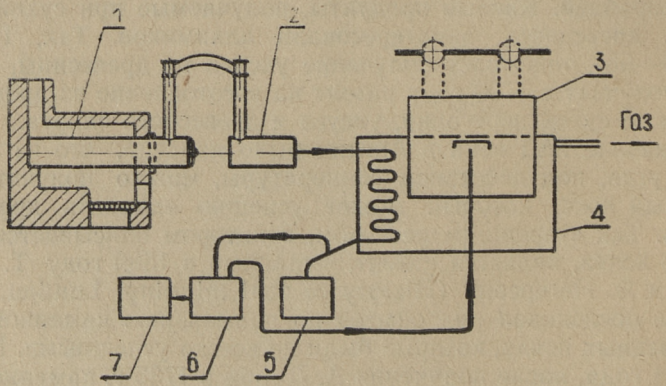
Вначале XVI века в Англии было найдено, что из каменного угля, под действием температуры, можно получить бездымный кокс, который может успешно заменить древесный уголь. Так старейшим патентом, в котором описывается получение кокса, является патент, выданный в 1589 году Т. Проктору и В. Петерсону (History of coal minning. London, 1882). Далее последовал ряд опытов по применению каменного угля в доменных печах, которые были не всегда успешными. И лишь с 1784 года, после получения А. Дарби в 1735 г. каменноугольного кокса, в Англии началось его повсеместное применение для выплавки железной руды [1].

На газ и смолу, получавшиеся в процессе сухой перегонки каменного угля, обращалось меньшее внимание. Несмотря на то, что получение газа и смолы при сухой перегонке каменного угля описывается рядом исследователей, до начала 19 века применение газа не получило широкого распространения. Так, Бекер (около 1680 г.) описывает получение продуктов сухой перегонки угля. Клайтон (1739) также получает эти продукты, собирая полученный газ в свиные пузыри и зажигая его после прокола пузыря [2]. Аббей (1786) применяет газы, полученные при коксовании угля для иллюминации своего дома и др. Первые серьезные попытки по применению каменноугольного

газа для практических целей были предприняты В. Мурдоком в 1792 и П. Лебоном в 1796 году. В. Мурдоку удалось сконструировать аппарат для получения газа, при помощи которого было возможно осуществить регулярное освещение жилого дома в Редруге, а затем, после усовершенствования, постоянное освещение зданий фабрик в Сохо (1803) [3].

Лебону удалось сконструировать в 1796 г. термолампу, работающую на древесном газе, которую он демонстрировал в 1798 году в Академии наук, и в 1799 году получил соответствующий патент [3].

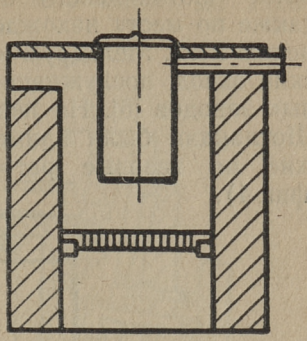
С 1806 года началось применение светильного газа для освещения городов. Первым городом, в котором в октябре 1806 года появилось уличное освещение, была Балтимора. В 1807 году уличное освещение было применено в Лондоне, в 1815 году в Париже, в 1817 году в Филадельфии, в 1822 году в Бостоне и т. д. В 1823 году уличное освещение имелось уже в 52 городах. Первые газовые заводы были весьма примитивными (см. фиг. 1), однако уже тогда были налажены отделение смолы и примитивная очистка газа.



Фиг. 1. Схема газового завода (1814 г.):
1 — реторта; *2* — конденсатор; *3* — колокол газгольдера; *4* — водяной бассейн газгольдера; *5* — сборник конденсатора; *6* — промыватель газа; *7* — емкость для свежего известкового раствора

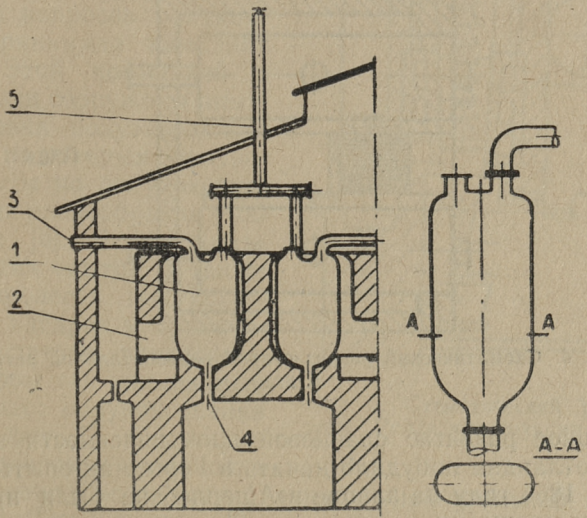
Первые реторты для сухой перегонки были сконструированы В. Мурдоком и изготовлены из литого чугуна (см. фиг. 2). Лишь в 1820 году Графтон предложил изготовлять реторты для сухой перегонки из огнеупорной глины. Вместо круглого сечения реторт появились реторты овального и ⌐⌐ -сечения.

Первая промышленная установка по полукоксованию горючих сланцев была предложена в 1830-х годах швейцарцем Селлигом. Во Франции, в местечке Игорнэй, близ Отэна, был



Фиг. 2. Схематический разрез первой газовой регорты Мурдока

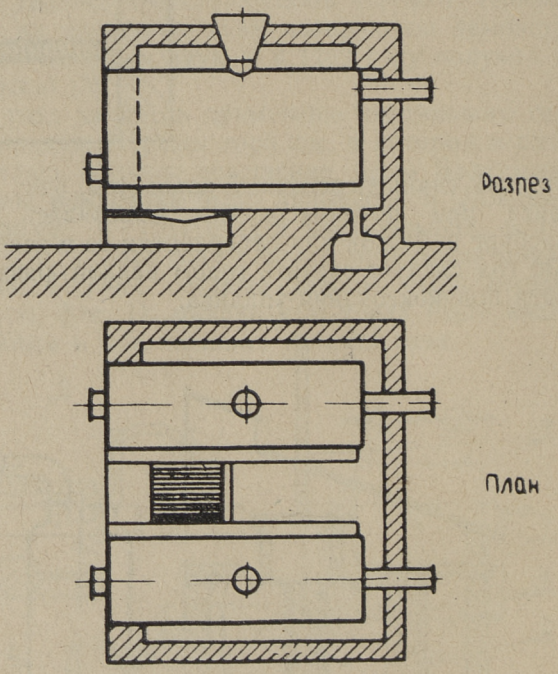
построен первый сланцеперегонный завод (см. фиг. 3). Смола, получавшаяся при полукоксовании, вывозилась в Париж, Лион, Страсбург и Дижон для переработки ее в осветительный газ [4]. 1830 год следует считать годом начала развития промышленности полукоксования топлива.



Фиг. 3. Схема первого сланцеперегонного завода в Игнорнэй:
1 — вертикальные плоские чугунные регорты; *2* — топка; *3* — отвод паро-газовой смеси; *4* — выгрузное устройство для полукокса; *5* — дымовая труба

Первый толчок для промышленной переработки сланцев на жидкое топливо был дан в Англии в декабре 1847 года открытием нефти в Дорбишире. Запасы этой нефти оказались незначительными и быстро иссякли, что натолкнуло пионера добычи этой нефти Джемса Юнга на проведение опытов по перера-

ботке шотландского богхеда или торбанита (называемого также по месту нахождения минералом Торбанхилла). С этой целью Юнг, Мельдрум и Бинни построили в 1850 году Бэзгетский завод, послуживший прототипом для целого ряда подобных заводов [5]. На первом заводе по переработке сланцев в Шотландии были применены горизонтальные реторты, похожие на газовые реторты и имеющие ⌓-сечение (см. фиг. 4).



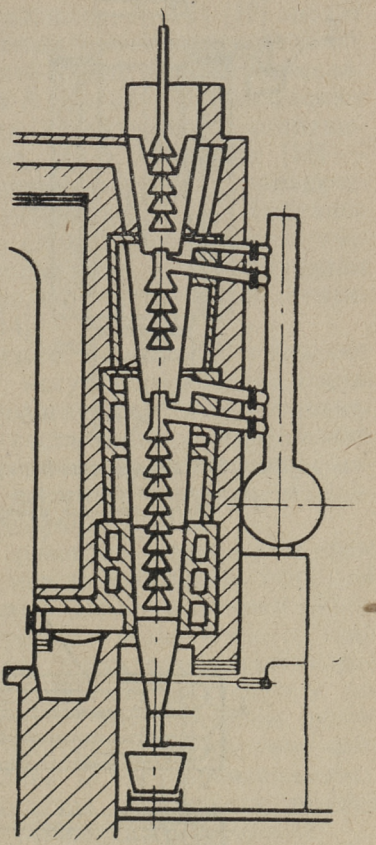
Фиг. 4. Схематический разрез старой горизонтальной реторты Юнга

Успешное развитие сланцевой промышленности во Франции и Шотландии побудило начать в Германии опыты с бурым углем. В 1855 году на заводе в Ашерлебене были проведены первые промышленные испытания по полукоксованию бурого угля с получением лампового масла и парафина. Настоящее широкое промышленное развитие процессов полукоксования бурого угля началось в Германии после организации (1855—1883) соответствующих акционерных обществ и разработки Ролле удачных конструкций печей полукоксования бурого угля. В 1857 году Ролле сконструировал горизонтальные печи, которые в 1860 году заменил вертикальной конструкцией. Примененная конструкция оказалась настолько удачной, что, после

некоторых усовершенствований, применялась вплоть до 1926 года (см. фиг. 5) [6].

Большинство ранее предложенных методов полукоксования каменных углей не получило распространения потому, что оказалось экономически невыгодным. Исключением являлась лишь первая установка «Коалит» (см. фиг. 6), предложенная в 1906 году Паркером [7] и бывшая единственной крупной установкой, работающей в Англии до наших дней.

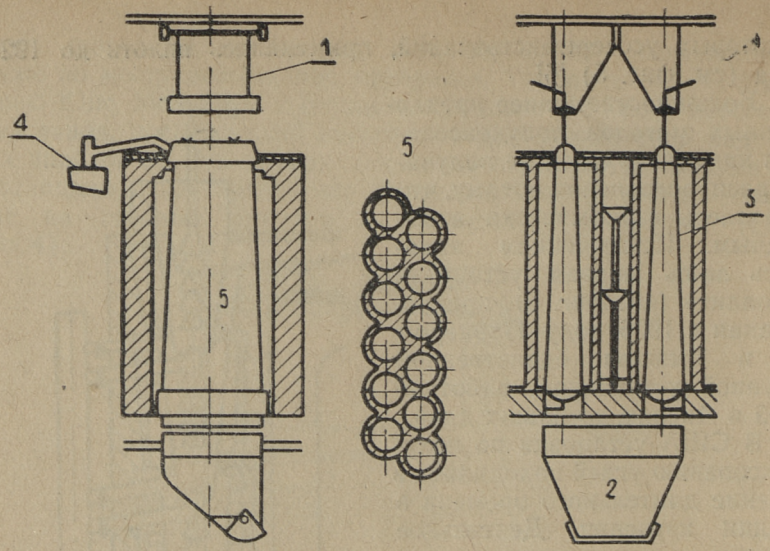
В США установки по полукоксованию углей находились в течение длительного времени в стадии изучения. Деятельное участие в деле изучения и исследования вопросов полукоксования принимала компания Копперса. Этой компанией и другими были сооружены опытные установки полузаводского характера, на которых производились опыты по полукоксованию в самых разнообразных направлениях [8]. В результате этих и других опытов, а также изучения процесса полукоксования был внедрен в промышленном масштабе предложенный Виснером так называемый Диско процесс полукоксования углей (см. фиг. 7). Соответствующая заводская установка была построена Питсбургской акционерной угольной компанией в штате Пенсильвания [9].



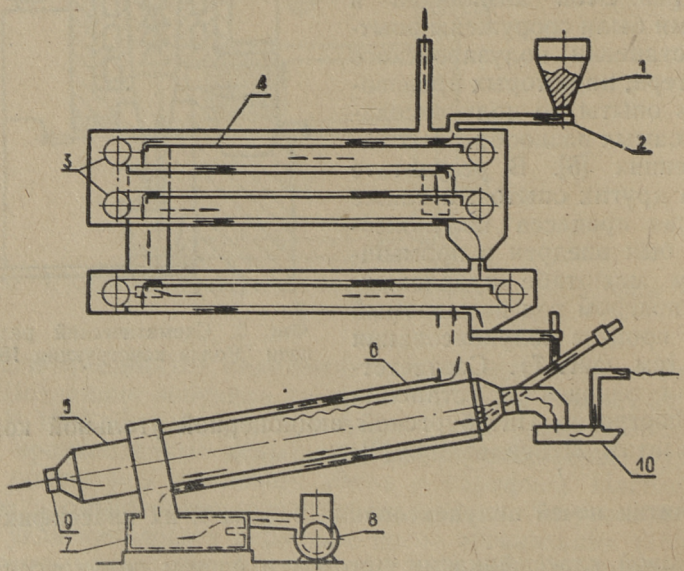
Фиг. 5. Схематический разрез печи Ролле конструкции 1860 г.

О развитии печей полукоксования топлив и их классификации

Основой классификации методов и систем полукоксования является способ обогрева. В соответствии с этим методы и печи для полукоксования подразделяются на две большие группы: 1) печи с внешним обогревом и 2) печи с внутренним обогревом (А. Тау, С. В. Кафтанов, Н. В. Шишаков, С. А. Фе-



Фиг. 6. Схематический разрез печи «Каолит»:
1 — загрузочный бункер; *2* — разгрузочный бункер для полукокса; *3* — обогревательные камеры; *4* — гидравлика; *5* — камера



Фиг. 7. Схематический разрез печи «Диско»:
1 — загрузочный бункер; *2* — питательное устройство; *3* — ленточные транспортеры, снабженные скребками; *4* — обогреваемые стальные листы; *5* — наклонная вращающаяся реторта для полукоксования угля; *6* — обогревательная камера реторты; *7* — топка; *8* — вентилятор; *9* — выгрузное устройство для полукокса; *10* — гидравлика

досеев, А. Б. Чернышев, А. А. Агроскин и др.). Некоторые авторы этим не ограничиваются, а дополняют классификацию рядом других признаков, как то, например, А. Тау [10] вводит признак вида топлива, подтвергающегося полукоксованию: печи для полукоксования бурых углей и печи для полукоксования каменных углей. Дж. Робертс и А. Иенкнер [11] добавляют признак конструктивного характера: неподвижность и вращение агрегатов для полукоксования. Н. В. Шишаков [12] — признак характера загрузки и удаления полукокса: периодические и непрерывно-действующие установки. С. В. Кафтанов [13] — признак толщины рабочего слоя: работающие с толстым и тонким слоем. Некоторые добавляют к этим признакам еще признаки конструктивного порядка: вертикальные и горизонтальные реторты (Фильднер) [14].

Печи для полукоксования твердого топлива представляют собой сложные агрегаты, которые могут быть подразделены на группы по ряду признаков технологического и конструктивного характера. Очень важно при составлении классификации правильная увязка технологических и конструктивных признаков. Кроме того, в классификации должна отражаться и динамика развития методов и систем полукоксования.

При ознакомлении с историей развития методов и систем полукоксования и их состоянием, можно проследить основной путь их развития и совершенствования. Из периодически действующих агрегатов с внешним обогревом и незначительной пропускной способностью образовались высокопроизводительные непрерывнодействующие агрегаты. Это было достигнуто в основном двумя путями. Первый путь — это улучшение теплопередачи — переход от внешнего обогрева к внутреннему обогреву и от покоящегося слоя топлива к его перемешиванию. Второй путь — увеличение реакционной поверхности топлива путем его измельчения вплоть до пылевидного состояния.

Отсюда следует, что основными признаками классификации методов и систем полукоксования целесообразно принять следующие два признака, а именно первый — метод обогрева и второй — физическое состояние топлива.

На основании этих признаков и путем их комбинирования можно теоретически получить 36 классов различных агрегатов полукоксования. Практически из-за нецелесообразности ряд возможных классов отпадает (см. таблицу 1) и остается 22 класса. Экспериментальное, полупромышленное или промышленное оформление получили из них на протяжении истории развития систем полукоксования 17 классов.

Каждый класс подразделяется в свою очередь на ряд групп. Основными признаками для подразделения на группы следует считать вид топлива, которое подвергается полукоксованию

Таблица 1

Классификация агрегатов полукоксования твердого топлива

Обогрев	Топливо / Толщина слоя / Состояние слоя	Кусковое		Мелкое		Пылевидное	
		толстый	тонкий	толстый	тонкий	взвешенный	кипящий
Внешний	покоющийся	⊠		⊠		⊠	⊠
	с перемешиванием	⊠		⊠		⊠	⊠
Внутренний	покоющийся					⊠	⊠
	с перемешиванием						
Комбинированный	покоющийся		—	—	—	⊠	⊠
	с перемешиванием		—		—	⊠	⊠

⊠ технически нецелесообразные,

□ получившие экспериментальное, полупромышленное или промышленное оформление

Таблица 2

Подразделение агрегатов полукоксования на группы классов

Конструктивные признаки / Вид топлива		Каменный уголь	Бурый уголь	Торф	Сланец
Вертикальные	Периодические				
	Непрерывные				
Горизонтальные	Периодические				
	Непрерывные				

Таблица 3

Развитие печей полукоксования в Германии с 1905 по 1944 год

Год	Число печей и их наименование	Годовое производство смолы в тоннах
1905	1226 печей Ролле	61 400
1920	1206 печей Ролле	52 000
1934	656 печей Ролле	250 000
	32 печи Гейсен-Косаг	
	47 генераторов со швельшахтой	
1944	98 печей Лурги	1 500 000
	31 печь Гейсен-Косаг	
	47 генераторов со швельшахтой	

(каменный уголь, бурый уголь, торф, сланец), а также конструктивные признаки как вертикальность и горизонтальность агрегатов полукоксования, периодичность их действия. В соответствии с этим каждый класс может быть подразделен на 16 групп (см. таблицу 2). Основным направлением в развитии агрегатов полукоксования в группе является внедрение в промышленность непрерывнодействующих агрегатов. Теоретически возможно существование 272 агрегатов полукоксования, подразделенных на 17 классов, однако ряд классов, как технически нецелесообразных, отпадает. Ряд одних и тех же агре-

гатов можно использовать для переработки различных видов топлива. В свою очередь в одной группе, в зависимости от конструктивного оформления главных технологических узлов агрегата, может быть несколько типов агрегатов полукоксования. Уже к 1930-му году было предложено по меньшей мере 250 типов агрегатов полукоксования. Из всего множества предложенных агрегатов промышленное развитие получила всего незначительная часть их.

Основными странами, где было развито промышленное полукоксование каменных углей, были Англия и США, а бурых углей Германия.

Так основными методами полукоксования каменных и бурых углей были перед второй мировой войной:

в Англии — метод «Коалит»;

в Германии — метод «Ролле» и метод Лурги;

в США — метод Диско.

Печи Ролле для полукоксования бурого угля являются старейшими (1860) и успешно соревновавшимися с различными другими печами до 1945 года. С 1926 года значительное распространение получила более совершенная в теплотехническом отношении, чем печи Ролле, новая вращающаяся печь Гейсен-Косаг. Еще более совершенная в теплотехническом отношении печь Гейсена-Борсинга прошла в 1936 году свое первое испытание, однако после неудачной попытки резкого увеличения ее производительности, не нашла широкого применения. С 1935 года начали свое победоносное шествие в промышленности полукоксования бурого угля, а позже и каменного угля печи Лурги. Эта печь стала в промышленности полукоксования господствующим агрегатом полукоксования (см. таб. 3).

Важнейшие этапы в развитии способов термической переработки твердого топлива

Год	Краткая характеристика этапа
II в. до н. э.	Начало сыродутного процесса.
Начало н. э.	Первые попытки дистилляции древесины и примитивная сухая перегонка ее.
XIV в.	Появление доменных печей в Западной Европе.
1589—1735	Попытки сухой перегонки каменного угля.
1735	Первая доменная печь, работающая на каменноугольном коксе. **Начало развития коксовой промышленности.**
1792	Попытки освещения зданий при помощи светильного газа (В. Мурдок).
1796	Демонстрация термолампы (П. Лебон).
1802	Применение для освещения зданий каменноугольного газа.
1806—1834	Применение каменноугольного газа для освещения улиц городов (Балтимора, Лондон, Париж, Филадельфия, Бостон, Берлин, Нью-Йорк).

1830 Ульевая печь для коксования угля.
Начало развития промышленного способа полукоксования сланца во Франции. **Начало развития промышленности полукоксования топлива.**

1832 Первый промышленный генератор для газификации твердого топлива. **Начало развития газификации топлива.**

1850 Начало развития промышленного способа полукоксования сланца в Шотландии.

1860 Печь Ролле с внешним обогревавом для полукоксования бурого угля.

1867 Коксовая печь с улавливанием побочных продуктов коксования.

1870 Первые топки котлов, работающих на пылевидном топливе.

1884 Первая регенеративная печь для коксования каменного угля.

1888 Идея о возможности превращения угля в горючий газ методом подземной газификации (Д. И. Менделеев).

1889 Газогенератор с улавливанием побочных продуктов газификации.

1906 Печь «Коалит» с внешним обогревом для полукоксования каменного угля.

1913 Первые опыты по применению в доменной печи дутья обогащенного кислородом.

1914 Первые опыты по деструктивной гидрогенизации углемасляных смесей.

1917 Установки для комбинирования полукоксования с газификацией.

1918 Первые опыты полукоксования смесей из тонкой угольной пыли с маслом или смолой.

1919 Установка для полукоксования пылевидного топлива (внутренний обогрев).

1921 Установки, в которых комбинируются полукоксование с топками.
Установка для газификации пылевидного топлива.

1922 Экспериментальная установка для полукоксования углемасляной смеси под давлением.

1924 Полукоксование с циркулирующим газовым теплоносителем. Установки, в которых комбинируется полукоксование с коксованием. Полукоксование топлив с применением твердого теплоносителя.

1926 Установка деструктивной гидрогенизации углемасляной смеси под давлением.

1927 Установка полукоксования с применением комбинированного способа обогрева.

1930 Установка для газификации топлива кислородом и паром при повышенном давлении.

1931 Начало работ по осуществлению подземной газификации углей (СССР).

1931—1934 Первые полупромышленные установки электрополукоксования топлив.

1932—1934 Регулярные опытные плавки на обогащенном кислородном дутье в доменных печах (вначале в СССР, затем в Германии).

1934 Поточный метод подземной газификации угля.

1936 Промышленный газогенератор для газификации топлива под давлением.

1938 Экспериментальная установка газификации угольной пыли в горелке системы Копперса.

1940 Подземное электрополукоксование сланца (Ф. Льюнгштрем).

1955 Экспериментальные и полузаводские установки получения формованного металлургического топлива и топливно-плавильных материалов по непрерывной технологической схеме. Начало внедрения в промышленность непрерывного способа коксования угля.

1956 Промышленный подземный газогенератор, работающий бесшахтным способом.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Зворыкин, Н. И. Осьмова и др. История техники. Издательство социально-экономической литературы. Москва, 1962, стр. 154.
2. A History of technology. Volume IV. The industrial revolution c 1750 — c 1850. Oxford at the Claredon press, 1958, p. 259.
3. O. Dammer. Handbuch der chemischen Technologie. Band IV. Stuttgart. Verlag von Ferdinand Enke, 1896, S. 230—233.
4. Н. Нагорнов. Сланцевая промышленность Франции. Нефтяное и сланцевое хозяйство № 10, 1920, стр. 137—144.
5. W. M. Cumming. The Young Centenary Lecture. Oil Shale and Cannel Coal Vol. 2. The Institute of Petroleum, London, 1951, p. 1—5.
6. H. Munderloh. Entwicklung der Braunkohlenschwelung. Braunkohle, Wärme und Energie. 1955, Heft 15/16, S. 340—345.
7. D. Brownlie. Low-Temperature Carbonization. The situation in Great Britain. Industrial and engeneering chemistry. Vol. 19, N 1, 1927, p. 39—45.
8. A. C. Fieldner. 300 years of american fuels. Industrial and engeneering chemistry. Vol. 27, N 9, 1935, p. 983—988.
9. Encyclopedia of chemical technology. Edited by R. E. Kirk and D. F. Othmer. Volume 3, 1949, New York.
10. А. Тау. Полукоксование углей. Госнаучтехиздат, М-Л, 1948.
11. Дж. Робертс и А. Иенкнер. Коксование и полукоксование углей. ОНТИ, Харьков, 1938.
12. Н. В. Шишаков. Основы производства горючих газов. Госэнергоиздат, 1948.
13. С. В. Кафтанов. Общая химическая технология топлива. Госхимиздат, 1947.
14. A. C. Fieldner. Low-Temperature carbonization of coal. Washington, 1926.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 215 1964

УДК 665.452

К. А. Каск

О МЕХАНИЗМЕ ПРОЦЕССА СТАРЕНИЯ СЛАНЦЕВЫХ БИТУМОВ

В дорожных покрытиях битум образует тонкую пленку, обволакивающую частицы минерального материала и соединяющую их в монолитную структуру, которая должна принимать и передавать на основание возникающие при движении транспорта удары и нагрузку. Продолжительный срок службы имеют лишь те покрытия, связующее которых сохраняет пластические свойства. В летний период связующее вещество покрытия должно оставаться достаточно вязким, чтобы прочность асфальтобетона не падала ниже допустимого предела. Зимой, в условиях низких температур, битум должен оставаться пластичным, чтобы дорожное покрытие не разрушалось от напряжений, возникающих при колебаниях температуры и от нагрузки автотранспорта.

Анализ проб, вырубленных из асфальтобетонных дорожных покрытий на основе сланцевого битума, показал, что причиной разрушения покрытий является быстрое старение битума (таблица 1). Окисляющее действие кислорода воздуха и растворяющее — воды как основных атмосферных воздействий, вызывающих старение битума, проявляются особенно сильно в пористых дорожных покрытиях. При старении битума уменьшается его содержание в дорожном покрытии и повышается температура его размягчения. Вместе с температурой размягчения битума повышается также температура его затвердевания, в результате чего битум теряет в зимний период пластические свойства и дорожное покрытие начинает растрескиваться.

Таким образом основной проблемой при использовании сланцевых битумов в качестве связующего в дорожных покрытиях является старение битума. Для повышения срока службы покрытий состав асфальтобетонных смесей должен подбираться таким, чтобы старение битума протекало возможно медленнее.

Таблица 1

Анализ вырубок асфальтобетонных покрытий, построенных на базе сланцевого битума

Показатели	Место расположения дорожных покрытий							
	г. Таллин			г. Раквере				г. Кохтла-Ярве
	ул. Рингюхендустез	ул. Тислери	ул. Сакала	ул. Айа				
Тип покрытия	песчаный асфальтобетон		асфальтобетон	песчаный асфальтобетон				
Заполнитель	кукермит		цемент	кукермит		полукокс		кукермит
Интенсивность движения	высокая	средняя	низкая	низкая		низкая		высокая
Возраст дорожного покрытия, лет	4	5	18	0	2,6	0	2,6	0,5
Состояние покрытия во время вырубки проб	удовлетвор.	неудовлетвор.	хорошее	—	неудовлетвор.	—	удовлетвор.	неудовлетвор.
Содержание битума в вырубках, %	10,86	8,47	6,80	8,62	7,05	8,80	8,49	7,60
Т-ра размягчения, °С *к. и ш.*	71,5	87,4	70,4	44,2	86,1	42,8	53,0	81,9
Т-ра затвердевания по Фраазу, °С	—	+ 15	— 2	— 16	+ 18	—	— 8	+ 15
Разность температур размягчения и затвердевания, °С	—	72,4	72,4	60,2	68,1	—	61	66,4
Объемный вес образца вырубки, *г/см*³	2,32	2,30	2,42	2,22	2,03	2,24	2,25	2,09
Водонасыщаемость, %	4,32	5,80	0,97	8,1	14,4	4,2	3,0	12,2
Набухание, %	2,5	3,1	0,86	1,2	0,9	2,0	0,7	0,0

Исследования показали, что при старении битума его химические свойства изменяются [1, 2]. Сланцевые битумы связывают при автоокислении кислород; при этом в качестве основного летучего вещества выделяется вода, а углекислый газ, окись углерода и органические соединения низкого молекулярного веса (альдегиды, карбоновые кислоты) выделяются в меньшем количестве. При автоокислении образуется дополнительное количество нейтральных соединений высокого молекулярного веса, средний молекулярный вес битума и температура его размягчения повышаются. Из кислородсодержащих функциональных групп в битуме уменьшается содержание гидроксильной группы и повышается содержание неизвестного кислорода и незначительно — карбоксильной группы.

Таблица 2

Изменение химического состава сланцевых битумов при продувке и старении

Показатели	Исходная смола	Продувка битума	Автоокисление битума	Старение битума при совместном действии воздуха и воды
Температура, °С . .	—	150—170	50	50
Время, *час*	—	5	1331	812
Элементарный состав, %				
C . . .	83,22	83,56	82,98	82,30
H . . .	9,35	8,75	8,33	8,38
S . . .	0,57	0,56	0,56	0,56
N+O . . .	6,86	7,13	8,13	8,76
Молекулярный вес .	328	525	712	690
Содержание функциональных групп, %				
карбоксильная . .	0,06	0,09	0,11	0,12
карбонильная . .	1,19	1,25	2,78	4,17
гидроксильная . .	4,21	3,84	3,83	3,55
Неизвестный кислород, %	2,17	2,54	2,90	2,85
Потери в весе битума, %	—	—	0,71	5,46

Как и при выветривании твердого топлива и окислении смазочных масел и моторных топлив, автоокисление сланцевого битума при продувке и старении протекает в виде цепной реакции через промежуточную стадию перекисей [3—14].

Цепную реакцию автоокисления органических соединений через перекиси можно разделить на три стадии:

инициирование цепи	$RH \longrightarrow R\cdot$	(1)
развитие цепи	$R\cdot + O_2 \longrightarrow ROO\cdot$	(2)
	$ROO\cdot + RH \longrightarrow + R\cdot$	(3)
обрыв цепи	$R\cdot + R\cdot \longrightarrow RR$	(4)
	$ROO\cdot + R\cdot \longrightarrow ROOR$	(5)
	$ROO\cdot + ROO\cdot \longrightarrow$ стабильные продукты реакции	(6)

Чтобы реакция могла начаться, соединение RH должно образовать радикал. Это может произойти путем обычной диссоциации, при действии световых лучей или в результате гетерогенного взаимодействия с кислородом на стенках сосуда [6, 9, 12].

При развитии реакции кислород присоединяется к радикалу, образуя гидропероксирадикал, который в свою очередь реагирует с соединением RH с образованием гидроперекиси и радикала $R\cdot$. Длина реакционной цепи и характер продуктов реакции определяются химической природой радикала $R\cdot$ и условиями реакции.

Цепь реакций обрывается, когда в результате ряда превращений образуются вещества, не способные принимать дальнейшее участие в цепной реакции.

Образование гидроперекисей подчиняется следующим закономерностям.

В парафиновых углеводородах и боковых цепях кислород атакует в первую очередь третичную углерод-водородную связь как наиболее реакционноспособную. В нафтеновых углеводородах кислород действует также прежде всего на третичную связь.

При автоокислении олефинов кислород присоединяется, в основном, к атому углерода, находящемуся в α-положении по отношению к двойной связи, с образованием гидроперекиси. Реже наблюдается присоединение кислорода по месту двойной связи, в результате чего образуется перекись [15]. Особенно склонны к образованию гидроперекисей циклоолефины.

В ароматических углеводородах с алкильными заместителями кислород атакует всегда такую углерод-водородную связь алкильной группы, где атом углерода непосредственно связан с ароматическим циклом. При этом наиболее легко окисляется боковая цепь, содержащая третичный углерод, и труднее всего — боковая цепь с первичным атомом углерода.

Из многоядерных ароматических углеводородов β-изомеры алкилнафталинов окисляются легче, чем α-изомеры, а углево-

дороды типа дифенилметана образуют перекиси тем легче, чем длиннее алифатический мостик между циклами [13].

Нафтено-ароматические углеводороды, особенно типа тетралина, окисляются очень легко, причем кислород атакует углерод-водородную связь атома углерода, находящегося рядом с ароматическим ядром [6]. Так же легко переходят в гидроперекиси индан и его гомологи, флуорен, октагидроантрацен, тетрагидроантрацен и др.

Кислородные соединения так же склонны к образованию гидроперекисей, как и углеводороды. Так, гидроперекиси образуются при окислении простых эфиров [14], жирных и ароматических кислот, алифатических и ароматических кетонов [14, 17, 18, 19] и фенолов [20, 21].

Процесс окисления органических соединений ускоряется в присутствии солей многих тяжелых металлов с переменной валентностью. Катионы этих металлов обладают способностью разлагать гидроперекиси и увеличивать таким образом скорость реакции инициирования [12, 13]:

$$ROOH + M^{+} \longrightarrow RO\cdot + M^{++} + OH^{-} \quad (7)$$

$$ROOH + M^{+} \longrightarrow RO^{-} + M^{++} + OH\cdot \quad (8)$$

Ингибиторами автоокисления являются фенолы и ароматические амины, а в некоторых случаях также спирты и органические кислоты. Ингибиторы легко отдают атом водорода и превращаются в радикалы, которые не способны принимать участие в цепной реакции [12, 13, 20, 22].

Кроме гидроперекисей и перекисей конечными продуктами автоокисления органических соединений могут быть также спирты, фенолы, альдегиды, кетоны, окиси, кислоты, сложные эфиры, непредельные углеводороды, углекислый газ, окись углерода, вода и смолоподобные вещества высокого молекулярного веса [6, 12, 13, 14, 18, 23, 24]. Эти вещества могут образоваться как при термическом и каталитическом разложении гидроперекисей, так и в результате дальнейшего окисления последних.

Гидроперекиси, образующиеся при автоокислении твердых органических веществ, связаны с определенными участками вещества, что не способствует развитию цепной реакции.

Крэгер и Бейер [9] изучали процесс автоокисления каменного угля при температурах до 60°С и нашли, что в присутствии водяного пара автоокисление ускоряется. В соответствии с представленной авторами схемой, имеющиеся в каменном угле свободные радикалы реагируют с кислородом с образованием гидропероксидрадикалов. Активный кислород, связанный с третичным углеродным атомом, может переходить при изомеризации ко вторичному углеродному атому.

В результате реакции образуются стабильные продукты окисления и радикалы · ОН и · ООН, находящиеся в паровой фазе и обладающие вследствие этого большой подвижностью. Эти радикалы могут реагировать с первичными и вторичными углеродными атомами, которые при этом окисляются или дают новые радикалы.

В присутствии водяного пара в качестве продукта цепной реакции образуются новые радикалы · ОН, что способствует протеканию реакций окисления:

$$\cdot OOH + H_2O \longrightarrow HOOH + \cdot OH$$
$$HOOH \longrightarrow 2 \cdot OH \qquad (10)$$

Было отмечено, что при автоокислении каменного угля 10—20% связанного им кислорода выделяется в виде углекислого газа и менее 1%, — в виде окиси углерода. В составе воды выделялась тем бо́льшая часть связанного кислорода, чем богаче летучими был исходный уголь.

Мазумдар и сотрудники [7, 8] окисляли каменный уголь при температуре 170—240°С. Опыты показали, что кислород атакует алифатические цепи и нафтено-ароматические циклы каменного угля, причем образуются карбоксильные, карбонильные и фенольные гидроксильные группы. По данным авторов «неизвестный» кислород связан в хиноидных группировках. Конденсированные ароматические циклы начинают реагировать с кислородом лишь при температуре выше 200°С.

Исследования Харитонова и сотрудников [10, 11] показали, что при окислении каменного угля к нему присоединяется кислород и что количество кислородсодержащих функциональных групп при этом возрастает. Вода составляет 82—87% (по весу) образующихся при окислении летучих веществ.

Работами Сергиенко и сотрудников [5, 25—28] установлено, что в начальный период продувки нефтяных битумов в виде воды выделяется 90% связанного кислорода, а в конечный период — лишь 70%. Из газообразных продуктов выделяются углекислый газ, окись углерода и непредельные углеводороды. Улетучивающееся при продувке легкое масло состоит в основном из кислородных соединений, образующихся при окислительном крекинге циклических соединений с боковыми цепями. Дегидрогенизация нафтеновых циклов начинается уже при температуре 150—175°С.

Тэрстон и Ноулс [29] исследовали скорость окисления групповых компонентов нефтяного битума в процессе продувки воздухом при температуре 200°С. Активнее других с кислородом реагировали асфальтены, тогда как наиболее инертными были масла.

Гоппель и Кнотнерус [3] продували с целью получения битума остатки дистилляции нефтей различного химиче-

ского состава. Продувку проводили при различных температурах. Было установлено, что в летучих продуктах содержится тем больше воды, чем меньше в исходном масле ароматических углеводородов и чем выше температура продувки.

Состав летучих продуктов автоокисления смазочных масел также зависит от химического состава исходного масла и температуры окисления [30, 31]. В продуктах окисления содержится тем больше воды, чем богаче водородом смазочное масло и чем ниже температура автоокисления.

Уск [32] окислял продувкой тяжелую смолу туннельных печей и установил, что чем выше температура продувки, тем больше выделяется воды. При температуре продувки 100°С в виде воды улетучивалось 39% связанного кислорода, а при 256°С — 95%.

Исследования показали, что при старении нефтяных битумов образуются соединения, содержащие карбоксильную группу, и асфальтены [27, 28, 33—36]. Одновременно с образованием асфальтенов протекает их разложение, причем появляются новые двойные связи. С кислородом реагируют в первую очередь смолы и асфальтены, так как количество масел при старении битумов практически не изменяется.

Конечными продуктами автоокисления органических веществ являются вода и углекислый газ. В качестве промежуточных продуктов окисления из лабильных группировок через стадию перекисей образуются кислородные соединения различного молекулярного веса. Летучие промежуточные продукты представлены, главным образом, альдегидами и кислотами [9, 37—39], которые могут разлагаться или окисляться дальше при действии кислорода или гидропероксирадикалов:

$$HCHO + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O \quad (11)$$

$$HCOOH + 1/2\,O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O \quad (12)$$

$$HCHO \longrightarrow CO + H_2 \quad (13)$$

$$HCOOH \longrightarrow CO + H_2O \quad (14)$$

В качестве продуктов глубокого окисления метиленовой углеводородной цепи образуются углекислый газ и вода в эквимолекулярном соотношении, тогда как из ароматических циклов образуется по меньшей мере в два раза больше углекислого газа, чем воды.

В действительности при окислении органических соединений образуется всегда больше воды, чем углекислого газа (таблица 3). Вода может образоваться также в результате побочных реакций, но основная часть воды выделяется все-таки при реакциях конденсации, протекающих при образовании соединений типа смол и асфальтенов.

В соответствии с предложенной Черножуковым и Крейном [42] схемой, автоокисление масел протекает через следующие стадии:
углеводороды → перекиси → смолы → асфальтены → карбены, причем промежуточными продуктами реакции являются альдегиды, кетоны, оксикислоты, фенолы, а в качестве основного летучего вещества выделяется вода.

Бонди [30] считает, что автоокисление смазочных масел протекает следующим образом:
углеводороды → перекиси → альдегиды → продукты конденсации; при этом в качестве промежуточных и побочных продуктов реакции образуются альдегиды, кетоны, оксикислоты, углекислый газ, вода и др.

Таблица 3

Весовое соотношение H_2O: (CO_2+CO) в образующихся при автоокислении летучих веществах

Исходные вещества	Т-ра автоокисления, °С	Весовое соотношение H_2O : (CO_2+CO)	Автор
Кукерсит	150	4,6:1	Алумяэ [40]
	200	3,9:1	
Каменный уголь (летучих 28%)	0—60	3,6:1	Крэгер и Бейер [9]
„ (летучих 8,6%)	0—60	1,1:1	
Каменный уголь «К» (Донбасс)	50	5,2:1	Харитонов и др. [41]
	95	5,1:1	
	135	4,1:1	
Смазочное масло	150	15,1:1	Фенске и др. [31]
	150	4,2:1	
Смазочное масло, не содержащее ароматических циклов	150	4,1:1	Бонди [30]
Смазочное масло, содержащее 8,8% ароматических циклов	150	1,7:1	
Нефтяной битум (Мексика)	200	6,8:1	Тэрстон и Ноулс [29]
Асфальтены	200	4,6:1	
Асфальтеновые смолы	200	6,7:1	
Масляные смолы	200	7,9:1	
Масла	200	8 :1	
Тяжелая смола туннельных печей	146	33 :1	Уск [32]
	182	97 :1	
	200	43 :1	
	256	43 :1	
Смола термической переработки сланца с твердым теплоносителем	150	41 :1	Лийв [32]
	200	47 :1	
	250	52 :1	
Сланцевый битум	30	13 :1	Каск и Тамвелиус [1,2]
	50	13,5:1	

Продукты конденсации значительно беднее исходного масла водородом и поэтому летучие продукты содержат много воды.

Исследования Аарна и Палуоя [43] показали, что при нагревании сланцевой смолы в ней уже при 250°С протекают реакции конденсации. Авторы считают, что при этом имеет место конденсация между содержащимися в сланцевой смоле фенолами и кетонами.

Протекание реакций конденсации подтвердили также опыты со смесями индивидуальных соединений.

Аналогично кетонам могут реагировать также альдегиды, причем в результате альдольной конденсации образуются вещества высокого молекулярного веса.

Из представленного обзора опубликованных данных следует, что через стадию перекисей могут автоокисляться все группы содержащихся в сланцевом битуме соединений.

Схему старения сланцевого битума можно представить в свете вышеуказанного следующим образом. При автоокислении углеводородов и кислородных соединений образуются перекиси, которые при дальнейшем окислении или разложении превращаются в различные кислородные соединения, продукты уплотнения высокого молекулярного веса и летучие вещества.

Данная схема однако не согласуется с некоторыми опытными данными [1, 2]. Как при старении сланцевого битума, так и при его продувке образуется намного больше воды, чем при автоокислении смазочных масел или при продувке нефтяных битумов (таблица 3). При этом сланцевый битум содержит меньше водорода, чем продукты переработки нефти, вследствие чего можно было бы ожидать противоположного результата. Содержание в сланцевом битуме карбоксильной группы повышается при автоокислении очень мало (таблица 2).

Следовательно, при автоокислении сланцевого битума преобладают реакции, в результате которых образуется вода. Мы считаем, что такое отличие обусловлено химическим составом сланцевых битумов, а именно значительным содержанием в них веществ, богатых фенольными гидроксильными группами.

Фенолы, имея подвижный атом водорода, являются активными ингибиторами процесса автоокисления [6, 12, 13, 22, 44, 45]:

$$R\cdot + ArOH \longrightarrow RH + ArO\cdot \qquad (16)$$

$$ROO\cdot + ArOH \longrightarrow ROOH + ArO\cdot \qquad (17)$$

Фенолы реагируют с радикалами, причем продукты этих

реакций не способны принимать участие в цепной реакции, обуславливая таким образом обрыв цепи:

$$ROO\cdot + ArO\cdot \longrightarrow ROOArO \qquad (18)$$

Поэтому при автоокислении сланцевых битумов цепные реакции не протекают глубоко, образуется мало продуктов с кислотными свойствами, углекислого газа и окиси углерода, но зато много веществ высокого молекулярного веса и воды.

О характере образующихся при реакции (16) продуктов можно делать определенные выводы по данным, полученным при изучении процесса окисления фенолов.

Хантер и сотрудники [46, 47] показали, что гомологи фенола легко окисляются в хиноны, которые образуют димеры и тримеры.

Исследованиями Шемякина, Щукиной и сотрудников [48] установлено, что при окислении хинонов образуются оксикетоны, окиси хинонов, тетрахиноны, которые могут путем окислительно-гидролитического расщепления превращаться в содержащие карбоксильную группу соединения.

Гивен и Пиоуэр [49] считают, что гидроароматические углеводороды могут восстанавливать гомологи хинона в гидрохиноны, которые при действии кислорода или перекисей окисляются обратно в хиноны.

Исследования Адлера и сотрудников [50] показали, что при окислении 1,3-диметилового и 1-метилового эфиров пирогаллола образуется церулигнон и 3-метокси-о-хинон, которые превращаются при диеновом синтезе через промежуточную стадию димера в 3,8-диметокси—1,2-нафтохинон.

По данным Ткачевой и Харитонова [21], пирокатехин автоокисляется при 125°С через перекиси в хиноны, которые при диеновом синтезе переходят в 1, 2, 4-тригидроксинафтол.

На основе результатов проведенных опытов и имеющихся в литературе данных химическую сторону процесса старения сланцевых битумов можно представить следующим образом.

Автоокисление по схеме:

$RH \xrightarrow{[O_2]} ROOH \longrightarrow$ кислородные соединения + летучие продукты окисления (RH может быть также кислородным соединением) протекает в довольно ограниченном масштабе, так как содержащиеся в битуме фенолы являются ингибиторами автоокисления.

Изменения в химическом составе битума обусловлены главным образом окислением содержащих фенольные гидроксильные группы соединений.

При дальнейшем окислении соединений с хиноидной структурой образуются димерные и тримерные продукты кон-

денсации, которые по размерам молекул уже близки к асфальтенам.

Содержащие карбонильную группу соединения могут образоваться как из перекисей, так и из хинонов. Можно полагать, что вещества с хиноидным строением достаточно стабильны в условиях опытов по изучению старения битумов и поэтому сохраняются в структуре битума [8]. Увеличение количества кислорода неизвестной функциональности обусловлено как образованием новых кислородных мостиков, так и неполнотой реагирования кислорода хинонов с гидроксиламином при определении карбонильных групп.

Условия окисления битума при продувке отличаются от имеющих место при старении битума. В первом случае температура выше, а битум находится в жидком состоянии.

Битум, полученный при низкотемпературном режиме продувки, содержит больше кислорода, чем исходная смола. При этом в ходе продувки содержание гидроксильных групп понижается, содержание карбонильных групп возрастает немного, а содержание неизвестного кислорода повышается значительно. Если продувка проводится при температуре выше 170—180°С, то содержание кислорода в битуме падает, а вместе с тем уменьшается и содержание кислородных функциональных групп. При 200°С начинает улетучиваться легкое масло, а с повышением температуры продувки до 250°С в составе летучих продуктов появляется водород.

По всей вероятности в процессе продувки сланцевого битума реакции окисления с перекисной промежуточной стадией также не протекают глубоко, поскольку в исходной смоле содержится значительное количество фенолов, а гидроперекиси характеризуются низкой термической устойчивостью. В процессе окисления принимают участие, в основном, фенолы, образуя нейтральные продукты конденсации более высокого молекулярного веса.

С повышением температуры продувки возрастает значение реакций окислительной деструкции и дегидрогенизации. Улетучивающееся при продувке масло образуется в результате окислительного крекинга боковых цепей и соединяющих циклы углеводородных мостиков. Не исключаются также реакции термического расщепления.

Чем выше температура продувки битума, тем глубже протекает окислительная деструкция и дегидрогенизация и тем больше образуется углерод-углеродных связей. С увеличением количества ароматических циклов в маслах повышается степень диспергирования асфальтенов, и битумы приближаются по реологическим свойствам к пекам. Вследствие повышения ненасыщенности битумов их устойчивость к окисляю-

щему действию кислорода воздуха уменьшается. Поэтому битумы высокотемпературной продувки характеризуются более узким температурным интервалом пластических свойств и менее стабильны в химическом отношении, чем битумы низкотемпературного окисления.

Выводы

1. Основной причиной разрушения дорожных покрытий типа асфальтобетона на базе сланцевых битумов является старение битума. Те покрытия, в которых температура размягчения битума повысилась до 80°С *к.* и *ш.*, растрескиваются в зимний период, так как температурный интервал пластических свойств битума сдвинулся в область положительных температур.

2. Выяснен механизм процесса старения сланцевых битумов. Показано, что различие в механизме автоокисления нефтяных и сланцевых битумов обусловлено значительным содержанием в последних соединений с фенольной гидроксильной группой.

3. При продувке битума в нем протекают реакции, аналогичные протекающим при автоокислении сланцевой смолы. В битуме, кроме того, имеет место дигидрогенизация и окислительная деструкция. Чем выше температура продувки битума, тем глубже протекает окислительная деструкция и дегидрогенизация, тем больше образуется углерод-углеродных связей и тем ниже качество получаемого битума.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Каск, Х. Я. Тамвелиус. Труды ТПИ, серия А. № 165, 199 (1959).
2. К. А. Каск, Х. Я. Тамвелиус. Труды ТПИ, серия А. № 185, 173 (1960).
3. Д. М. Гоппель, Д. Кнотнерус. Сб. IV Международный нефтяной конгресс, т. IV. Гостоптехиздат, М., 1956, стр. 433.
4. В. А. Гарбалинский, С. Р. Сергиенко. Изв. АН Туркм. ССР, Серия физико-техн., хим. и геолог. н. 2, 15 (1961).
5. С. Р. Сергиенко и др. ЖПХ, 32, 641 (1959).
6. К. И. Иванов. Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов. Гостоптехиздат, 1949.
7. B. K. Mazumdar u. a. Brennstoff-Chemie, 38, 305 (1957).
8. B. K. Mazumdar a. o. Fuel, 38, 469 (1959).
9. C. Kröger, E. Beier. Brennstoff-Chemie, 43, 328 (1962)
10. Г. В. Харитонов, В. П. Турикова. Тр. Ин-та химии АН Киргиз. ССР, 4 (1955).
11. В. П. Турикова, Г. В. Харитонов. Изв. АН Туркм. ССР, Серия естеств. и техн. н., 4, 43 (1962).
12. Б. Т. Брукс и др. Химия углеводородов нефти, т. 2. Гостоптехиздат, Л., 1958.

13. С. В. Завгородний. Успехи химии, **30**, 345 (1961).
14. A. Rieche. Angew. Chemie, **70**, 251 (1958).
15. В. В. Столяров. ЖПХ, 34, 2726 (1961).
16. П. Г. Сергеев, А. М. Сладков. ЖОХ, **27**, 819 (1957).
17. B. Sharp a. o. J. Am. Chem. Soc., **73**, 5600 (1951).
18. B. Sharp. a. o. J. Am. Chem. Soc., **74**, 1802 (1952).
19. П. Г. Сергеев, А. М. Сладков. ЖОХ, **27**, 540 (1957).
20. К. И. Иванов, Е. Д. Вилянская. ДАН СССР, **121**, 107 (1958).
21. А. П. Ткачева, Г. В. Харитонов. Изв. АН Кирг. ССР. Серия естеств. и техн. наук, **4**, 25 (1962).
22. Д. К. Толопко. ДАН СССР, 104, 101 (1962).
23. G. Chavanne, E. Bode. J. Am. Chem. Soc., **52**, 1609 (1930).
24. М. Ю. Тихвинская и др. ДАН СССР, **104**, 1585 (1962).
25. С. Р. Сергиенко. Тр. Ин-та нефти АН СССР, **12**, 187 (1958).
26. В. А. Гарбалинский, С. Р. Сергиенко. Изв. АН Туркм. ССР, Серия физико-техн., хим. и геолог. н., **2**, 15 (1961).
27. В. А. Гарбалинский, С. Р. Сергиенко. Изв. АН Туркм. ССР, Серия физико-техн., хим. и геолог. н., **3**, 33 (1961).
28. С. Р. Сергиенко и др. Изв. АН Туркм. ССР, Серия физико-техн., хим. и геолог. н., **6**, 46 (1960).
29. H. Walther. Laboratoriumshilfsbuch für die Industrie bituminöser Stoffe. Verlag Technik, Berlin, 1952, S. 136.
30. A. Bondi. Physical Chemistry of Lubricating Oils. Reinhold Publ. Corp., New-York, 1951.
31. R. M. Fenske a. o. Ind. Engng. Chem., **33**, 561 (1941).
32. И. А. Уск. Сланцевый битум. АН ЭССР, Таллин, 1959.
33. Б. Н. Тютюнников, С. И. Бухштаб. Тр. Харьковск. политехн. ин-та, **13**, 73 (1957).
34. A. Schriesheim, S. Greenfeld. Bitumen, Teere, Asphalte, Peche, **6**, 204 (1957).
35. W. P. van Oort. Ind. Engng. Chem., **48**, 1196 (1956).
36. J. W. Corbett, R. E. Swarbrick. Bitumen, Teere, Asphalte, Peche, **10**, 377 (1959).
37. М. Ю. Тихвинская и др. ДАН СССР, **104**, 1585 (1962).
38. С. Д. Казьмин. ЖПХ, **35**, 422 (1962).
39. В. Ф. Шувалов и др. ДАН СССР, **148**, 388 (1963).
40. Т. Е. Алумяэ. Окисление керогена сланца молекулярным кислородом. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. Таллин, 1954.
41. Г. В. Харитонов, В. П. Турикова. Тр. Ин-та химии АН Киргиз. ССР. **4** (1955).
42. Н. И. Черножуков, С. Э. Крейн, Б. В. Лосиков. Химия минеральных масел. Гостоптехиздат, 1951.
43. А. Я. Аарна, В. Т. Палуоя. Труды ТПИ, серия А, № 97, 157 (1958).
44. C. Boozer a. o. J. Am. Chem. Soc., **77**, 3233 (1955).
45. К. И. Иванов, Е. Д. Вилянская. ДАН СССР, **121**, 107 (1958).
46. W. H. Hunter, A. Levine. J. Am. Chem. Soc., 48, 1608 (1926).
47. W. H. Hunter, H. Morse. J. Am. Chem. Soc., **48**, 1615 (1926).
48. М. М. Шемякин, Л. А. Щукина. ЖОХ, **18**, 1925 (1948).
49. P. H. Given, M. Peover. Fuel, **39**, 427 (1960).
50. E. Adler a. o. Acta Chemica Scandinavica, **14**, 515—539 (1960).

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 215 1964

УДК 66.092

Х. Т. Раудсепп, К. К. Каролин

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСТРУКЦИИ ФЕНОЛОВ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

(Сообщение 1)

Действие щелочи на фенолы до сих пор является мало изученной областью в химической литературе. Известно однако, что в процессе щелочного плавления происходит окисление соединений с разнообразными функциональными группами, в том числе и фенолов [1—4]. Однако результатом действия щелочи на фенолы является не только их окисление. Наряду с окислением, особенно при повышенных температурах, в результате взаимодействия щелочи с фенолами происходит сложный комплекс превращений последних. Поскольку основные процессы выделения и переработки фенолов связаны с применением щелочи, то выяснение характера этих изменений представляет не только теоретический, но и практический интерес.

Целью настоящей работы было выяснение действия щелочи на самые типичные индивидуальные фенолы и, по возможности, выяснение механизма превращений фенолов в щелочной среде. В настоящем сообщении даются результаты исследования действия щелочи на некоторые одноатомные фенолы.

Экспериментальная часть

I Методика проведения опытов

Для проведения опытов были приготовлены щелочные растворы соответствующих фенолов. На каждый моль фенола было взято 1, 2, 3 или 5 молей NaOH в виде водного раствора. Как правило пользовались 20% раствором NaOH. Полученные таким образом фенолаты нагревали в автоклавах из нержавеющей стали в специальном термостате. Для получения одинаковой температуры в термостате был установлен вентилятор. Опыты проводились при температуре

Таблица 1

Результаты опытов деструкции крезолов в щелочной среде

№ опыта	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	90	3	29
Исходное вещество	крезол								*о* — крезол						*м*-крезол
Температура опыта, в °С	250	250	250	250	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
Продолжительность опыта, в часах	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	6	6	3
Количество NaOH, *моль/моль* крезола	0,5	1	2	3	0,5	1	2	3	0,5	1	2	3	5	—	1
Выход жидких продуктов реакции, в %	99,4	99,3	99,0	96,8	99,4	96,2	92,3	87,8	98,2	92,1	92,2	87,2	86,2	99,9	99,2
Содержание CO_2 в карбонатах, *моль/моль*	0,007	0,015	0,014	0,019	0,012	0,021	0,015	0,022	0,018	0,023	0,019	0,032	0,165	—	0,008
Состав продуктов реакции, %															
бензол	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
фенол	—	—	—	—	3,5	5,1	3,9	5,3	3,5	4,7	4,5	6,1	8,2	—	2,0
крезол	100	100	100	100	91,5	88,7	90,9	90,1	95,8	93,6	92,3	84,7	81,8	100	98,0
неидентифицируемые соединения	—	—	—	—	5,0	6,2	5,2	4,6	0,7	1,7	3,2	9,2	10,0	—	—

250—300°С. Давление в автоклавах определяли при помощи соответствующей диаграммы (5). Продолжительность опытов 1—6 часов. После охлаждения автоклавы открывались. Выделенные при реакции газы деструкции собирались в газовых бюретках и проанализировались газанализатором ВТИ. Фенолаты нейтрализовались соляной кислотой. При этом определялось количество выделенного углекислого газа. Фенолы выделялись экстрагированием эфиром. В полученных продуктах реакции определялось содержание гидроксильных и карбоксильных групп. После перегонки продуктов реакции в вакууме при 20 *мм рт. ст.* определялся их состав на газожидкостном хроматографе.

2. Опыты с крезолами

Исследование действия щелочи на крезолы было проведено с *о*-, *м*- и *п*-крезолами при 250° и 300°С. Количество щелочи составляло 1, 2, 3 и 5 молей на 1 моль крезолов. Использовался 20% раствор NaOH. Для каждого опыта брали 5—20 *г* крезолов.

Опыт № 3 с *о*-крезолом был проведен только в водном растворе, без присутствия NaOH.

Результаты опытов приведены в таблице 1.

Результаты проведенных опытов показывают, что при температуре 250°С NaOH практически не реагирует с крезолами. При температуре 300°С наблюдается окислительная деструкция метиловой группы с образованием CO_2, фенола и смолистых соединений неопределенного характера. Самым устойчивым к действию щелочи является *м*-крезол, *о*- и *п*-крезолы имеют практически одинаковую устойчивость. Опыт № 3, нагревание *о*-крезола с водой, без присутствия щелочи, показал, что *о*-крезол термически устойчив при температуре 300°С. Следовательно, отщепление метиловой группы обусловлено действием щелочи. С увеличением молярного соотношения щелочь : крезол и с увеличением продолжительности опыта усиливается деструкция крезолов. При этом повышается количество оксибензола в продуктах реакции. Из вышеуказанного следует, что в результате действия щелочи на крезолы происходит деметилирование последних. В первой стадии процесса имеет место окисление метиловой группы с образованием соответствующей фенолокарбоновой кислоты. Следующим этапом является деструкция карбоновых кислот с выделением CO_2 и фенола:

$$CH_3—C_6H_4OH \xrightarrow{NaOH} HOOC—C_6H_4OH \xrightarrow{t^\circ} C_6H_5OH + CO_2$$

Отсутствие бензола в продуктах реакции показывает, что гидроксильная группа при температуре 300°С является устойчивой и не подлежит деструкции.

3. Опыты с ксиленолами

Опыты с ксиленолами были проведены в тех же условиях, что и опыты с крезолами. В качестве исходных ксиленолов были взяты 3, 4- и 3, 5-ксиленолы. Использовалось эквимолекулярное количество щелочи по отношению к ксиленолам.

Результаты опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты опытов деструкции ксиленолов в щелочной среде

№ опыта	31	67	30	66
Исходное вещество	3,4 — ксиленол		3,5 — ксилелон	
Температура опыта, в °С	250	300	250	300
Продолжительность нагревания, в часах	2	3	2	3
Содержание гидроксильных групп, *мэкв/г*	8,05	8,15	8,10	8,10
Содержание карбоксильных групп, *мэкв/г*	—	0,02	—	—
Содержание CO_2 в карбонатах, *моль/моль*	0,010	0,018	—	0,012
Состав продуктов реакции, %				
фенол	—	—	—	—
крезолы	0,4	2,1	—	0,4
ксиленолы	99.2	95,1	—	99,6
неидентифицируемые соединения	0,4	2,8	—	—

Содержание гидроксильной группы в ксиленолах 8,18 *мэкв/г*.

Результаты опытов показывают, что при температурах до 250°С как 3, 4-ксиленол, так и 3, 5-ксиленол являются устойчивыми к действию щелочи. При температуре 300°С 3, 5-ксиленол практически устойчив даже более, чем крезолы. 3, 4-ксиленол подвергается в незначительной степени окислительной деструкции одной боковой цепи. Как у крезолов, так и у ксиленолов гидроксильная группа является устойчивой. При опыте с ксиленолами не было газов деструкции.

4. Опыты с тимолом и с *п*-терт.-бутилфенолом

Опыты с тимолом и с *п*-терт.-бутилфенолом были проведены с эквивалентным количеством NaOH по отношению к соответствующим фенолам. Концентрация раствора щелочи —

20%, а продолжительность опытов — 2 часа, при температуре 250° и 300°С.

Так как при названных условиях у *п*-терт.-бутилфенола не обнаружили никаких изменений, то проводили дополнительный опыт в более жестких условиях. При дополнительном опыте использовалось 5-кратное молярное соотношение щелочи к фенолам и увеличивалось продолжительность нагревания до 6 часов.

Результаты опытов приведены в таблице 3.

Таблица 3

Результаты опытов деструкции тимола и *п*-терт.-бутилфенола в щелочной среде

№ опыта	35	63	32	91
Исходное вещество	тимол		*п*-терт.-бутилфенол	
Температура опыта, °С	250	300	300	300
Продолжительность нагревания, в часах	2	2	2	6
Молярное соотношение NaOH к фенолам	1	1	1	5
Выход жидких продуктов реакции, в %	99,7	98,9	99,7	98,8
Содержание гидроксильных групп, в *мэкв/г*	6,55	5,96	6,65	6,63
Содержание карбоксильных групп, в *мэкв/г*	—	—	—	—
Содержание CO_2 в карбонатах, *моль/моль*	—	0,011	—	0,0129
Выделение газов деструкции	—	наблюдалось	—	—
Состав продуктов реакции, %				
бензол	—	—	—	—
фенол	—	—	—	—
крезолы	0,2	1,0	—	—
исходное вещество	99,8	99,0	100	100
неидентифицируемые соединения	следы	следы	—	—

Примечание: Содержание гидроксильных групп в исходных веществах следующее: у тимола — 6,65 *мэкв/г*, у *п*-терт.-бутилфенола — 6,67 *мэкв/г*.

Как видно из результатов опытов, *п*-терт.-бутилфенол является чрезвычайно устойчивым к действию щелочи. Устойчивым является и тимол, у которого при температуре 300°С наблюдается незначительная деструкция изопропиловой группы.

5. Опыты с циклогексилфенолами, с фенил-фенолами и с инданолами

Опыты с *о*- и *п*-циклогексилфенолами, с *о*-фенилфенолом и с 5-инданолом были проведены в аналогичных условиях по

Таблица 4

Результаты опытов деструкции циклогексилфенолов от фенилфенолов и 5-инданолов в щелочной среде

№ опыта	44	64	65	68	69	85	86	34	70
Исходное вещество	*о* — циклогексилфенол		*п*—циклогексилфенол		*о* — фенилфенол			5 — инданол	
Температура опыта, °С	250	300	300	300	300	300	300*	250	300
Соотношение NaOH к фенолам	1	1	1	1	2	3	5	1	1
Выход жидких продуктов реакции, в %	99,6	99,2	98.0	98,2	98,5	96,8	98,5	94,0	92,0
Содержание гидроксильной группы исходн. вещества в *мэкв/г*	5,67	5,67	5,67	5,88	5,88	5,88	5,88	7,46	7,46
Содержание гидроксильных групп, в *мэкв/г*	5,55	5,60	5,50	5,75	5,80	5,80	5,78	7,40	7,35
Содержание карбоксильных групп, в *мэкв/г*	—	—	0,15	0,11	—	—	—	—	—
Содержание CO_2 в карбонатах, в *моль/моль*	не определены			—	—	0,006	0,034	—	—
Состав продуктов реакции, %									
фенол	—	—	3,0	—	—	—	0,5	—	—
исходное вещество	100	100	96,6	100	100	99,0	98,5	100	99,5
неидентифицируемые соединения	—	—	0,4	—	—	1,0	1.0	—	0,5

*) продолжительность нагревания — 6 часов

сравнению с предыдущими опытами. При температуре 300°С было обнаружено незначительное выделение газов деструкции у *п*-циклогексилфенола. Использовался 20%-ный раствор NaOH. Продолжительность нагревания — 3 часа.

Результаты опытов приведены в таблице 4.

Как видно из данных таблицы, незначительная деструкция исходных веществ происходит у этих фенолов лишь при температуре 300°С. У *о*-фенилфенола при продолжительном нагревании наблюдалась также деструкция гидроксильной группы с выделением дифенила (опыт 86). *п*-циклогексилфенол подлежит более ускоренному окислительному действию щелочи чем *о*-циклогексилфенол.

6. Опыты с *о*-аллилфенолом

Опыты с *о*-аллилфенолом проводились при температуре 250°С. Использовалось эквимолекулярное количество NaOH по отношению к фенолу в виде 20%-ного раствора. В результате опытов было обнаружено слабое выделение газов деструкции.

Результаты опытов приведены в таблице 5.

Таблица 5

Результаты опытов деструкции *о*-аллилфенола в щелочной среде при 250°

№ опыта	33	87
Продолжительность нагревания, в часах	2	4
Выход жидких продуктов реакции, в %	92,1	91,5
Содержание гидроксильной группы в исходн. соединении, в *мэкв/г*	7,45	7,45
Содержание гидроксильной группы, в *мэкв/г*	—	8,74
Содержание карбоксильной группы, в *мэкв/г*	—	3,57
Содержание CO_2 в карбонатах, *моль/моль*	—	0,175
Состав продуктов реакции, в %		
фенол	50,7	51,2
о-аллилфенол	34,4	32,4
неидентифицируемые соединения	14,9	16,3

Результаты опытов показывают, что *о*-аллилфенол является очень неустойчивым к действию щелочи фенолом. Уже при температуре 250°С наблюдается у *о*-аллилфенола глубокая степень деструкции. Неизменным остается только около $^1/_3$ от исходного фенола. Основным продуктом деструкции яв-

ляется фенол. Газо-жидкостный хроматографический анализ показал присутствие не менее 5 различных компонентов, из которых удалось определить только фенол и *о*-аллилфенол. Следовательно, основной реакцией деструкции *о*-аллилфенола является образование фенола.

Обсуждение результатов

Результаты проведенных опытов показывают, что одноатомные фенолы при температуре до 300°С являются довольно устойчивыми к действию щелочи. Однако увеличение молярного соотношения щелочи к фенолам вызывает увеличение окислительной деструкции боковых цепей фенолов и уменьшает стойкость ароматического ядра. Увеличение температуры и времени нагревания способствует увеличению деструкции фенолов. Самыми устойчивыми к действию щелочи при этом являются мета-изомеры, *о*- и *п*-изомеры имеют практически одинаковую стойкость.

Выводы

1. Проведены опыты деструкции с одноатомными фенолами *о*-, *м*- и *п*-крезолы, 3,4- и 3,5-ксиленолы, тимол, *п*-терт.-бутилфенол, *о*- и *п*-циклогексилфенолы, *о*-фенилфенол, 5-инданол, *о*-аллилфенол в щелочной среде.
2. Первичное действие щелочи на одноатомные фенолы можно рассматривать как окисляющее боковых цепей. Следующим этапом следует термическая деструкция образованных фенолкарбоновых кислот.
3. *п*-трет.-бутилфенол, *о*- и *п*-циклогексилфенолы, *о*-фенилфенол и 5-инданол являются практически устойчивыми в щелочной среде при температурах до 300°С.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Barth. Ann. 154, 360 (1870).
2. A. Kolbe. J. prakt. Chem. (2), 10, 95, (1874).
3. O. Jacobsen. Ber. 11, 376, 570, 1058 (1878).
4. Д. Тищенко и С. Шейна. ЖПХ 31, № 12, 1876 (1958).
5. H. E. Fierz-David, L. Blangey, «Farbenchemie», Wien, 1938.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 215 1964

УДК 66.092

К. К. Каролин, Х. Т. Раудсепп.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСТРУКЦИИ ФЕНОЛОВ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

(Сообщение 2)

В нашем предыдущем сообщении [1] были приведены результаты опытов взаимодействия 12 замещенных одноатомных фенолов с 20% раствором щелочи при 250—300°. В результате приведенных опытов было доказано, что уже при температуре до 300°С NaOH является окислителем боковых цепей, в результате чего образуются соответствующие фенолокарбоновые кислоты и после отрыва двуокиси углерода соответствующие деалкилированные фенолы. Однако фенольная гидроксильная группа при этих условиях как правило не подлежит деструкции. Поскольку опыты были проведены с замещенными фенолами, у которых боковая цепь по всей вероятности окисляется быстрее, чем отщепляется фенольная гидроксильная группа, то стойкость самой гидроксильной группы к действию щелочи осталась невыясненной. В настоящем сообщении даются результаты исследования действия NaOH на незамещенные одноатомные фенолы. Опыты проводились с фенолом и с α- и β-нафтолами. Методика проведения опытов была аналогичная той методике, которой пользовались при опытах описанной в сообщении 1.

Экспериментальная часть

1. Опыты с фенолом

Опыты с фенолом были проведены при 300°С. Для приготовления фенолятов пользовались 20%-ным раствором NaOH, молярное соотношение NaOH к фенолу было 1, 2, 4, 5 и 8 моля на 1 моль фенола. Продолжительность опытов была 2—6 часов.

Результаты опытов приведены в таблице 1.

Как видно из результатов опытов, фенол при температуре до 300°С является стойким к воздействию щелочи. Как при замещенных фенолах, так и при феноле с увеличением молеку-

Таблица 1

Результаты опытов с фенолом в щелочной среде при 300°С

№ опыта	80	81	82	84	83
Продолжительность нагревания, в часах	4	2	2	6	2
Соотношение NaOH к фенолу, *моль/моль*	1	2	4	5	8
Выход жидких продуктов реакции, в %	98,2	99,4	98,0	95,2	97,5
Содержание гидроксильной группы в исходном феноле, в *мэкв/г*	10,62	10,62	10,62	10,62	10,62
Содержание гидроксильной группы, в *мэкв/г*	10,25	10,28	10,22	10,10	10,15
Содержание карбоксильной группы, в *мэкв/г*	0,02	—	0,02	0,18	0,16
Содержание CO_2 в карбонатах, в *моль/моль* фенола	0,022	0,011	0,019	0,131	0,128
Сохранение гидроксильной группы, в %	98,2	99,4	98,0	95,2	97,5
Состав продуктов реакции, в %					
бензол	следы	—	—	следы	—
фенол	100	100	100	100	100
неидентифицируемые вещества	следы	—	следы	следы	следы

лярного соотношения NaOH к фенолу и с увеличением продолжительности нагревания повышается степень деструкции фенола. Постепенное уменьшение гидроксильного числа, уменьшение выхода продукта и увеличение карбоксильного числа продукта реакции указывают на то, что первым этапом процесса происходит отщепление OH-группы и деструкция ароматического ядра. Следующим этапом следует окисление осколков деструкции с образованием CO_2.

2. Опыты с нафтолами

Исследовалась деструкция α- и β-нафтолов в щелочной среде при температурах 250 и 300°С. Молярное соотношение щелочи к нафтолам составляло 1—5, продолжительность нагревания 2 и 3 часа.

Результаты опытов приведены в таблице 2.

Из приведенных в таблице 2 результатов следует, что нафтолы как и фенол являются практически устойчивыми к действию щелочи при температурах до 300°С. В отличие от гомологов фенола увеличение количества щелочи способствует стой-

Таблица 2

Результаты опытов с α- и β-нафтолами в щелочной среде

№ опыта	77	71	72	73	88	78	74	75	76	89
Исходное вещество	α — нафтол					β — нафтол				
Температура опыта, °С	250	300	300	300	300	250	300	300	300	300
Продолжительность нагревания, в часах,	2	3	3	3	3	2	3	3	3	3
Соотношение NaOH к нафтолам, *моль/моль*	1	1	2	3	5	1	1	2	3	5
Выход жидких продуктов реакции, в %	99,3	88,6	87,1	96,7	97,8	99,4	88.0	88,4	89,0	89,2
Содержание гидроксильной группы, в *мэкв/г*	6,98	6,88	6,90	6,92	6,93	6,94	6,90	6,92	6,96	6,95
Содержание карбоксильной группы, в *мэкв/г*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Содержание CO_2 в карбонатах, в *моль/моль* нафтола	—	0,037	—	—	0,078	—	—	—	—	—
Сохранность гидроксильной группы, в %	100	95,8	96,5	97,2	98,2	100	96,0	96,5	98,0	98,4
Состав продуктов реакции, в %										
бензол	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
нафтол	100	99,4	99,6	100	100	100	99,6	100	100	100
нафталин	—	0.6	0,4	—	—	—	0,4	—	—	—
неидентифицируемые соединения	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

кости гидроксильной группы у нафтолов. β-нафтол является менее стойким, чем α-нафтол. Нафталиновое ядро при данных условиях не деструктируется.

Выводы

1. Проведено исследование деструкции фенола и нафтолов в щелочной среде при температуре 250 и 300°С.
2. Показано, что при температуре 300°С имеет место незначительное отщепление гидроксильной группы.
3. Показано, что увеличение соотношения щелочи к фенолам способствует сохранению гидроксильной группы у нафтолов.
4. Показано, что увеличение времени нагревания способствует увеличению деструкции ароматического ядра.

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Т. Раудсепп, К. К. Каролин, см. настоящий сборник, стр. 53.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 215 1964

УДК 66.092

К. К. Каролин

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСТРУКЦИИ ФЕНОЛОВ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

(Сообщение 3)

В наших предыдущих сообщениях [1, 2] были приведены результаты исследования реакции некоторых фенолов с 20% раствором щелочи при температурах до 300°С. В результате исследований было доказано, что действие щелочи на фенолы характеризуется в следующем:

1) боковые цепи фенолов окисляются до соответствующих карбоновых кислот;
2) увеличение количества щелочи ослабляет прочность ароматического ядра и вызывает увеличение степени деструкции последнего.

В настоящем сообщении приводим результаты исследования деструкции двухатомных фенолов пирокатехина, резорцина и гидрохинона в щелочной среде.

Экспериментальная часть

Предварительные опыты, проделанные с двухатомными фенолами, показали, что эти фенолы в щелочной среде являются намного менее стабильными, чем одноатомные. Поэтому температурами проведения опытов было взято 200 и 250°С. Выделение газов деструкции при этих температурах было уже достаточным для замера и анализа. Количество щелочи по отношению к соответствующим фенолам было 1—3 моля. Использовался 20% раствор щелочи, продолжительность опытов 1—3 часа.

1. Зависимость степени деструкции от времени нагревания

Для выяснения этой зависимости была проведена серия опытов с резорцином. Пользовались эквимолекулярным количеством NaOH: резорцин. Температура нагревания — 250°С.

Результаты опытов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Зависимость степени деструкции резорцина в щелочной среде от времени нагревания при 250°С

№ опыта	36	37	38
Продолжительность опыта, в часах	1	2	3
Соотношение NaOH к резорцину, в *моль/моль*	1	1	1
Выход жидких продуктов реакции, в %	86,9	85,2	83,7
Содержание гидроксильной группы, в *мэкв/г*	11,26	8 44	7,38
Содержание карбоксильной группы, в *мэкв/г*	3,50	3,24	3.87
Содержание CO_2 в карбонатах, в *моль/моль* резорцина	0,551	0,667	0,690
Сохранность гидроксильной группы, в %	53,9	35,4	34,0
Количество выделенных газов деструкции, в *мл/моль* резорцина	450	1000	1000
Состав газовой деструкции, в % (по объему)			
CO_2	2,9	1,2	0,4
$C_n H_m$	—	0,1	—
CO	—	—	0,4
H_2	33,1	32,9	26,8
CH_4	64,0	65,8	72,4
Количество газов деструкции, в *моль/моль* резорцина			
CO_2	551	667	690
$C_n H_m$	—	следы	—
CO	—	—	следы
H_2	6,6	14,7	12,0
CH_4	12,8	28,9	32,3

Указанное в таблице общее количество CO_2 в газах деструкции складывается из связанного в карбонатах CO_2 и из количества последнего, найденного при помощи газового анализа.

Как видно из результатов опытов, при 250°С имеет место значительная деструкция ароматического ядра и образование карбоновых кислот. При этом выделяется значительное количество газов. Характерно при этом образование значительного количества метана и водорода наряду с CO_2, которое образуется при деструкции карбоновых кислот. В процессе деструкции неизменным остается около $^1/_3$ резорцина от его первоначального количества.

Результаты опытов показывают, что с увеличением времени нагревания увеличивается степень отделения гидроксильной группы, одновременно увеличивается и степень разложения образовавшихся при процессе карбоновых кислот.

Таблица 2

Зависимость степени деструкции резорцина в щелочной среде от соотношения щелочи к фенолам при 250°С

№ опыта	37	40	41
Продолжительность нагревания, в часах	2	2	2
Соотношение количества NaOH к резорцину, в *моль/моль*	1	2	3
Выход жидких продуктов реакции, в %	85,2	70.9	52,4
Содержание гидрокосильной группы, в *мэкв/г*	8,44	12,16	12,76
Содержание карбоксильной группы, в *мэкв/г*	3,24	3,65	3,04
Содержание CO_2 в карбонатах, в *моль/моль* резорцина	0,667	0,221	0,064
Сохранность гидроксильной группы, в %	35,4	47,4	36,8
Количество газов деструкции, в *мл/моль* резорцина	1000	4500	4400
Состав газов деструкции, в % (по объему)			
CO_2	1,2	1,7	—
$C_n H_m$	0,1	0,2	0,6
CO	—	—	1,1
H_2	32,9	87,2	96,4
CH_4	65,8	10,9	1,9
Количество газов деструкции, в *ммоль/моль* резорцина			
CO_2	667	223	64
$C_n H_m$	следы	следы	следы
CO	—	—	следы
H_2	14,7	175	189
CH_4	28,9	21,9	следы

2. Зависимость степени деструкции от соотношения щелочи к фенолам

Опыты для этой цели были проведены с резорцином, гидрохиноном и пирокатехином при температуре 250°С. Время нагревания было 2 часа, количество 20%-ной NaOH 1, 2 и 3 моля на 1 моль соответствующего фенола.

Результаты опытов приведены в таблицах 2 и 3.

Как в таблице 1, так и в таблицах 2 и 3 указанное общее количество CO_2 в газах деструкции складывается из связанного в карбонатах количества CO_2 и из количества, находящегося в газе.

Как видно из результатов опытов, деструкция резорцина в щелочной среде отличается значительно от деструкции пирокатехина и гидрохинона. При реакции пирокатехина и гидрохинона с щелочью наблюдается явно выраженная тенденция к образованию карбоновых кислот, что при реакции с резорцином происходит в меньшей степени. Увеличение количества ще-

Таблица 3

Зависимость степени деструкции пирокатехина и гидрохинона в щелочной среде от соотношения щелочи к фенолам

№ опыта	42	43	44	45	46	47
Исходное вещество	гидрохинон			пирокатехин		
Соотношение количества NaOH к фенолам, в *моль/моль*	1	2	3	1	2	3
Выход жидких продуктов реакции, в %	82,4	77,6	76,3	89,3	81,2	78,8
Содержание гидроксильной группы, в *мэкв/г*	11,42	11,28	10,86	12,20	12,15	10,91
Содержание карбоксильной группы, в *мэкв/г*	8,70	7,57	7,41	10,05	9,44	9,15
Содержание CO_2 в карбонатах, *моль/моль* фенола	0,140	0,348	0,466	0,184	0,226	0,491
Сохранность гидроксильной группы, в %	52,1	48,1	45,6	59,9	54,2	47,4
Количество газов деструкции, в *моль/моль* фенола	900	2200	4250	850	2200	4300
Состав газов деструкции, в % (по объему)						
CO_2	12,6	3,9	—	3,6	6,3	19,8
$C_n H_m$	—	—	—	—	—	—
CO	2,1	1,9	—	—	0,9	1,3
H_2	85,3	94,2	—	96,4	92,8	78,9
CH_4	—	—	—	—	—	—
Количество газов деструкции, в *моль/моль* фенола						
CO_2	145	352	—	184	229	530
$C_n H_m$	—	—	—	—	—	—
CO	следы	следы	—	—	следы	следы
H_2	34,3	92,6	—	36,6	91,1	151
CH_4	—	—	—	—	—	—

лочи увеличивает степень деструкции у всех двуатомных фенолов.

Основным компонентом газов деструкции у всех двухатомных фенолов является CO_2, которая связана в основном в карбонатах наряду с CO_2 в газах деструкции основными компонентами у резорцина является метан и водород; у гидрохинона и пирокатехнина только водород. Степень деструкции гидроксильных групп наибольшая у резорцина, у гидрохинона и пирокатехина она практически одинаковая.

3. Опыты деструкции двухатомных фенолов в щелочной среде при 200°С

Из опытов, проведенных при температурах 250°С, следует, что действием NaOH на все изомерные диоксибензолы имеет

место значительная деструкция как ароматического ядра, так и гидроксильных групп. Поэтому была проведена серия опытов при 200°С. Время нагревания было 2 часа, количество щелочи 1, 2 и 3 моля на 1 моль соответствующего фенола. Использовался 20% раствор щелочи.

Результаты опытов приведены в таблице 4.

Таблица 4

Опыты деструкции резорцина в щелочной среде при 200°С

№ опыта	48	49	50
Соотношение количества NaOH к резорцину, в *моль/моль*	1	2	3
Выход жидких продуктов реакции, в %	94,0	62,8	88,5
Содержание гидроксильных групп, в *мэкв/г*	13,60	13,40	12,33
Количество CO_2 в карбонатах, в *моль/моль*	3,75	3,67	3,23
Содержание CO_2 в карбонатах, в *моль/моль* резорцина	0,426	0,617	0,722
Сохранность гидроксильных групп, в %	69,5	68,4	60,0
Количество газов деструкции, в *моль/моль* резорцина	100	—	—
Состав газов деструкции, в % (по объему)			
CO_2	5,5	—	—
C_nH_m	—	—	—
CO	—	—	—
H_2	44,5	—	—
CH_4	50,0	—	—

Если сравнивать результаты деструкции двухатомных фенолов, проведенных при 200° и 250°, то следует, что степень деструкции гидроксильных групп около 2 раза меньше при 200°С, чем при 250°С. При 200°С в большом размере имеет место образование карбоновых кислот. В составе газов больше водорода, чем при 250°С.

Определение состава продуктов реакции не дало ожидаемых результатов. Полученные при анализе хроматограммы имели большое количество пиков, что не позволило определить точно даже количество исходного фенола. Очень трудным было и выделение и очистка продуктов реакции, полученных при 200°С. Продукты при выделении из автоклавов оказались все хорошо растворимыми в воде и их выделение из водного раствора оказалось возможным только путем продолжительной экстракции эфиром. Также хорошо были растворимы в воде продукты реакции гидрохинона и пирокатехина при 250°С. С другой стороны дистилляция продуктов была затруднительна вследствие разложения продуктов уже при температуре 140°С.

Это объясняется большим содержанием карбоновых кислот в продуктах реакции.

Выводы

1. Проведено исследование деструкции двухатомных фенолов пирокатехина, резорцина и гидрохинона в щелочной среде при температурах 200° и 250°С.
2. Доказано, что двухатомные фенолы при температуре 200—250°С подвергаются значительной деструкции от действия щелочи.
3. Показано, что при деструкции происходит окисление фенолов, в результате чего образуются карбоновые кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Т. Раудсепп, К. К. Каролин, см. настоящий сборник, стр. 53.
2. К. К. Каролин, Х. Т. Раудсепп, там же, стр. 61.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 215 1964

УДК 542.91

*Э. К. Ярв**

О СИНТЕЗЕ ПОЛИКАРБОНАТОВ РЕЗОРЦИНА

(II сообщение)

В первом нашем сообщении [1] приводились данные о получении резорцинкарбонатов методом фосгенирования. Полученные нами продукты имели сравнительно низкий молекулярный вес (до 1000—1500). Методом фосгенирования нельзя получить поликарбонаты резорцина с достаточно большим молекулярным весом (свыше 5 тысяч), поскольку резорцинкарбонаты нерастворимы в обыкновенных условиях в различных растворителях и выводятся из реакционной среды.

С точки зрения получения высокомолекулярных резорцинкарбонатов представляет определенный интерес второй метод синтеза поликарбонатов, который заключается в переэтерификации эфиров угольной кислоты диоксисоединениями:

$$nHO—Ar—OH + nAr'—CO—O—Ar' \rightarrow$$
$$\rightarrow \ldots .[—O—Ar—O—CO—]n \ldots + 2Ar'—OH$$

В качестве эфира угольной кислоты чаще всего применяется дифенилкарбонат $(C_6H_5O)_2CO$.

Вопросам исследования кинетики и механизма реакции переэтерификации дифенилкарбоната и других производных угольной кислоты с т. н. бисфенолами, а также свойствам полученных поликарбонатов посвящены работы И. П. Лосева и сотрудников [2—6]. Некоторые сведения о процессе поликонденсации дифенилолпропана и дифенилкарбоната приводятся Х. Шнеллом [7], К. Томпсоном и К. Гольдблюмом [8]. В иностранной патентной литературе [9—13] имеются данные о применении различных катализаторов в процессе переэтерификации, в частности слабоосновных соединений как соли и окислы тяжелых металлов (цинка, марганца, кобальта и других). И. П. Лосевым в качестве катализаторов успешно применялись бутилаты титана. Наиболее подходящими условиями для процесса переэтерификации являются следующие:

* Научный руководитель Х. Т. Раудсепп.

	I стадия	II стадия
Давление, в *мм*	40—80	1—2
Температура, в °С	180—220	220—280
Продолжительность, в часах	2—3	5—6

Первую стадию процесса поликонденсации проводят в токе инертного газа, который способствует лучшему выделению фенола из реакционной смеси. Известно также, что некоторый избыток дифенилкарбоната по отношению к исходному бисфенолу позволяет увеличить выход и молекулярный вес поликарбоната. В приведенных условиях из бисфенолов получены с помощью катализаторов поликарбонаты с молекулярным весом до 20—30 тысяч. Большое значение для процесса поликонденсации имеет чистота исходных продуктов.

В литературе отсутствуют данные о применяемости метода переэтерификации для получения поликарбонатов из отличного от бисфенолов сырья — из одноядерных фенолов типа резорцина и его производных.

Целью настоящей работы было исследование процесса поликонденсации резорцина и дифенилкарбоната для выяснения кинетики и механизма синтеза поликарбонатов на базе гомологов резорцина.

Экспериментальная часть

Пользовались резорцином марки «чистый» (ТУ МХП 2065-49). Дифенилкарбонат получили лабораторным путем из фенола и фосгена. Для этого через водный раствор фенолята натрия, содержащий 15—20 процентный избыток свободной щелочи, пропускали в 10-процентном избытке газообразный фосген. Полученные белые крупинки дифенилкарбоната расплавляли и промывали кипящей дистиллированной водой для удаления примесей [14]. Продукт перекристаллизовали из изобутилового спирта. Выход 80% от теоретического. Температура плавления полученного дифенилкарбоната 79,5°С. По литературным данным дифенилкарбонат имеет температуру плавления 80°С [18]. В случае применения данного метода синтеза поликарбонатов в промышленности, выделяемый в процессе поликонденсации фенол можно повторно использовать для получения исходного дифенилкарбоната. В качестве инертного газа для вытеснения воздуха из аппаратуры, перемешивания реакционной смеси и снижения парциального давления паров фенола, применяли чистый азот.

Во всех опытах исходным количеством резорцина было 100 миллимолей (11,01 *г*). Согласно уравнению реакции поликонденсации, теоретический выход резорцинкарбоната, при

достаточно высоком молекулярном весе поликонденсата ...[—OC_6H_4OCO—]$_n$... составляет 13,61 *г*:

$C_6H_4(OH)_2 + (C_6H_5O)_2CO = ...[—OC_6H_4OCO—]... + 2C_6H_5OH$

100 *ммолей* 100 *ммолей*

11,01 *г* 21,42 *г* 13,61 *г* 18,82 *г*

Поскольку опыты проводили с некоторым избытком исходного дифенилкарбоната, в дистиллятах находился непрореагировавший дифенилкарбонат, который удаляли из других летучих продуктов и определяли количественно путем промывания дистиллята кипящей водой. Реакционный сосуд — колба Вюрца объемом на 50 *мл* — нагревали на металлической бане. Температурой реакции считали температуру нагревательной бани. В каждом опыте определяли материальный баланс реакции поликонденсации (выход резорцинкарбоната, количество перегоняемых фенола и дифенилкарбоната). Для полученных резорцинкарбонатов определяли молекулярный вес [16], температуры плавления и каплепадения [17]. Следует отметить, что микроопределение молекулярных весов по методу Раста дает несколько заниженные результаты из-за возможной деструкции полимера в условиях определения. Другие методы определения молекулярных весов в данном случае неприменимы, т. к. резорцинкарбонаты плохо или совсем не растворяются в жидких органических растворителях.

Обсуждение результатов

а) Выяснение оптимального молярного соотношения реагирующих веществ

Заданы условия процесса поликонденсации:

	I стадия	II стадия
Давление, в *мм*	40	2
Температура, в °С	170—220	220—290
Время, в минутах	60	120

Таблица 1

Зависимость выхода и свойств резорцинкарбонатов от соотношения реагирующих веществ

Показатели процесса	Молярное соотношение исходных дифенил-карбоната и резорцина				
	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8
Выход полимера, в *г*	9,01	12,72	13,34	13,27	12,59
Молекулярный вес	1350	2800	3300	2400	1800
Температура плавления, в °С	185—190	221—227	230—236	217—220	200—205

Фиг. 1 Зависимость выхода и свойств поликарбоната от состношения взятого для реакции дифенилкарбоната и резорцина

Как видно по табл. 1 и фиг. 1, наилучшие результаты получены при молярном соотношении дифенилкарбоната и резорцина в пределах от 1,2 до 1,5.

Дальнейшие опыты проводились при молярном соотношении 1,4 (140 миллимолей дифенилкарбоната на 100 миллимолей резорцина).

б) Изучение I стадии процесса поликонденсации

В первой стадии поликонденсации в результате взаимодействия молекул дифенилкарбоната с молекулами диоксисоединения образуется низкомолекулярный поликарбонат и выделяется фенол.

Был проведен опыт в следующих условиях: давление 40 *мм*, температура 165—250°С, время 120 минут.

Получено 20,26 *г* дистиллята, в том числе 2,20 *г* дифенилкарбоната и 18,06 *г* фенола.

Выход резорцинкарбоната 20,56 *г* (151% от теоретического). Полученный белый хрупкий продукт подвергался дальнейшему исследованию, результаты которого приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты анализа низкомолекулярного резорцинкарбоната

	Выход в %	Мол. вес	Примечание
Растворилось в метаноле	9,45	214	Непрореагировавший дифенилкарбонат
„ в ацетоне	41,76	535	
Нерастворимый остаток	48,79	860	

Свободного резорцина в продукте реакции не оказалось.

Очевидно первоначальный продукт реакции представляет собой низкомолекулярное вещество следующего строения:

$$C_6H_5OCO[—OC_6H_4OCO—]_n—OC_6H_5,$$

где n = от 1 до 6—7.

в) Изучение II стадии процесса поликонденсации

Для выяснения механизма реакции во второй стадии поликонденсации был проведен опыт с общей продолжительностью 240 минут, в том числе:

I стадия 120 минут (давление 40 *мм*, температура до 250°С),
II стадия 120 минут (давление 2 *мм*, „ до 290°С).

Результаты фракционной перегонки летучих продуктов приведены в таблице 3:

Таблица 2

Выделение летучих продуктов при поликонденсации

№ фракции	Время в *мин*	Выход фракции, в *г*			Кол-во летучих продуктов с начала опыта, в *г*		
		Всего	в том чисзе		Всего	в том числе	
			фенола	дифенилкарбоната		фенола	дифенилкарбоната
1	30	6,86	6,55	0,31	6,86	6,55	0,31
2	60	5,14	4,55	0,59	12,00	11,10	0,90
3	120	3,95	3,50	0,45	19,77	18,42	1,35
4	130	6,28	0,28	6,00	26,05	18,70	7,35
5	180	0,84	0,07	0,77	26,89	18,77	8,12
6	240	0,51	0,04	0,47	27,40	18,81	8,59

Как видно из таблицы, во второй стадии поликонденсации в условиях высоких температур и глубокого вакуума выделяется в основном дифенилкарбонат. По-видимому процесс поликонденсации протекает здесь уже между макромолекулами по следующей схеме:

$$C_6H_5OCO\,[—OC_6H_4OCO—]\quad —OC_6H_5 + C_6H_5OCO$$
$$[—OC_6H_4OCO—]_m\,OC_6H_5$$
$$C_6H_5OCO\,[—OC_6H_4OCO—]_k —OC_6H_5 + (C_6H_5O)_2CO$$

Выход резорцинкарбоната в данных условиях составил 13,10 *г* (96,3% от теоретического). Молекулярный вес более 4 тысяч (более точно невозможно определить).

Увеличением продолжительности опытов до 6—7 часов получены резорцинкарбонаты с молекулярным весом около 5 тысяч (температура каплепадения 242°С). Выход продукта 12,80 *г* (94% от теоретического).

Высокомолекулярные резорцинкарбонаты представляют собой очень твердые, в тонком слое совершенно прозрачные вещества, от слабожелтого до светлокоричневого цвета. Поликарбонаты нерастворимы при комнатной температуре в различных растворителях, в том числе и в хлорированных парафинах и в кетонах. При длительном кипячении в концентрированных водных растворах щелочей разлагаются на исходный резорцин и углекислоту.

г) Влияние катализаторов на процесс поликонденсации

Применялись следующие катализаторы:

$$ZnO,\ (CH_3COO)_2Co,\ MnCO_3,\ PbO.$$

Получены непрозрачные твердые вещества коричневого цвета с температурами каплепадения свыше 240°С. Выходы по-

лученных продуктов 85—90% от теоретического. Молекулярного веса их не удалось определить.

Повидимому применение катализаторов в синтезе резорцинкарбонатов не дает существенного эффекта, поскольку продуктов поликонденсации нельзя очищать от примеси катализатора при помощи переосаждения (продукт реакции не растворяется в растворителях).

Выводы

1. Показано, что методом переэтерификации дифенилкарбоната резорцином получаются поликарбонаты резорцина молекулярным весом выше 5000.
2. Показано, что поликарбонаты резорцина имеют температуру плавления выше 240° и не растворяются в обычных растворителях.
3. Показано, что в первой стадии процесса поликонденсации образуется низкомолекулярный поликарбонат с фенильными концевыми группами. Во второй стадии, в условиях глубокого вакуума и высокой температуры выделяется дифенилкарбонат и образуется высокомолекулярный поликарбонат.

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Т. Раудсепп, Э. К. Ярв. Труды ТПИ, серия А, № 210, 1964, 25—36.
2. И. П. Лосев, О. В. Смирнова, Е. В. Смурова. Высокомолекулярные соединения, 1960, № 11, 1665—1670.
3. И. П. Лосев, О. В. Смирнова, Е. В. Смурова. Высокомолекулярные соединения, 1963, № 1, 57—62.
4. И. П. Лосев, О. В. Смирнова, Е. В. Смурова. Пласт. массы, 1962, № 9, 10—13.
5. И. П. Лосев, О. В. Смирнова, Е. В. Смурова. Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева, 1960, № 4, 478.
6. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская. Химия синтетических полимеров. Москва, 1960, 426—427.
7. H. Schnell. Angew. Chemie, 1956, № 20, 633—640.
8. K. J. Thompson, K. G. Goldblum. Plastics, 1958, 23, 122.
9. Брит. патент № 772627 от 17 IV 57.
10. Патент ФРГ № 1020184 от 8 V 58.
11. Японский патент № 694 от 13 II 61.
12. Японский патент № 4543 от 10 V 61.
13. Патент США № 2999845 от 12 IX 61.
14. Патент США № 2837555 от 3 VI 58.
15. B. Nekrassov. Üldine keemia I. Tartu, 1947.
16. Г. В. Сиповский, Х. Нурксе. Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки, выпуск 12. Гостоптехиздат 1963, 152—160.
17. И. П. Лосев, О. Я. Федотова. Практикум по химии высокополимерных соединений. Москва, 1959.
18. Справочник химика II. Ленинград—Москва, 1951.

TALLINNA POLUTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 215 1964

УДК 542.91

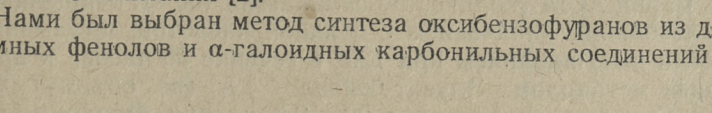
Х. Т. Раудсепп, Х. Я. Киппер

О СИНТЕЗЕ ОКСИБЕНЗОФУРАНОВ

Как показали исследования одного из авторов настоящей работы, фенолы сланцевой смолы содержат значительные количества гетероциклических фенолов типа оксибензофуранов [1]. На содержание гетероциклических фенолов в суммарных фенолах сланцевой смолы указывают и результаты элементарных анализов различных фракций фенолов, выкипающих выше 280°С. Содержание кислорода в этих фракциях фенолов всегда значительно превышает количество кислорода, вычисленного по содержанию гидроксильной группы. Однако оксибензофураны являются весьма мало изученными соединениями. В литературе имеется описание весьма незначительного количества индивидуальных оксибензофуранов, к тому же свойства этих соединений изучены в очень незначительном объеме. Поэтому изучение свойств соединений типа оксибензофуранов является необходимым, так как это позволит лучше познать некоторые свойства высших фракций сланцевых фенолов.

Необходимо также отметить, что мало данных имеется также о методах синтеза оксикумаронов, особенно соединений с оксигруппой в ароматическом ядре. Хотя в трудах по гетероциклическим соединениям описаны методы синтеза различных производственных бензофуранов, синтезу оксипроизводных уделено мало внимания [2].

Нами был выбран метод синтеза оксибензофуранов из двухатомных фенолов и α-галоидных карбонильных соединений



В литературе приводятся описания реакций одноатомных фенолов с α-галойдокетонами [3], а также синтез 2-оксифеноксиацетона из пирокатехина и бромацетона [4], но нет описаний

результатов реакций других двуатомных фенолов с галоидокетонами.

Реакцию циклизации феноксикетонов рекомендуется проводить обычно [5] с помощью соединений кислотного характера, как например, с хлористым цинком в уксусной кислоте, серной кислотой и т. д. Однако при реакции образуются в большом количестве продукты поликонденсации.

В настоящей статье мы приводим результаты исследования реакции конденсации бромацетона с резорцином для нахождения условий синтеза оксибензофуранов.

Экспериментальная часть

Реакция конденсации резорцина и бромацетона была проведена в трехгорловой колбе, снабженной мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой.

К находящемуся в колбе щелочному раствору резорцина добавлялся постепенно по каплям бромацетон с таким расчетом, чтобы температура реакционной смеси не подымалась выше заданной. После полного реагирования бромацетона из реакционной смеси при низкой температуре (в вакууме) отгонялись растворители (метанол, бензол и т. д.). К реакционной смеси прибавлялся избыток щелочи и путем экстрагирования эфиром выделялись нейтральные соединения («нейтральный экстракт»). После подкисления щелочного раствора соляной кислотой путем экстракции эфиром выделялись соединения фенольного характера («фенольный экстракт»). Растворители из экстрактов удалялись путем отгонки в вакууме. Из фенольного экстракта перегонкой в вакууме при 5 *мм рт. ст.* отделились неперегоняющиеся высокомолекулярные соединения. Полученный дистиллят разделялся на компоненты методом распределительной хроматографии. Высота хроматографической колонки 850 *мм*, диаметр 15 *мм*, объем 150 *мл*, стационарная фаза — силикогель марки АСМ (количество силикагеля 100 *г*), очищенный до использования кипячением с соляной кислотой, промыванием водой и высушиванием при 120° в течение 36 часов, и пропитанный метанолом. Элуент-бензол +4% (по объему) метанола. Скорость элуирования 0,5—0,6 *мл/мин.* Фракции элуента отбирались автоматическим приемником. Объем каждой фракции 17 *мл*. Количество элуированного вещества в каждой фракции определялось после отгонки растворителя взвешиванием. Для анализа отбиралось 0,5—0,6 *г* вещества.

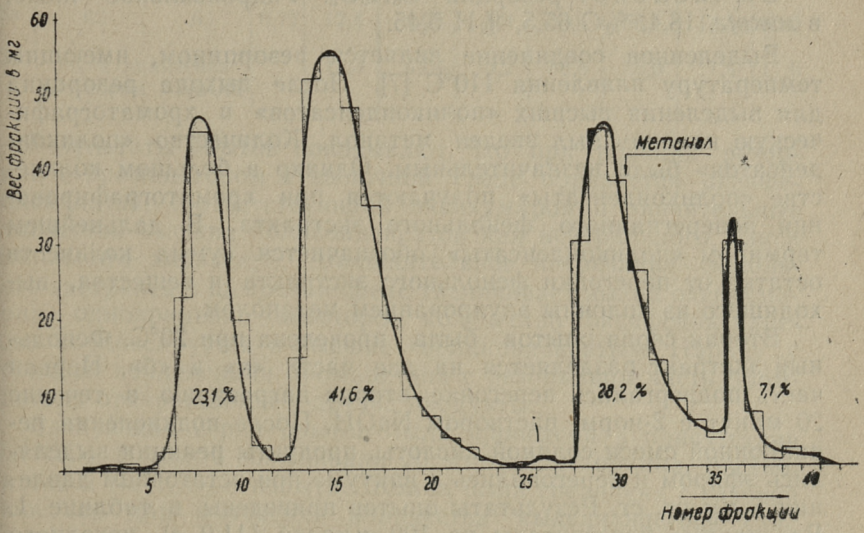
Первая серия опытов была проведена в водном растворе при разных соотношениях бромацетона и резорцина. Концентрация резорцина в водном растворе 1,7—1,8 *мол/л*. Использовался 5—10% избыток щелочи по отношению к бромацетону.

Реакция конденсации начинается уже при комнатной температуре (20°С). По титрованию взятой пробы установлено, что в течение 0,5 часа в конце прибавления бромацетона прореагировало 80%, после стояния реакционной смеси в течение 1 часа — 90% и после нагревания в течение 20 мин. 100% бромацетона.

При экстракции реакционной смеси эфиром сумма выходов нейтрального и фенольного экстрактов равнялась 83—90% от количества органического вещества образующегося при реакции.

Не переходящими в эфирный экстракт соединениями являются, по всей вероятности, продукты гидролиза бромацетона. В водной фазе должно остаться небольшое количество резорцина. Нейтральный экстракт является светложелтой жидкостью, из которой при стоянии выделяются кристаллы. При нагревании экстракт превращается в темную вязкую массу. Фенольный экстракт — темно-красная вязкая жидкость, которая при перегонке при давлении 5 *мм рт. ст.* дает 50—60% дистиллята.

При хроматографическом анализе как фенольного экстракта, так и дистиллята фенольного экстракта была получена хроматограмма с четырьмя пиками: при 8—9 фракции (I пик), при 14—15 фракции (II пик), при 28—30 фракции (III пик)



Фиг. 1. Хроматограмма фенольного экстракта

и IV пик через 5 фракций после добавления в колонку метанола (см. фиг. 1).

Вещество, выделенное у I пика, кристаллическое, с температурой плавления 103°.

Найдено: Гидроксильное число, в *мэкв/г*, 6,85, %C 73,3, %H 5,80.

Вычислено: $C_9H_8O_2$. Гидроксильное число, в *мэкв/г* 6,76, %C 73,0, %H 5,40.

Полученное вещество является следовательно 6-окси-3-метилкумароном, имеющим температуру плавления по литературным данным [6] равную 103°.

Выделенное у II пика соединение является кристаллическим соединением с температурой плавления 83°.

Найдено: Гидроксильное число, в *мэкв/г*, 6,4, %C 64,8, %H 6,4, молекулярный вес 168.

Вычислено: 3-окси-феноксиацетон, $C_9H_{10}O_3$. Гидроксильное число, в *мэкв/г*, 6,02, %C 65,2, %H 6,04, молекулярный вес 166.

Выделенное соединение является следовательно 3-оксифеноксиацетоном. Соединение в литературе не описано.

Выделенное у III пика соединение является кристаллическим, температура плавления 110°C.

Найдено: Гидроксильное число, в *мэкв/г*, 18,0, %C 65,0, %H 5,70.

Вычислено: резорцин $C_6H_6O_2$. Гидроксильное число, в *мэкв/г*, 18,4, %C 65,5, %H 5,45.

Выделенное соединение является резорцином, имеющим температуру плавления 110°C [7]. После выхода резорцина для выделения высших «поликонденсатов» в хроматографическую колонну был введен метанол. Количество «поликонденсатов» было незначительным. Однако в большом количестве «поликонденсаты» получаются при хроматографировании неперегнанного фенольного экстракта. В дальнейшем термином «поликонденсаты» обозначается сумма количеств остатка от перегонки фенольного экстракта и вещества, выходящего из колонны элуированием метанолом.

Вторая серия опытов была проведена при 20°C. Фенольный экстракт разделяется на две части «а» и «б». Первая часть подвергалась перегонке, вторая нагреванию в течение 20 минут с 2-норм. раствором NaOH. После подкисления реакционной смеси соляной кислоты, продукты реакции выделялись эфиром и перегонялись в вакууме при остаточном давлении 5 *мм рт. ст.* Результаты опытов приведены в таблице 1. Все данные пересчитаны на 100 *ммолей* (11,0 *г*) исходного резорцина.

Таблица 1

Результаты реакции бромацетона с резорцином в водном растворе щелочи
Данные рассчитаны на 100 *ммолей* (11,0 *г*) резорцина

№ опыта	Взято бромацетона, в *ммолях*	Взято NaOH, в *ммолях*	Получено «нейтральн. экстракта», в *г*	Получено «фенольного экстракта», в *г*	Получено оксикумарона, в *ммолях*	Получено оксифеноксикетона, в *ммолях*	Получено резорцина, в *ммолях*	Затрачено резорцина на образование неидентифицированных соединений, в *ммолях*	Выход от теоретического в пересчете на прореагиров. резорцин, в %	Выход от теорет. в перерасчете на бромацетон, в %
1а	94	103	2,10	13,6	11,6	13,6	29,9	44,9	36,0	26,8
1б	после кипячения раствором NaOH			11,9	21,8	1,5	23,8	52,9	30,6	24,8
2а	148	164	1,52	12,5	11,1	17,7	18,2	53,0	35,2	19,4
2б	после кипячения раствором NaOH			12,5	19,8	5,8	17,6	56,8	31,1	17,3
3а	62	63	0,77	12,4	4,05	5,4	34,4	56,1	14,5	15,3
3б	после кипячения раствором NaOH			11,3	4,04	3,2	36,8	56,0	11,4	11,6

Результаты опытов показывают, что при реакции резорцина с бромацетоном в щелочной среде образуется оксифеноксиацетон, соответствующий оксикумарон и значительные количества высших поликонденсатов как нейтрального, так и фенольного характера. Дополнительное нагревание фенольного экстракта в щелочной среде увеличивает выход оксикумарона, одновременно некоторое количество оксифеноксиацетона конденсируется в высшие «поликонденсаты». Наряду с реакцией конденсации бромацетона с резорцином часть бромацетона превращается в другие продукты.

Следующая серия опытов была проведена в присутствии $NaHCO_3$. В колбу взвешивали 20 ммолей резорцина, растворитель и $NaHCO_3$ в избытке. Колба была соединена с газовой бюреткой для измерения количества выделяющегося CO_2. Температура опыта была выбрана так, чтобы продолжительность реакции не превышала 2—2,5 часов. После окончания

Таблица 2

Результаты реакции бромацетона с резорцином в присутствии $NaHCO_3$

Данные рассчитаны на 100 *ммолей* (11,0 *г*) резорцина

№ опыта	Условия реакции конденсации	Взято бромацетона, в *ммолях*	Взято щелоч. реагента, в *мэкв*	Получено нейтральн. экстракта, в *г*	Получено фенольн. экстракта, в *г*	Получено оксикумарона, в *ммолях*	Получено оксифеноксиацетона, в *ммолях*	Получено резорцина, в *ммолях*	Затрачено резорцина на образование неидентифицирован. соединений, в *ммолях*	Выход оксикумарона + оксифеноксиацетона от теор. на прореаг. резорцин, в %	Выход оксикумарона + оксифеноксиацетон от теорет. на бромацетон, в %
4	Водный раствор NaOH, 20° .	92	97,5	1,53	12,3	2,82	23,7	23,3	50,2	34 6	28,8
5	„ „ Na_2CO_3, 55° .	62	237	4,50	10,0	1,62	18,9	33,4	46,1	30,8	22,2
6	„ „ $NaHCO_3$, 45° .	91	155	2,10	11,7	2.68	22,8	38,8	35.7	41.8	28,0
7		84	„	2,45	13,4	3,07	28,0	40,6	28,3	52,3	37,0
8		47	„	3 86	9,8	2,05	7,7	6 ,1	29,1	25,2	20,9
9	Насыщенный раствор $NaHCO_3$	162	„	6,70	11,3	4,72	32,0	25,6	37,7	49,5	22,6
10	в метаноле, 65°	81	„	1,57	11,3	2,16	24,8	43,8	29,2	48,0	33,4
11		85	„	2,0(	11,9	2,90	23,9	40,1	33,1	44,8	31,5
12		85	„	2,42	12,3	4,92	23,7	41,9	29,5	48,3	34,0
13	То же, 47°	86	„	1,63	12,6	2,12	23,4	57,7	16 8	60,3	29,6

реакции добавлялся раствор щелочи, путем экстракции выделялись нейтральный и фенольный экстракты. Последний хроматографировался без перегонки. Результаты опытов приведены в таблице 2. Все данные пересчитаны на 100 *ммолей* резорцина. Для сравнения один опыт конденсации (№ 4) проводился в присутствии NaOH.

Приведенные в таблице данные показывают, что реакция в конденсации бромацетона с точки зрения получения целевых продуктов протекает лучше в присутствии $NaHCO_3$, особенно в метаноловом растворе. При этом образуется главным образом оксифеноксикетон, который однако легко переводится в оксикумарон, и меньше оксикумарона.

Кроме того, были проведены еще исследования.

1) Реакции резорцина и бромацетона в присутствии метилата натрия в сухом метиловом спирте. Реакция протекает уже при комнатной температуре и с большей скоростью, чем в водном растворе NaOH.
2) Реакции суспензии монорезорцината натрия с бромацетоном в бензоле, которая не протекает при обычной температуре, хорошо протекает при температуре кипения бензола (80°). Образуется много смолообразных продуктов.
3) Реакции бромацетона с резорцином в присутствии $NaHCO_3$, суспензированного в бензоле, протекающей также при температуре 40—45°С. При этом продукт реакции содержал много смолообразных веществ.
4) Выяснилось, что бромацетон не реагирует с резорцином в присутствии суспензии $NaHCO_3$ в диоксане при температуре 100°С при 1,7 молярной концентрации бромацетона. Реакция протекает при более высокой концентрации.

Аналогично реагирует при более высоких концентрациях бромацетон с резорцином в присутствии $NaHCO_3$, суспендированного в ацетоне.

На основании проведенных опытов можно сделать вывод, что проведение реакции в растворе бензола, диоксана и ацетона практического интереса при синтезе оксикумарона не представляют.

Проделанные опыты позволяют сделать следующие выводы. При реакции резорцина с бромацетоном в водном растворе щелочи образуются 6-окси-3-метил-кумарон, 3-окси-феноксиацетон, высококипящие продукты конденсации фенольного характера и нейтральные соединения. Одновременно некоторое количество резорцина остается непрореагированным. После выделения соединений фенольного характера из реакционной смеси и их нагревания с раствором щелочи 3-оксифеноксиацетон почти полностью превращается в оксикумарон. Выход оксикумарона ≈35% от теоретического. При проведе-

нии процесса конденсации резорцина и бромацетона в присутствии бикарбоната натрия в растворе метанола общий выход оксикумарона + оксифеноксиацетона (который можно перевести в оксикумарон) увеличивается и доходит до 52% от теоретического выхода при пересчете на прореагированный резорцин. При этом при первичной реакции конденсации бромацетона с резорцином выход оксикумарона составляет только 10% из общего выхода оксикумарона и оксифеноксиацетона.

Выводы

1. Разработаны основные условия синтеза 6-окси-3-метилкумарона из резорцина и бромацетона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Т. Раудсепп. Сб. Горючие сланцы, химия и технология, вып. 2. АН Эст. ССР, Таллин, 1956, стр. 107.
2. Р. Эльдерфилд. Гетероциклические соединения, том II. ИЛ, Москва, 1954.
3. Т. И. Темникова, Г. А. Угольникова, О. А. Ненецкая, Т. Б. Ремизова. ЖОХ, 27, 2491 (1957).
4. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, Band VI. Berlin, 1923, Seite 774.
5. Stoermer, Ber. 30, 1700 (1897); Ber. 28, 1253 (1895); Ber. 35, 3549 (1902).
6. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, Erstes Ergänzungswerk, Band XVII/XIX. Berlin, 1934, Seite 63.
7. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, Band VI. Berlin, 1923, Seite 796.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 215 1964

УДК 668.395

А. П. Майдре *

О ПРИМЕНЕНИИ КЛЕЕВЫХ СМОЛ ИЗ ФРАКЦИИ ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

Нами уже указано на возможность использования клеевой смолы резорцино-формальдегидного типа, полученной из фракции двухатомных фенолов сланцевой смолы, для изготовления древесно-стружечных плит, удовлетворяющих требованиям стандарта [1]. Здесь необходимо отметить, что большое число различных факторов (например, порода древесины; форма, размеры и влажность стружек; приемы приготовления прессовочной массы, особенно способ смешивания и концентрация связующего, режим прессования и др.), от которых зависят физико-механические свойства древесно-стружечных плит, не позволяет оценить всесторонне качество клея без выполнения обширной программы исследований, что в свою очередь, зачастую трудно осуществить в лабораторных условиях.

Вследствие этого для получения первичных и вполне сравнимых характеристик клеющей способности различных клеевых составов нами был применен метод лабораторного изготовления фанерных образцов как более приемлемый в данном случае.

Наиболее важным критерием качества клеевых смол является прочность полученного клеевого соединения. Известно, что прочность клеевого шва колеблется в значительных пределах в зависимости от изменения состава клея, параметров процесса склеивания и т. д. Поэтому остановимся, в первую очередь, на опытах, позволяющих выявить некоторые зависимости такого рода.

Лабораторные опыты

Склеивание трехслойных фанерных образцов проводилось при помощи лабораторного 2-тонного механического

* Научный руководитель Х. Т. Раудсепп.

пресса. Подогрев плит пресса электрический. Применялся березовый шпон толщиной 1,2 *мм* (влажностью 6,8—7,0%). Образцы изготовлялись размерами 50×70 *мм*. Для определения временного сопротивления скалыванию по склейке их распиливали на две половинки (25×70 *мм*). Испытание проводилось в остальном по стандартному методу (ГОСТ 1143-41). Образцы испытывались через 2 суток после склеивания. Число испытанных параллельных образцов не менее шести.

Опыты проводились со смолами, синтезированными при молярном соотношении фенола и формальдегида 1 : 0,4 и при концентрациях едкого натра 0,20, 0,15 и 0,10 молей на моль фенола. Две первых из них являлись спирто-водными растворами с вязкостями соответственно 1455 и 1515 спуаз, а третья — эмульсионной смолой с вязкостью 1865 спуаз. Расчетное содержание сухого вещества для всех смол — 60%. В качестве отвердителей применялись: формалин (402 *г* CH_2O/*л*), параформ (93%), уротропин (31,5% водный раствор), фурфурол (98%) и диметилолмочевина (40,5% паста в 38% спирто-водной среде).

В основу сравнения результатов положили такой состав клея, в котором окончательное молярное соотношение фенола и формальдегида (или в пересчете на CH_2O) равнялось 1 : 1,3. Наполнителем служила древесная мука в количестве 5% от веса клея. Клей наносили на шпон при помощи кисти. Удельный расход клея определялся в зависимости от концентрации фенола в клее и в общем случае 185 *г*/*м*^{2} (или 85 *г фенола*/*м*^{2}).

Показатели, характеризующие основной режим склеивания, были следующие:

количество склеиваемых листов 3 (при толщине пакета 10—11 *мм*),

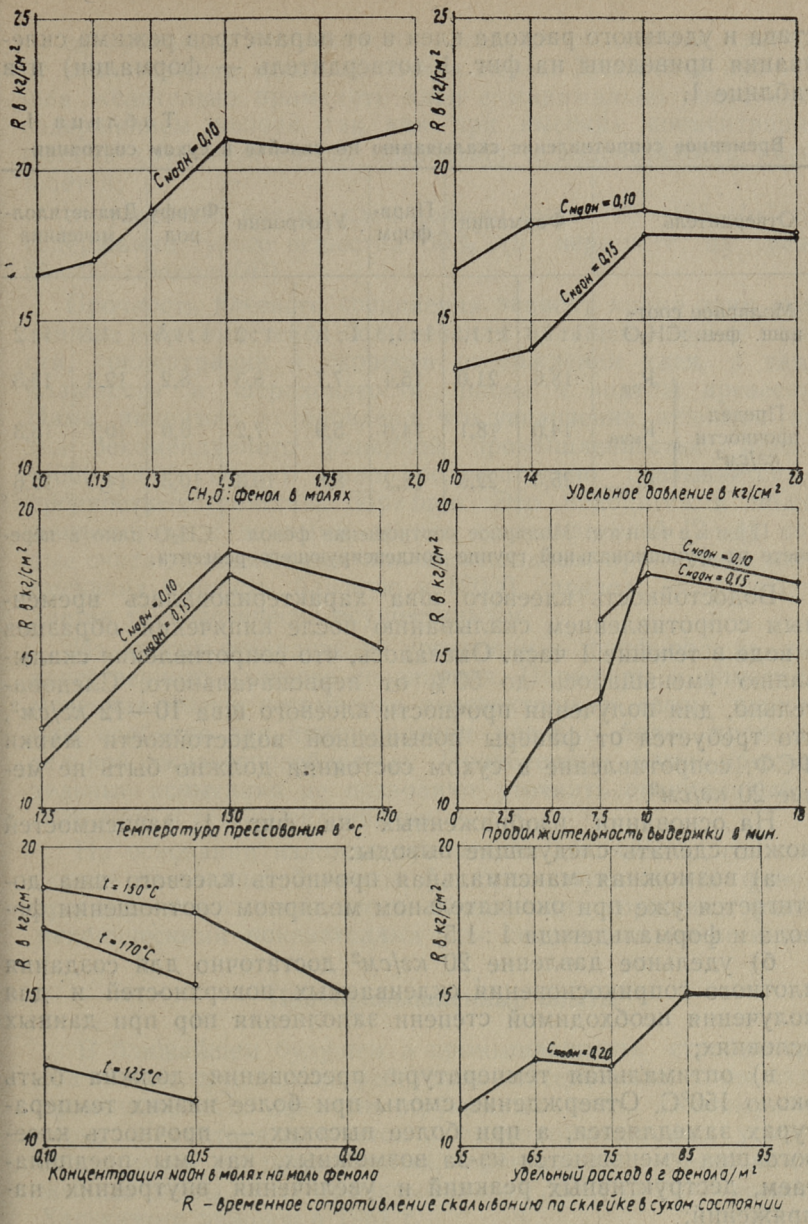
температура плит 150°С,

удельное давление 20 *кг*/*см*^{2},

продолжительность выдержки под прессом 10 минут.

Склеивание осуществлялось через 25—30 минут после приготовления клея и нанесения его на шпон. За это время испарялась часть растворителя и увеличивалась вязкость клея, что уменьшало проникание его вглубь пор древесины и предотвращало прохождение клея на лицевую поверхность. Предварительными опытами было установлено, что сушка при повышенных температурах не допускается, так как процесс поликонденсации смолы происходит слишком глубоко уже при умеренных температурах (порядка 60°С) и прочность клеевого шва снижается.

Настоящими опытами установленные зависимости сопротивления скалыванию по склейке в сухом состоянии от со-



Фиг. 1. Изменение временного сопротивления скалыванию по склейке в сухом состоянии фанерных образцов в зависимости от содержания в клее CH_2O и NaOH, параметров режима склеивания и удельного расхода клея

става и удельного расхода клея и от параметров режима склеивания приведены на фиг. 1 (отвердитель — формалин) и в таблице 1.

Таблица 1

Временное сопротивление скалыванию по склейке в сухом состоянии

Отвердитель		Формалин		Параформ	Уротропин		Фурфурол	Диаметилолмочевина	
Молярное соотнош. фен. : CH_2O		1 : 1,3	1 : 1,5	1 : 1,3	1 : 1,5	1 : 2	1 : 1,5	1 : 1,5	1 : 2
Предел прочности *кг/см²*	$R_{ср}$	18,6	21,0	15,4	7,7	8,3	8,2	12,3	15,3
	$R_{мин}$	14,0	18,1	14,0	5,9	7,2	6,0	10,7	13,3
	$R_{макс}$	25,3	22,9	18,2	8,8	10,3	10,8	14,3	16,6

Примечание: Молярное соотношение фенол : CH_2O дано в пересчете по функциональной группе конденсирующего реагента.

Водостойкость клеевого шва характеризовалась временным сопротивлением скалыванию после кипячения образцов в воде в течение 1 часа. Оказалось, что сопротивление скалыванию уменьшалось до 50% от первоначального. Следовательно, для получения прочности клеевого шва 10—12 *кг/см²*, что требуется от фанеры повышенной водостойкости марки ФСФ, сопротивление в сухом состоянии должно быть не менее 20 *кг/см²*.

На основании изображенных на фиг. 1 зависимостей можно сделать следующие выводы:

а) возможная максимальная прочность клеевого шва достигается уже при окончательном молярном соотношении фенола и формальдегида 1 : 1,5;

б) удельное давление 20 *кг/см²* достаточно для создания плотного соприкосновения склеиваемых поверхностей и для получения необходимой степени заполнения пор при данных условиях;

в) оптимальная температура прессования должна быть около 150°С. Отверждение смолы при более низких температурах замедляется, а при более высоких — прочность клеевого шва уменьшается из-за возможных, как мы предполагаем, деструктивных реакций и увеличения внутренних напряжений;

г) рекомендуемая продолжительность выдержки под прессом при толщине пакета 10—11 *мм*, температуре плит 150°С и удельном давлении 20 *кг/см²* составляет 10 минут;

д) прочность получаемого клеевого соединения зависит от концентрации едкой щелочи в смоле. Для более прочного шва желательно применять клеи с минимально допустимым содержанием щелочи, так как при высоких концентрациях щелочи хрупкость смолы возрастает и водостойкость уменьшается;

е) удельный расход клея должен быть 185—195 *г/м*^{2} при содержании сухого вещества 50% (в пересчете на фенол 85—90 *г фенола/м*^{2}).

Прочность клеевого соединения зависит кроме этих выявленных зависимостей в большей или меньшей мере от вязкости, концентрации и скорости отверждения клея, а также влажности и шероховатости шпона и породы древесины. Нами, например, установлено, что увеличение вязкости против рекомендуемого фанерной промышленностью предела (4000—5000 *спуаз*) даже положительно сказывается на прочностных свойствах образцов. Это находится в полном соответствии с данными других исследователей [2—4], которые считают возможным или желательным применение клеев, имеющих вязкость близкую к 12000 *спуазам,* если это является технологически осуществимым.

Из других отвердителей уротропин и фурфурол не дают качественного клеевого соединения. Параформ и диметилолмочевина имеют несомненно перспективы в своем применении, особенно для приготовления клеев с более продолжительной жизнеспособностью. Проведенные нами предварительные испытания не позволяют уточнить оптимальный состав клея и режим склеивания.

На основании изложенного можно заключить, что выделенная из сланцевой смолы фракция двухатомных фенолов пригодна для синтеза клеев, обладающих хорошими физико-механическими показателями при склеивании древесины.

Полупромышленные опыты

В ближайшем будущем в промышленности стройматериалов самым крупным потребителем синтетических клеев станет промышленность древесно-стружечных плит. Поэтому проверка лабораторных опытов в полупромышленных условиях проводилась на предприятиях, производящих древесно-стружечные плиты — на промкомбинатах ЭРСПО Раквереского и Харьюского районов в 1961 г.

В качестве связующего применялись смолы, полученные на опытной установке на СПК им. В. И. Ленина в гор. Кохтла-Ярве. Эти смолы характеризуются следующими показателями:

	смола I	смола II
молярное соотношение фенол : CH_2O	1:0,4	1:0,4
концентрация NaOH, *молей/моль* фен.	0,15	0,11
содержание сухого вещества (расч), %	57.5	56,8
содержание этилового спирта, %	20.1	21,1
вязкость по ВЗ-4	1′55″	3′00″

Для изготовления плит применялись нерассортированные отходы, полученные при обработке древесины на строгальном и фрезерном станках (влажностью 9,3—10,7%). В составе клея молярное соотношение фенола и формальдегида было доведено до 1 : 1,1—1,4 (добавленное весовое количество формалина 18—23%). Смешивание стружек с клеем проводилось способом накапывания клея из желоба через отверстия в смеситель лопастного (в Харьюском промкомб.) или шнекового (в Раквереском промкомб.) типа. Содержание сухого клеевого вещества составляло около 10% от веса стружек. Горячее прессование проводилось при помощи 8-этажного гидравлического пресса типа VEB Mihoma в формах размерами 1800×900 *мм*, имеющих высоту 10, 12 или 13 *мм*, или прессовалось без форм. Температура прессования изменялась в пределах от 100 до 125°С (более высокие температуры невозможно было получить), а продолжительность выдержки под прессом от 1,2 до 2,9 *мин/мм*. Удельное давление, при котором проводилось прессование плит, при всех опытах нами не определялось. Для изготовления плит с объемным весом 650 *кг/м*^{3} удельное давление должно быть 14—16 *кг/см*^{2}. Такой же режим применялся предприятиями для изготовления древесно-стружечных плит на мочевинно-формальдегидных смолах.

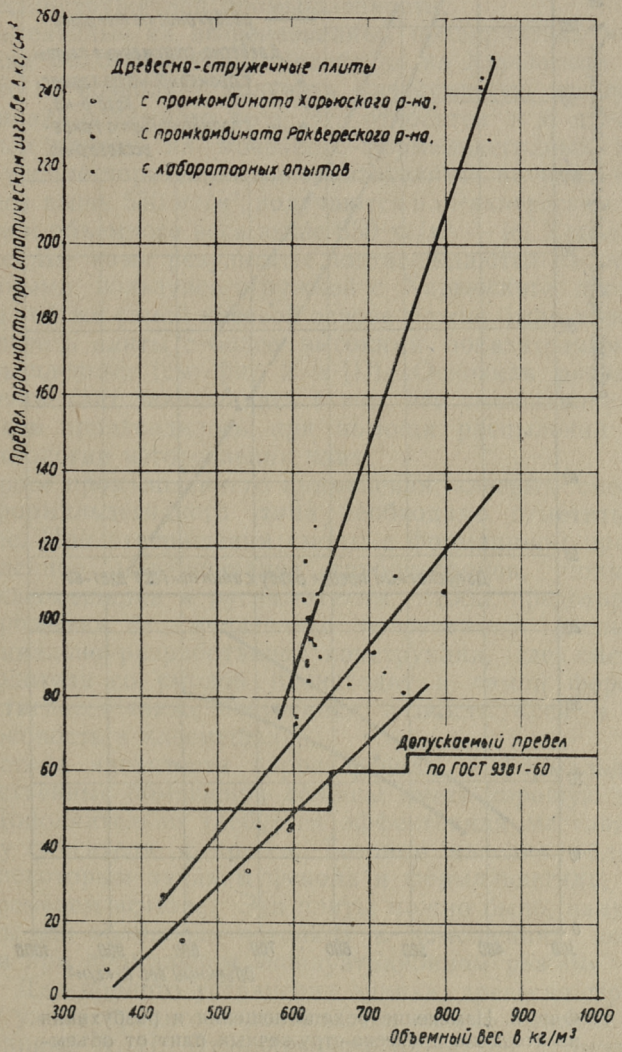
Физико-механические свойства полученных древесно-стружечных плит, которые определялись по ГОСТ 9381-60,* изменялись в очень широких пределах даже в одной плите. Это объясняется применением нерассортированного сырья и некоторым примитивным характером производства.

Смешивание стружек с клеем указанным выше способом не обеспечивает равномерности его распределения в стружечной массе, образуя в ней сгустки смолы. Дозировка и формование стружечного ковра производились вручную. Вследствие низкой температуры прессования необходимо было чрезмерно увеличить продолжительность выдержки.

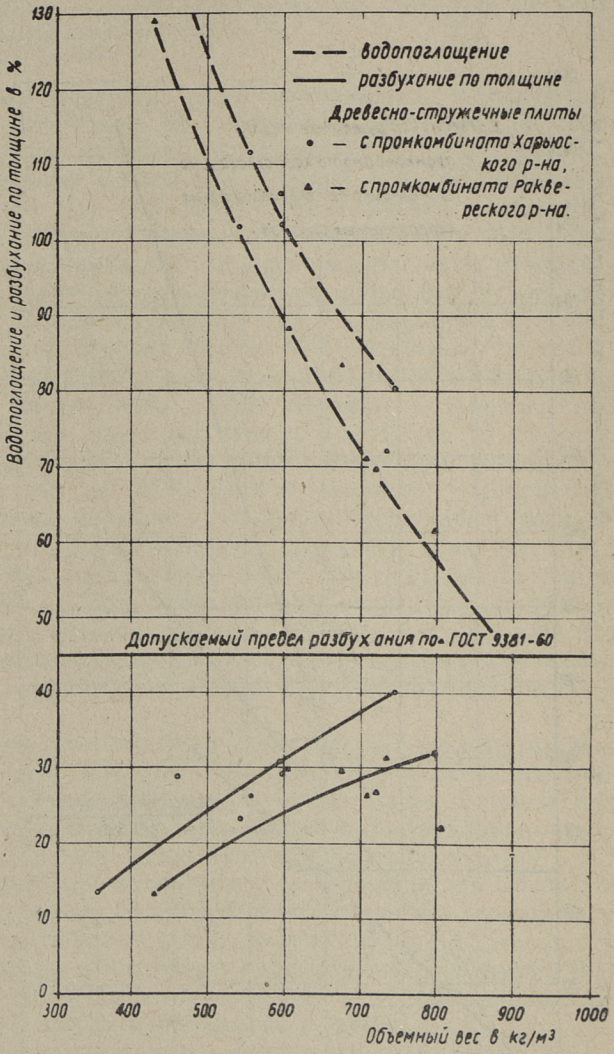
По указанным выше причинам невозможно было всесторонне проанализировать зависимости физико-механических свойств от состава прессовочной массы и режима прессования. Несмотря на это наблюдались хорошо общеустановлен-

* Действовавшему во время проведения опытов. С 1-го июля 1964 г. введены ГОСТ 10632-63 — ГОСТ 10637-63.

ные характерные зависимости физико-механических свойств древесно-стружечных плит от объемного веса и способа смешивания (см. фиг. 2 и 3).



Фиг. 2. Изменение предела прочности при статистическом изгибе древесно-стружечных плит от объемного веса и способа смешивания



Фиг. 3. Изменение водопоглощения и разбухания по толщине древесно-стружечных плит от объемного веса и способа смешивания

На основе результатов полупромышленных опытов можно сделать следующие заключения:

а) фракция двухатомных фенолов сланцевой смолы принципиально может служить полнокачественным сырьем для получения клеевой смолы резорцино-формальдегидного типа для древесно-стружечной промышленности;

б) примененные на вышеназванных предприятиях методы смешивания малоэффективны (особенно на Харьюском промкомб.), что не позволяет получать качественную продукцию по всей шкале объемного веса. Это относится и к древесно-стружечным плитам на мочевинно-формальдегидных клеях. Плиты с удовлетворительными показателями, начиная с объемного веса выше 550 *кг/м*^{3}, получаются на Раквереском промкомбинате и объемного веса выше 650 *кг/м*^{3} — на Харьюском.

Полученные нами результаты подтверждаются лабораторными данными: пользуясь стружкой с Харьюского промкомбината на той же самой клеевой основе можно было даже при 120°С получить плиты с более высокими показателями, чем полупромышленные (см. фиг. 2 и [1]). Основная разница в изготовлении плит заключалась в том, что смешивание стружек с клеем производилось при помощи распыления клея, т. е. в технологии изготовления плит.

В вопросе промышленного применения клеевых смол резорцино-формальдегидного типа необходимо отметить еще следующее. При отверждении смолы с формалином происходит медленное закупоривание трубопроводов, подающих клей из клеемешалки к распылителям. Чтобы предотвратить частые промывки их, желательно пользоваться распылителями специально разработанной конструкции, где смешивание отвердителя со смолой происходит в самой форсунке. Этим достигается также постоянная вязкость клея и отпадает потребность в клеемешалке.

Вследствие ядовитости паров фенола и формальдегида производственные помещения должны иметь хорошую вентиляцию. Дополнительно требуется эффективная местная вентиляция у смесителя и пресса. Готовые изделия обладают вначале некоторым запахом фенола и формальдегида, который со временем исчезает. Эти плиты можно было, например, применить для облицовки потолков в помещениях, которые находятся при нормальном эксплуатационном режиме около двух лет. Для полного устранения запаха древесно-стружечных плит уже в процессе производства можно применить рекомендованный А. Н. Отливанчиком [5] метод термической обработки горячим воздухом, который способствует и улучшению свойств плит, или произвести облицовку плит пропитанной бумагой, шпоном и т. д.

Выводы

1. Лабораторными опытами склеивания фанерных образцов определены зависимости сопротивления скалыванию по склейке от параметров склеивания, состава и удельного расхода клея резорцино-формальдегидного типа из фракции двухатомных фенолов сланцевой смолы.

2. Полупромышленными опытами изготовления древесно-стружечных плит показана применимость этого клея в качестве связующего и выявлены зависимости предела прочности при статическом изгибе, водопоглощения и разбухания в воде от объемного веса и способа смешивания.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Майдре. Труды ТПИ, серия А, № 210, 1964, стр. 331.
2. А. Г. Забродкин. Деревообрабат. пром., 1957, № 6, стр. 1.
3. J. S. Sodhi. Holz als Roh- und Werkstoff, 14, № 8, 1956, 303—307.
4. W. Żuchowski. Przem. drzewny, 6, № 6, 1954, 14—16.
5. А. Н. Отливанчик. Производство и применение древесно-стружечных плит. М., Госстройиздат, 1962.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 215 1964

УДК 543.8

А. Я. Аарна, Х. В. Липпмаа, В. Т. Палуоя

СРАВНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

(Сообщение 1)

В анализе сложных смесей, как смол полукоксования, природных веществ и т. д. выделение всех соединений в чистом виде обычно является невозможным. В связи с этим различные методы определения функциональных групп соединений нашли широкое применение — как метод установления основной природы вещества. Сланцевая смола является смесью кислородосодержащих соединений и поэтому определение кислородосодержащих функциональных групп имеет здесь особое значение. Как показывают многочисленные исследования, основную массу интересующих нас кислородных соединений сланцевой смолы составляют фенолы, карбоновые кислоты, хиноны и эфиры [1—4]. Основная масса перечисленных групп соединений содержится во фракциях, выкипающих при температурах свыше 250°С. Применимость аналитических методов определения функциональных групп проверена, главным образом, низкокипящими соединениями, достоверных данных о возможных ошибках при анализе более сложных соединений не имеется.

Кислородные соединения обычно разделяются на следующие группы:

1. Гидроксильные соединения $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH$ (фенолы, спирты, энолы).

2. Карбонильные соединения $>C=O$ (альдегиды, кетоны, хиноны).

3. Карбоксильные соединения $-C\begin{matrix}O\\ \diagup\!\!\diagup\\ \diagdown\end{matrix}$ (кислоты, ангид-

риды, сложные эфиры, лактоны).

4. Эфиры —C—O—C— (простые эфиры, ацетали, кетали, ортоэфиры, эпоксиды, кумароны и др.).

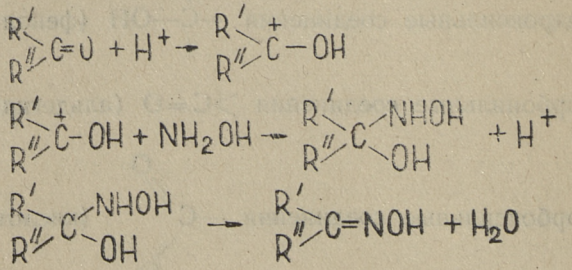
Такое разделение — условное, так как некоторые соединения присутствуют в виде смеси кето- и энольных форм, что может сильно осложнять анализ. Еще более сложную группу составляют соединения с двумя и более атомами кислорода в молекуле. Если атомы кислорода расположены близко, то появляются новые свойства (трополоны, пироны, флавоны, дикетоны, сахары, кетокислоты и др.). Разнообразность наблюдается и в физико-химических и спектральных свойствах кислородных соединений.

В настоящее время существуют многие известные методы анализа кислородосодержащих соединений. Однако применимости этих методов в условиях более сложных соединений исследованы недостаточно [5, 6].

Целью настоящей работы является исследование применимости наиболее распространенных методов определения кислородосодержащих функциональных групп.

Определение карбонильных групп

Для определения карбонильных групп обычно применяют сильные электрофильные свойства их. В соответствии с этим все подходящие реагенты являются неуклеофильными веществами и имеют свободные электронные пары (гидразин и производные гидразина, как фенилгидразин, 2,4-динитрофенилгидразин, семикарбазид; гидроксиламин, бисульфит натрия, синильная кислота, реактив Гриньяра, меркаптаны и др.). Реакция катализируется кислотами, но соли перечисленных реагентов не могут быть реагентами, так как они не имеют свободных электронных пар [7, 8, 9, 11].



Но в то же время:

$$NH_2OH + H^+ \longrightarrow \overset{+}{N}H_3OH,$$
$$NH_2OH + OH^- \longrightarrow NH_2O^- + H_2O.$$

Из приведенных реакций следует, что для оксимирования (или для любой другой реакции присоединения нуклеофильного реагента) имеется оптимальное значение pH. При слишком высокой концентрации водородных ионов кетон сильно активируется, однако отсутствует реагент (NH_3OH^+ не является нуклеофильным и не реагирует с кетонами). При низкой концентрации водородных ионов кетон каталитически не активируется и реакция оксимирования замедляется. При очень высоком значении pH образуется NH_2O^-, что опять является активным реагентом и быстро реагирует неактивированными карбонильными группами. Однако в то же время NH_2O^- быстро разлагается. Так как при реакции оксимирования выделяется вода, желательно провести оксимирование в безводной среде.

При наличии рядом с карбонильной группой разветвленных углеродных цепей в реакции с фенилгидразином и 2,4-динитрофенилгидразином наблюдаются стерические затруднения, Поэтому эти реакции не могут быть универсальными.

Наиболее перспективным является метод оксимирования с применением гидроксиламина. В литературе описано большое количество различных вариантов этого метода. Это объясняется отсутствием резко выраженного оптимума концентрации водородных ионов и поэтому отдельные исследователи по-разному выбрали условия между скоростью реакции, неустойчивостью реагента и возможностью побочных реакций. Побочные реакции наблюдаются в первую очередь при очень низких и очень высоких значениях pH.

Почти все описанные в последнее время варианты оксимирования связаны с потенциометрическим титрованием с применением стеклянного электрода.

Метод оксимирования для определения альдегида впервые использовался Броше и Камбье [10]. Потом метод был усовершенствован многими исследователями. Наибольшее распространение получил метод Штильмана и Рида [5, 12]. Они применяли 0,4 *м* спиртовой раствор солянокислого гидроксиламина, наполовину нейтрализованный едким калием. Брайан и Смит [13] применяли солянокислый гидроксиламин с прибавкой пиридина. В более поздних работах применяют другие растворители как, например, изопропиловый спирт, метиловый спирт и метилцеллозолв [14, 15, 17], варьируются концентрации реагентов и вместо пиридина применяются другие амины, как октадециламин [14], 2-диметиламиноэтиловый спирт [15] и др. Применение ацетата [16] и формиата [17, 18]

гидроксиламина в принципе не отличается от других методов, так как эти прибавки регулируют концентрацию водородных ионов раствора. Так как значение pH при определении эквивалентной точки титрования низкое (растворителем используется даже уксусная кислота [16]), то карбоновые кислоты определению кетонов и альдегидов не мешают.

В анализе сланцевой смолы наибольшее распространение нашло несколько видоизмененный метод Троцоло и Либера [19], по которому оксимирование проводят спиртовым раствором частично нейтрализованного солянокислого гидроксиламина.

Из работы Троцоло и Либера вытекает, что все кетоны оксимируются количественно, хотя для полной реакции некоторых ароматических кетонов (бензофенон, *п-, п'*-диметоксибензофенон, уксуснокислый бензоин) и ароматических кетонов с внутримолекулярной водородной связью (2-ацето-1-нафтол) требуется длительное нагревание при температуре 100°С. В тех же условиях ненасыщенные ароматические кетоны (дибензалацетон, дициннамалацетон) реагируют с более чем одной молекулой гидроксиламина. Эти соединения оксимируются нормально при комнатной температуре. Для большинства соединений наиболее подходящим условием оксимирования считали нагревание в течение одного часа при температуре 100°С.

Экспериментальная часть

Для выяснения возможностей применения видоизмененного метода Троцоло и Либера были проанализированы карбонильные соединения с самой различной структурой. Эквивалентную точку титрования определяли pH-метром при помощи стеклянного или сурьмяного электрода. Притом сурьмяный и висмутовый электроды имеют ограниченную применимость, например, в присутствии некоторых хинонов и легко окисляемых фенолов. Стеклянный электрод работоустойчивый и не чувствителен к изменению редокс-потенциала.

Для определения карбонильной группы применялся 0,06—0,08 *н* (относительно свободного гидроксиламина) раствор, в котором 0,2 *м* спиртовой раствор солянокислого гидроксиламина наполовину нейтрализован спиртовым раствором едкого калия. Навеску исследуемого соединения кипятили с 50 *мл* реагента два часа. Непрореагировавший гидроксиламин титруют с 0,45 *н* раствором соляной кислоты. Параллельно проводили глухой опыт с чистым реагентом и содержание карбонильной группы вычисляли по разнице расходов реагента.

Таблица 1

Алифатические и алициклические кетоны

№№ пп	Наименование	Темп. плавления, °С	Количество карбонильных групп в молекуле	Найдено карбонильных групп в молекуле	Примечания
1	Метилэтилкетон		1	0,97	
2	Диацетоновый спирт		1	0,98	
3	Окись мезитила		1	0,93	
4	Изофорон		1	1,21	
5	Аллилацетон		1	0,98	
6	Дициклопропилкетон		1	0,88	нечистый
7	Пинаколин		1	0,95	
8	Циклопентанон		1	0,94	
9	Циклогексанон		1	0,96	
10	Нингидрин гидрат		3	2,97	
11	Изатин	199	1	0,99	
12	α — Гидриндон		1	1,00	
13	Димедон	148	2	1,97	
14	Na — соль родизоновой кислоты		4	0,56	
	Ароматические кетоны				
15	Ацетофенон		1	1,01	
16	1-Ацетилнафталин		1	0,98	
17	2-Ацетилнафталин	53.5	1	1,03	
18	1-Ацетилкумарон	70	1	0,96	
19	*n*-Ацетилдифенил	118.2	1	1,02	
20	Бензофенон	49	1	0,93	t° кип. 305°С
21	Бензалацетофенон	58	1	1,06	t° кип. 345°С
22	Дибензалацетон		1	1,67	
23	Нафтилфенилацетон		1	0,21	
24	Дезоксибензоин		1	0,08	t° кип. 321°С
25	Бензоин	131	1	0,98	t° кип. 343°С
26	Дибензоилметан	76	2	0,53	
27	Фурил		2	1,58	
28	Флуоренон	83	1	1,04	
29	Бензантрон	169	1	1,10	t°кип. ~460°С

Как вытекает из приведенных данных, простые алифатические и алициклические кетоны реагируют с гидроксиламином количественно. Сопряженные ненасыщенные кетоны реагируют с гидроксиламином неполностью, несопряженные ненасыщенные кетоны реагируют как насыщенные. Поликарбонильные алициклические соединения реагируют количественно (за исключением родизоновой кислоты).

Простые ароматические кетоны реагируют с гидросиламином количественно. Ненасыщенные кетоны с сопряженными

двойными связями дают повышенные результаты, что согласуется с данными Троцоло и Либера. Кетоны, содержащие бензоильную группировку, оксимируются в незначительной степени.

Таблица 2

Ароматические кетоны с фенольными гидроксильными группами и фенолы

№№ пп	Наименование	Темп. плавления, °С	Количество карбонильных групп в молекуле	Найдено карбонильных групп в молекуле	Примечания
1	*n*-Гидроксиацетофенон	108	1	1.00	
2	*n*-Гидроксипропиофенон	148	1	1.03	
3	Бензоилгваякол		1	1.40	
4	4-Бензоилрезорцин	143,5	1	0.18	
5	2-Ацето-1-нафтол	99,5	1	0.96	
6	Протокатехуальдегид	153	1	0.98	
7	Резорцин	109,7	0	0 00	
8	Флороглюцин	205	0	0 78	
9	1,7- Дигидроксинафталин	176	0	0.00	
10	2,7 - Дигидроксинафталин	184	0	0.20	нечистый
11	2,2′-Дигидроксидифенил	108,5	0	0.00	
12	Хингидрон	169	2	1.84	
13	Пурпурогаллин		1	0.19	нерастворим

Алифатические кетофенолы реагируют с гидроксиламином количественно. Настоящие ароматические кетофенолы реагируют совершенно неопределенно. Фенолы не реагируют, за исключением флороглюцина, который может дать оксим кетоформы или, по другим данным [21], производное гидроксиламина. Трополоны реагируют в незначительной степени.

Хиноны оксимируются только частично. В частности, антрахинон и его алкил- и гидроксипроизводные реагируют в незначительной степени. В некоторых случаях это может быть связано с малой растворимостью в реагенте. Из приведенных в таблице 4 данных видно, что простые ароматические альдегиды количественно вступают в реакцию с гидроксиламином.

Из приведенных данных следует, что оксимирование в спирте дает хорошие результаты для алифатических, алициклических и простых ароматических кетонов. Кетоны с двумя и более ароматическими циклами в молекуле, с сопряженными с кето-группой ненасыщенными связями, хиноны и пироны не реагируют количественно.

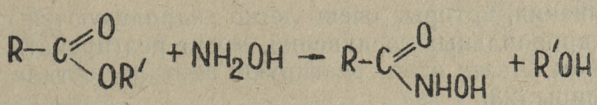
Кроме исследованных карбонильных соединений с гидроксиламином реагируют сложные эфиры, карбоновые кислоты,

Таблица 3

Хиноны и гидроксихиноны

№№ пп	Наименование	Темп. плавления, °С	Количество карбонильных групп, в *мол.*	Найдено карбонильных групп, в *мол.*	Примечания
1	Хинон	111	2	1,71	
2	Бромхинон		2	2,06	
3	β-Нафтохинон		2	1,12	нераств. нечистый
4	Антрахинон		2	0,05	t° кип. 380°С
5	Фенантренхинон	182	2	1,88	
6	Антантрон		2	0,16	нераств.
7	2-изо-Бутилантрахинон		2	0,04	
8	5,8-Дигидрокси-1,4-нафтохинон		2	—0,10	нераств.
9	Ализарин		2	0,08	нечистый
10	1,5-Дигидроксиантрахинон		2	0,14	нераств.
11	1,8-Дигидроксиантрахинон	189,5	2	0,04	нераств.
12	1,2,4-Тригидроксиантрахинон		2	0,16	нераств.
13	1,2,5,8-Тетрагидроксиантрахинон		2	1,47	нераств.

их ангидриды и некоторые другие производные. В этих случаях реакция с гидроксиламином протекает по схеме:



Реакция протекает гладко при условиях, близких к условиям оксимирования кетонов и используется для определения сложных эфиров [22].

Некоторые ангидриды реагируют с образованием производных гидроксиламина. Уксусный ангидрид дает в условиях оксимирования почти мгновенно диацетилгидроксиламин [16]:

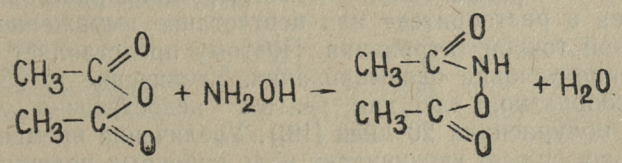


Таблица 4

Альдегиды

№№ пп	Наименование	Темп. плавления, °С	Количество карбонильных групп в мол.	Найдено карбонильных гр. в мол.	Примечания
1	Бензальдегид		1	0,97	
2	Салициловый альдегид		1	0,97	
3	Анисовый альдегид		1	0,97	
4	Фурфурал		1	1,01	
5	Протокатехуальдегид	153	1	0,98	
6	2-Ноненал-1		1	0,71	нечистый
	Пироны, ксантоны и флавоны				
7	Кумарин	70,5	1	0,23	t° кип. 291°С
8	3.4-Дигидрокумарин		1	0,88	
9	4-Гидроксикумарин	207	1	0,59	
10	Эскулетин		1	0,16	
11	4-Метилэскулетин		1	0,08	
12	β-метилумбеллиферон	186	1	0,03	
13	7,8-Бензофлавон	153.8	1	0,08	
14	Келидоновая кислота		1	0,70	
15	Ксантон	172	1	0,04	t° кип. 350°С
16	Ксантгидрол	123.5	0	—0,2	
17	Морин		1	0,94	
18	2, 3, 7-Тригидроксифенилфлуорон		1	0,34	нераств.

Соединения, которые очень легко гидролизуются с образованием карбонильных соединений, могут реагировать с гидроксиламином. Легче всего реагируют ацетали, кетали и виниловые эфиры [23].

Так как, вероятно, в сланцевой смоле сложные эфиры отсутствуют или содержатся в незначительном количестве и карбонильные соединения являются единственными электрофильными кислородными соединениями, которые могут реагировать с гидроксиламином, то наиболее вероятна отрицательная ошибка. Отрицательная ошибка может обуславливаться малой реакционной скоростью, малой растворимостью вещества в растворителе или неотчетливо выраженной эквивалентной точкой титрования. Поэтому представляет интерес улучшение условий оксимирования. Увеличение pH раствора нецелесообразно, так как реагент недостаточно устойчив (время полураспада 20 дней [19]). Увеличение времени оксимирования сильно увеличивает роль побочных реакций [19].

Титрование в безводной среде с прибавкой амина [15] дает очень ясные эквивалентные точки титрования, уменьшает роль побочных реакций и позволяет употреблять хорошие растворители. Поэтому был испытан метод Фрица и др. [15]. В качестве титранта использовали 0,2 *м* раствор перхлорной кислоты в диоксане (вместо метилцеллозолва) и реагентом — смесь из 10 *мл* 0,4 *м* раствора гидроксиламина в смеси метилового и изопропилового спирта и 8 *мл* 0,25 *м* раствора диметилоктиламина (вместо 2-диметиламиноэталона) в изопропило-

Таблица 5

Определение содержания карбонильных групп оксимированием в присутствии третичного амина

№№ пп.	Наименование	Темп. плавления, °С	Количество карбонильных групп в молекуле	Найдено =CO/*мол.* оксимированием в присутствии КОН	Найдено =CO/*мол.* оксимированием в присутствии амина при нагревании		Примечания
					45 *мин.*	2 *час.*	
1	Метилгептадецилкетон	55	1			0,98	
2	Диундецилкетон		1			0,96	
3	2,5-Декандион		2			1,80	частично гидрат
4	Изофорон		1	1,21	1,03	0,97	
5	Ацетофенон		1	1,01	0,98		
6	Бензалацетофенон	58	1	1,06		1,09	
7	Дезоксибензоин		1	0,08		0,07	
8	Дибензалацетон		1	1,67		1,64	
9	Дибензоилметан	76	2	0,53	0,58	0,99	
10	4-Бензоилрезорцин	143.5	1	0 18	0,12	0,20	
11	Салициловый альдегид		1	0,97		1,01	
12	2,3-Диметоксибензальдегид					1,26	
13	Протокатехуальдегид	153	1	0,98	0.83	1,04	
14	Хинон	111	2	1,71	0,83	1,68	
15	Антрахинон		2	0,05*	1.62	0,28	
16	Антантрон		2	0,16*	0,00		
17	1,2,4-Тригидроксиантрахинон		2	0,16*	0,26*		
18	Резорцин	109.7	0	0,00	0,00		
19	Флороглюцин	205	0	0,78	0,00	0,55	
20	Кумарин	70.5	1	0,23	0,18	0,27	
21	3,4-Дигидрокумарин		1	0,88	0,07	0,78	
22	*изо*-Бутилантрахинон		2	0,04	0,30	0,24	

* не растворимы в реагенте.

вом спирте. Оксимировали 45 минут или 2 часа на кипящей водяной бане (в опытах Фрица и сотрудников использованы менее жесткие условия оксимирования — 45 минут при 75°С). Скачок потенциала при титровании увеличился примерно в 8 раз. Для перенесения содержимого колбы в стакан титрования и достижения нужного объема раствора использовали 15 *мл* метилового спирта.

Стеклянный электрод предварительно обрабатывался в течение 10 минут концентрированной серной кислотой, обмывался метиловым спиртом и держали в нем в течение 0,5 часа до начала опыта.

Несмотря на то, что растворимость веществ в безводном растворителе улучшилась, оксимирование протекает более полно лишь в некоторых случаях. По-видимому единственной возможностью получения более полного оксимирования является длительное (7 часов и более) нагревание при 100°С и с применением реагента с повышенным значением pH.

Однако даже в этих условиях многие кетоны и, в частности, хиноны, пироны и другие более сложные карбонильные соединения полностью не реагируют (дициннамилиденацетон) [5], и наблюдается усиленное разложение гидроксиламина и увеличение доли побочных реакций.

Выводы

1. Проведено исследование метода определения карбонильной группы с применением гидроксиламина в спиртовом растворе и в присутствии едкой щелочи.

2. Показано, что метод оксимирования дает достоверные результаты лишь при более простых карбонильных соединениях. Сложные ароматические кетоны, хиноны, гидроксихиноны, пироны и др. соединения не давали правильных результатов.

3. Фенолы не мешают определению карбонильной группы и сами не реагируют с гидроксиламином (за исключением флороглюцина).

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Т. Раудсепп. Горючие сланцы, химия и технология, вып. 2. АН ЭССР, Таллин, 1956, стр. 107.
2. А. Я. Аарна, Э. Т. Липпмаа, В. Т. Палуоя. Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки. Гостоптехиздат, 1960, стр. 139.
3. А. Я. Аарна, Э. Липпмаа, В. Т. Палуоя. Труды ТПИ, серия А, № 165, 1959, стр. 148.
4. А. Я. Аарна, К. Р. Кийслер. Труды ТПИ, серия А, № 153, 1958. стр. 108.

5. Губен-Вейл. Методы органической химии II. Методы анализа. ГХИ, Москва, 1963.
6. H. Bauer, H. Moll. Die organische Analyse. Akademische Verlagsgesellschaft, Geest & Portig K.-G., Leipzig, 1960.
7. G. W. Wheland. Resonance in Organic Chemistry. J. Wiley & Sons, New York, 1955.
8. К. К. Ингольд. Механизм реакций и строение органических соединений. ИЛ, Москва, 1959, стр. 551.
9. H. Becker. Einführung in die Elektronentheorie organischchemischer Reaktionen. VEB, Deutsche Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1961. S. 223 u. a.
10. A. Brochet, R. Cambier. Compt. rend., 120, 449—54 (1895).
11. Е. Н. Новикова, Л. Н. Петрова. ЖПХ, 23, 1336 (1950).
12. R. C. Stillman, R. M. Reed. Perfumery Essent. Oil Record, 23, 228 (1932).
13. W. M. D. Bryant, D. M. Smith. J. Am. Chem. Soc., 57,57 (1935).
14. L. D. Metcalfe, A. A. Schmitz. Anal. Chem., 27, 138 (1955).
15. J. S. Fritz, S. S. Yamamura, E. C. Bradford. Anal. Chem., 31, 260, (1959).
16. T. Higuchi, C. H. Barnstein. Anal. Chem., 28. 1022 (1956).
17. M. Pesez. Bull. soc. chim. France, 1957, 417.
18. J. E. Ruch, J. B. Johnson, F. E. Critchfield. Anal. Chem. 33, 1566 (1961).
19. A. M. Trozzolo, E. Lieber. Anal. Chem., 22, 764 (1950).
20. D. M. Smith, J. Mitchell. Anal. Chem., 22, 750 (1950).
21. Р. Эльдерфильд. Гетероциклические соединения. ИЛ, Москва, 1953.
22. R. E. Buckles, C. J. Thelen. Anal. Chem. 22, 676 (1950).
23. S. Siggia. Anal. Chem. 22, 378 (1950).

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 215 1964

УДК 543.8

А. Я. Аарна, Х. В. Липпмаа

СРАВНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

(Сообщение II)

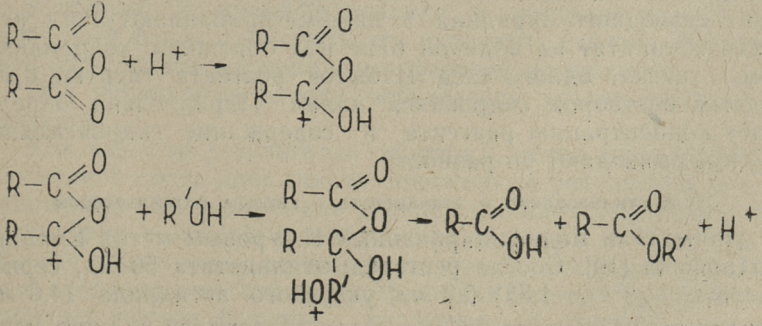
Определение фенольных гидроксильных групп

Для количественного определения содержания гидроксильных групп известны три основого химического метода: реакция с ангидридами органических кислот [1—5], реакция с металлоорганическими соединениями [1, 2, 6, 7, 8, 9, 16] и в последнее время иногда применяются методы дейтериевого или тритиевого обмена [14, 15].

В лабораторной практике для определения фенольных гидроксильных групп наибольшее распространение получили методы ацетилирования уксусным ангидридом [3] и реакция с реактивом Гриньяра [6]. Химизм, аппаратурное оформление и недостатки обоих методов совершенно различны и их приходится рассматривать отдельно.

1. Ацетилирование ангидридами кислот

Ангидриды карбоксильных кислот реагируют с гидроксильными группами с образованием сложных эфиров [20, 21]:



В пиридине вместо H^+ присутствует ион $C_6H_5NH^+$ пиридиния. Реакция катализируется кислотами. Из гидроксильных соединений быстрее всего реагируют первичные спирты, медленнее — вторичные и третичные спирты или фенолы. Из применяемых ангидридов (и хлорангидридов) карбоновых кислот наиболее активным реагентом является уксусный ангидрид [4], который реагирует почти со всеми спиртами и фенолами. Фталевый ангидрид [4] реагирует с первичными и вторичными спиртами. Третичные спирты, фенолы и альдегиды не реагируют. Примерно такие же свойства имеет пиромеллитовый диангидрид [5].

Метод ацетилирования уксусным ангидридом существует в двух вариантах — с основным и кислотным катализаторами. Из основных катализаторов наиболее распространен пиридин с прибавкой уксуснокислого натрия [3], а из кислотных катализаторов — серная кислота [17, 19], хлорная кислота [18], фосфорная кислота и *п*-толуолсульфокислота [20] в этилацетате, диоксане или пиридине. Реакция в присутствии кислых катализаторов протекает быстрее, но в то же время возможности протекания побочных реакций больше.

Целью настоящей работы было выяснение возможностей применения различных методов ацетилирования при определении гидроксильных групп в сложных смесях, в частности в сланцевой смоле. Из литературы известно [20], что кроме фенолов и спиртов могут ацетилироваться и другие соединения с активным водородом как, например, амины, имиды, гидразиды, оксимы. Из кислородных соединений реагируют некоторые альдегиды, кетоны, энолы и производные фурана [20].

Методика определения

а) Ацетилирование в пиридине в присутствии основного катализатора

Применяемая методика основана на классическом исследовании Верлей и Белзинга [3]. Реагент состоит из 60 *г* уксусного ангидрида, насыщенного сухим уксуснокислым натрием и 440 *г* безводного пиридина. К навеске прибавляют 5 *мл* реагента и кипятят на водяной бане под обратным холодильником в течение одного часа. Избыток реагента титруют 0,4 *н* водным раствором гидроокиси калия. Параллельно определяют концентрацию реагента и содержание гидроксильной группы вычисляют по разности.

б) Ацетилирование в этилацетате с кислым катализатором

Применяли модифицированный К. Уровым метод Емелина и Царфина [19]. Состав реагента: этилацетата 50 *мл*, серной кислоты (d_4^{20} = 1,83) 0,7 *мл*, уксусного ангидрида 14,6 *мл*. Титрантом применяют 0,6 *н* раствор гидроокиси калия в мети-

ловом спирте. Продолжительность реакции 30 минут при комнатной температуре. Для каждого опыта брали 1 *мл* реагента, после реакции и гидролиза водой (с прибавкой пиридина), для увеличения объема прибавляли 20 *мл* ацетона.

При обоих вариантах ацетилирования эквивалентную точку титрования определяли потенциометрически при помощи стеклянного электрода.

Таблица 1

Результаты определения гидроксильной группы фенолов

№№ п.п.	Наименование	Температура плавления, °С	Количество гидроксильных групп	Найдено гидроксильных групп ацетилированием		Примечания
				в основной среде	в кислотной среде	
1	Гидроксибензол	41,5	1	0,98	0,99	
2	О-крезол	30,1	1	0,99		
3	Гимол	51,0	1	0,99		
4	2,4,6-Триметилфенол	70,5	1	1.00		
5	β-Нафтол	121	1	1,00		
6	о-Гидроксидифенил	57,5	1	0,99		
7	Пирокатехин	103	2	1,86	1,63	
8	Резорцин	109,7	2	1,85	1.88	
9	Гидрохинон	170,5	2	2,02	1,87	
10	1,7-Дигидроксинафталин	176	2	1,84	2,08	
11	2,0′-Дигидроксидифенил	108,5	2	1,92		
12	Пирогаллол	130	3	2,44	2,45	
13	Гидроксигидрохинон	139,5	3	2,34		
14	Флороглюцин	205	3	1,77		

В соответствии с данными многих исследователей [1] одноатомные фенолы реагируют количественно. Двухатомные фенолы реагируют немного меньше теоретического, но это вызвано и частичным гидролизом диацетатов перед титрованием. Фенолы с тремя и более гидроксильными группами количественно не реагируют. Во время титрования в растворе присутствует свободный фенол и продукты его окисления (хинон). В результате определение многоатомных фенолов осложняется.

Оба испытанные методы определения давали сходные результаты.

Как видно из результатов таблицы 2, метод ацетилирования в основной среде дает сильно пониженные результаты для соединений с кетогруппой или реакция вообще не протекает. Эти соединения в кислой среде реагируют почти количественно. Многие альдегиды и кетоны реагируют с уксусным ангидридом, особенно в кислой среде. Неполная реакция и нестойкость сложных эфиров фенолов с карбонильной группой является

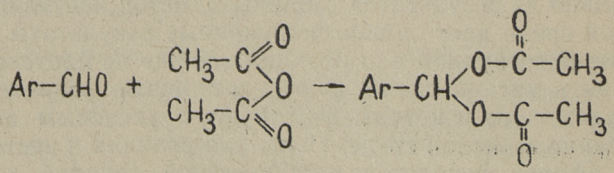
Таблица 2

Соединения с карбонильными группами

№№ п.п.	Наименование	Температура плавления, °С	Количество гидроксильных групп в *мол.*	Найдено гидроксильных групп ацитилированием		Примечание
				в основной среде	в кислотной среде	
1	*п* — Гидроксиацетофенон	108,0	1	0,67	0,90	
2	*п* — Гидроксипропиофенон	148,0	1	0,62		
3	Резацетофенон	140,8	2	0,94		нечистый
4	Бензоилрезорцин	143,5	2	1,67	2,01	
5	Протокатехуальдегид	153,0	2	0,00	2,02	
6	Пурпурогаллин		4	0,67		
7	Пинаколин		0	0,00		
8	Окись мезитила		0	—0,03	0,03	
9	Изофорон		0	0,04		
10	Ацетофенон		0	0,00		
11	2-Ацетилнафталин	53,5	0	0,00	0,17	
12	Бензалацетофенон	58,0	0	0,02		
13	Флуоренон	83,0	0	0,00		
14	Бензантрон	169	0	0,01		
15	Антантрон		0	0,04		
16	Фурилацетон		0	0,06		
17	Димедон	148	0	—0,73		
18	Нингидрин		0	отсутствует скачок потенциала		
19	Формальдегид		0	0,55	0,03	
20	2-Ноненал-1		0	0,07	0,97	
21	Бензальдегид		0	0,00	1,33	
22	Фурфурал		0	0,00	0,94	
23	Анисовый альдегид		0	—0,01		
24	Салициловый альдегид		0	—0,90	0,68	

результатом наличия внутри- или межмолекулярных водородных связей. По этой же причине тропалоны малоактивны (пурпурогаллин). Сложные эфиры тропалонов очень нестойкие и гидролизуются уже в теплой воде [23].

Ароматические альдегиды без катализатора и алифатические альдегиды в присутствии кислых катализаторов [32, 33] реагируют с уксусным ангидридом по реакции Земмлера с образованием диэфиров:



В присутствии уксуснокислого натрия легко протекает реакция Перкина с образованием ароматических кислот [24, 25, 26]:

$$ArCHO + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{CH_3COONa} Ar - CH = CH - COOH + CH_3COOH.$$

В результате реакции Земмлера появляется положительная, в результате реакции Перкина — отрицательная ошибка в определении содержания гидроксильных групп.

Салициловый альдегид легко дает реакцию Перкина, но кроме этого может образоваться полимер, содержащий карбонильные и сложно-эфирные группы [27]. Реакция Перкина катализируется иногда и кислыми катализаторами [28]. Под влиянием сильных кислот из салицилальдегида образуется дисалицилальдегид [29].

Активность кетонов меньше активности альдегидов. Тем не менее они в кислой среде образуют диэфиры [30, 31], ненасыщенные эфиры [30] и дикетоны [34, 35].

Таблица 3

Хиноны, пироны и эфиры

№№ п.п.	Наименование	Температура плавления, °С	Количество гидроксильных групп, в *мол.*	Найдено гидроксильных групп ацетилированием		Примечания
				в основной среде	в кислотной среде	
1	Хинон	111	0	2,02	0,96*	
2	Хингидрон	169	2	2,48	2,64	
3	α-Нафтохинон	121	0	0,97		
4	Антрахинон		0	0,01		
5	9, 10-Фенантренхинон	182	0	0,22		
6	1, 2-Дигидроксиантрахинон		2	1,14		
7	1, 8-Дигидроксиантрахинон		2	1,89		
8	1, 2, 4-Тригидроксиантрахинон		3	0,44		
9	1, 2, 5, 8-Тетрагидроксиантрахинон		4	1,22		
10	Ксантон	172	0	0,03		
11	3, 4-Дигидрокумарин		0	1,08		
12	β-Метилумбеллиферон	186	1	0,86		
13	Эскулетин (дигидроксикумарин)		2	0,22		
14	7, 8-Бензофлавон	153,8	0	0,00		
15	4-Гидроксикумарин	207	1	0,02		
16	Кумарон		0	0,00	0,06	
17	2, 3-Дигидропиран		0		0,36	

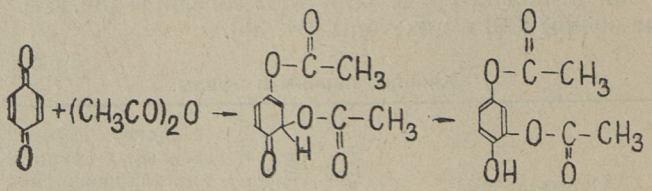
* Трудно растворим.

Ацетали и кетали разлагаются легко и реагируют как соответствующие альдегиды и кетоны с образованием диэфиров [36]. Реакция протекает легко в присутствии кислот [37], но многие ацетали разлагаются в уксусном ангидриде и без катализатора (1,3-диоксолан [36]).

Легко энолизируемые кетоны (димедон, нингидрин, ацетилацетон) реагируют как слабые кислоты, обычно не ацетилируются и вызывают отрицательную ошибку.

Гидроксиантрахиноны и гидроксихиноны вообще трудно ацетилируются и их сложные эфиры очень легко гидролизуются [38].

Все хиноны легко вступают в реакцию Тиле с присоединением уксусного ангидрида и образованием триацетата:



Реакция протекает в основной [38] или в кислой среде [39] и без катализатора.

Пироны и эфиры реагируют очень неопределенно. Гидроксильные группы этих соединений реагируют неполностью или почти не реагируют. Зато соединения без гидроксильных групп и активного водорода реагируют заметно. Интересно, что даже циклические эфиры могут реагировать с уксусным ангидридом. Тетрагидрофуран и пиран разлагаются при кипячении в уксусном ангидриде в присутствии $ZnCl_2$ с образованием диацетата [40]. Также могут разлагаться некоторые алифатические простые эфиры [41]. Кольцо гидроксигидрофурана разлагается при кипячении в уксусном ангидриде без катализатора [42].

В присутствии уксуснокислого натрия в среде пиридина даже наиболее активные углеводороды с активным водородом и карциногенные углеводороды реагируют только в очень малой степени. В кислой среде и в присутствии кислых катализаторов протекает реакция Фриделя—Крафта [1]. Такие реакции легко протекают в уксусном ангидриде с азуленом [44], флуореном [45], с карциногенными углеводородами и даже с олефинами (диены и циклоолефины) в присутствии хлористого цинка [46, 47].

Таблица 4

Углеводороды и кислоты

№№ п.п.	Наименование	Температура плавления, °С	Количество гидроксильных гр., *в мол.*	Найдено гидроксильных групп ацетилированием		Примечания
				в основной среде	в кислотной среде	
1	Дициклопентадиен . . .		0	0,01		
2	Флуорен	113	0	—0,02	0,12	
3	2, 3-Бензофлуорен . . .	208	0	—0,05		
4	Бицикло-[1, 2, 2]-гепта-диен-2, 5		0	0,00		
5	Азулен		0	0,03	0,14	
6	Нафталин	80,1	0		0,20	
7	Антрацен	212	0		—0,02	
8	Бензантрацен		0	0,05	1,43	
9	3, 4-Бензпирен	174	0		0,12	
10	Фенилацетилен		0	0,00		
11	Дифенилбутадиен . . .	149	0	0,00		
12	1, 6-Дифенилгексатриен	195	0	0,03	0,06	
13	1, 1, 4, 4-Тетрафенил-бутадиен	197	0	0,00		
14	Фенилуксусная кислота*	76,2	0	—0,86		
15	Нафтилуксусная кислота*	128	0	—0,72		

Из других групп кислородных соединений с уксусным ангидридом могут реагировать еще ангидриды. Реакция обычно заканчивается образованием смешанных ангидридов, что не влияет на результаты анализа. Однако иногда происходит и конденсация с выделением воды и уксусной кислоты. Так реагирует β-(4-метоксифенил)-глутаконовый ангидрид в присутствии уксуснокислого натрия [48].

Сложные эфиры, как правило, никаких осложнений не вызывают, но метиловый эфир акриловой кислоты присоединяет уксусный ангидрид [49].

Окиси могут изомеризироваться в альдегиды с последующим образованием диацетатов. Окись Δ^3-карена образует диацетат β-каренгликоля [50].

Своеобразные осложнения могут вызвать некоторые карбоновые кислоты. Кислоты количественно титруются при титровании уксусной кислоты после ацетилирования и поэтому при наличии в исследуемой пробе кислот вводят соответствующую

* На содержание карбоксильной группы введена поправка. Содержание карбоксильной группы определено титрованием в водном пиридине и равняется соответственно

1.00 *экв.* COOH/*моль* и 0,95 *экв.* COOH/*моль*.

поправку. Для этого определяют содержание карбоксильных групп в пробе перед ацетилированием. Однако некоторые кислоты декарбоксилируются при нагревании в ангидридах и таким образом вызывают отрицательную ошибку. (см. табл. 4).

Из вышесказанного следует, что метод ацетилирования имеет существенные недостатки и мало пригоден для опреде-

Таблица 5

Определение гидроксильных групп в фенолах с метилмагнийиодидом по Михкельсону [7] при 20°С

№№ п. п.	Наименование	Температура плавления °С	Количество гидроксильных групп	Найдено гидроксильных групп ОН *мол*		
				растворитель		
				Толуол 100%	Толуол 70% анизол 30%	Толуол 80% анизол 10% пиридин 10%
1	Фенол	41,5	1	0,95	0,98	
2	о-крезол	30,1	1		0,96	
3	2, 4, 6-Триметилфенол	70,5	1		0,97	1,00
4	Тимол	51,0	1	0,97	1,00	1,00
5	β-Нафтол	121,0	1	0,99	1,00	
6	о-Гидроксидифенил	57,5	1	1,01	1,05	
7	Пирокатехин	103	2	1,97	1,99	
8	Резорцин	109,7	2		1,82	
9	Гидрохинон	170,5	2		0,75*	2,04
10	1, 7-Дигидроксинафталин	176	2		1,99	
11	0,0′-Дигидроксидифенил	108,5	2	2,00	2,00	
12	Пирогаллол	130	3		2,70	
13	Гидроксигидрохинон	139,5	3		2,28*	2,45*
14	Флороглюцин	205	3		0,08*	2,89
15	п-Гидроксиацетофенон	108	1		0,77	
16	п-Гидроксипропиофенон	148	1		0,92	
17	Резацетофенон	140,8	2	1,42	1,67	
18	4-Бензоилрезорцин	143,5	2	1,96	1,99	
19	4-Гидроксикумарин	207	1		0,97	
20	6, 7-Дигидроксикумарин		2		0,02*	2,07
21	Салициловый альдегид		1		0,99	
22	Протокатехуальдегид	153	2		1,64	
23	Пурпурогаллин		4		0,62*	3,74
24	1, 2-Дигидроксиантрахинон		2	1,98		
25	1, 2, 4-Тригидроксиантрахинон		3		2,86	
26	1, 2, 5, 8-Тетрагидроксиантрахинон		4		1,93*	3,88*
27	Хингидрон	169	2		1,89	

* Нерастворим в применяемом растворителе.

ления содержания гидроксильных групп в сложных смесях. Особенно большие осложнения наблюдаются в случае применения кислых катализаторов.

2. Реакция с реактивом Гриньяра

Другим широко применяемым методом количественного определения гидроксильных групп является реакция с некоторыми металлоорганическими соединениями. Этот метод испытан на очень большом количестве чистых соединений и основательно обсужден в монографиях [1] и обзорных статьях [9, 51].

Таблица 6

Определение гидроксильных групп в нефенольных соединениях с метилмагнийиодидом по Михкельсону [7] при 20°С

№№ п.п.	Наименование	Температура плавления, °С	Количество гидроксильных групп в *мол.*,	Найдено гидроксильных групп ОН/*мол*		
				растворитель		
				Толуол 100%	Толуол 70% анизол 30%	Толуол 80% анизол 10% пиридин 10%
1	Пинаколин		0		0,04	
2	Дициклопропилкетон		0		0,02	
3	Окись мезитила		0		0,13	
4	Изофорон		0		0,17	
5	Бензофенон	49	0		0,00	
6	2-Ацетилнафталин	53,5	0		0,00	
7	Бензалацетофенон	58	0		0,02	
8	Флуоренон	83	0		0,00	
9	Бензантрон	169	0		0,00	
10	Антантрон		0		0,00*	0,00*
11	Хинон	111	0	0,14	0,15	
12	Антрахинон		0	0,00	0,02	
13	9, 10-Фенантренхинон	182	0		0,07	
14	Бензальдегид		0		0,14	
15	Фурфурал		0		0,00	
16	Тетрагидрофуран		0		0,03	
17	Фенилуксусная кислота	76,2	1	0,93	1,00	
18	α-Нафтилуксусная кислота	128	1		0,43	
19	1, 6-Дифенилгексатриен	195	0		0,02	
20	Флуорен	113	0		0,05	
21	3,4-Бензпирен	174	0		0,11	
22	2, 3-Бензантрацен		0		0,25*	

* Нерастворим в применяемом растворителе.

В анализе сланцевой смолы наиболее широкое распространение получил разработанный В. Михкельсонм метод, по которому были проведены некоторые опыты. Исследовались главным образом нефенольные соединения. Растворителем использовали толуол, а в некоторых случаях для улучшения растворимости вещества — смесь толуола и анизола или смесь толуола, анизола и пиридина.

Из приведенных данных вытекает, что реактив Гриньяра реагирует количественно с большинством фенолов. Некоторые затруднения наблюдаются только с труднорастворимыми трехатомными фенолами и кетофенолами. Но и для этих соединений результаты определения гораздо лучше результатов ацетилирования.

Из нефенольных соединений некоторые кетоны, хиноны и активные карциногенные углеводороды могут реагировать с метилмагнийиодидом с выделением метана.

Выводы

1. Из исследованных химических методов определения содержания гидроксильных групп в сложных смесях наилучшим является реакция с реактивом Гриньяра в растворе толуола, анизола и пиридина. Одно- и двухатомные фенолы реагируют количественно. Некоторые кетоны, хиноны и углеводороды мешают определению.

2. Метод ацетилирования значительно менее точен. Этот метод может быть применим для определения содержания гидроксильных групп в одно- и двухатомных фенолах (с температурой кипения ниже 300°С) в отсутствии трехатомных фенолов, альдегидов, кетонов, хинонов, гидроксихинонов, дикетонов, энолов, окисей, кумаринов и других пиронов и полиядерной ароматики.

3. Ацетилирование с кислым катализатором связано с очень многими осложнениями и не может быть успешно использовано при анализе сложных смесей, где могут присутствовать соединения с карбонильными группами. Ацетилирование в пиридине при наличии ацетата натрия дает более точные результаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Губен-Вейл. Методы органической химии II. Методы анализа. ГХИ, Москва, 1963.
2. H. Bauer, H. Moll. Die organische Analyse. Akademische Verlagsgesellschaft, Geest & Portig K.-G., Leipzig, 1960.
3. A. Verley, F. Bölsing. Ber., 34, 3354 (1901).
4. Ph. J. Elving, B. Warshowsky. Anal. Chem., 19, 1006 (1947).
5. S. Siggia, J. G. Hanna, R. Culmo. Anal Chem., 33, 900 (1961).
6. F. W. Zerewitinoff. Z. anal. Chem., 50, 684 (1911).

7. В. Я. Михкельсон. Труды ТПИ, Серия А, № 210, стр. 281, (1964).
8. M. Lieff, G. F. Wright, H. Hibbert. J. Am. Chem. Soc., 61, 865 (1939).
9. I. M. McAlpine, P. A. Ongley. Anal. Chem. 27, 55 (1955).
10. M. L. Moss, J. H. Elliott, R. T. Hall. Anal. Chem., 20, 784 (1948).
11. M. Katz, R. A. Glenn. Anal. Chem. 24, 1157 (1952).
12. Э. Т. Липпмаа. ЖАХ, 10, 169 (1955).
13. N. Z. Deal, G. E. A. Wyld. Anal. Chem. 27, 47 (1955).
14. W. R. Harp, R. C. Eiffert. Anal. Chem., 32, 794 (1960).
15. J. F. Eeastham, V. F. Raaen. Anal. Chem. 31, 555 (1959).
16. C. J. Lintner, R. H. Schleif, T. Higuchi. Anal. Chem., 22, 534 (1950).
17. Z. H. Skraupp. Monatsch. chem., 19, 458 (1848).
18. H. M. Trimble, E. L. Richardson. J. Am. Chem. Soc., 62, 1018 (1940).
19. Е. А. Емелин, Я. А. Царфин. Пластические массы, 3 (1961).
20. J. S. Fritz, B. H. Schenk. Anal. Chem., 31, 1808 (1959).
21. H. Becker. Einführung in die Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen. VEB, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1961.
22. D. B. Limaye, G. R. Kelkar. Chem. Abstr. 30, 4161 (1936).
23. П. Посон. Химия тропонов и трополонов. ИЛ, Москва, 1956.
24. S. Ischikawa, M. Kuwata. Chem. Abstr., 48, 5828 (1954).
25. J. Kumanatani, T. Kuwata. Chem. Abstr., 48, 2055 (1954).
26. N. Saikachi, R. Kimura, H. Hoshida. Chem. Abstr. 46, 6120 (1952).
27. J. A. King, F. M. Mc Millan. J. Am. Chem. Soc., 73, 4911 (1951).
28. В. К. Кусков. ДАН, 110, 223 (1956).
29. К. А. Богданов. ЖПХ, 31, 1441 (1958).
30. И. В. Машинская, В. А. Баркаш, В. И. Молчанов. Журн. общ. химии, 23, 756 (1953).
31. И. В. Машинская. Журн. общ. химии, 22, 1159 (1952).
32. E. H. Marr, J. J. Sanderson, C. R. Hauser. J. Am. Chem. Soc., 78, 847 (1950).
33. S. Yamada, I. Chibata, R. Tsurni. Chem. Abstr., 50, 214 (1956).
34. C. R. Hauser, J. T. Adams. J. Am. Chem. Soc., 66, 345 (1944).
35. G. W. Cannon, H. L. Whidden. J. Org. Chem. 17, 685 (1952).
36. M. Senkus. J. Am. Chem. Soc., 68, 734 (1946).
37. W. B. Hughes, R. D. Kleene, J. Am. Chem. Soc., 76, 516 (1954).
38. П. Каррер. Курс органической химии. ГХИ, 1960.
39. W. M. McLamore. J.Am. Chem. Soc., 73, 2225 (1951).
40. R. Paul. Bull. Soc. Chim., 8, 369 (1941).
41. R. L. Burwell, L. M. Elkin, L. G. Maury. J. Am. Chem. Soc., 73, 2428 (1951).
42. Е. Д. Венус-Данилова, А. Н. Орлова. Журн. общ. химии, 23, 1886 (1953).
43. Brit. Pat. 633151, 12. dec. 1949.
44. A. G. Anderson, J. A. Nelson. J. Am. Chem. Soc., 70, 3824 (1950).
45. M. Martynoff. Compt. rend., 246, 1057 (1958).
46. Р. Гольдштейн. Химическая переработка нефти. ИЛ, Москва, 1952, стр. 188.
47. Alva C. Byrns. U. S. Patent 2463742, 8 march 1948.
48. D. B. Limaye, V. M. Bhave. Chem. Abstr., 28, 6128 (1934).
49. A. Wagner, V. Rall. Angew. Chemie 71, 193 (1959).
50. Б. А. Арбузов, Ж. Т. Исаева. Журн. общ. химии, 24, 1350 (1954).
51. E. Olleman. Anal. Chem., 24, 1425 (1952).
847 (1950).

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 215 1964

УДК 543.6

Х. Х. Хедреярв

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ОТДЕЛЕНИЯ СВИНЦА ОТ НЕКОТОРЫХ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

При химическом анализе часто встречается мешающее действие совместно присутствующих ионов. В этих случаях возникает вопрос об исключении мешающего действия маскированием или отделением одних компонентов от других. Особенно важным является этот вопрос при определении следов элементов, так как в большинстве случаев макрокомпоненты оказывают мешающее действие. В связи с трудностями при определении редких и рассеянных элементов в галенитах Эстонии, поднялся вопрос о концентрировании микроэлементов путем частичного или полного отделения свинца от анализируемой пробы.

В данной работе приведены результаты изучения возможности отделения больших количеств свинца от некоторых элементов ионообменно-хроматографическим методом.

Большинство до последнего времени сделанных работ в области разделения ионов металлов ионообменным методом, основываются на использовании различия свойств комплексных соединений. Исследованы многие типы комплексных соединений и найдены условия для адсорбции практически всех металлов на анионитах. Наиболее полно изучена адсорбция на анионитах из соляной кислоты. Краус и Нельсон [1] основательно изучали адсорбцию почти для всех металлов в соляной кислоте в зависимости от концентрации хлористого водорода в растворе. Предложен ряд методов разделения элементов, основанных на свойствах элементов образовывать анионные хлорокомплексы различной устойчивости [2, 3, 4, 5].

Менее полно изучено поведение в ионообмене бромокомплексов металлов. Но так как бромокомплексные соединения металлов являются устойчивее хлорокомплексных соединений [6], в последнее время стали использовать их чаще.

Хэрбер и Эрвин [7] изучали поведение анионных бромокомплексов цинка, кобальта, никеля, меди и галлия и выработали метод для их разделения в анионном обмене. Андерсен и Кнутсен (8) изучали распределение ионов свинца, цинка, кадмия, сурьмы (III) и др. в системе анионит — раствор бромистого водорода. Они установили, что многие ионы адсорбируются из растворов бромистого водорода сильнее, чем из растворов хлористого водорода. В некоторых работах [9, 10] разработаны методы разделения ряда металлов в виде бромокомплексов катионитным методом.

Использование еще более устойчивых иодидных комплексов отбрасывается из-за возможности нежелательных реакций окисления — восстановления и образования осадков.

Некоторые авторы обратили внимание на использование виннокислых комплексов металлов в ионообмене.

Питстик, Свит и Мори [11] изучали распределения ионов марганца (II), кобальта, цинка и железа (III) между анионитом и виннокислым раствором.

Крешков и Саюшкина [12] использовали для разделения ионов свинца и меди их различное поведение в аммиачно-виннокислом растворе.

В данной работе рассматривают возможность отделения ионов свинца от ионов сопутствующих металлов, имея в виду использование этих методов для анализа следов металлов в галенитах.

Для составления схем разделения изучали распределение ионов, свинца, меди, кадмия, цинка и висмута между ионитами и разными растворами (табл. 1). Распределение характери-

Таблица 1

Коэффициенты распределения элементов (в виде lg *D*)

№ пп.	Э	Анионит ЭДЭ-10п (Cl)		Анионит ЭДЭ-10п(B_r)		Катионит КУ-2 (NH_4^+)
		0,5 *н* HCl	2,0 *н* HCl	0,5 *н* HBr	2,0 *н* HBr	Раствор АВ[1]
1	Bi	> 4,0	> 4,0	> 4,0	> 4,0	0,03
2	Pb	2,26	2,57	> 4,0	> 4,0	0,11
3	Cd	1,56	1,92	> 4,0	2,03	2,23
4	Zn	0,37	1,69	0,06	1,28	2,43
5	Cu	0,34	0,50	0,32	0,47	2,73

[1] Раствор АВ : 3 *г* винной кислоты и 10 *мл* 25%-ного раствора аммиака в 100 *мл* раствора.

зуется коэффициентом распределения D. Коэффициент распределения определили отношением концентрации иона в фазах адсорбента и раствора. Коэффициент распределения D рассчитывали по формуле

$$D = \frac{M - M_v}{M_v} \cdot \frac{V}{m},$$

где M — общее количество элемента, содержащееся в первоначальном растворе,
M_v — количество элемента в растворе в состоянии равновесия,
V — объем раствора (*мл*),
m — масса смолы (*а*).

Определение коэффициента распределения. В колбу объемом 50 *мл* поместили раствор, содержащий известное количество определяемого элемента. Добавлением соответствующих растворов создали в колбе требуемую среду. Объем раствора в колбе 20 *мл*. В колбу прибавляли 1 *г* смолы. Колбу закрывали пробкой и взбалтывали в течение 22 часов. Из аликвотной части раствора определили количество элемента, оставшееся в растворе, и из разницы вычислили количество элемента, адсорбируемое смолой.

Для опытов создали искусственные смеси из стандартных растворов элементов. Раствор, содержащий ионы металлов, вводили в колонку, наполненную ионитом. В опытах использовали колонки с внутренним диаметром 7 *мм* и с высотой 270 *мм*. Скорость вытекания раствора из колонки 1 *мл/мин*. Элюат отбирался фракциями, в которых определили содержание элементов.

Количество ионов свинца, кадмия, цинка, висмута и меди определили титрованием 0,01 *н* раствором трилона-Б. В качестве индикаторов использовали для свинца, кадмия и цинка эриохром — черный, для висмута ксилениловый оранжевый и для меди мурексид (13). При определении указанных элементов в бромисто-водороднокислых растворах к раствору перед титрованием прибавили азотную кислоту и раствор выпарили почти досуха.

Опыты проводились на аниоците ЭДЭ-10п в хлоридной или бромидной форме и на катионите КУ-2 в водородной или в аммонийной форме.

В поисках за подходящими условиями ионообмена для отделения свинца от примесей в галенитах, остановились в первую очередь на растворах, используемых обычно для раство-

рения галенита. Это целесообразно, во-первых, для того, чтобы устранить лишние операции и, во-вторых, для ограничения количества используемых реактивов, так как существенная часть времени при анализе следов расходуется для очистки реактивов. Для растворения галенитов обычно используют азотную или соляную кислоту. Использование азотной кислоты при анализе следов во многих случаях невозможно, так как образование осадков серы и сульфата свинца могут привести к потере следов металлов.

Изучение распределения ионов свинца, кадмия, висмута, цинка и меди между анионитом ЭДЭ-10п и солянокислыми растворами показало, что все исследуемые ионы, кроме меди, хорошо адсорбируются из 2 *н* раствора соляной кислоты ($D > 1{,}5$). При этом ионы свинца продолжают адсорбироваться на анионите также при понижении нормальности соляной кислоты до 0,5 *н*. Так как количество ионита определяется общим количеством адсорбируемых ионов, использование солянокислых растворов требует больших количеств ионита и является нецелесообразным. Использование более низких концентраций солняной кислоты не допускается из-за малой растворимости хлорида свинца в соляной кислоте.

В данной работе заинтересовались возможностью заменять соляную кислоту бромистоводородной кислотой. По литературным данным [6] бромистоводородная кислота образует со свинцом более стойкий комплекс, $pK_{PbBr_3^-} = 3{,}0$, чем соляная кислота, $pK_{PbCl_3^-} = 1{,}8$. Можно поэтому предполагать, что бромистоводородная кислота является для галенита более эффективным растворителем, чем соляная кислота. Опыты для сравнения растворимости эстонских галенитов в соляной кислоте и бромистоводородной кислоте показали, что использование последней в качестве растворителя для эстонских галенитов вполне оправдано. Например, для растворения 5 *г* галенитовой пробы, полученной из районов средней Эстонии, расходовалось 35 *мл* 7 *н* раствора бромистоводородной кислоты, а соляной кислоты с такой же нормальностью — 150 *мл*. Время растворения этой навески в бромистоводородной кислоте 10 минут, а в соляной кислоте около 2 часов.

Несмотря на преимущества бромистоводородной кислоты, использование этой кислоты в анионном обмене затруднительно. Большие коэффициенты распределения (табл. 1) для ионов свинца, кадмия и висмута, даже в разбавленных растворах кислоты, показывают сильную адсорбцию этих ионов на анионите и препятствуют элюированию этих ионов из колонки.

Некоторые опыты проводили для изучения возможностей использования различия в распределительных коэффициентах бромокомплексных ионов свинца, кадмия и висмута для разделения этих ионов на катионите КУ-2 в водородной форме. Для этого ионы висмута, кадмия и свинца адсорбировали на катионит из растворов нитратов, а потом по очереди элюировали растворами бромистоводородной кислоты разной нормальности. Использование такой схемы для отделения свинца от других ионов несколько более надежно, так как растворимость нитрата свинца заметно превышает растворимость галогенидов свинца. При анализе галенитов для получения раствора нитратов, галенит сперва растворяют в бромистоводородной кислоте, а после этого бром отделяют выпариванием с азотной кислотой. Схема для разделения ионов висмута, кадмия и свинца приведена в таблице 2. Висмут, образующий устойчивые комплексные анионы уже при незначительной концентрации бромистоводородной кислоты, элюируется первым с 0,2 *н* раствором бромистого водорода. Затем элюируется кадмий с 0,3 *н* раствором и свинец с 0,5 *н* раствором бромистого водорода.

Таблица 2

Разделение ионов висмута, кадмия и свинца на катионите КУ-2 в водородной форме

Исходный раствор	Э	Элюент	Объем элюента, *мл*	Взято, *мг-экв*	Найдено, *мг-экв*
Раствор нитратов	Bi	0,2 *н* HBr	34	0,097	0,095
	Cd	0,3 *н* HBr	39	0,119	0,118
	Pb	0,5 *н* HBr	41	0,095	0,094

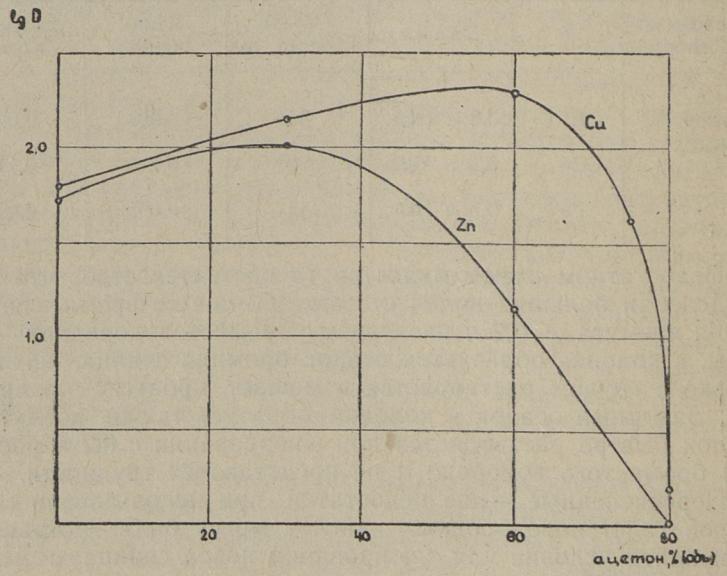
Недостатком схемы является то обстоятельство, что при разделении больших количеств свинца уже во время элюирования висмута с 0,2 *н* раствором бромистоводородной кислоты, в колонке образуется осадок бромида свинца, который только с трудом растворяется и мешает процессу элюирования. Заметный осадок в колонке образует также висмут, но осадок быстро растворяется при элюировании с 0,2 *н* раствором бромистого водорода и не представляет трудности.

Перечисленные выше недостатки при использовании растворов галогеноводородных кислот могут быть устранены, если найти условие для элюирования ионов свинца с исходным раствором.

Свинец и некоторые сопутствующие элементы ведут себя различно в аммиачно-виннокислых растворах. Изучая ад-

сорбцию некоторых ионов из аммиачно-виннокислого раствора (раствор АВ) выяснили, что различие в распределительных коэффициентах разрешает отделить в катионитовой колонке ионы свинца от ионов кадмия, цинка и меди (табл. 1). Очевидно образуются устойчивые виннокислые комплексные анионы свинца в то время, как другие элементы образуют аммиачные комплексные катионы.

В данной работе изучена возможность взаимного разделения ионов свинца, кадмия, цинка и меди. На основе соответствующих стандартных растворов нитратов приготовляют исходный раствор, содержащий 3 *г* винной кислоты и 10 *мл* 25%-го раствора аммиака на каждый 100 *мл* раствора. Раствор пропускают через колонку, заполненную катионитом КУ-2 в аммонийной форме. Ионы свинца выходят из колонки первыми. Ионы кадмия, цинка и меди задерживаются катионитом в колонке. Для отделения ионов кадмия от ионов цинка и меди используется свойство кадмия образовывать в 0,5 *н* растворе бромистого водорода устойчивые бромокомплексные анионы. Элюирование ионов цинка и меди достигается при повышении концентрации раствора бромистого водорода до однонормального. При этом невозможно селек-



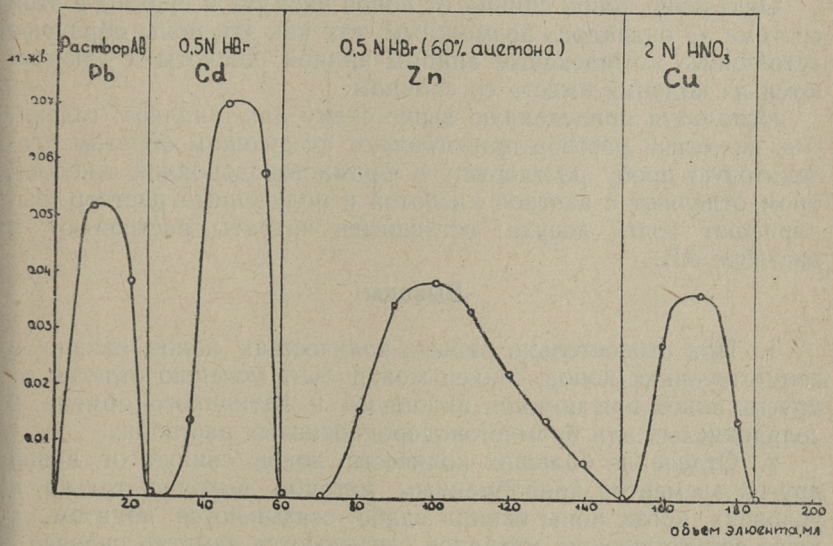
Фиг. 1. Зависимость распределения ионов меди и цинка от концентрации ацетона в 0,5 *н* растворе бромистого водорода в системе: катионит КУ-2 (H+) — раствор

тивное элюирование обоих элементов из-за близких распределительных коэффициентов (табл. 1). Результаты изучения поведения ионов цинка и меди в ацетоновых растворах бромистого водорода в зависимости от содержания ацетона (фиг. 1), показали возможность элюировать ионы цинка с 0,5 *н* раствором бромистого водорода, содержащим 60% по объему ацетона. В этом растворе распределительные коэффициенты меди и цинка различаются достаточно ($\lg D_{Cu}/\lg D_{Zn} \approx 2$), чтобы обеспечить количественное разделение.

На фиг. 2 изображены кривые элюирования разделяемых ионов в колонке с катионитом КУ-2 в аммонийной форме. Объем исходного раствора 10 *мл*. Эквивалентные отношения в исходном растворе ионов Pb-Cd-Zn-Cu соответственно 1,0 : 1,0 : 1,8 : 0,9. Ионы свинца элюируются с 25 *мл* раствора АВ, ионы кадмия с 35 *мл* 0,5 *н* раствора бромистого водорода, ионы цинка с 90 *мл* 0,5 *н* раствора бромистого водорода, содержащего 60% ацетона по объему и ионы меди с 35 *мл* 2 *н* раствора азотной кислоты.

После полного элюирования ионов свинца и цинка колонку промывают водой каждый раз по 5 *мл*.

В табл. 3 приведены данные о разделении ионов свинца, кадмия, цинка и меди, если количество *мг-экв* свинца превышает содержание других ионов ~ 10 раз.



Фиг. 2. Кривые элюирования ионов свинца, кадмия, цинка и меди из колонки с катионитом КУ-2 в аммонийной форме

Таблица 3

Разделение ионов свинца, кадмия, цинка и меди на катионите КУ-2 в аммонийной форме

Исходный раствор	Э	Элюент	Объем элюента, *мл*	Взято *мг-экв*	Найдено *мг-экв*
Раствор АВ	Pb	Раствор АВ	25	1,108	1,092
	Cd	0,5*н* HBr	35	0,118	0,117
	Zn	0,5*н* HBr + 60% ацетона	90	0,177	0,175
	Cu	2*н* HNO_3	35	0,147	0,147

Повышение концентрации ионов свинца не влияет заметно на объем элюента, расходуемые для отделения других ионов. Объем исходного раствора определяется способностью раствора связывать ионы свинца в комплекс.

Кроме указанных ионов можно ионы свинца отделить также от серебра, так как последний образует с аммиаком устойчивые комплексные катионы. Но использование приведенной выше схемы для разделения в присутствии ионов серебра невозможно, так как образуется малорастворимый осадок бромида серебра, который мешает элюированию других ионов из колонки.

Отделение ионов свинца от ионов висмута и сурьмы в этой системе не оказалось возможным, так как эти ионы образуют устойчивые комплексные анионы винной кислоты и элюируются из колонки вместе со свинцом.

Используя приведенную выше схему для анализа галенитов, исходный раствор приготовляют следующим образом: галенитовую пробу растворяют в бромистоводородной кислоте; бром отделяют с азотной кислотой и полученный раствор выпаривают почти досуха; оставшиеся нитраты растворяют в растворе АВ.

Выводы

1. При относительно равных количествах ионов свинца и сопутствующих ионов, свинец может быть успешно отделен от других ионов при помощи анионного и катионного обмена в солянокислых или бромистоводороднокислых растворах.

2. Отделение больших количеств ионов свинца от ионов других элементов ионообменным методом выгодно только в условиях, когда ионы свинца слабо связываются ионитом, а ионы сопутствующих металлов связываются заметно сильнее.

3. Подходящим методом для отделения больших количеств ионов свинца от ионов кадмия, цинка, меди и серебра,

является отделение в системе: катионит КУ-2 — аммиачно-виннокислый раствор.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Краус, Ф. Нельсон. Сб. Химия ядерного горючего. Госхимиздат (1956).
2. М. Н. Зверева, Н. И. Виноградова. Вестник ЛГУ, серия физ. и хим., **10**, 142, (1961).
3. В. И. Лысенко. Сб. Методы анализа руд и продуктов цветной металлургии (1959).
4. Д. Г. Барбанель, Н. И. Воронкова. Ученые записи ЛГУ, № 297, серия хим. наук, вып. 19, (1960).
5. В. Ефремов, М. Н. Зверева, Ц. Цедевсурен. Зав. лаб., **28**, 2, (1962).
6. К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев. Константы нестойкости комплексных соединений. Москва, (1959).
7. R. H. Herter, J. W. Irvine. Am. Chem. Soc., **76**, 987, (1954).
8. T. Andersen, A. Bye Knutsen. Acta chemica Scandinavica, **16**, 849, (1962).
9. J. S. Fritz, B. B. Garralda. Analytical Chemistry, **34**, 102, (1962).
10. J. S. Fritz, R. G. Greene. Analytical Chemistry, **35**, 811, (1963).
11. G. F. Pitstick, T. R. Sweet, G. P. Morie. Analytical Chemistry, **35**, 995, (1963).
12. А. П. Крешков, Е. Н. Саюшкина. Хроматография, ее теория и применение. Труды всесоюзного совещания по хроматографии. АН СССР, Москва (1960).
13. Р. Пршибил. Комплексоны в химическом анализе. ИЛ, Москва (1960).

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 215 1964

УДК 620.193.4

Б. К. Торпан, А. К. Сийрде, Х. О. Вильбок

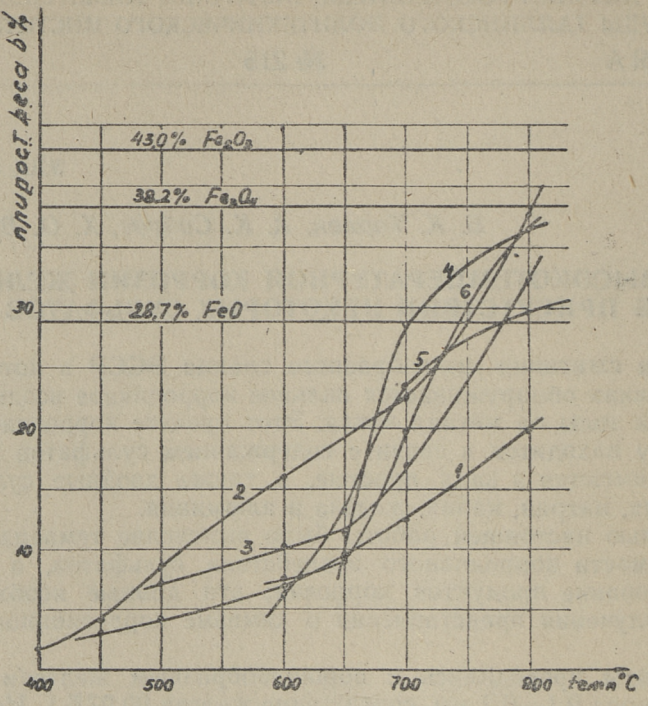
О ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗА В ПРИСУТСТВИИ НЕКОТОРЫХ СУЛЬФАТОВ

При сжигании пылеобразного сланца ЭССР в котельных установках обнаруживается сильное корродивное воздействие летучей золы на металл котла. Этот процесс коррозии по-видимому находится в связи с содержанием сульфатов в золе. Здесь имеются в виду простые, а также двойные сульфаты кальция, натрия, калия, железа и алюминия.

Целью настоящей работы было выяснение температурной зависимости корродивного воздействия сульфатов, а также исследование продуктов коррозии; эти данные необходимы для получения представления о химизме коррозионного процесса.

Опыты проводились с порошкообразным железом (диаметр зерна 0,1—0,2 *мм*, содержание железа 99,07%). Исследовано было корродивное воздействие сульфатов калия, натрия, кальция, алюминия и железа (III) в интервале температуры от 350° до 800°С. В фарфоровые тигли взвешивались навески железа и одного из вышеуказанных сульфатов и тигли после перемешивания выдерживали 3 часа в муфельной печи. Для обеспечения одинаковых температурных условий параллельных опытов тигли помещали на находящийся в печи никелевый диск, вращающийся со скоростью 17—18 оборотов в минуту. Для обеспечивания постоянной температуры пользовались автоматическим потенциометром и хромельалюмелевой термопарой.

Реагирующие с железом сульфаты переходят в сульфиды. Для определения сульфида смесь обрабатывалась соляной кислотой в атмосфере углекислого газа и образующийся сернистый водород поглощали в уксуснокислом растворе ацетата кадмия; в дальнейшем сульфид определяли иодометрически. Исходя из количества сульфида, находим эквивалентное количество кислорода, перешедшего из сульфата на металл. Кроме этого со смесью прореагировал также кислород воздуха, количество которого равно приросту веса тигля с его



Фиг. 1. Температурная зависимость коррозии железа в воздухе при воздействии сульфатов:
1 — Fe, *2* — Fe + $Fe_2(SO_4)_3$, *3* — Fe + $Al_2(SO_4)_3$, *4* — Fe + K_2SO_4, *5* — Fe + Na_2SO_4, *6* — Fe + $CaSO_4$

содержанием. Общее количество прореагировавшего кислорода (как сульфатного, так и свободного) получается суммированием этих двух величин. Фиг. 1 показывает зависимость прироста веса металла (т. е. вышеуказанного общего количества кислорода) от температуры. Количества перешедшего в сульфид сульфата (в процентах от первоначального) показаны в таблице 1.

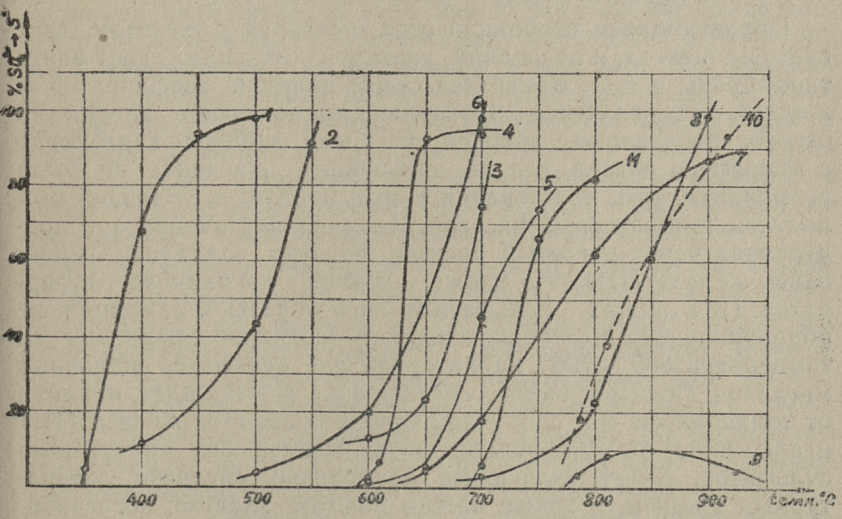
Присутствие воздуха в вышеописанных опытах не допускает образования больших количеств сульфида, поскольку образующийся сульфид быстро окисляется кислородом воздуха. Чтобы избежать окислительного воздействия кислорода, проводилась другая серия опытов в атмосфере аргона. Навеску сульфата смешивали в фарфоровой лодочке с избытком железа (учитывая реакцию $4Fe + SO_3 = 3FeO + FeS$). Смесь помещали в наполненную аргоном кварцевую трубку, находящуюся в трубчатой печи и нагревали в течение трех часов.

Таблица 1

Содержание сульфидной серы в продуктах коррозии при опытах со смесями железа с сульфатами в присутствии воздуха

Температура опыта, °С	Количество перешедшего в сульфид сульфата, в % %				
	K_2SO_4	Na_2SO_4	$CaSO_4$	$Fe_2(SO_4)_3$	$Al_2(SO_4)_3$
400°	—	—	—	—	—
450°	—	—	—	3,24	—
500°	—	—	—	14,46	5,41
600°	—	—	—	17,30	3,72
650°	следы	следы	2,30		3,79
700°	2,06	0,78	0,54	24,5	4,79
800°	0,69	0,66	5,92	2,65	1,43

При наполнении трубки аргоном трубка с пробами дважды эвакуировалась и повторно наполнялась аргоном. В течение опыта трубка была соединена с газометром, наполненным аргоном. Для обеспечения более равномерного распределения температуры в трубчатую печь была помещена трубка из нержавеющей стали, в которой находилась кварцевая трубка с пробами. Результаты опытов показаны на фигуре 2.



Фиг. 2. Температурная зависимость восстановительного действия железа и стали на сульфаты в атмосфере аргона:

1 — Fe + $Fe_2(SO_4)_3$, *2* — Fe + $Al_2(SO_4)_3$, *3* — Fe + $CaSO_4$, *4* — Fe + Na_2SO_4, *5* — Fe + K_2SO_4, *6* — Сталь 20 + зола сланцев; *7* — Сталь 12ХМФ + K_2SO_4, *8* — Сталь 1Х18Н9Т + K_2SO_4. *9* и *10* — Сталь 1Х18Н9Т + зола сланцев. *11* Сталь 20 + K_2SO_4

Согласно кривым, изображенным на фиг. 1 и 2, в присутствии сульфатов натрия, калия и кальция скорость коррозии сильно повышается с 650°С. При той же области температуры намечается и восстановительное действие железа на эти сульфаты в атмосфере аргона. При наличии сульфатов железа (III) и алюминия коррозия в атмосфере воздуха ускоряется с 450°С, а восстановительное действие железа на сульфатную серу этих сульфатов хорошо заметно уже с температуры 345°—350°.

Мы предполагаем следующую схему действия сульфатов натрия, калия и кальция в качестве ускорителей процесса коррозии железа. Железо восстанавливает сульфаты с образованием сульфида железа:

$$4Fe + Na_2SO_4 \longrightarrow 3FeO + FeS + Na_2O.$$

Образующиеся в такого типа реакциях окислы натрия, калия и кальция реагируют далее с сульфидом железа, образуют тиоферраты (II):

$Na_2O + FeS \longrightarrow Na_2FeOS$ (или соответственно K_2FeOS и $CaFeOS$),

которые, имея низкую температуру плавления, образуют жидкую фазу. Тиоферраты легко окисляются кислородом воздуха, напр.:

$$4Na_2FeOS + 3O_2 \longrightarrow 2Na_2O + 4NaFeO_2 + 4S.$$

Образующаяся свободная сера, реагируя с железом, дает сульфид железа, и последний, реагируя с окислами, дает опять тиоферраты и т. д. Доказательством наличия тиоферратов и жидкой фазы является образование темнозеленой пленки на стенках фарфоровых лодочек, что было особенно характерно в атмосфере аргона, где ее дальнейшее окисление не было возможным. При растворении в воде продуктов коррозии был получен темнозеленый раствор. После фильтрования при пропускании через нагретый раствор воздуха осадилась гидроокись железа (III), что также указывает на наличие тиоферратов. При опытах с сульфатами железа (III) и алюминия не обнаруживается настолько сильного ускорения коррозии до температур 650°—700°, характерной для сульфатов щелочных металлов. Обстоятельство, что коррозия железа идет, начиная от температуры 400° в случае наличия сульфатов железа (III) и алюминия, быстрее, чем коррозия железа без присутствия сульфатов, имеет следующее объяснение, согласно литературным данным, а также нашим опытам. Железо, восстанавливая сульфатную серу по реакциям

$$12Fe + Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow Fe_2O_3 + 9FeO + 3FeS,$$
$$13Fe + Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow 12FeO + 3FeS,$$
$$12Fe + Al_2(SO_4)_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 9FeO + 3FeS,$$

образует при этом сульфид железа. Окисление последнего воздухом до сульфата начинается при температуре 400° [1] и эта температура совпадает, согласно результатам наших опытов, с температурой ускорения коррозии железа в присутствии сульфатов железа (III) и алюминия.

Образовавшийся в процессе восстановления сульфид железа дает с избытком железа твердый раствор. При окислении этого раствора окисляется в первую очередь железо, пока не будет достигнуто соотношение Fe : S, только тогда начинает происходить также и окисление серы [2]. Таким образом скорость коррозионного процесса в присутствии сульфата железа (III) и алюминия зависит от скорости двух параллельно протекающих процессов — скорости окисления образовавшегося сульфида железа кислородом воздуха и скорости образования твердого раствора сульфида в избытке железа. Образованием твердого раствора FeS в Fe объясняется также наличие большого содержания сульфидной серы в коррозионных продуктах при опытах с присутствием сульфатов железа (III) и алюминия, несмотря на доступ кислорода (до 25% от первоначальной сульфатной серы — см. таблица 1).

В одной серии опытов, проведенных в атмосфере аргона, к железу был примешан кроме сульфата железа (III) (или сульфата алюминия) также избыток окиси кальция для создания основной среды. В этих опытах восстановительное воздействие железа на сульфатную серу начинается с более высокой температуры, по сравнению с опытами без примеси CaO — восстановление начинается приблизительно в таких же температурных условиях, как при реакции между железом и сульфатом кальция. По-видимому реакция железа и сульфатов не идет непосредственно между твердыми фазами, а путем термического разложения сульфатов и воздействия образовавшейся газообразной трехокиси серы на железо.

Коррозионные испытания проводились также со сталью Ст-20 и легированными сортами стали 12ХМФ и 1Х18Н9Т. Температура, при которой их восстановительное воздействие на сульфатную серу становится заметным, только незначительно выше соответствующей температуры для железа. Сталь 1Х18Н9Т восстанавливает сульфатную серу в K_2SO_4 почти полностью в сульфидную серу. Однако при воздействии золы сланцев на эту сталь сульфатная сера золы восстанавливается только до двуокиси серы, сульфида образуется мало. На фигуре 2 пунктирная линия 10 показывает общее количество сульфата, восстановленного до S^{-2}, SO_2 или до свободной серы в опытах со смесью измельченной стали и сланцевой золы.

Выводы

1. Ускоренная коррозия железа начинается в случае присутствия сульфатов натрия, калия или кальция с температуры 600—650°С. При этой же температуре начинается также восстановительное воздействие железа на эти сульфаты в атмосфере аргона.

2. Ускоряющее воздействие сульфатов натрия, калия и кальция на коррозию железа объясняется образованием низкоплавких тиоферратов, которые образуют жидкую фазу и как малоустойчивые соединения легко окисляются кислородом воздуха.

3. Ускоряющее воздействие сульфатов железа (III) и алюминия на коррозию железа начинается с температуры 400—450°С. До 700°С это воздействие сравнительно мало, что объясняется растворением образующегося в реакции сульфида железа в избытке железа. Резкий прирост скорости коррозии начинается с температуры 700°С.

4. Воздействие сульфатов железа (III) и алюминия на металлическое железо не является реакцией между твердыми фазами; с железом реагирует трехокись серы, образующаяся в результате термического разложения сульфатов.

5. Восстановительное воздействие и коррозия стали Ст-20 и легированных сортов стали 12ХМФ и 1Х18Н9Т на сульфатную серу начинается почти с тех же температур, как и в случае металлического железа.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Warlimont. Met. 6 (1909) 174, 178, 181.
2. G. P. H. Schweder. Berg-Hüttenm. Ztg. 37 (1878), 410.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 215 1964

УДК 543.7

А. Ю. Пиксарв, Х. Я. Арро, В. Ю. Варес

ОБ АНАЛИЗЕ СМЕСИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗА, СУЛЬФИДА ЖЕЛЕЗА (II), ОКИСИ И ЗАКИСИ ЖЕЛЕЗА

В связи с исследованием высокотемпературной коррозии в присутствии сланцевой золы возникла необходимость анализировать смесь, состоящую из металлического железа, сульфида железа (II), окиси и закиси железа. Для анализа такой смеси в литературе отсутствуют точные методы. Трудности возникают и в том случае, если в данной смеси желательно определить в отдельности содержание металлического железа.

Методы, основанные на растворении металлического железа в водных растворах хлорида меди (II), сульфата меди (II), хлорида железа (III) или хлорида ртути (II) и последующем определении количества ионов Fe^{2+} в растворе не применимы, так как закись железа и сульфид железа (II) могут при этом частично также перейти в раствор.

Определение количества металлического железа по водородному методу основывается на измерении эквивалентного количества водорода, выделившегося при растворении металлического железа в кислоте. И. В. Кротов [1] использовал для растворения металлического железа 5%-ную серную кислоту и измерял объем выделившегося водорода. Б. К. Торпан и Х. Х. Хыдреярв [2] определяли железо по количеству водорода, выделившегося при обработке смеси, содержащей непрореагировавшее при коррозии железо, 10%-ной соляной кислотой. Водород окисляли в трубке с окисью меди, образующаяся вода поглощалась в трубке с хлористым кальцием и взвешивалась.

Недостатком водородного метода является ошибка, основанная на переходе в раствор ионов трехвалентного железа при обработке кислотой. Они реагируют с металлическим железом согласно уравнению

$$Fe + 2Fe^{3+} \rightleftarrows 3Fe^{2+}.$$

Восстановление ионов трехвалентного железа может происходить и при действии водорода, выделившегося при взаимодействии металлического железа и кислоты

$$H + Fe^{3+} \rightleftarrows H^{+} + Fe^{2+}.$$

В силу протекания этих реакций находят количество металлического железа по количеству выделившегося водорода меньше действительного. При этом ошибка тем больше, чем больше количество растворившейся в течение опыта окиси железа.

В настоящей работе исследовались условия опыта определения содержания металлического железа в смеси с окислами железа и сульфида железа (II) с целью уменьшения погрешности в результатах анализа при определении металлического железа по водородному методу.

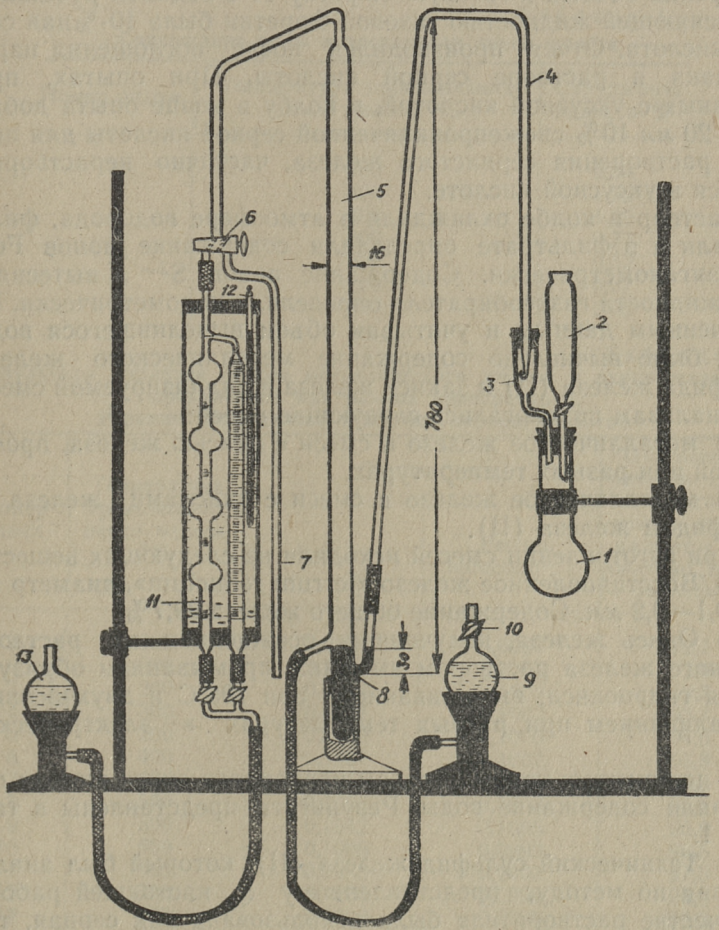
Скорость растворения всех компонентов смеси зависит в первую очередь от концентрации ионов водорода в растворе применяемой кислоты, а также от возможности комплексообразования. Для выяснения влияния природы кислоты на результаты определения количества металлического железа, опыты проводились с разными кислотами (серной, фосфорной и уксусной). Количество водорода определялось по объему. Для проведения опытов использовали соответствующую аппаратуру и методику анализа.

Экспериментальная часть

Использованная аппаратура приведена на фиг. 1. Анализируемую смесь, содержащую около 0,1 *г* металлического железа, вводили в сухую колбу 1, емкостью 100 *мл*. В колбу добавили 60 *мл* свежепрокипяченной дистиллированной воды и для повышения pH 0,8 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$. Воду нагревали до кипения, причем образующийся водяной пар вытеснял находящийся в колбе, каплеуловителе *3* и капиллярной трубке *4* воздух через кран *6* газосборника *5* и трубку *7*. Горелку удаляли и после понижения давления в колбе воду доводили снова до кипения. Вытеснение воздуха повторяли до тех пор, пока и при сильном кипении не было заметно прохождения газовых пузырьков сквозь ртутный затвор *8* газосборника.

Во время вытеснения воздуха газосборник был наполнен затворным раствором на пятую часть его объема. При анализе веществ, не содержащих сульфидов, в качестве вытеснительного раствора был использован раствор, однонормальный по содержанию сульфата натрия (для понижения растворимости водорода) и 1,5 *н* по содержанию аммиака (для нейтрализации перегоняющихся кислот). В случае наличия сульфидов в анализируемом веществе раствор содержал кроме того для поглощения сероводорода 0,1 моля сульфата кадмия на литр. Раствор насыщали до опыта водородом. Воздух над раствором в уравнительном сосуде заменили водородом.

После полного вытеснения воздуха из колбы открывали кран *10* и поднятием уравнительного сосуда вытесняли воздух и также раствор, находящийся в газособирателе, по трубке *7*. Затем в колбу при помощи делительной воронки *2* добавили кислоту. Количество и концентрация кислоты зависели от ожидаемой концентрации конечного раствора. Растворенный в кислоте воздух был предварительно удален кипячением.



Фиг. 1. *1* — реакционная колба, *2* — делительная воронка, *3* — каплеуловитель, *4* — капиллярная трубка с внутренним диаметром 2 *мм*, *5* — газосборатель, *6* — кран газособирателя, *7* — отводная трубка, *8* — ртутный затвор, *9* и *13* — уравнительные сосуды, *10* — кран, *11* — газовая бюретка, *12* — термометр

Раствор с добавленной к нему кислотой снова нагревали до кипения и выдерживали кипящим при помощи микрогорелки до полного растворения металлического железа.

Образующийся при реакции водород был собран в газособиратель. Сероводород, выделяющийся в случае наличия сульфида, поглощался в растворе газособирателя, который позднее подвергался анализу. В конце опыта газы количественно вытесняли в газособиратель сильным кипячением находящейся в колбе кислоты. Оттуда водород вытесняли для измерения объема в газовую бюретку 11 с водяной рубашкой. Вытесняющей жидкостью газовой бюретки была 10-%ная серная кислота. Отчет производился после поглощения паров аммиака в растворе серной кислоты. При опытах, проведенных с уксусной кислотой, в колбу в конце опыта добавляли 20 *мл* 10% свежепрокипяченной серной кислоты для полного растворения сернистого железа, частично нерастворившегося в уксусной кислоте.

Раствор в колбе охлаждали в атмосфере водорода, фильтровали и в фильтрате определяли содержание ионов Fe^{2+} перманганометрически. Содержание ионов S^{2-} в вытесняющей жидкости газособирателя определяли иодометрически. По полученным данным и учитывая объем выделившегося водорода, было вычислено содержание металлического железа, сульфида железа (II) и закиси железа в анализируемой смеси.

Анализам подвергались следующие смеси:

1) металлическое железо в смеси с окисью железа, прокаленной при разных температурах,

2) металлическое железо в смеси с окислами железа и сульфидом железа (II).

При изготовлении смесей исходили из следующих веществ:

1) Восстановленное железо «ferrum reductum», диаметр зерен 0,1—0,2 *мм*. Содержание общего железа 99,7%.

2) Окись железа, полученная осаждением из раствора хлорного железа раствором аммиака, промыванием образующейся гидроокиси, высушиванием при 105°С и двухчасовым прокаливанием при разных температурах в электрической печи.

В полученных таким образом препаратах окиси железа определяли содержание воды. Результаты представлены в таблице 1.

3) Технический сульфид железа (II), который был анализирован по методу, представленному в настоящей работе. В качестве растворителя была использована как серная, так и уксусная кислоты (с добавлением к последнему серной кислоты в конце опыта), причем были получены одинаковые результаты: содержание металлического железа 5,1%, сульфид-

ной серы 24,1% и общего железа, исходя из определения перешедших в раствор ионов Fe^{2+}, 69,6%. Содержание сульфат-иона было ниже возможной ошибки определения данного метода.

Согласно этим данным состав технического сульфида железа (II) является следующим:

металлического железа	5,1%
сульфида железа (II)	66,1%
закиси железа	29,0%
Всего	100,2%

Таблица 1

Содержание воды в препаратах окиси железа

Номер опыта	Температура прокаливания окиси железа, °С	Содержание воды, в %
1	200	6,54
2	300	1,92
3	400	1,29
4	500	0,71
5	600	0,52
6	700	0,37
7	800	0,08

Таблица 2

Результаты анализов смесей металлического железа и окиси железа, прокаленной при разных температурах. Реакция проводилась с 5%-ной серной кислотой

Номер опыта	Температура прокаливания окиси железа, °С	Состав смеси		Найденное количество металлического железа, в %-х на взятое количество „ferrum reductum"
		F_2O_2, *г*	„Ferrum reductum", *г*	
1	200	0,0960	0,0997	92,1
2	200	0,1003	0,1003	89,0
3	200	0,0994	0,1005	92,8
4	300	0,0997	0,1003	93,8
5	300	0,1003	0,1000	94,0
6	400	0,1001	0,1002	95,8
7	400	0,1011	0,0999	96,5
8	500	0,1003	0,1003	96,5
9	500	0,1012	0,1005	96,9
10	600	0,1006	0,0999	96,6
11	600	0,0998	0,1003	97,3
12	700	0,1008	0,0999	96,9
13	700	0,1009	0,0999	96,3
14	800	0,1014	0,1001	98,5
15	800	0,1018	0,1004	98,0

Таблица 3

Результаты анализов смесей металлического железа и окиси железа, прокаленной при разных температурах. Реакция проводилась с 5%-ной фосфорной кислотой

Номер опыта	Температура прокаливания окиси железа, °С	Состав смеси		Найденное количество металлического железа, в %%-х на взятое количество „ferrum reductum“
		Fe_2O_3, г	„Ferrum reductum“, г	
1	200	0,0997	0,1000	94,1
2	200	0,0995	0,0999	91,5
3	200	0,1005	0,1006	92,4
4	300	0,1013	0,1005	93,7
5	300	0,1000	0,1002	94,6
6	400	0,1001	0,1000	93,9
7	400	0,1011	0,1006	96,1
8	500	0,1010	0,1000	95,2
9	500	0,1016	0,1001	95,0
10	600	0,1010	0,1006	94,6
11	600	0,1007	0,1005	95,1
12	700	0,1012	0,0999	95,4
13	700	0,1012	0,1007	95,5
14	800	0,1012	0,1001	95,9
15	800	0,1014	0,0999	96,4

Таблица 4

Результаты анализов смесей металлического железа и окиси железа, прокаленной при разных температурах. Реакция проводилась с 5%-ной уксусной кислотой

Номер опыта	Температура прокаливания окиси железа, °С	Состав смеси		Найденное количество металлического железа, в %%-х на взятое количество „ferrum reductum“
		Fe_2O_3, г	„Ferrum reductum“, г	
1	—	—	0,1023	98,7
2	200	0,1009	0,1017	95,2
3	300	0,0991	0,1018	98,6
4	400	0,1000	0,0998	98,9
5	500	0,1003	0,0997	98,0
6	500	0,1001	0,0993	98,4
7	600	0,1003	0,1000	98,9
8	600	0,1002	0,0999	99,0
9	700	0,0992	0,1002	98,2
10	800	0,1004	0,1001	99,1
11	800	0,0992	0,0998	98,9

Результаты анализов смесей железа, окислов железа и сульфида железа (II) Таблица 5

Номер смеси	Состав смесей		Кислота используемая для растворения	Содержание железа		Содержание FeS		Содержание FeO	
	Компонент смеси	Количество, г		Расчетное	Получено при определении	Расчетное	Получено при определении	Расчетное	Получено при определении
1	FeS техн. Fe_2O_3 (800°C)	0,1035 0,1024	5 % CH_3COOH (с добавкой H_2SO_4 в конце опыта)	2,6	3,0	33,2	24,7	14,6	26,3
2	«Ferrum reductum» FeS техн.	0,1006 0,1003	„	52,0	51,8	33,0	32,0	15,1	14,7
3	«Ferrum reductum» FeS техн. Fe_2O_3 (200°C)	0,1010 0,1028 0,1022	5% H_2SO_4	34,3	33,6	22,2	14,8	10,2	21,2
4	«Ferrum reductum» FeS техн. Fe_2O_3 (200°C)	0,1013 0,1013 0,1021	5% H_3PO_4	34,5	33,4	22,0	9,2	10,1	20,2
5	«Ferrum reductum» FeS техн. Fe_2O_3 (200°C)	0,1010 0,1016 0,1021	5% CH_3COOH	34,5	33,4	21,9	3,6	10,0	14,8
6	«Ferrum reductum» FeS техн. Fe_2O_3 (300°C)	0,0996 0,1034 0,1016	5% H_2SO_4	34,0	33,5	22,4	15,5	10,3	23,4
7	«Ferrum reductum» FeS техн. Fe_2O_3 (300°C)	0,0998 0,1025 0,0979	5% CH_3COOH (с добавкой H_2SO_4 в конце опыта)	34,6	33,2	22,6	15,5	10,3	22,0
8	«Ferrum reductum» FeS техн. Fe_2O_3 (300°C)	0,1018 0,0982 0,0988	Ацетатный буферный раствор, pH = 4,5 (с добавкой H_2SO_4 в конце опыта)	35,3	34,2	21,7	10,9	10,0	22,9

1. Смеси металлического железа и окиси железа, прокаленной при различных температурных условиях

Каждая навеска содержала приблизительно 0,1 *г* металлического железа и столько-же окиси железа. Для растворения металлического железа пользовались тремя разными по силе кислотами: серной, фосфорной и уксусной. Длительность реакции в случае серной и фосфорной кислоты была один час и в случае уксусной кислоты 2,5—3 часа. Результаты опытов приведены в таблицах 2, 3 и 4.

2. Смеси металлического железа, окислов железа и сульфида железа (II)

Навески смеси общим весом около 0,3 *г* содержали приблизительно равные количества (т. е. по 0,1 *г*) металлического железа, окиси железа и сульфида железа (II). Для растворения пользовались также серной, фосфорной и уксусной кислотами. Кроме того был проведен также опыт с ацетатным буферным раствором с pH=4,5, при котором длительность растворения железа была 5 часов. Результаты представлены в таблице 5.

Анализ результатов опытов

Согласно данным таблиц 2, 3 и 4 видно, что результаты анализа при определении металлического железа в смесях $Fe+Fe_2O_3$ зависят от температуры прокаливания $Fe(OH)_3$ в Fe_2O_3. Чем ниже температура прокаливания Fe_2O_3, тем более различаются полученные данные от фактических. Так, в присутствии прокаленной при 200°C окиси железа было получено только 89—94% металлического железа вместо 98,7%, результат, который был получен при определении железа без окиси. Присутствие прокаленной при 800°C Fe_2O_3 не оказывает заметного влияния на результаты определения металлического железа, если для растворения пользовались серной кислотой. При опытах с фосфорной кислотой полученные данные были во всех случаях ниже 98,7%. Лучшие результаты были получены при пользовании уксусной кислотой. Влияние присутствия Fe_2O_3 сказывалось только в случае прокаленной при 200°C окиси железа, во всех остальных случаях расхождения были в пределах ошибок опыта.

Ошибка при определении металлического железа тем больше, чем больше переходят в раствор ионы трехвалентного железа. При растворении Fe_2O_3 происходит реакция:

$$Fe_2O_3+6H^{+}\rightleftarrows 2Fe^{3+}+3H_2O.$$

Константа равновесия для этой реакции равна

$$K = \frac{[Fe^{3+}]^2\,[H_2O]^3}{[Fe_2O_3]\,[H^+]^6}.$$

Активности кристаллической Fe_2O_3 и жидкой H_2O равны единице, поэтому

$$K = \frac{[Fe^{3+}]^2}{[H^+]^6}.$$

Изменение стандартной свободной энергии для этой реакции [3] равно

$$\Delta F^\circ = 2\Delta F^\circ_{Fe^{3+}} + 3\Delta F^\circ_{H_2O} - 6\Delta F^\circ_{H^+} - \Delta F^\circ_{Fe_2O_3} =$$

$$= 2\ (-2{,}53) + 3(-56{,}69) - (6 \cdot 0) - (-177{,}1) = 1{,}97\ \textit{ккал}.$$

Поскольку

$$\Delta F^\circ = -RT \ln K,$$

и отсюда

$$\lg K = -\frac{\Delta F^\circ}{RT\ 2{,}303},$$

то, предполагая, что изменение стандартной свободной энергии в интервале температуры от 298°K до 373°K остается практически одинаковой, получаем

$$\lg K = -\frac{1{,}97}{0{,}001987 \cdot 373 \cdot 2{,}303} = -1{,}154$$

Так как

$$\lg K = 2\lg[Fe^{3+}] - 6\lg[H^+] = 2\lg[Fe^{3+}] + 6\,pH,$$

то

$$\lg[Fe^{3+}] = {}^1/_2 \lg K - 3\,pH = -0{,}577 - 3\,pH.$$

Согласно полученному уравнению равновесная концентрация ионов Fe^{3+} в большой степени зависит от pH раствора. При изменении pH от ноля до трех равновесная концентрация ионов Fe^{3+} изменяется от 0,265 *г-ион/л* до $2{,}65 \cdot 10^{-10}$ *г-ион/л*.

Этим объясняется различие результатов при использовании серной и уксусной кислот. Вследствие наличия введенного в колбу в начале опыта небольшого количества ацетата натрия после добавления уксусной кислоты образовался буферный раствор с pH=3,7 (при комнатной температуре). Вследствие высокого значения pH раствора наступило равновесие между твердым Fe_2O_3 и находящимися в контакте с ним ионами в растворе уже при очень малой концентрации ионов Fe^{3+}, вследствие чего нежелательная побочная реакция этих ионов с восстановителями (водородом в момент выделения или металлическим железом) тормозилась и не искажала результатов.

При вычислении изменения стандартной свободной энергии исходили из величины изменения свободной энергии обра-

зования природной окиси железа — гематита ($\triangle F^{\circ}_{Fe_2O_3} = -177{,}1$ *ккал*). Для полученных в лаборатории препаратов окиси железа величины изменения свободной энергии образования несколько отличаются в зависимости от полноты кристаллизации и типа кристаллической решетки ее. Значительную роль играет также содержание воды. С увеличением содержания воды увеличивается константа равновесия реакции растворения окиси железа и отношение равновесных концентраций ионов Fe^{3+} и H^{+}. Этим объясняется увеличение растворимости окиси железа с понижением температуры прокаливания.

Фосфорная кислота является кислотой средней силы, но при опытах с пользованием фосфорной кислотой для определения металлического железа в смеси $Fe + Fe_2O_3$ были получены результаты, наиболее расходящиеся с фактическими. Это объясняется связыванием ионов Fe^{3+} фосфорной кислотой в комплексное соединение $H_9[Fe(PO_4)_4]$, при этом равновесие смещается в сторону растворения окиси железа.

Связыванием ионов Fe^{3+} в комплекс однако не оказывается возможным предупредить нежелательные реакции между этими ионами и металлическим железом или атомарным водородом.

Изменение стандартной свободной энергии $\triangle F^{0}$ для реакции $Fe + 2Fe^{3+} \rightleftarrows 3Fe^{2+}$ равно — 55,840 *ккал* и константа равновесия при 373°К

$$K = 5 \cdot 10^{32}$$

Таким образом равновесная концентрация ионов Fe^{3+} в присутствии металлического железа очень мала (в случае одномолярной концентрации ионов Fe^{2+} концентрация ионов Fe^{3+} только $4{,}5 \cdot 10^{-17}$ *г-ион/л*). Учитывая константу неустойчивости комплексного аниона соединения $H_9[Fe(PO_4)_4]$, величина которой равна $8{,}81 \cdot 10^{-6}$ [4], очевидно, что в находящейся в контакте с металлическим железом части раствора должны прореагировать и ионы Fe^{3+}, связанные в комплекс.

Дальнейшее протекание реакции зависит от скорости диффузии ионов к поверхности металлического железа, которая в свою очередь зависит от скорости перемешивания. При сильном кипении перемешивание ускоряется и тем самым ускоряется и диффузия ионов Fe^{3+} к поверхности металлического железа.

Согласно данным, приведенным в таблицах 2 и 3, результаты, которые больше отклоняются от фактических, являются также и хуже воспроизводимыми. Чем дальше протекает реакция ионов Fe^{3+} с металлическим железом, тем сильнее влияют небольшие отклонения в условиях опыта на результаты.

К таким же заключениям приводит также анализ другой побочной реакции:

$$H + Fe^{3+} \rightleftarrows H^+ + Fe^{2+}$$

(для этой реакции $\triangle F^0 = -66{,}34$ *ккал*, $K_{373} = 1 \cdot 10^{39}$).

В случае смесей, содержащих сульфид железа (данные таблицы 5), полученное в результате анализа количество металлического железа при всех опытах только немного отличалось от фактического. Повышение pH кислотного раствора не оказало положительного влияния на результаты опытов. Это объясняется реакцией, происходящей между образующимися при растворении Fe_2O_3 ионами Fe^{3+} и ионами S^{2-}

$$2Fe^{3+} + S^{2-} \rightleftarrows 2Fe^{2+} + S.$$

Изменение стандартной свободной энергии при этой реакции $\triangle F^0$ равно $-57{,}64$ *ккал* и константа равновесия K при 373°K равна $5{,}9 \cdot 10^{33}$.

Хотя концентрация ионов S^{2-} в кислотном растворе мала, но также и равновесная концентрация ионов Fe^{3+} в данной системе оказывается небольшой. Это не только способствует растворению окиси железа, но также замедляет реакцию ионов Fe^{3+} с металлическим железом или атомарным водородом.

На основе приведенных результатов можно заключить, что при определении металлического железа в смеси с окислами и сульфидом железа получаются по водородному методу приблизительно правильные результаты, если в анализируемой смеси находится достаточно сульфида и если выделяющиеся газы остаются хотя бы частично в контакте с реакционной смесью. В таком случае в растворе остается и после растворения сульфида железа (II) достаточная концентрация ионов S^{2-}, в результате чего концентрация ионов Fe^{3+} не может заметно возрасти.

Определение сульфида железа (II) и закиси железа в анализируемой смеси дало приблизительно правильные результаты только в том случае, если в смеси недоставало окиси железа (опыт 2). Во всех других случаях при определении сульфида железа (II) и закиси железа результаты сильно отличались от фактического наличия этих компонентов. Даже прокаленная при 800°C окись железа заметно растворилась в присутствии сульфида железа (II) и при анализе смеси было найдено сульфида железа (II) вместо 33,2% только 24,7% и закиси железа вместо фактического 14,6% было найдено 26,3%. Таким образом определение сульфида в присутствии окиси железа по количеству выделяющегося сернистого водорода не дает правильных результатов, если раствор во время опыта остается в контакте с выделяющимися газами.

Выводы

1. В работе представлена, а также обоснована методика определения металлического железа по водородному методу в смесях, содержащих металлическое железо, окислы железа и сульфид железа (II).

2. При определении металлического железа в смеси с окисью железа при использовании в качестве растворителя 5% серной кислоты получаются уменьшенные результаты. Отклонения от фактических данных тем больше, чем ниже температура, при которой была прокалена окись железа. Присутствие окиси железа не мешает определению металлического железа, если в качестве растворителя пользуются 5% уксусной кислотой и окись железа прокалена при температуре не ниже 300°.

3. При анализе смесей, содержащих железо, окислы железа и сульфид железа (II) погрешность определения металлического железа не превышает 3%. Сила используемых кислот заметного влияния на результаты не оказывает.

4. Определение сульфида железа (II) и закиси железа не дает удовлетворительных результатов, если в смеси находится также окись железа.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Кротов. ЖПХ, XXIII, вып. 12, 1302 (1955).
2. Б. К. Торпан, Х. Х. Хыдреярв. Изв. высших учебных заведений, Энергетика, № 7, 105 (1959).
3. В. М. Латимер. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. ИЛ, Москва, 1954.
4. В. С. Сырокомский, В. Б. Авилов. Зав. лаб. XIV, вып. 11, 1279 (1948).

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 215 1964

УДК 620.193.4

Б. К. Торпан, А. К. Сийрде,
Э. К. Пийроя, Х. О. Вильбок

О ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗА В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФАТОВ И ХЛОРИДОВ

Сланцы Эстонской ССР содержат 0,7—0,8% хлора; большинство его приходится на органическую часть сланцев — кероген [1]; небольшая часть хлора находится в виде хлоридов в минеральной части сланцев [2]. При сжигании сланцев в топках хлор керогена выделяется в виде хлористого водорода, который реагирует с компонентами золы, образуя хлориды. В образцах золы, использованных нами в коррозионных испытаниях, содержание хлорид-иона было в пределах 0,30—0,65%. Целью настоящей работы было изучение совместного воздействия хлоридов и сульфатов на коррозию железа в условиях повышенных температур, соответствующих эксплуатационным условиям котельных установок.

Первая серия коррозионных испытаний была проведена в атмосфере аргона. Экспериментальная методика была аналогичной методике, описанной нами при опытах, где исследовалось воздействие на железо сульфатов без присутствия хлоридов (см. статью в настоящем сборнике стр. 131). Результаты опытов представлены на таблице 1, где для сравнения даны также результаты, полученные в присутствии только сульфатов. Согласно приведенным там данным восстановление сульфатов этих металлов железом начинается в присутствии хлоридов натрия или калия с более низкой температуры и при условии равных температур восстановление сульфатов происходит в присутствии хлоридов интенсивнее.

Вторая серия аналогичных коррозионных испытаний была проведена в атмосфере воздуха. В основу расчета был взят прирост веса. Результаты приведены в таблице 2.

Для сравнения там же приведены ранее полученные данные о коррозии железа в присутствии только сульфатов (т. е. без примеси хлоридов). В двух случаях, которые в таблице 2 отмечены значками * (при температуре 700° со смесями $K_2SO_4 + KCl$ и $Na_2SO_4 + NaCl$), солевая смесь плавилась,

Таблица 1

Восстановление сульфатов железом в присутствии хлоридов и без них. Опыты проведены в атмосфере аргона

Температура	Количество железа и сульфата, *мгэкв* Fe/*мгэкв* SO_4^{2-}	Использованные соли; их молярные соотношения	Количество восстановленного в сульфид сульфата, в % % от первоначального	
			Отдельные результаты	Средний результат
600	6,42/1,12; 6,76/1,15	K_2SO_4	0,45; 0,68	0,56
600	8,95/3,20; 6,47/2,56	$K_2SO_4 + KCl$ 10 : 1	4,53; 4,27	4,40
700	3,32/2,60; 8,03/3,44; 4,55/3,62	K_2SO_4	48,3; 44,8; 45,2.	46,1
700	6,36/2,48; 5,23/2,28; 6,52/3,10	$K_2SO^4 + KCl$ 1 : 1	75,3; 69,7; 75,0	73,3
550	4,72/2,11; 4,54/2,04	Na_2SO_4	сульфида не образовалось	
550	6,78/0,74; 5,70/0,59; 4,38/0,62	$Na_2SO_4 + NaCl$ 1 : 1	1,05; 1,12; 1,31	1,16
600	5,90/1,71; 8,97/1,34	Na_2SO_4	1,64; 1,81	1,72
600	4,58/0,64; 6,21/0,62	$Na_2SO_4 + NaCl$ 1 : 1	83,4; 85,6	84,5
610	6,21/1,25; 5,76/1,32	Na_2SO_4	5,92; 6,31	6,12
605	7,58/0,59; 7,73/0,66; 7,68/0,57	$Na_2SO_4 + NaCl$ 1 : 1	88,4; 87,8; 90,6	88,9
600	6,57/1,59; 5,84/1,72	$CaSO_4$	14,4; 13,8	14,1
600	6,53/1,38; 6,12/1,24	$CaSO_4 + KCl$ 1 : 1	24,8 25,7	25,3

доступ кислорода был возможен только с поверхности, что замедляло коррозию, вследствие чего результаты в этих случаях не подлежат сравнению с соответствующими результатами, полученными без примеси хлорида. Во всех остальных случаях мы получаем единый вывод: присутствие хлоридов наряду с сульфатами ускоряет коррозию железа. Это особенно заметно в случае смеси $CaSO_4 + NaCl$; коррозия железа по сравнению с присутствием только $CaSO_4$ ускоряется примерно в два раза.

Механизм ускорения коррозии смесями сульфата и хлорида представляет несомненный интерес. В одной из наших работ [3] мы рассматривали воздействие на железо сульфатов без примеси хлоридов, причем пришли к выводу, что механизм реакции сводится в этом случае к образованию промежуточного продукта — сульфида железа, который кислородом воздуха переводится в сульфат. Для установления влияния присутствия хлорида в смеси на окисление сульфида железа был представлен ряд опытов. В фарфоровые лодочки

Таблица 2

Высокотемпературная коррозия железа при воздействии сульфатов и смеси сульфата с хлоридом. Опыты проведены в атмосфере воздуха

Температура	Количество железа и сульфата *мгэкв* Fe/*мгэкв* SO_4^{2-}	Примешанные к железу соли; их молярные соотношения	Прирост веса смеси в процентах на навеску железа	
			Отдельные результаты	Средний результат
700	3,10/11,80; 2,18/5,86; 3,16/8,08	K_2SO_4	29,6; 27,8; 29,0	28,8
700*	2,47/7.51; 2,50/6,33; 2,22/6,21	$K_2SO_4 + KCl$ 10 : 1	21,9; 20,5; 18,1	19,8
600	1,77/3,54; 2,24/3,28	Na_2SO_4	6,17; 7,93	7,05
600	1,13/2,31; 1,23/2,64	$Na_2SO_4 + NaCl$ 1 : 1	9,66; 8,07	8,86
700	2,48/5,02; 3,11/8,70; 1,44/6,64	Na_2SO_4	23,4; 22,2; 24,4	23,3
700*	1,88/3,56; 3,31/2,85; 1,11/1,92	$Na_2SO_4 + NaCl$ 1 : 1	14,6; 15,0; 14,8	14,8
700	0,87/0,43; 1,10/0,56	$Na_2SO_4 + NaCl$ 1 : 10	29,0; 31,4	30,2
600	2,84/6,35; 2,08/4,82; 1,79/5,13	$CaSO_4$	7,22; 6,89; 7,52	7,21
600	2,19/1,87; 2,96/2,28	$CaSO_4 + NaCl$	15,9; 19,5	17,7
700	3,09/4,78; 2,61/6,25; 2,97/6,44	$CaSO_4$	20,2; 19,5; 19,6	19,8
700	1,78/2,99; 4,05/2,82	$CaSO_4 + NaCl$ 1 : 1	41,4; 39,4	40,4
700	2,02/—; 1,96/—	только NaCl	28,4; 29,6	29,0
600	железо без присутствия солей	—	6,96; 7,42; 6,96; 7,13	7,12
700	железо без присутствия солей	—	13,9; 14,0; 14,1	14,0

взвешивались смеси из сернистого железа и хлорида натрия или калия. Смеси выдерживали в течение трех часов в трубчатой печи при постоянной температуре в токе воздуха с обычным содержанием влаги в нем. Опыты проводились при температурах от 300° до 700°. Образующаяся газовая смесь была пропущена через раствор иода для определения количества сернистого газа или (при параллельно проведенном опыте) через раствор гидроокиси калия для определения хлористого водорода в газе. После опытов в оставшейся в лодочках смеси определяли непрореагированное количество сульфида и хлорида и образовавшийся ион сульфата.

Результаты вышеописанной серии опытов представлены в таблице 3. Согласно этим результатам присутствие хлоридов калия и натрия является ускоряющим фактором при окисле-

нии сульфидной серы в сульфиде железа (П) в сульфатную. Ускоряющее воздействие хлорида калия значительно сильнее влияния присутствия хлорида натрия. В процессе окисления наблюдается при 400° максимум как в случае использования сернистого железа без примеси хлоридов, так и наряду с ними. Образование сульфатов при окислении сульфида железа (П) начинается примерно при температуре около 300°; в этом процессе участвует и водяной пар воздуха, поскольку наряду с окислением сульфида из хлоридов вытесняется хлористый водород. Начиная с температуры 400° сульфат-иона образуется больше, чем соответствует эквивалентному количеству использованного в данном опыте хлорида, особенно в случае опытов, где в качестве хлорида был взят хлорид калия. Между тем сульфат железа (Ш) становится при температуре 400° неустойчивым [4]. Повидимому тут образуются двойные сульфаты калия и железа, которые термически устойчивее сульфата железа (Ш).

Нами были поставлены опыты также со смесями сульфида железа (П) и сульфата калия. Эти опыты доказали отсутствие заметного влияния присутствия сульфата калия на скорость окисления сульфида. Таким образом ускорителями этого процесса являются именно хлориды, в особенности хлорид калия, а не соли калия вообще.

Ускоряющее действие присутствующих хлоридов на окисление сернистого железа воздухом имеет непосредственное отношение к происходящей в соответствующих условиях коррозии железа. Образующийся при восстановлении железом сульфид железа (П) окисляется в присутствии хлоридов быстрее, что является причиной ускорения коррозии.

При пылевидном сжигании сланца-кукерсита в топках по данным, приведенным И. Эпиком [5], средняя степень улетучивания горючей серы равна 0,35—0,45. Большая часть, т. е. 55—65% серы в сланце переходит в сульфатную серу золы. При сжигании керогена сланцев образуется эквивалентно хлору в них количество хлористого водорода, который, реагируя с золой, образует хлориды, в том числе и сравнительно легколетучие хлориды калия и натрия. Хлориды образуют с сульфатами летучей золы низкоплавкие эвтектики, связывающие летучую золу в виде отложений на трубы котлов. Хлориды в отложениях являются фазой временного характера, так как при взаимодействии находящихся в дымовых газах серного ангидрида и водяного пара вытесняется хлористый водород и образуются соответствующие сульфаты. Нами проведенные опыты доказали, что хлориды калия и натрия могут быть устойчивыми фазами в составе летучей золы в условиях контакта с дымовыми газами только ниже 300°С.

Таблица 3

Результаты реакции сульфида железа с кислородом воздуха в присутствии хлоридов и без них

Температура	Использованный хлорид	Состав смеси, в *мг-экв*		Содержание сульфидной серы в остатке,		Содержание сульфатной серы в остатке,		Разность количества SO_4^{2-} в остатке и исходного хлорида, в *г-экв*	Содержание хлорида в остатке,	
		FeS	хлорид	*мг-экв*	в % % от исходной серы	*мг-экв*	в % % от исходной серы		*мг-экв*	в % % от исходного
300	—	3,07	—	1,74	56,7	0,019	0,62	—	—	—
300	NaCl	4,55	1,78	2,27	50,0	0,14	3,1	— 1,64	1,65	92,3
300	KCl	5,32	1,76	1,69	31,8	1,19	22,4	— 0,57	1,31	74,4
400	—	3,72	—	0,21	5,7	0,64	17,2	—	—	—
400	NaCl	4,24	1,66	0,13	3,1	1,93	45,4	+ 0,27	0,42	24,9
400	KCl	4,24	1,41	0,019	0,45	3,23	76,2	+ 1,82	0,22	15,6
500	—	4,45	—	0,48	10,8	0,30	6,7	—	—	—
500	NaCl	4,02	1,57	0,0	0,0	1,62	40,3	+ 0,05	0,034	2,16
500	KCl	3,64	1,21	0,0	0,0	2,14	58,8	+ 0,93	0,010	0,86
600	NaCl	3,35	1,31	0,0	0,0	1,33	39,8	+ 0,02	0,0	0,0
600	KCl	3,18	1,02	0,0	0,0	1,70	53,3	+ 0,68	0,0	0,0
700	NaCl	3,41	1,31	0,0	0,0	1,28	37,6	— 0,03	0,0	0,0
800	NaCl	3,30	1,29	0,0	0,0	1,17	35,4	— 0,12	0,0	0,0
900	NaCl	3,30	1,29	0,0	0,0	1,12	34,0	— 0,17	0,0	0,0

Коррозия железа в начальной стадии процесса протекает быстро, но затем замедляется из-за образования оксидной пленки на поверхности железа. Дальнейшая реакция происходит путем диффузии ионов железа через оксидную защитную пленку [6]. Нами была проведена серия опытов для установления влияния сульфатов и хлоридов на защитную пленку. Мы нагревали смесь окиси железа (Ш) и сульфата калия в течение одного часа в смеси газов, которые образовались при реакции сульфида железа (П) с кислородом воздуха (или при реакции смеси сульфида железа (П) и хлорида калия с кислородом и водяными парами воздуха). Количество окиси железа и сульфата калия были взяты соответственно весовому соотношению в реакции

$$Fe_2O_3 + 3K_2SO_4 + 3SO_3 \rightleftarrows 2K_3Fe(SO_4)_3.$$

После нагревания смесь обрабатывали 0,5 *н* серной кислотой, нагревали до кипения и выдерживали при кипении 15 минут. Затем определяли окись железа, перешедшую в раствор и для контроля также оставшуюся нерастворимой часть ее. При слепом опыте и в тех же условиях растворения, но проведенные без предварительного нагревания с сульфатом калия, было растворено 1,02% окиси железа. Результаты опыта приведены в таблице 4.

Таблица 4

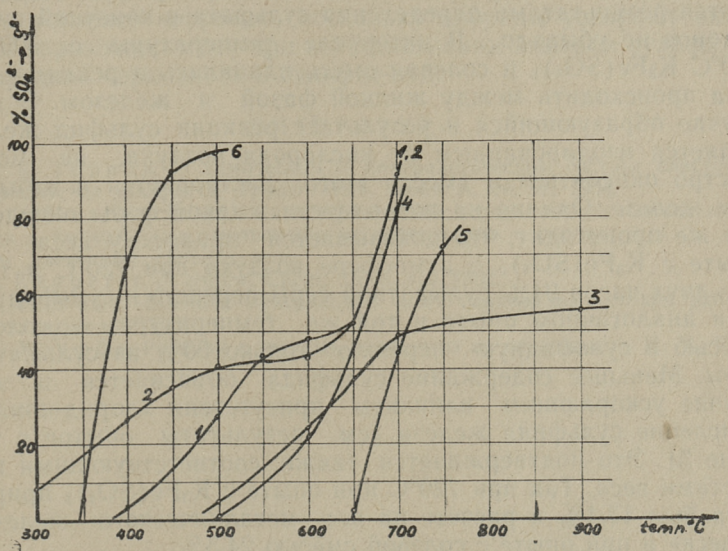
О реакции окиси железа с сульфатом калия в присутствии SO_2, SO_3 и HCl

Температура	Из смеси переходит в раствор при обработке 0,5 *н* серной кислотой, в %%-х от исходного количества окиси железа	
	после нагревания Fe_2O_3 с K_2SO_4 в присутствии SO_2 и SO_3	после нагревания Fe_2O_3 с K_2SO_4 в присутствии SO_2, SO_3 и HCl
300	—	1,7
400	—	3,42
500	4,84	12,1
600	32,0	47,2
700	50,8	70,2
800	54,8	59,1
900	5,3	33,1

Согласно этим результатам в условиях опытов из окиси железа и сульфата калия образуются двойные соли калия и железа. Аналогичные опыты, проведенные с нагреванием только окиси железа, без примеси сульфата калия в условиях такой же газовой атмосферы, не показали увеличения растворимости в серной кислоте. Присутствие HCl способствует

образованию растворимых двойных солей и понижает температуру их образования. При температурах выше 800° наблюдается резкое уменьшение в образовании растворимых соединений, поскольку в этих условиях температуры двойные сульфаты становятся термически неустойчивыми. Эта серия опытов доказывает, что при эксплуатации котельных установок, работающих на пылевидном сланце, оксидная защитная пленка на поверхностях нагрева в пределах температур от 300° до 800° не может образоваться, поскольку окись железа с соединениями калия и компонентами дымовых газов (SO_3 и HCl) дает двойные сульфаты.

В дальнейшем нами был проведен ряд опытов для выяснения особенностей коррозийного воздействия двойной соли железа $K_3[Fe(SO_4)_3]$ и смеси $Fe_2(SO_4)_3$, K_2SO_4 и KCl в молярном соотношении 1 : 4 : 2 (в дальнейшем тексте солевая смесь) в атмосфере аргона и в атмосфере воздуха. Согласно результатам, приведенным на фиг. 1, видно, что в атмосфере аргона восстановительное воздействие железа на сульфатную серу в $K_3Fe(SO_4)_3$ начинается с температуры 400°С, при



Фиг. 1. Восстановительное действие железа на сульфатную серу в $K_3Fe(SO_4)_3$ и солевой смеси $Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + KCl$:

1 — Fe + $K_3Fe(SO_4)_3$ в атм. аргона, *2* — Fe + солевая смесь в атм. аргона, *3* — Fe + солевая смесь в воздухе, *4* — Fe + $K_3Fe(SO_4)_3$ в воздухе, *5* — Fe + K_2SO_4 в атм. аргона, 6 — Fe + $Fe_2SO_4)_3$ в атм. аргона

которой возможно и образование этого соединения из окиси железа, сульфата калия и серного ангидрида. Восстановительное воздействие железа на солевую смесь начинается с температуры 300°. Эта температура на 50°С ниже начальной температуры восстановления $Fe_2(SO_4)_3$ железом. При температурах около 500° до 550° как в случае соединения $K_3Fe(SO_4)_3$ так и солевой смеси происходит восстановление сульфат-иона в сульфид в количестве, эквивалентном содержанию железа в них. При температуре 650°С начинается восстановление железом и остального количества сульфат-ионов (эквивалентных количеству калия). Это температура, при которой начинается восстановление железом сульфата калия. В случае опытов, проведенных в атмосфере воздуха, сульфид-ион находится в составе продуктов коррозии начиная с температуры 500°. Тут возникает вопрос, почему сульфид-иона нет в продуктах коррозии в интервале температур с 300° до 500°С, поскольку следует ожидать начала реакций при той же температуре, как в случае опыта в атмосфере аргона. В этих температурных условиях $K_3Fe(SO_4)_3$ и солевая смесь находятся еще в твердой фазе. Образовавшийся на поверхности железа сульфид железа находится в контакте с кислородом воздуха, окисляясь опять-таки в сульфат; это доказывается результатами определения сульфата в конечной смеси, которое не убывало. В интервале температуры от 500° до 550°С $K_3Fe(SO_4)_3$ и солевая смесь плавились и реакция должна происходить между жидкой фазой и железом. В этом случае образующийся в результате реакции сульфид железа является изолированным от кислорода воздуха, не может быстро окисляться и вместо этого растворяется в избыточном железе. Однако на поверхности жидкой фазы окисление все же происходит, что доказывается приростом веса. При опыте с $K_3Fe(SO_4)_3$ в атмосфере воздуха при 720°С в течение двух часов 91% сульфатной серы перешло в сульфидную. При аналогичном опыте и той же температуре с солевой смесью в сульфидную перешло только 50% из сульфатной серы. Меньшее содержание сульфида объясняется в этом случае ускоряющим влиянием присутствия хлорид-иона на окисление сульфида железа (см. результаты опытов в таблице 3). Это подтверждается также соответствующими приростами веса. Так при 720°С при опыте с $K_3Fe(SO_4)_3$ прирост веса был 13,4% в расчете на вес металлического железа в навеске и при опыте с солевой смесью 24,5%

Обобщая результаты опытов настоящей работы, мы предлагаем для объяснения коррозионных процессов котельных установок, работающих на пылевидном сланце-кукерсите, следующую схему (для температур, начиная от 300°С). Образую-

щаяся в начальной фазе при действии кислорода на поверхность труб оксидная защитная пленка реагирует с хлоридом калия в летучей золе и серным ангидридом и водяными парами в дымовых газах по реакции

$$Fe_2O_3 + 6KCl + 6SO_3 + 3H_2O \longrightarrow 2K_3Fe(SO_4)_3 + 6HCl.$$

Реакцию образующейся $K_3Fe(SO_4)_3$ с железом можно выразить следующими схематическими уравнениями:

$$2K_3Fe(SO_4)_3 + 13Fe \longrightarrow 3K_2SO_4 + 12FeO + 3FeS$$

(при температурах до 650°С) и

$$2K_3Fe(SO_4)_3 + 25Fe \longrightarrow 3K_2FeO_2 + 18FeO + 6FeS$$

(при температурах выше 650°С).

Образующийся сульфид железа отчасти растворяется в избытке железа, отчасти окисляется находящимся в дымовых газах кислородом и при дальнейшей реакции с образовавшимся согласно приведенным выше уравнениям сульфатом калия получается опять-таки исходный двойной сульфат калия-железа по уравнению

$$4FeS + 2SO_3 + 9O_2 + 6K_2SO_4 \longrightarrow 4K_3Fe(SO_4)_3$$

и процесс коррозии идет все дальше. Присутствие хлоридов заметно ускоряет коррозию, поскольку хлориды ускоряют окисление образовавшегося при восстановлении железом сульфатов сульфидной серы вновь в сульфат-ион.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. К. Торпан. О химическом и минералогическом составе пластов и пропластов кукерсита. Труды ТПИ, серия А, № 57, 1954.
2. Р. Э. Метсик. Хлориды при термической переработке эстонских сланцев и возможности уменьшения их содержания в смолах.
3. См. настоящий сборник, стр.
4. G. Keppeler. Z. angew. Chem., 15, S. 810, 1902.
5. И. П. Эпик. Влияние минеральной части сланцев на условия работы котлоагрегата. 1961.
6. К. Хауффе. Реакции в твердых телах и на их поверхности II. М., 1963

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 215 1964

УДК 541.18.04

А. Я. Аарна и А. Я. Рятсеп

ВЛИЯНИЕ РАЗНЫХ ФАКТОРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ МЕТОДОМ ЗОННОЙ ПЛАВКИ

Зонная плавка представляет собой один из перспективнейших методов разделения, который позволяет регулировать распределение растворимых компонентов в материале кристаллического строения.

Как зонная плавка, так и фракционная кристаллизация основаны на том, что концентрации компонентов системы в твердой и жидкой фазах различны. Основное различие между зонной плавкой и фракционной кристаллизацией состоит в том, что в первом случае одновременно плавится только часть материала, а не весь материал. Такая особенность в ведении процесса в огромной степени повышает эффективность кристаллизации как способа разделения и открывает новые пути ее применения.

Эффективность процесса зонной плавки зависит, во-первых, от характеристики исходной системы, главным образом коэффициента распределения k_0 и, во-вторых, от таких параметров аппаратуры, как скорость перемещения зоны f, число зонных проходов n, длина зоны l, длина слитка L в контейнере, относительная длина зоны l/L, расстояние между зонами r, толщина диффузионного слоя δ.

Для разумного проведения разделения методом зонной плавки необходимо знать роль и характер влияния каждого вышеупомянутого фактора на эффективность процесса.

В литературе почти нет специальных исследований о влиянии целого ряда существенных факторов на эффективность процесса зонной плавки для проведения успешного разделения кристаллических органических систем. Некоторые экспериментальные наблюдения такого рода были сделаны в работе Шилдкнехта и Веттера [1]. В этой работе изучалась эффективность разделения высших спиртов $C_{20}H_{41}OH$ и $C_{26}H_{53}OH$ в зависимости от скорости перемещения зоны.

В некоторых других работах [2—8] было установлено большое совместное влияние ряда факторов (скорость перемещения зоны, число зонных проходов, длина зоны) на результаты процесса зонной плавки, но к сожалению опыты были проведены в целях очистки разных органических веществ рассматриваемым способом.

Настоящая работа ставила своей целью изучить влияние основных факторов на эффективность разделения двойных кристаллических органических систем методом зонной плавки. Изучение таких закономерностей приобретает не только теоретическое, но и существенное прикладное значение.

Экспериментальная часть

Для проведения опытов пользовались подходящими двойными органическими системами, исходный состав которых в течение определенного периода был постоянный. Все избранные двойные системы были в известной мере характерные, так как компоненты всех разделимых систем оказались друг в друге как в жидкой, так и в твердой фазах неограниченно растворимыми.

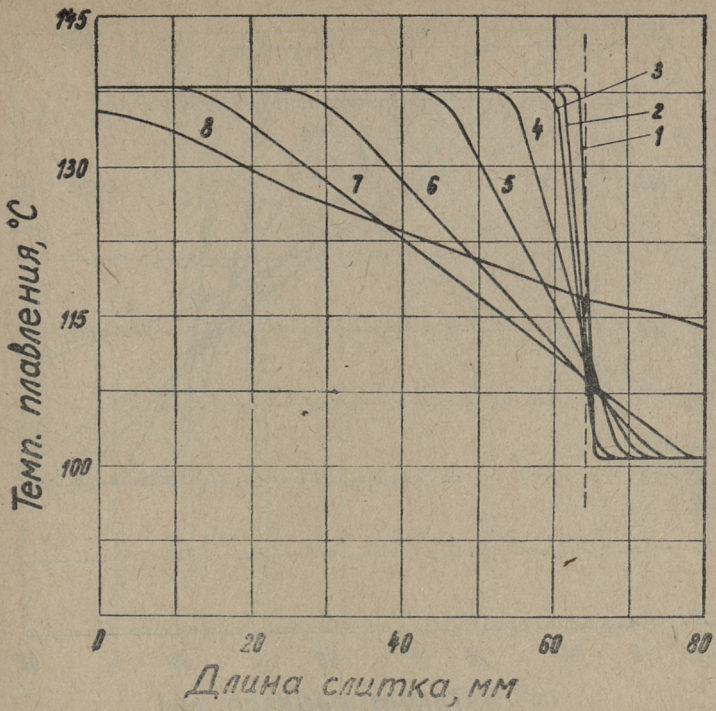
Необходимо отметить, что в таких системах неизбежно, что с изменением концентрации происходит изменение величины коэффициента распределения, поскольку независимо от того, который из компонентов считать примесью, величина коэффициента распределения должна приближаться к единице, как только концентрация другого компонента приближается к значению единичной молярной доли.

Устройство и принцип действия использованной аппаратуры для зонной плавки и методика работы нами были описаны ранее [9].

Зависимость разделения бинарных конденсированных систем от скорости перемещения зон через исследуемый образец была выяснена при зонной плавке таких систем (смесей), как фенацетин (80%) — 2-ацето-1-нафтол (20%) и антрацен (70%) — фенантрен (30%).

На фиг. 1 приведена упомянутая зависимость при разделении системы фенацетин (80%) — 2-ацето-1-нафтол (20%).

Из данных фиг. 1 видно, что при уменьшении скорости от 60 *мм/час* до 5 *мм/час* беспрерывно растет эффективность процесса разделения при одинаковом числе зон $n=12$. При дальнейшем уменьшении скорости до 1 *мм/час* продуктивность процесса зонной плавки однако стало понижаться, как явствует при наблюдении кривых *1* и *2*. Для получения разделения по кривой *1* (скорость $f=1$ *мм/час*), расход времени был пять раз больше, чем по кривой *3* (скорость $f=5$ *мм/час*), тем



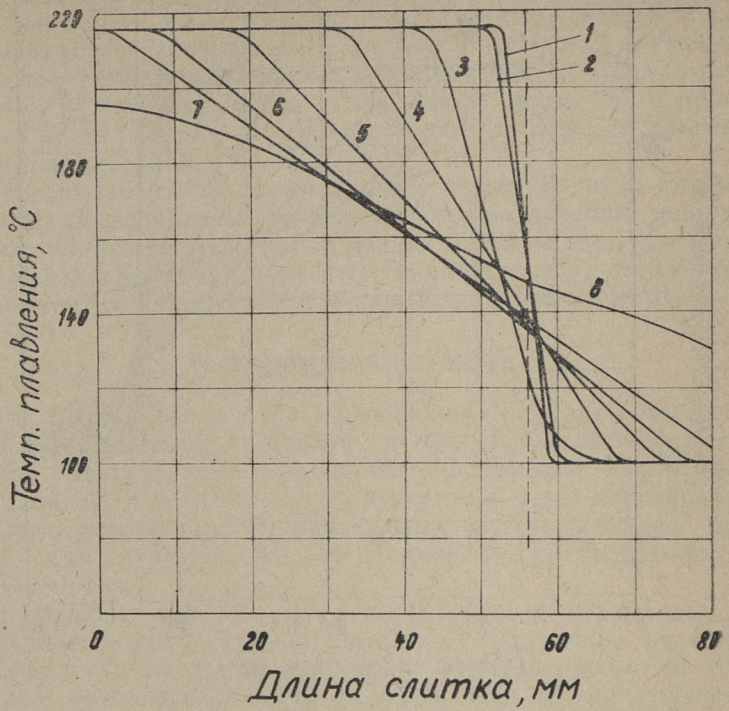
Фиг. 1. Зависимость разделения системы фенацетин (80%) — 2-ацето-1-нафтол (20%) от скорости перемещения зон, если $n=12$, $l=8$ *мм* и $L/l=10$: *1* — $f=1$ *мм/час*; *2* — 2; *3* — 5; *4* — 10; *5* — 20; *6* — 30; *7* — 40; *8* — 60

не менее различие между результатами процессов 1 и 3 незначительное.

Зависимость между характером разделения и скоростью перемещения зон при системе антрацен (70%) — фенантрен (30%) представлена на фиг. 2.

Почти максимальное разделение компонентов достигается при условиях, если число зон $n=30$ и скорость перемещения зон $f=2$ *мм/час*. Видно, что при уменьшении скорости кристаллизации до 2 *мм/час* эффективность процесса разделения так же беспрерывно растет, но при скорости 1 *мм/час* эффективность разделения заметных преимуществ опять не имеет.

Эти опыты показывают, что в зависимости от характеристики и свойств бинарной системы (в первую очередь от величины среднего коэффициента распределения) зонная плавка при одинаковом числе зон обеспечивает максимальное разделение только тогда, если скорость перемещения зон является достаточно минимальной.



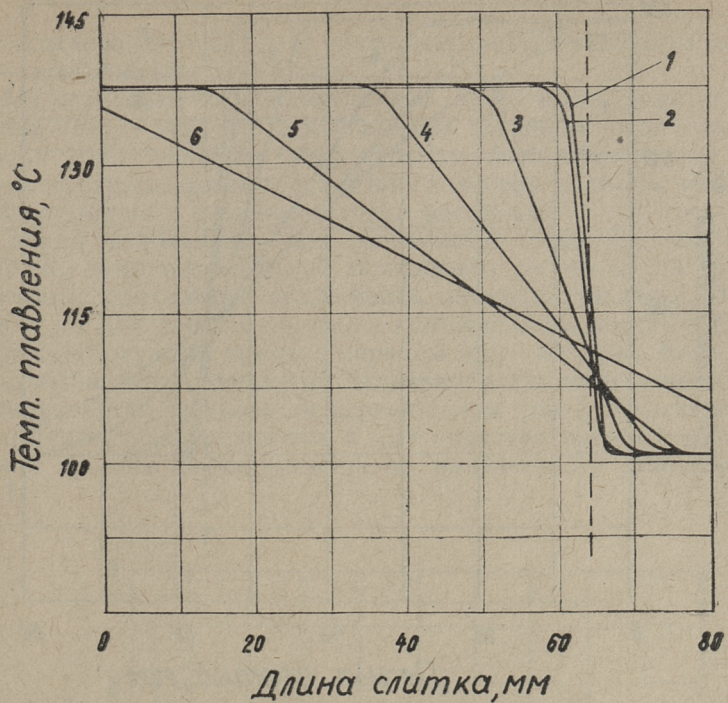
Фиг. 2. Зависимость разделения системы антрацен (70%) — фенантрен (30%) от скорости перемещения зон, если $n=30$, $l=5{,}5$ *мм* и $L/l=15$:
1—f = 1 мм/час; 2 — 2; 3 —5; 4 — 10; 5 — 20; 6 — 30; 7 — 40; 8 — 60

Величина среднего коэффициента распределения k_0 при системе фенацетин (80%) — 2-ацето-1-нафтол (20%) равняется 0,24, а при системе антрацен (70%) — фенантрен (30%) соответственно 0,62. Эти величины были определены по экспериментально полученным диаграммам состояния.

Из полученных кривых явствует (фиг. 1 и 2), что чем больше величина среднего коэффициента распределения k_0, тем меньше должна быть и необходимая скорость для достижения максимального разделения, если число зон n и относительная длина зоны l/L остаются постоянными.

Данные фиг. 1 и 2 утверждают, что при периодической зонной плавке предстоящее положение равновесия не совпадает с состоянием полного разделения системы. Это совпадение тем лучше, чем больше отличается средний коэффициент распределения k_0 от единицы.

При помощи систем фенацетин (80%) — 2-ацето-1-нафтол (20%) и антрацен (70%) — фенантрен (30%) подробно из-



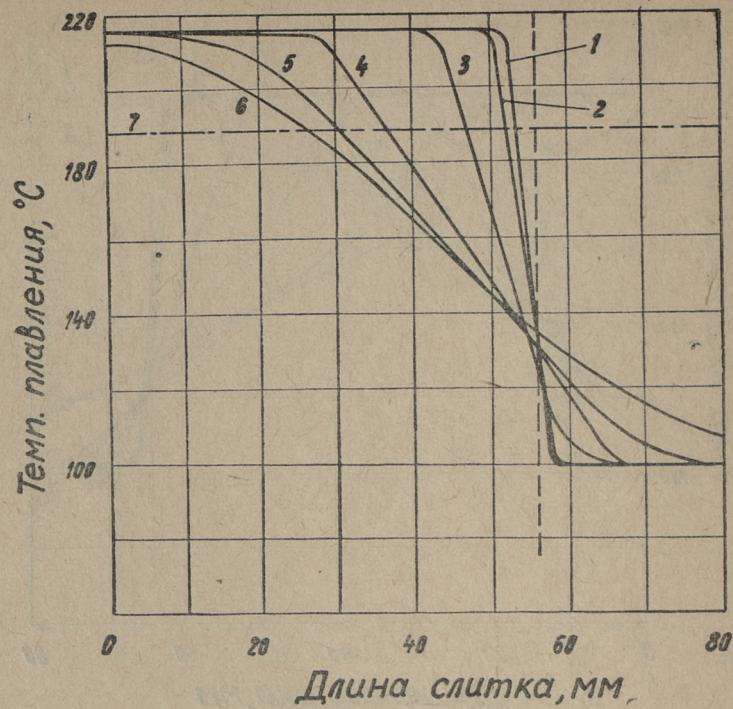
Фиг. 3. Зависимость разделения системы фенацетин (80%) — 2-ацето-1-нафтол (20%) от числа зон, если $f=5$ *мм/час*, $l=8$ *мм* и $L/l=10$:
1 — $n=20$; *2* — 12; *3* — 10; *4* — 8; *5* — 6; *6* — 4

учалась зависимость разделения также от числа зон n. В течение этих опытов скорость перемещения зон f и относительная длина зоны l/L были постоянные. Соответствующие величины этих параметров для системы фенацетин (80%) — 2-ацето-1-нафтол (20%) были 5 *мм/час* и 0,1.

На фиг. 3 представлена названная зависимость при исследовании разделения только что упомянутой системы.

Фиг. 3 показывает, что при увеличении числа зон беспрерывно возрастает и эффективность процесса разделения. Но это происходит до определенного предела и этим пределом является достаточное приближение к равновесному состоянию. При дальнейшем увеличении числа зон эффективность зонной плавки снижается (кривые *1* и *2* фиг. 3). Если при числе зон $n=12$ для разделения потребовалось 72 часа, то для числа зон $n=20$ продолжительность процесса была 120 часов.

Зависимость разделения от числа зон для систем антрацен (70%) — фенантрен (30%) приведена на фиг. 4.



Фиг. 4. Зависимость разделения системы антрацен (70%) — фенантрен (30%) от числа зон, если $f=5$ *мм/час*, $l=5{,}5$ *мм* и $L/l=15$:
1 — $n=50$; *2* — 40; *3* — 30; *4* — 20; *5* — 10; *6* — 5; *7* — исходное положение

В течение этого цикла скорость перемещения зон f была 5 *мм/час*, а относительная длина зоны l/L соответственно 0,07. Как видно из фиг. 4, эффективность разделения при числе зон 40 и 50 резко снижается и выход антрацена растет незначительно по сравнению с опытом, где число зон n было 30.

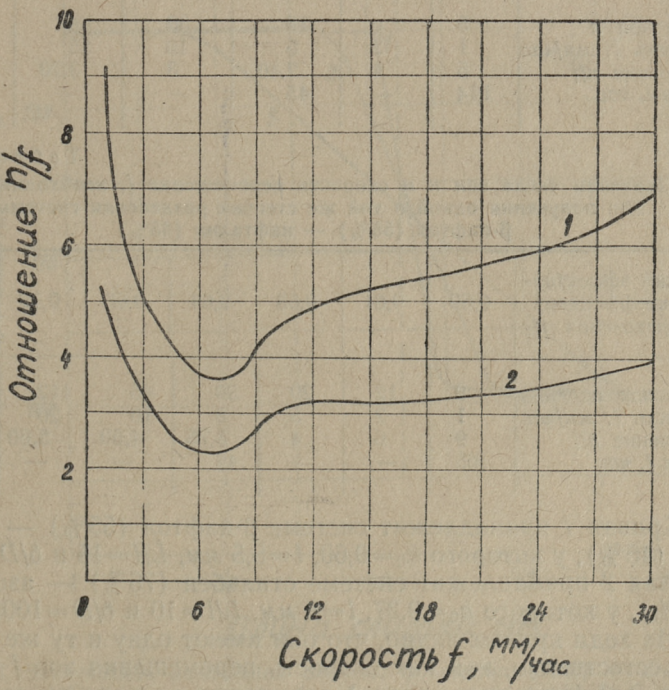
Проведенной серией опытов снова подтверждается, что достижению стопроцентного разделения препятствует возникновение т. н. равновесного состояния. Достижение самого равновесного состояния, как показывают опыты, таким же образом связано с большим расходом времени. Полное разделение компонентов тем ближе находится к равновесному состоянию, чем больше средний коэффициент распределения k_0 отличается от единицы.

Эта закономерность действительна только тогда, если во время процесса разделения кроме скорости перемещения зон f держать постоянными как относительную длину зоны l/L,

так и отношение δ/D, где δ — толщина диффузионного слоя, D — коэффициент диффузии.

На основании экспериментально полученных результатов можно заключить, что целью выбора скорости перемещения зон f и числа проходов (зон) n должно быть обеспечение требуемого выхода компонента с определенной чистотой в минимальное время и с минимальными расходами.

Время, необходимое для достижения определенного разделения, меняется в прямой зависимости от числа зон n и в обратной зависимости от скорости перемещения зон f. Отношение n/f для данного значения коэффициента распределения k_0 должно служить прямым мерилом этого времени. Ясно, что надо выбирать наименьшую величину указанного отношения. В зависимости от скорости перемещения зон f эффективный коэффициент распределения k для определенного компонента может принять любое значение от равновесного значения k_0 до 1.



Фиг. 5. Зависимость отношения n/f от скорости перемещения зон f:
1 — система: β — нафтол (55%) — нафталин (45%); $\kappa_0 = 0{,}60$; $l = 5{,}5$ мм; $L/l = 15$.
2 — система: стильбен (75%) — азобензол (25%); $\kappa_0 = 0{,}37$; $l = 8$ мм; $L/l = 10$

Для доказательства вышеизложенных положений зонной плавке подвергались такие бинарные системы, как стильбен (75%) — азобензол (25%) и β-нафтол (55%) — нафталин (45%). При предназначенных скоростях перемещения зон f экспериментально были найдены такие соответствующие числа зонных проходов n, при которых была достигнута одна и та же степень разделения.

Эти параметры и соответствующие величины отношения n/f представлены в таблицах 1 и 2. Для изученных систем зависимость отношения n/f от скорости перемещения зон f отображается кривыми на фиг. 5.

Таблица 1

Значения числа зон n и скорости перемещения f, необходимые для получения одной и той же степени разделения системы стильбен (75%) — азобензол (25%)

Средний эффективный коэффициент распределения k	0,37	0,38	0,40	0,43	0,46	0,57
Число зон n	5	8	12	30	48	120
Скорость f, *мм/час*	1	2	5	10	15	30
Отношение n/f	5	4	2,40	3	3,20	4
Время t, *час*	144	—	45	—	—	66

Таблица 2

Значения числа зон n и скорости перемещения f, необходимые для получения одной и той же степени разделения системы β-нафтол (55%) — нафталин (45%)

Средний эффективный коэффициент распределения k	0,60	0,61	0,63	0,64	0,66	0,72	0,78
Число зон n	9	12	20	30	45	112	208
Скорость f, *мм/час*	1	2	5	8	10	20	30
Отношение n/f	9	6	4	3,75	4,50	5,60	6,93
Время t, *час*	165	—	—	48	—	—	77

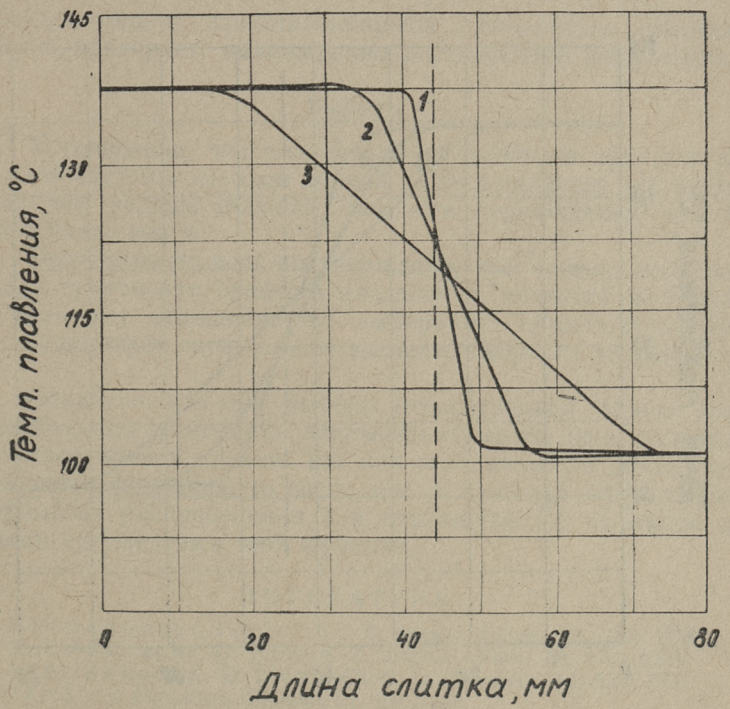
Кривая *1* принадлежит системе β-нафтол (55%) — нафталин (45%), у которого $k_0=0{,}60$, $l=5{,}5$ *мм*, $L/l=15$ и $\delta/D=1000$. Кривая *2* принадлежит системе стильбен (75%) — азобензол (25%), у которого $k_0=0{,}37$, $l=8$ *мм*, $L/l=10$ и $\delta/D=1000$.

Из хода кривых видно, что они имеют одну и ту же форму. Это естественно, так как скорость перемещения зон f и толщина диффузионного слоя δ оказывают во всех случаях одинаковое влияние на эффективный коэффициент распределения k.

Как следует из данных табл. 1 и 2 и фиг. 5, процесс разделения вовсе не является самым экономичным и оптимальным в случае, когда средний эффективный коэффициент распределения k равняется своему равновесному значению k_0.

Полученный экспериментальный материал показывает, что оптимальный средний эффективный коэффициент распределения k отличается тем более от своего равновесного значения k_0, чем больше численное значение оптимальной скорости перемещения зон f. Следует заметить, что для разделения реальных систем установленные закономерности имеют существенное практическое значение, так как именно у реальных систем взаимная растворимость компонентов очень разнообразна.

Зависимость результатов зонной плавки от относительной зоны l/L была исследована при разделении систем фенацетин (55%) — 2-ацето-1-нафтол (45%) и стильбен (55%) — дибензил (45%). Длина слитка L во всех случаях была 80 *мм*.



Фиг. 6. Зависимость разделения системы фенацетин (55%) — 2-ацето-1-нафтол (45%) от относительной длины зоны, если $n=12$, $f=5$ *мм/час*

$k_0=0{,}35$:

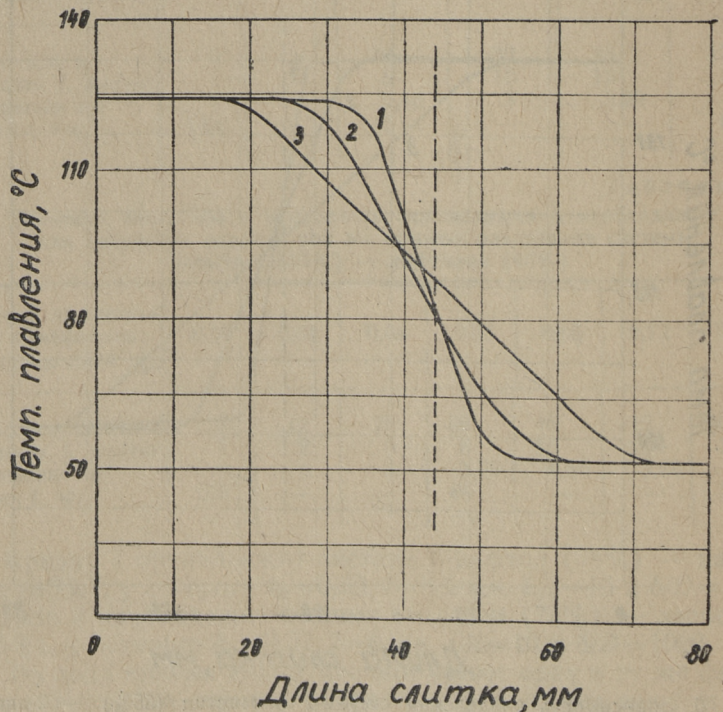
1 — $l/L=0{,}2$; *2* — 0,1; *3* — 0,05

Результаты опытов для первой системы приведены на фиг. 6.

Из фиг. 6 видно, что для системы фенацетин (55%) — 2-ацето-1-нафтол (45%) разделение является более эффективным, если относительная длина зоны $l/L=0{,}2$ при числе зон $n=12$ и скорости перемещения $f=5$ *мм/час*. Разделение весьма резко ухудшается при относительной длине зоны $l/L=0{,}05$: выход фенацетина только 35% от теоретического.

На фиг. 7 приведены результаты исследования процесса разделения системы стильбен (55%) — дибензил (45%). Свойства системы и параметры зонной плавки были следующие: $k_0=0{,}68$, $n=30$ и $f=5$ *мм/час*. Как видно из фиг. 7, разделение становится эффективным при уменьшении относительной длины зоны l/L от 0,15 до 0,05.

Полученные экспериментальные данные позволяют заключить, что параметр l/L имеет необходимое значение при разработке аппаратуры и оценке экономичности процесса разде-



Фиг. 7. Зависимость разделения системы стильбен (55%)—дибензил (45%) от относительной длины зоны, если $n=30$, $f=5$ *мм/час* и $k_0=0{,}68$:
1 — $l/L=0{,}05$; *2* — 0,07; *3* — 0,15

ления. Оптимальная относительная длина зоны l/L зависит от свойств разделимой исходной смеси (системы), главным образом от величины среднего коэффициента распределения k_0 и оптимального эффективного коэффициента распределения k.

Если средний коэффициент распределения k_0 в достаточной мере отличается от единицы ($k_0<0{,}6$), то становится полезным применять более длинные зоны. В таких случаях число зон n не намного превышает отношение l/L, получающееся от деления длины слитка на длину зоны.

Но если средний коэффициент распределения $k>0{,}6$, то лучшие результаты обеспечиваются более короткими зонами. В тех же случаях число зон $n \gg l/L$. В противном случае требуемое число зон n становится значительно больше и обратная диффузия другого компонента от конечного участка слитка снижает эффективность разделения, в результате которой удовлетворительное разделение компонентов является недоступным.

Следовательно, приближающееся равновесное состояние является критерием максимально достижимого разделения.

Выводы

1. Установлено, что разделение компонентов органической бинарной системы методом зонной плавки является тем эффективнее, чем меньше значение скорости перемещения зон f и больше число зон n.

2. Экспериментально подтверждено, что время, необходимое для проведения процесса разделения, является минимальным, если для отношения n/f выбирается наименьшая величина. Существует оптимальное значение скорости перемещения зон f.

3. Показано, что при выборе относительной длины зоны l/L необходимо учитывать взаимозависимость всех основных параметров зонной плавки. Так как относительная длина зоны l/L является функцией, то число зон n, средний эффективный коэффициент распределения k и отношение l/L являются основными аргументами этой функции.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Schildknecht, H. Vetter. Z. angew. Chem., **71**, 723, 1959.
2. H. Schildknecht, G. Hesse. Z. angew. Chem., **68**, 641, 1956.
3. H. Schildknecht, U. Hopf. Chem.-Ingr.-Techn., **33**, 352, 1961.
4. R. Handley. Manufact. Chemist, **27**, 451, 1956.
5. P. Sorensen. Chem. and Ind., № 51, 1593, 1959.
6. J. H. Beynon, R. A. Saunders. Brit. J. Appl. Phys., **11**, № 3, 128, 1960.
7. H. Schildknecht. Z. analyt. Chem., **181**, 254, 1961; **193**, 401, 1963.
8. A. R. Lacey, L. E. Lyons. Rev. Scient. Instrum., **34**, № 3, 309, 1963.
9. А. Я. Аарна, А. Я. Рятсеп. Труды ТПИ, сер. А, № 210, 1964.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 215 1964

УДК 547.56

А. Я. Аарна, А. Я. Рятсеп

РАЗДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ МЕТОДОМ ЗОННОЙ ПЛАВКИ

В связи с развитием техники эксперимента в современной химии на первый план выдвигалось исследование процессов, лежащих в основе разделения и очистки. Естественно поэтому, что особое внимание надо обратить на развитие производства качественных реактивов и химически чистых веществ.

Новейшим методом разделения сложных химических веществ с целью их дальнейшего изучения и использования является зонная плавка. Хотя зонная плавка является общепризнанным промышленным и научным методом, его распространение на органические системы для их разделения пока весьма ограничено.

Преимущества зонной плавки перед ректификацией должны проявляться главным образом тогда, когда надо осуществлять разделение разных изомерных соединений. Отдельные изомеры мало различаются между собой в отношении температуры кипения, которая зависит в основном от внутримолекулярных сил и молекулярного веса. Но разность совершенно очевидна при сравнении температур плавления, определяющими у которых являются именно размеры (величина) молекул и их структурная симметрия.

Если, например, 1,2,4-трибромбензол имеет температуру кипения 276°С и температуру плавления 44°С, то для 1,3,5-трибромбензола соответствующие температуры составляют 278°С и 121°С.

Следует еще отметить, что многие легко разлагающиеся соединения, обладающие высокой упругостью пара, плохо поддаются фракционной дистилляции. В последнем случае зонная плавка, являющаяся одним из видов многочисленных вариантов осуществления процессов разделения, представляет собой весьма интересный метод.

В данной работе, являющейся развитием предыдущей *, основное внимание обращено на то, чтобы обстоятельно показы-

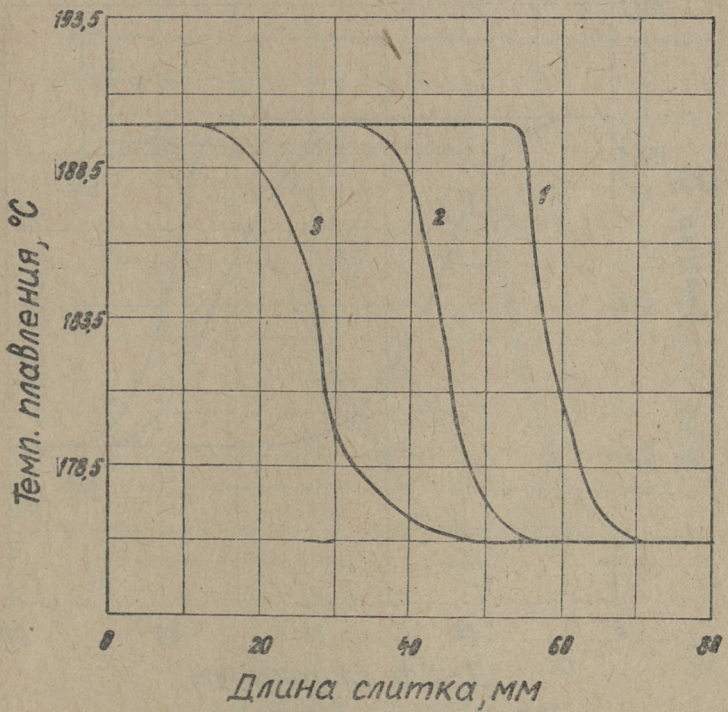
* А. Я. Аарна, А. Я. Рятсеп. Труды ТПИ, сер. А, № 210 (1964).

Таблица 1

Свойства исследованных бинарных систем и основные параметры их разделения

№ пп.	Название системы А—Б	Разница т. пл., *град*	Разница т. кип., *град*	Длина слитка, *мм*	Длина зоны, *мм*	Число зон	Скорость перемещения зон, *мм/час.*	Максим. выход комп. А, %
1	2,7-дигидрооксинафталин-1,4-дигидроксинафталин	14	возг.	80	5,5	30	5	84,5
2	2,3,5-триметилфенол-2,4,5-триметилфенол	22,1	2—3	80	5,5	20	5	80
3	2,4,6-триметилфенол-3,5-диметилфенол	2	0,3	80	4	35	5	78,5
4	2,5-диметилрезорцин-4,5-диметилрезорцин	26	возг.	80	4	25	5	72,5
5	3,5-диметилфенол-4-этилфенол	22,2	0,5	80	5,5	20	5	66,5
6	*n*-трет.-бутилфенол-*n*-втор.-бутилфенол	40	3—4	80	5,5	25	5	80
7	умбеллиферон-β-метилумбеллиферон	7,6	возг.	80	5,5	40	5	81,5
8	β-нафтол-1-метил-β-нафтол	10,2	—	80	5,5	20	5	56,5
9	бензойная кислота-*n*-этилбензойная кислота	9,1	—	80	5,5	20	5	80
10	2-метоксинафталин-2-этоксинафталин	34,5	8	80	4	30	5	80,5
11	стеариновая кислота-пальмитиновая кислота	5,4	27, разл.	80	4	30	5	51,5
12	2-ацетонафтон-1-вцетонафтон	19	4	80	5,5	30	5	78
13	1,2-нафтилкетон-1-нафтилкетон	33,3	возг.	80	5,5	25	5	76,5
14	дифениловый эфир гидрохинона-дифениловый эфир резорцина	15,5	—	80	5,5	25	5	73,5
15	бензилдисульфид-бензилсульфид	22	—	80	5,5	20	5	84,5
16	дифенилендисульфид-дифенилдисульфид	99,5	разл.	80	5,5	30	5	85,5
17	нафталин-тионафтен	48,1	3.1. возг.	80	8	24	6	76
18	β-нафтол-тио-β-нафтол	41,2	2 разл.	80	8	24	6	65
19	β — хлор-нафталин — β — метил-нафталин	21	18	80	8	30	6	82
20	4 — бромдифенил — 4 — хлордифенил	13,9	7	80	8	24	6	63,5
21	2,4,6-трибромфенол — 2,4,6-трихлодфенол	28	возг.	80	8	36	6	76,5

№№ пп.	Название системы А—Б	Разница т. пл., *град*	Разница т. кип., *град*	Длина слитка, *мм*	Длина зоны, *мм*	Число зон	Скорость перемещения зон, *мм/час*	Максим. выход компонента А, %
22	*п* — бромнитробензол — м — бромнитробензол	71	0,5	80	8	20	6	76,5
23	карбазол — антрацен .	29,1	14,3	80	8	30	6	80
24	карбазол — фенантрен .	146	11,6	80	8	28	6	82
25	изатин — 5-метилизатин	15	возг.	80	6	32	6	23,5
26	аценафтен — аценафтилен	2,5	2,5	80	6	48	6	62,5
27	1-бензил-4-фенилбензол-1-бензил-2-фенилбензол	31,3	3—4	80	6	20	6	86



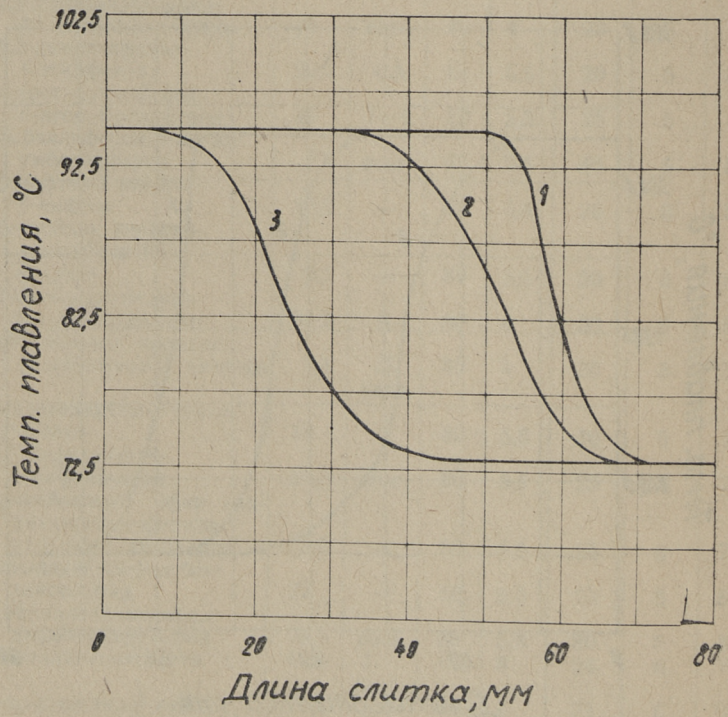
Фиг. 1. Разделение системы 2,7-дигидроксинафталин (А) — 1,4-дигидроксинафталин (Б):
1 — А — 80% и Б — 20%; *2* — А — 55% и Б — 45%; *3* — А — 30% и Б — 70%

вать достаточную способность зонной плавки для разделения разнообразных кристаллических органических систем на индивидуальные компоненты. Особое внимание было обращено на кислородсодержащие и серусодержащие соединения и системы.

Экспериментальная часть

Зонной плавке нами подвергалось более 50 кристаллических бинарных систем из разных органических веществ. Свойства и параметры процесса разделения для особо занимательных систем приведены в табл. 1.

Для исследования разделения приведенных в табл. 1 систем были изготовлены смеси, в которых содержание компонента с более высокой температурой плавления (А) составляло 80,55



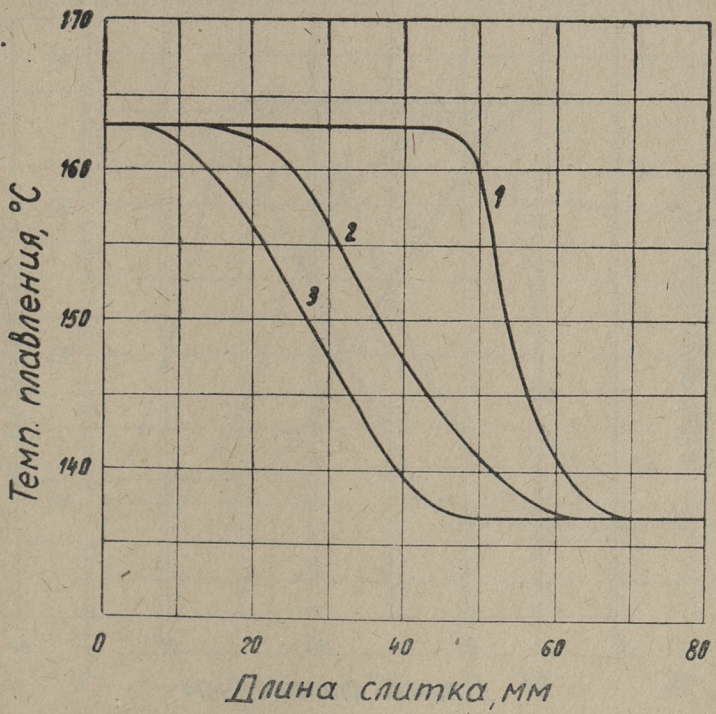
Фиг. 2. Разделение системы 2,3,5-триметилфенол (А) — 2,3,5-триметилфенол (Б):
1 — А — 80% и Б — 20%; *2* — А — 55% и Б — 45%;
3 — А — 30% и Б — 70%

и 30%, тогда как содержание другого компонента (Б) было соответственно 20,45 и 70%.

Очистка многих индивидуальных соединений была также проведена зонной плавкой. Скорость перемещения зон при очистке исходных органических веществ была 10—15 *мм/час.* Для получения однородного слитка максимальная скорость контейнера при направленной кристаллизации составляла 36 *мм/час.*

На фиг. 1—4 приведены графически результаты разделения некоторых фенольных бинарных систем.

Из полученных данных явствует, что алкильные производные некоторых фенолов, являясь по своему химическому составу, кристаллической структуре и молекулярным объемам достаточно похожими или вполне одинаковыми, могут давать твердые системы, разделение которых методом зонной плавки оказывается более эффективным и селективным, по сравнению



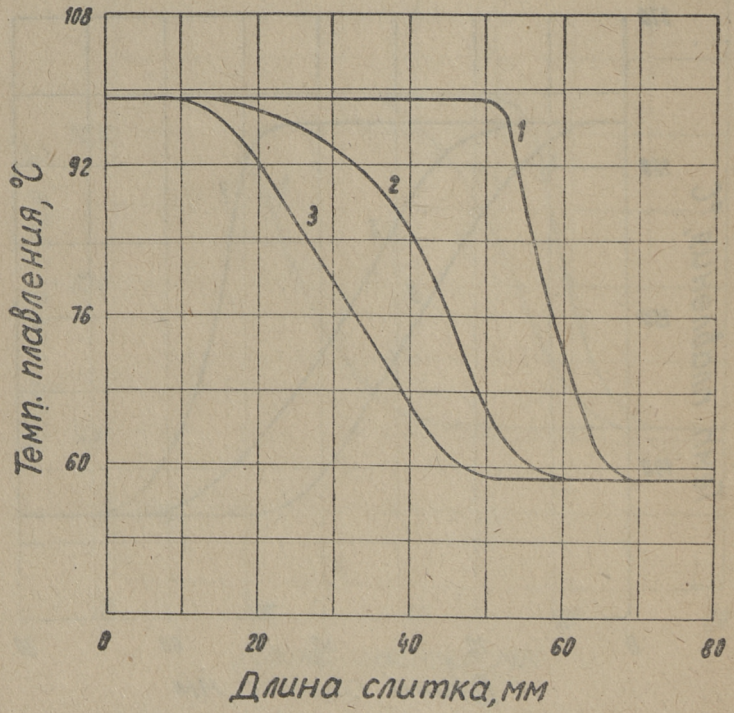
Фиг. 3. Разделение системы 2,5-диметилрезорцин (А) — 4,5-диметилрезорцин (Б):
1 — А — 80% и Б — 20%; *2* — А — 55% и Б — 45%; *3* — А — 30% и Б — 70%

с методами обыкновенной фракционирующей кристаллизации.

Зонная плавка фенольных систем показывала, что взаимная растворимость компонентов в твердой фазе зависит не только от сходства химической структуры компонентом, но и от сложности химической структуры: число циклов в молекуле, количество и характер функциональных групп.

Следовательно, по разделимости (в сторону уменьшения) разные алкилфенольные бинарные смеси устанавливаются в следующий ряд: алкильные производные одноатомных фенолов, алкильные производные двухатомных фенолов, алкильные производные многоатомных фенолов, алкильные производные нафтолов и дигидроксинафталинов, многоядерные и гетероциклические фенолы.

Отсюда видно, что производные резорцина являются удовлетворительно разделимыми таким методом как зонная плавка. Разделение с помощью ректификации является прак-



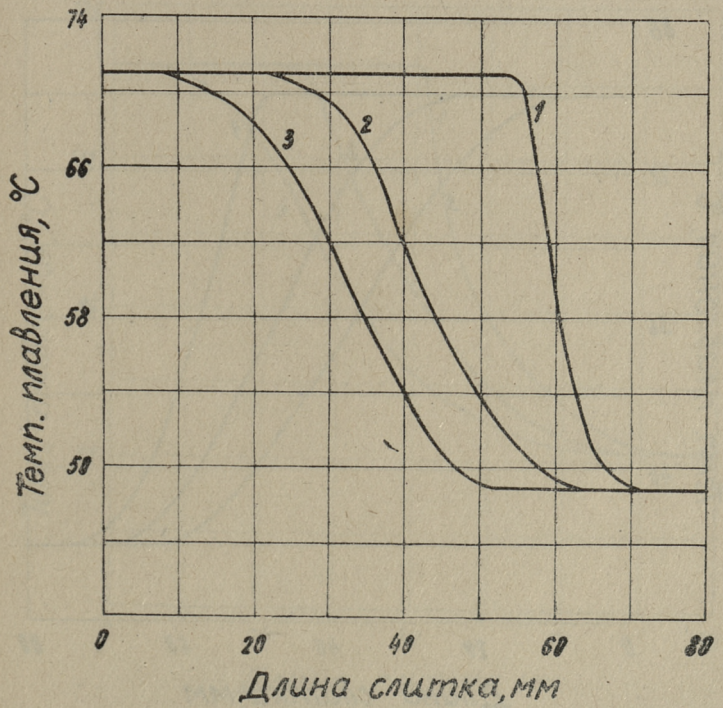
Фиг. 4. Разделение системы *п* — трет.-бутилфенол (А) — *п* — втор.-бутилфенол (Б):
1 — А — 80% и Б — 20%; *2* — А — 55% и Б — 45%;
3 — А — 30% и Б — 70%

тически невозможным вследствие заметной их возгонки и близости температур кипения.

Исследование разделения системы 2,4,6-триметилфенол — 3,5-диметилфенол утверждало, что зонная плавка действительно обеспечивает достижение очень тонкого разделения: температуры плавления отдельных компонентов могут различаться даже в незначительной мере (1—2 *град*). Конечно, в подобном случае разделение методом зонной плавки требует особенно аккуратного и внимательного ведения всего технологического процесса.

Из табл. 1 видно, что разделение систем из изомерных и структуроподобных ароматических карбоновых кислот, кетонов, простых и сложных эфиров методом зонной плавки тоже дает вполне хорошие результаты. При разделении нисколько не происходило окисления или разложения компонентов.

Результаты исследования показывают еще, что эффективность процесса разделения зависит в существенной мере от



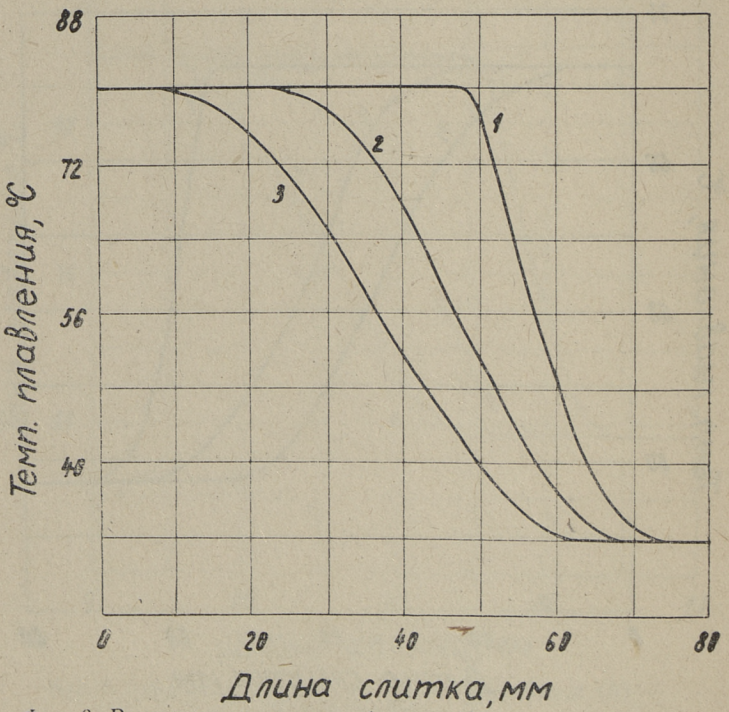
Фиг. 5. Разделение системы бензилдисульфид (А) — бензилсульфид (Б):
1 — А — 80% и Б — 20%; *2* — А — 55% и Б — 45%;
3 — А — 30% и Б — 70%

кристаллизуемости компонентов системы. Значение хорошей кристаллизуемости показывали опыты с системой стеариновая кислота — пальмитиновая кислота. Максимальный выход стеариновой кислоты достигает в данных условиях только 51,5%.

На фиг. 5—7 приведены графически результаты разделения некоторых систем из серусодержащих органических соединений.

Тионафтен из-за близости температур кипения его и нафталина (соответственно 221°С и 217,9°С) практически от нафталина в процессе ректификации неотделим. Так как тионафтен способен образовывать с нафталином смешанные кристаллы, то разделение их методом зонной плавки происходит полностью и хорошо (фиг. 6).

Разделение такой системы как β-нафтол-тио-β-нафтол зонной плавкой тоже хорошо осуществимо (фиг. 7): разница температур плавления составляет 41,2 *град.* Такая разница обеспечивала нам высокую эффективность процесса разделения.



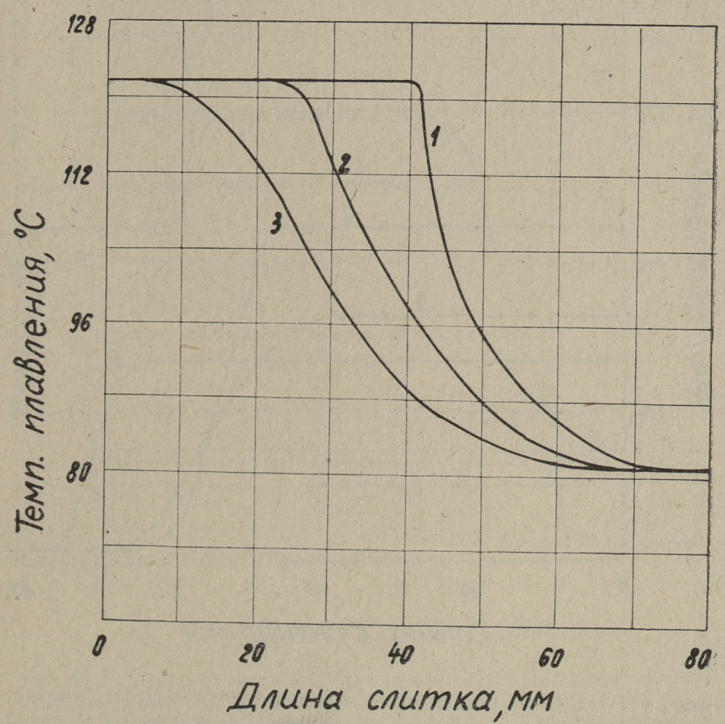
Фиг. 6. Разделение системы нафталин (А) — тионафтен (Б):
1 — А — 80% и Б — 20%; *2* — А — 55% и Б — 45%;
3 — А — 30% и Б — 70%

Как следует из изложенного, полученные таким образом результаты вполне объективно изображают действительность.

Опыты с галоген- и азотсодержащими соединениями и ароматическими углеводородами показывали, что во многих случаях зонная плавка дает превосходные результаты, обеспечивая высокую эффективность и селективность. Только плохая кристаллизуемость может иногда ограничивать использование метода зонной плавки для разделения разных органических систем.

Вторая серия опытов была проведена с целью исследования разделения разных систем из насыщенных дикарбоновых кислот.

Проблема разделения названных кислот в настоящее время актуальна, так как установлено, что путем низкотемпературного окисления керогена сланца можно получить целевым назначением насыщенные дикарбоновые кислоты C_4—C_{10}.



Фиг. 7. Разделение системы β-нафтол (А) — тио-β-нафтол (Б):
1 — А — 80% и Ь — 20%; *2* — А — 55% и Б — 45%;
3 — А — 30% и Б — 70%

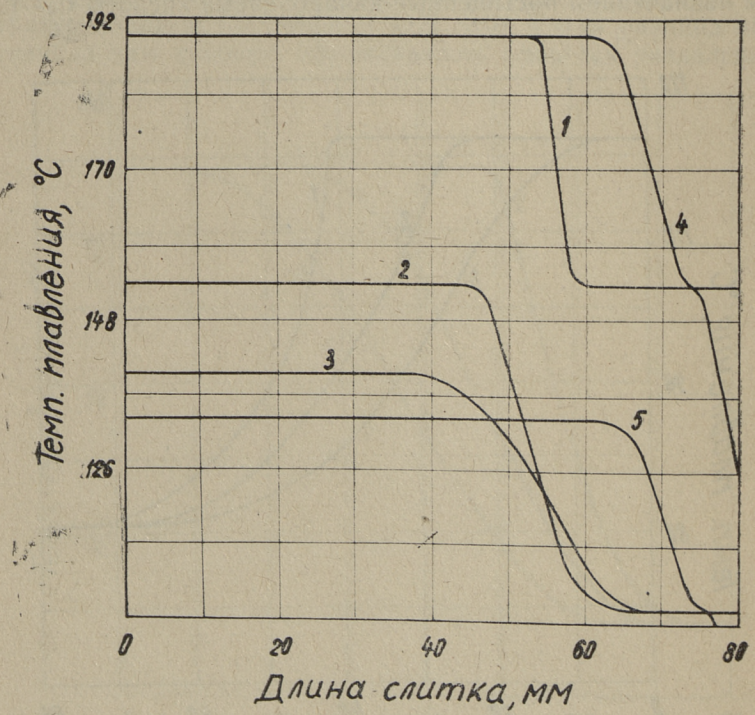
Но разделение полученной смеси на индивидуальные кислоты является до сих пор проблемой, которая требует еще своего завершения.

Для проведения опытов в качестве исходных веществ были взяты индивидуальные двухосновные кислоты с высокой степенью чистоты. Для осуществления разделения были использованы как 10-зонная установка, так и 12-зонная аппаратура.

В системах А-Б содержание компонента А было 70—75%, а компонента Б соответственно 25—30%.

Параметры зонного процесса были следующие:

Длина слитка, *мм*	80;
Длина зоны, *мм*	5,5 и 8;



Фиг. 8. Разделение систем из насыщенных дикарбоновых кислот:

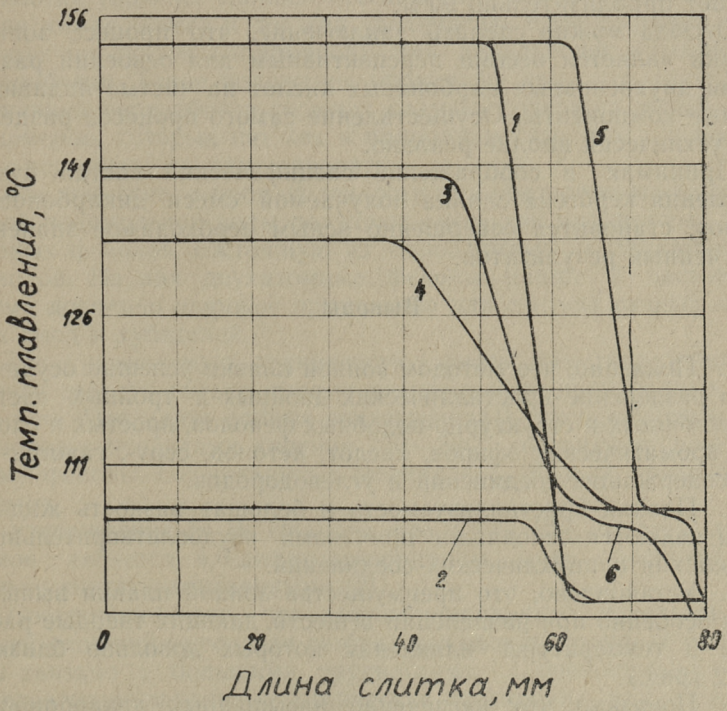
1 — система янтарная кисл. (70%) — адипиновая кисл. (30%); *2* — система адипиновая кисл. (70%) — пимелиновая кисл. (30%); *3* — система пробковая кисл. (75%) — пимелиновая кисл. (25%); *4* — система янтарная кисл. (85%) — адипиновая кисл. (8%) — пробковая кисл. (7%); *5* — система себациновая кисл. (85%) — азелаиновая кисл. (9%) — пимелиновая кисл. (6%)

Число зон 20 и 24;
Скорость перемещения зон, *мм/час* 5.

Результаты опытов представлены на фиг. 8 и 9.

Как видно из приведенных кривых, разделение ряда систем из насыщенных дикарбоновых кислот происходит успешно. Выходы чистых кислот достигают 80—85%, для янтарной и адипиновой кислот даже 95%. Притом отдельные компоненты выделяются с очень высокой чистотой (выше 99,5%).

Проведенные исследования показали, что полное разделение бинарной системы достигается только тогда, когда различие между числами углеродных атомов в молекулах отдельных компонентов не превышает 2. Системы, как пробковая



Фиг. 9. Разделение систем из насыщенных дикарбоновых кислот:

1 — система адипиновая кисл. (70%) — глутаровая кисл. (30%); *2* — система пимелиновая кисл. (70%) — глутаровая кисл. (30%); *3* — система пробковая кисл. (75%) — азелаиновая кисл. (25%); *4* — система себациновая кисл. (75%) — азеланновая кисл. (25%); *5* — система адипиновая кисл. (85%) — пимелиновая кисл. (10%) — глутаровая кисл. (5%); *6* — система азелаиновая кисл. (85%) — пимелиновая кисл. (7%) — глутаровая кисл. (8%)

кислота — себациновая кислота и адипиновая кислота — пробковая кислота, составляют исключение. Во всех остальных случаях возникают эвтектические смеси и некоторые другие фазовые превращения (например, твердые растворы с точкой минимума).

Зонная плавка применялась и для разделения разных тройных систем из тех же кислот. Параметры процесса были те же самые, только число зон составляло 35—40. Содержание компонента А в системах было 85%, а общее содержание компонентов Б и В составляло 15%. На фиг. 8 и 9 приведены соответствующие кривые разделения тройных систем.

Как видно из данных фиг. 8 и 9, выделение преобладающего системного компонента с высокой чистотой не представляет никаких трудностей. Выходы таких компонентов, как янтарная, себациновая, адипиновая и азелаиновая кислоты, достигает приблизительно 90%.

Отсюда можно сделать заключение, что процесс зонной плавки является весьма перспективным для освоения разделения двухосновных карбоновых кислот на чистые индивидуальные компоненты. Осуществление самого процесса разделения технически вполне реально.

Принимая в соображение специфический состав путем окисления керогена сланца получаемой смеси дикарбоновых кислот, становится совершенно ясным необходимое значение полученных результатов.

Выводы

1. Показано, что методом зонной плавки успешно осуществимо разделение кристаллических двойных и тройных систем из изомерных и структурно-подобных фенолов, простых и сложных ароматических эфиров, кислот, кетонов, серу-, галоген- и азотсодержащих соединений и углеводородов.

2. Плохая кристаллизуемость и большая вязкость жидкой фазы являются основными причинами неудовлетворительного разделения алициклических соединений.

3. Установлено, что преимущества зонной плавки выявляются особенно при разделении веществ, дающих твердые растворы и температуры плавления которых довольно близкие (1—2 град.).

4. Показано, что разделение насыщенных дикарбоновых кислот методом зонной плавки успешно осуществимо. Разделение бинарной системы полное, если различие между числами углеродных атомов в молекулах не больше 2. Полученные карбоновые кислоты имеют высокую степень частоты (выше 99,5%).

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 215 1964

УДК 547.56

А. Я. Аарна, А. Я. Рятсеп

О ВЫДЕЛЕНИИ ПРОИЗВОДНЫХ РЕЗОРЦИНА ИЗ СУММАРНЫХ ФЕНОЛОВ СЛАНЦЕВОЙ ПОДСМОЛЬНОЙ ВОДЫ

Теперь уже всем ясно, что экономически неправильно от переработки горючих сланцев отсекать сланцевую химию. Сланцевая химия может и должна увеличивать свои поставки ценнейших продуктов (мономеров) для дальнейшей химической переработки. Такое положение оправдано тем, что продукты первичной переработки горючих сланцев содержат целый ряд мономеров, которых нет как в природном газе, так и в нефти, и их надо было бы синтезировать.

Как известно, в промышленности при обезвреживании сланцевой подсмольной воды получают смесь так называемых суммарных фенолов, состоящую из одноатомных и двухатомных фенолов. Из них двухатомные фенолы нашли в настоящее время довольно широкое применение для синтеза разных клеевых смол и дубителей.

Так называемую техническую смесь диметилрезорцинов нельзя считать только смесью диметильных производных резорцина. Последние данные показывают [1], что основную массу фенолов с пределами кипения 270—320° составляют по-видимому фенолы, содержащие в молекуле 7, 8 и 9 углеродных атомов.

Утверждения Б. И. Иванова, что почти 40% от всех дифенолов является 4,6-диметилрезорцином, мало обоснованы и нельзя считать доказанными [2].

Совершенно ясно, что квалифицированное использование такой сложной смеси для синтеза высококачественных продуктов связано с большими трудностями. Следовательно, требуются индивидуальные химические соединения или, в крайнем случае, узкие, хорошо определенные фракции.

Целью настоящей работы, исходя из вышеприведенных положений, было выяснение возможностей для получения индивидуальных химических соединений из дифенолов подсмольной воды горючих сланцев. Получение, например, индивидуальных

производных резорцина представляет значительный интерес с точки зрения применения их в определенной области [3].

Следует отметить, что разделение разных метильных производных резорцина посредством фракционированной перегонки чрезвычайно сложно вследствие незначительной разницы их температур кипения. Для их выделения ни один из многих способов разделения не эффективен в отдельности.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья были использованы суммарные фенолы подсмольной воды, выпускаемые сланцеперерабатывающим комбинатом им. В. И. Ленина и отвечающие ВТУ 479-56.

В ходе вакуумной разгонки при 10 *мм рт. ст.* дифенольная часть суммарных фенолов была разделена на 5 фракций. Данные разгонки показывали, что в пределах 280—289° состав фенолов является сравнительно гомогенным (выход этой фр. 75% на всю дифенольную часть), но это еще не значит, что мы имеем дело с каким-то индивидуальным веществом.

Все фракции, полученные в результате вакуумной разгонки и представлявшиеся собой светложелтые, вязкие, постепенно кристаллизующие жидкости, были детально анализированы.

Результаты анализа показывали, что фенолы подсмольной воды с пределами кипения 270—310° вроде как бы содержали в основном двухатомные фенолы (диметильные производные резорцина), молекулярная формула которых $C_8H_{10}O_2$.

Только дополнительное разделение полученных фракций является по-видимому необходимой предпосылкой для успешной разработки метода получения индивидуальных фенольных соединений.

Так как одной целью настоящей работы явилось применение метода зонной плавки, то для получения кристаллических исходных веществ была применена т. н. селективная кристаллизация из 1,2-дихлорэтана. Опыты показывали, что бензол или толуол не годятся для проведения селективной кристаллизации из-за возникновения двухфазной системы. При использовании растворителем 1,2-дихлорэтана система при благоприятных условиях (25—30°) оказывалась гомогенной.

Процесс селективной кристаллизации основан на том, что симметрические пара-изомеры кристаллизуются значительно быстрее, чем соответствующие орто-изомеры и мета-изомеры [4]. Если разглядывать структуру диметильных производных резорцина, тогда можно заметить, что самая симметрическая

структура является у 2,5-диметилрезорцина. Наибольшую степень симметрии уверяет и температура плавления — 163°С. Монометилрезорцины не сравнимы в отношении симметрии с 2,5-диметилрезорцином (например, 5-метилрезорцин).

Следовательно, при благоприятных условиях должен селективно выкристаллизоваться 2,5-диметилрезорцин. Ход процесса селективной кристаллизации зависит в основном от трех факторов: от вязкости раствора, скорости возникновения кристаллизационных центров и скорости роста кристаллов. Учитывание названных факторов крайне необходимо.

Каждая фенольная фракция смешивалась с растворителем, нагревалась до кипения и подвергалась селективной кристаллизации (из 1,2-дихлорэтана) при температуре 29—30°. Для этого конические колбы с растворами были поставлены в термостат. Соотношение растворитель (в *мл*) : фенолы (в *г*) было в среднем 1 : 1,25.

Процесс возникновения и роста кристаллов длился 4—5 суток. В течение процесса возникали прекрасные кристаллы в виде тетрагональных призм и дипирамид.

Образовавшиеся кристаллы отфильтровывались, промывались и высушивались инфракрасными лучами. Кристаллы имели белый цвет, почти не имели запаха и в воздухе не окислялись. Выход кристаллов из фракции 156—161° (278—282°) был максимальный — 23,9%, а из фракции, выкипающей в пределах 170—175° (295—310°), кристаллических продуктов не получили. Было установлено, что максимум выхода кристаллических продуктов находится в интервале температур 270—290°. В этих пределах выкипает, как показывал баланс разгонки, около 52% от сухих суммарных фенолов (от всей дифенольной части до 87%).

Интерполяция показала, что при селективной кристаллизации фракции 272—288° выход кристаллического продукта должен быть по крайней мере 20%.

Полученные кристаллические продукты были подвергнуты детальному анализу. Результаты анализов показывали, что полученные кристаллические вещества однородны по составу и должны содержать именно то органическое вещество, являющееся при данных условиях селективной кристаллизации более склонным к переходу в кристаллическую форму.

Полученные результаты привели к еще весьма существенному выводу, а именно: производные резорцина $C_7H_8O_2$ и $C_9H_{12}O_2$ остаются главным образом в маточном растворе.

Так как кристаллы не имели постоянной температуры плавления, то для удаления примесей и других компонентов из полученных кристаллических продуктов применялся метод зонной плавки. Устройство использованных установок и методика

проведения разделения уже ранее опубликованы [5]. Параметры процесса были следующие:

длина слитка в контейнере, *мм*	80
относительная длина зоны	0,07— 0,075
число зонных проходов	30 — 35
скорость перемещения зоны, *мм/час.*	2,5 — 3

В результате зонной плавки было получено во всех случаях белое кристаллическое вещество с температурой плавления 163°С, что соответствует 2,5-диметилрезорцину. Выход чистого изомера при данных параметрах разделения достигал 75%. 2,5-диметилрезорцин был получен с высокой степенью чистоты. Данные элементарного анализа вполне согласовались с теоретическими (С—69,50% и Н — 7,25%).

Таким образом становится очевидным, что при селективной кристаллизации дифенольных фракций из 1,2-дихлорэтана выкристаллизуется предпочтительно 2,5-диметилрезорцин. Опыты показали большое преимущество метода зонной плавки перед другими методами кристаллизации.

Следующие опыты были поставлены с целью выяснения фракции 272—288° для выделения чистых производных резорцина.

Выход фракции 272—288° при вакуумной разгонке составлял 40—45% на суммарные фенолы.

Селективная кристаллизация этой фракции проводилась по вышеописанной методике. Условия процесса оказались оптимальными, когда соотношение растворитель (*мл*): исходная фракция (*г*) было 1 : 1,25. Полученные кристаллы были регулярные, белого цвета, без особого запаха и их удаление от маточного раствора не причиняло затруднений.

Как и следовало ожидать, выход кристаллического продукта на исходную фракцию (272—288°) составлял 19—20%.

Полученный кристаллический продукт подвергался анализу и зонной плавке.

Данные были следующие:

элементарный состав: С%	69,57
Н%	7,23
средний молекулярный вес	137
содержание гидроксильных групп, %	24,45
средняя молекулярная формула	$C_8H_{10}O_2$
выход чистого вещества при данных параметрах зонной плавки, %	73,3
температура плавления, °С	162,9

Таким образом из приведенных результатов видно, что при селективной кристаллизации фракции 272—288° из 1,2-дихлорэтана выкристаллизуется также преимущественно 2,5-диметилрезорцин.

На основании полученных результатов можно оформить технологическую схему для выделения концентрата 2,5-диметилрезорцина из суммарных фенолов сланцевой подсмольной воды. Производство концентрата дает возможность для получения чистого 2,5-диметилрезорцина.

Как показывали опыты, после окончания процесса селективной кристаллизации в системе наблюдалось равновесие. Удаление маточного раствора фильтрованием оказалось причиной нарушения равновесия, и из маточного раствора после некоторого стояния (1—2 сутки) в термостате (30°С) выпал белый кристаллический осадок.

Выход нового кристаллического продукта на фракцию 272—288° достигал 12%. После перекристаллизации из бензола были получены бесцветные моноклинные кристаллы.

Для идентификации полученных кристаллов проводились детальный анализ и зонная плавка, данные которых приведены ниже:

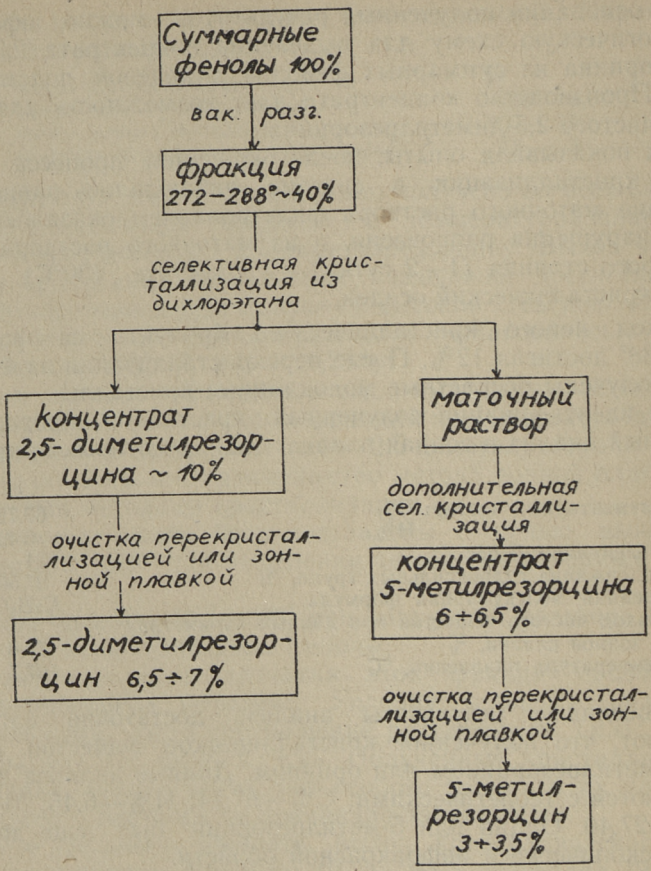
элементарный состав: С%	67,72
Н%	6,46
молекулярный вес	124
содержание гидроксильных групп, %	27,50
средняя молекулярная формула	$C_7H_8O_2$
выход чистого вещества при данных параметрах зонной плавки, %	77,0
температура плавления, °С	107,7

Приведенные результаты анализа достаточно наглядно убеждают, что полученное кристаллическое вещество оказалось 5-метилрезорцином или орцином. Данные анализа вполне согласуются с теоретическими: С%—67,74; Н%—6,45; М—124; ОН%—27,40. Орцин или 5-метилрезорцин был еще доказан спектроскопически в инфракрасной области.

Следовательно, из маточного раствора после выделения концентрата 2,5-диметилрезорцина можно довольно легко получить концентрат 5-метилрезорцина. Достижение концентрата дает в свою очередь возможность для получения чистого 5-метилрезорцина, который является ценным сырьем для тонкой химической промышленности.

Можно еще отметить, что наблюдаемую последовательность при селективной кристаллизации надо считать обоснованной. При рассмотрении структурной формулы орцина можно заметить, что группа — CH_3 находится в отношении гидроксильных групп в метаположении и не имеет никакой симметрии в отношении положения 2.

На фиг. 1 представлена принципиальная технологическая схема для выделения концентратов 2,5-диметил- и 5-метил резорцинов из суммарных фенолов сланцевой подсмольной воды.



Фиг. 1. Принципиальная технологическая схема для выделения концентратов 2,5-диметил- и 5-метилрезорцинов

Из фиг. 1 видно, что предложенная технологическая схема проста в технологическом смысле и можно предполагать, что не требует слишком больших затрат при внедрении.

Конечно, данная технологическая схема предъявляет все-таки аппаратурной части процессов разделения большие требования.

Представляется ясным, что промышленное внедрение рекомендованной технологической схемы учитывает как раз специфику в составе продуктов термического разложения горючих сланцев — наличие разных ценных веществ в готовом виде.

Получение в конце концов таких индивидуальных веществ, как 2,5-диметилрезорцин и 5-метилрезорцин, представляет,

само собой разумеется, определенный интерес для химического синтеза и научной работы.

Выводы

1. Показано, что в интервале 140—155° при 3 *мм* остаточного давления не может выкипать чистый 4,6-диметилрезорцин. Состав дифенольной части фенолов подсмольной воды более сложен, чем только смесь изомеров диметилрезорцина.

2. Показано, что наилучшим растворителем для проведения т. н. селективной кристаллизации является 1,2-дихлорэтан. При разделении фракции 272—288° оптимальное соотношение растворитель: исходная фракция составляет 1 : 1,25 (при температуре 29—30°).

3. Посредством метода зонной плавки показано, что при селективной кристаллизации фракции 272—288° выкристаллизуются преимущественно друг за другом 2,5-диметилрезорцин и 5-метилрезорцин. Максимальные выходы концентратов на суммарные фенолы подсмольной воды составляют соответственно 10 и 6—6,5 процентов.

4. На основании полученных данных рекомендована технологическая схема для выделения концентратов 2,5-диметил- и 5-метилрезорцинов с целью получения названных веществ в чистом виде.

5. Предложенную технологическую схему надо считать перспективной для освоения в промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Р. Кийслер. Автореферат. Таллин, 1963.
2. Б. И. Иванов, Н. Ф. Шаронова, В. В. Шаманова. Труды ВНИИТ, выпуск IX, стр. 190. Гостоптехиздат, 1960.
3. H. Musso. Angew. Chem., 75, 965 (1963).
4. B. Keil. Laboratoriumstechnik der organischen Chemie. Akademie-Verlag-Berlin, 1961.
5. А. Аарна, А. Рятсеп. Труды ТПИ, сер. А, № 210 (1964).

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 215 1964

УДК 66.093.3

В. Я. Миккал, Э. К. Сийрде

ПРОЦЕСС ДИСТИЛЛЯЦИИ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

(Сообщение IX)

О коэффициенте насыщения при отгонке с водяным паром летучего вещества из раствора его в нелетучем растворителе

Для расчета требуемого количества водяного пара и оценки эффективности процесса дистилляции с водяным паром применяется так называемый коэффициент насыщения φ, который включают в известную формулу состава паровой фазы при дистилляции с водяным паром (1)

$$\frac{G_B}{G_A} = \frac{(P - \varphi P_A) M_B}{\varphi P_A M_A}. \qquad (1)$$

В этой формуле P_A — давление насыщенных паров вещества А при температуре дистилляции,

P — общее давление в системе,

M_A и M_B — молекулярный вес летучего вещества А и водяного пара В,

G_A и G_B — количества летучего вещества А и водяного пара В.

Коэффициент насыщения φ в этой формуле представляет собой отношение (2) действительного парциального давления P'_A летучего компонента к давлению его насыщенных паров P_A при данных условиях, т. е.

$$\varphi = \frac{P'_A}{P_A}. \qquad (2)$$

Вопрос о значении коэффициента насыщения при дистилляции с водяным паром однокомпонентных жидкостей в барботажных аппаратах был показан ранее [1, 2].

В работах Сийрде представлены и критериальные уравнения для расчета φ и коэффициента массопередачи в упомянутых условиях.

Понятие коэффициента насыщения применяется и для процессов отгонки с водяным паром летучего вещества из раствора его в нелетучем растворителе.

При периодических процессах отгонки с водяным паром расход водяного пара может быть определен методом графического интегрирования уравнений, представленных в литературе [3, стр 178]. Если допустимо применение закона Рауля, то расход пара можно выразить в виде [3, 4]

$$\frac{G_B M_O}{G_O M_B} = \frac{P}{P_A} \ln \frac{x_1(1-x_2)}{x_2(1-x_1)} - \frac{P-P_A}{P_A}\left(\frac{1}{1-x_2} - \frac{1}{1-x_1}\right) \qquad (3)$$

где G_O — количество нелетучего вещества,

M_O — молекулярный вес нелетучего вещества,

x_1 — начальная концентрация летучего вещества в молярных долях,

x_2 — конечная концентрация летучего вещества в молярных долях,

P_A — давление паров чистого летучего вещества при температуре дистилляции.

Учитывая, что полного равновесия не достигается, придется включить коэффициент φ в уравнение (3), т. е. вместо P_A поставить φP_A Коэффициент насыщения тогда будет

$$\varphi = \left[\frac{P}{P_A} \ln \frac{x_1(1-x_2)}{x_2(1-x_1)} + \frac{P}{P_A(1-x_1)} - \frac{P}{P_A(1-x_2)}\right] : \left[\frac{1}{1-x_1} - \frac{1}{1-x_2} + \frac{G_B}{G_O}\right]. \qquad (4)$$

Подобные выражения для расчета расхода водяного пара представлены и другими авторами [5, 6, 7], так Мак-Адамс [6, стр 689] предлагает его в виде

$$G_B = \left(\frac{P}{\varphi P_A} - 1\right)\left(A_1 - A_2\right) + \frac{PO}{\varphi P_A} \ln \frac{A_1}{A_2}. \qquad (5)$$

где A_1 и A_2 — количество молей летучего вещества в начале и в конце процесса,

O — количество молей нелетучего остатка,

$\varphi = \dfrac{p'_A}{P_A \dfrac{A}{A+O}}$ — коэффициент насыщения,

p'_A — действительное парциальное давление летучего вещества в паровой фазе.

Коэффициент насыщения в этих уравнениях не является постоянной величиной, так как со временем изменяются состав и свойства жидкой фазы.

Формулы для расчета коэффициента насыщения при отгонке с водяным паром в периодически действующих перегонных барботажных кубах представлены Кэри [6, стр. 691] и Бэйли [8]. Формула Кэри

$$\varphi = 1 - e^{-\frac{k\,h}{d}}, \qquad (6)$$

где h — высота слоя жидкости,
d — диаметр пузырька пара,
k — коэффициент, определяемый опытным путем,

и формула Бэйли

$$\varphi = 1 - e^{-DF\tau}, \qquad (7)$$

где D — коэффициент диффузии летучего вещества в паре,
F — поверхность пузырька,
τ — время контакта.

Формула Бэйли (7), полученная при изучении вопроса дезодоризации масел, противоречит, как указывает Ригамонти [9], формуле Кэри. Так, по формуле Бэйли, φ увеличивается с увеличением поверхности пузырька, а по формуле Кэри наоборот уменьшается. Ошибка Бэйли происходит из-за неточного исходного математического выражения процесса массопередачи. Подробный анализ данного вопроса и точный результат, учитывающий уменьшение давления в пузырьке пара во время приближения к поверхности и изменение объема пузырька пара представлены в работе Ригамонти и Джианетто [9].

Количество дистиллируемого вещества в молях на один моль водяного пара после ряда упрощений выражается

$$\mu = \beta\left\{\left[1 + \frac{H\beta - 1}{H} + \frac{(H\beta-1)(H\beta-2)}{H^2} + \frac{(H\beta-1)(H\beta-2)(H\beta-3)}{H^3} + \ldots\right] - \right.$$

$$- \gamma_0^{(H\beta-1)} \exp\left[-H(\gamma_0 - 1)\right]\left[1 + \frac{H\beta-1}{H\gamma_0} + \frac{(H^2_\beta - 1)(H\beta-2)}{H^2\gamma_0^2} + \right.$$

$$\left. \left. + \frac{(H\beta-1)(H\beta-2)(H\beta-3)}{H^3\gamma^3_0} + \ldots\right]\right\} \qquad (8)$$

В этой формуле $\beta = \frac{p_A}{P}$,

p_A — давление летучего вещества над раствором,
P — общее давление,
H — константа, которая зависит от физических свойств жидкости, парового пузырька и от аппаратуры,

$$\gamma_0 = \frac{(P + \rho h_0)}{P}.$$

По значению μ можно рассчитать коэффициент насыщения

$$\varphi = \frac{\mu}{(1+\mu)\beta}. \qquad (9)$$

В литературе не имеется данных о коэффициенте насыщения для случая дистилляции с водяным паром в непрерывно (или периодически) действующих колонных аппаратах. Такие аппараты рассчитываются обычно на основе теплового баланса на тарелках [3, 10, 11] или методом теоретических тарелок [12, 13, 14]. При расчете принимают какой-то избыток пара и используют понятия к. п. д. тарелки.

Под коэффициентом насыщения в данном случае следует понимать отношение действительного парциального давления в уходящем из аппарата паре p'_A к его равновесному давлению $_A$ в данных условиях [6, 7] т. е.

$$\varphi = \frac{p'_A}{p_A} = \frac{p'_A}{xP_A}. \qquad (10)$$

Определенный таким образом коэффициент насыщения показывает и эффективность работы аппарата.

Рассматриваемый коэффициент насыщения φ несколько отличается от относительного коэффициента φ_a, который используют для характеристики эффективности работы абсорбционных и десорбционных аппаратов. Различие состоит только в способах выражения концентрации рассматриваемой фазы, которое влечет за собой и некоторое различие результатов. Как известно [15, стр. 91], φ_a определяется как отношение количества поглощенного компонента к максимально возможному количеству, извлекаемому из газа при условии достижения равновесия на стороне выхода газа, т. е.

$$\varphi_a = \frac{Y_1 - Y_2}{Y_1 - mX_2}, \qquad (11)$$

причем концентрация в данном случае выражена в *кг/моль/кг/моль* инертного газа. Если исходный газ не содержит дистиллируемого вещества $Y_1 = 0$ и

$$\varphi_a = \frac{Y_2}{mX_2} = \frac{Y_2}{Y_{2_p}}, \qquad (12)$$

где Y_{2_p} — равновесное давление в уходящем из аппарата газе (или паре) в случае прямолинейной зависимости линии равновесия $Y_{2_p} = mX_2$.

По определению (10)

$$\varphi = \frac{p'_A}{xP_A} = \frac{y}{y_p} = \frac{Y(1+Y_p)}{Y_p(1+Y)} = \varphi_a\left(\frac{1+Y_p}{1+Y}\right). \qquad (13)$$

Если относительный молярный состав Y и Y_p мал, значения φ и φ_a практически совпадают т. е.

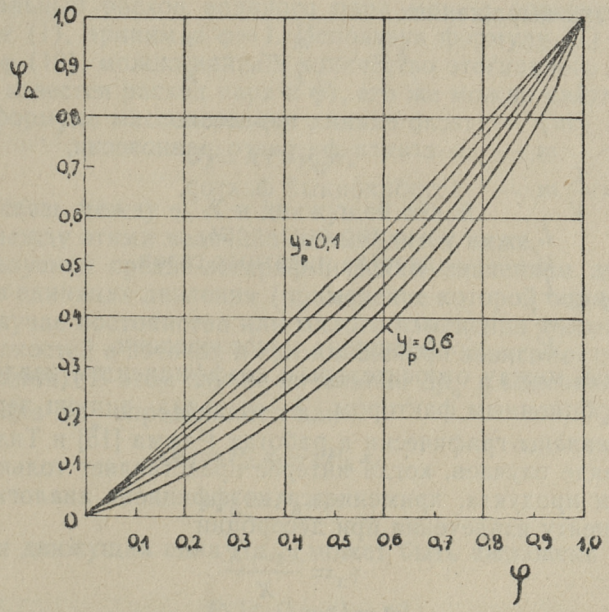
$$\frac{y}{y_p} = \frac{Y}{Y_p}. \qquad (14)$$

Различие множителя у φ_a в уравнении (13) от единицы хорошо видно после подстановки $Y = \varphi_a Y_p$:

$$\frac{1+Y_p}{1+Y} = \frac{1+Y_p}{1+Y_p\varphi_a} \qquad (15)$$

или

$$\frac{1+Y_p}{1+Y} = \frac{1-\varphi y_p}{1-y_p}. \qquad (16)$$



Фиг. 1. Зависимость коэффициента насыщения φ от коэффициента извлечения φ при различных значениях

Отсюда следует, что φ не отличается от φ_a при малых значениях Y_p (или y_p) или при больших значениях (т. е. $\varphi_a \approx 1$ или $\varphi \approx 1$) φ_a или φ.

На фиг. 1 представлена зависимость φ от φ_a.

Так как вопросы, связанные с коэффициентом извлечения φ_a, разработаны в литературе довольно глубоко [15, 16, 17, 18] можно и при расчетах дистилляции с водяным паром пользоваться этими результатами с учетом зависимости между φ и φ_a (фиг. 1). При работе аппарата противотоком связь между коэффициентом массопередачи и φ_a выражается в виде [15]

$$\varphi_a = \frac{e^{\frac{KF}{V}} - 1}{e^{\frac{KF}{V}} - 1 + b}, \qquad (17)$$

или при использовании числа единиц переноса

$$\varphi_a = \frac{e^{m_y b} - 1}{e^{m_y b} + b}. \qquad (18)$$

В этих выражениях

$$b = 1 - \frac{m}{l} = -\frac{1}{A},$$

m_y — число единиц переноса,

m — константа фазового равновесия,

$A = \frac{L}{V} m$ — абсорбционный фактор,

L — количество жидкости,

V — количество инертных газов,

$l = \frac{L}{V}$,

K — коэффициент массопередачи.

Связь между относительным коэффициентом извлечения φ_a и абсорбционным фактором A от числа единиц переноса m_y представлены графически в работах Рамма [15] и Тиллера [17].

В ряде случаев, когда интерес представляет только степень очистки продукта, применяется коэффициент аналогичный коэффициенту извлечения при десорбции

$$\varphi_д = \frac{X_2 - X_1}{X}. \qquad (19)$$

Исходя из материального баланса, можно вывести и зависимость между φ_a и $\varphi_д$. В случае, если $Y_1 = 0$

$$VY_2 = L(X_2 - X_1), \tag{20}$$

или
$$\frac{VY_2}{mX_2} = \frac{(X_2 - X_1)L}{mX_2}, \tag{21}$$

т. е.
$$\varphi_a V = \varphi_д \frac{L}{m}, \tag{22}$$

и
$$\varphi_a = \varphi_д \frac{L}{mV}. \tag{23}$$

Минимальный расход водяного пара может быть определен из условия насыщения его летучим компонентом, т. е. установления равновесия в точке подачи жидкости. Если линия равновесия прямая [15], тогда

$$V_{мин} = \frac{\varphi_д}{m}, \tag{24}$$

а если линия равновесия кривая, минимальный расход пара проще всего можно определить графически как угловой коэффициент рабочей линии в соответствующих предельных положениях [14, 15]).

Минимальный расход водяного пара можно определить и по формуле (1), принимая $\varphi = 1$. Используя формулу (1) и определение φ (10), можно найти и количество отогнанного вещества (если известен расход пара и φ), его же можно найти и по основной формуле массопередачи

$$G_A = KF\Delta p_{ср}\tau, \tag{25}$$

используя связь между φ, K и движущей силой.

Связь между этими величинами выводится ниже.

Воспользуемся средне-логарифмическим значением движущей силы в единицах давления (применение которой оправдано только в случае постоянства или малого изменения количества газов и жидкостей в потоках и прямолинейной зависимости равновесной линии). В этом случае начальная $\Delta p_н$ и конечная движущаяся сила $\Delta p_к$ определяются как

$$\Delta p_Н = P_A x_1 - \varphi P_A x_1 \tag{26}$$

$$\Delta p_К = P_A x_2. \tag{27}$$

Средняя движущая сила $\Delta p_{ср}$ может быть выражена уравнением:

$$\Delta p_{ср} = \frac{P_A[x_1(1-\varphi) - x_2]}{\ln \frac{x_1(1-\varphi)}{x_2}}. \tag{28}$$

Представленное уравнение (28) показывает и связь между $\Delta p_{ср}$ и φ.

Если заменить в основном уравнении массопередачи количество отогнанного вещества G_A выражением

$$G_A = G_B \frac{\varphi P_A x_1}{P - \varphi P_A x_1} \tag{29}$$

и $\Delta p_{ср}$ выражением (28), то получим

$$K = \frac{G_A}{\Delta p_{ср} F \tau} = \frac{G_B \varphi P_A x_1 \ln \frac{x_1 (1-\varphi)}{x_2}}{(P - \varphi P_A x_1) P_A [x_1 (1-\varphi) - x_2] F \tau} =$$

$$= \frac{G_B \varphi x_1 \ln \frac{x_1 (1-\varphi)}{x_2}}{(x_1 - x_1 \varphi - x_2)(P - P_A x_1 \varphi) F \tau}. \tag{30}$$

Полученное уравнение (30) можно при известных значениях φ, начальных (x_1) и конечных (x_2) концентраций использовать для расчета коэффициента массопередачи.

Более точное выражение среднего значения движущей силы при перегонке с водяным паром получается [1] путем интегрирования дифференциального уравнения массообмена.

Исходя из уравнения

$$K(p_1 - p_1') dF = d(V\gamma_1), \tag{31}$$

где K — коэффициент массопередачи,

p_1 и p_2 — равновесное давление паров летучего вещества на входе и выходе аппарата,

p_1' и p_2' — парциальное давление паров летучего вещества на входе и выходе аппарата,

V — общий объем паровой фазы, проходящий мимо элемента dF в течение единицы времени,

γ_1 — удельный вес паров вещества,

получается

$$K(p_1 - p_1') F = [V\gamma_1]_{p_2'}^{p_1'}, \tag{32}$$

а так как $p_1' = 0$

$$V\gamma_1 = bM_A \frac{p_1'}{P - p_1'}, \tag{33}$$

где

b — число молей водяного пара, поступающего в аппарат в единицу времени,

M_A — молекулярный вес дистиллируемой жидкости,

P — общее давление.

Тогда

$$[V_{\gamma 1}]_0^{p_2'} = bM_A \frac{p_2'}{P-p_2'} = bM_A \frac{\varphi p_2}{P-\varphi p_2}. \qquad (33а)$$

Следовательно, средняя движущая сила $\overline{\Delta p}$ по уравнению (32) равна

$$\overline{\Delta p} = \overline{p_1 - p_1'} = \frac{bM_A \varphi p_2}{KF(P-\varphi p_2)} = \frac{bM_A \varphi \frac{p_2}{P}}{KF\left(1-\varphi\frac{p_2}{P}\right)}. \qquad (34)$$

Интегрируя уравнение массопередачи, получаем

$$-\frac{KFP}{bM_A} = \frac{\frac{p_2\varphi}{P}}{\left(1-\frac{p_2}{P}\right)\left(1-\frac{\varphi p_2}{P}\right)} + \frac{1}{\left(1-\frac{p_2}{P}\right)^2} \ln \frac{1-\varphi}{1-\frac{\varphi p_2}{P}}. \qquad (35)$$

Обозначая $\frac{p_2}{P} = d$, тогда

$$\frac{KF}{bM_A} = -\frac{1}{P}\left[\frac{d\varphi}{(1-d)(1-\varphi d)} + \frac{1}{(1-d,^2} \ln \frac{1-\varphi}{1-\varphi d}\right], \qquad (36)$$

откуда

$$\frac{bM}{KF} = \frac{P}{\frac{1}{(1-d)^2} \ln \frac{1-\varphi d}{1-\varphi} - \frac{d\varphi}{(1-d)(1-\varphi d)}}. \qquad (37)$$

Следовательно

$$\overline{\Delta p} = \frac{P\frac{\varphi d}{1-\varphi d}}{\frac{1}{(1-d)^2} \ln \frac{1-\varphi d}{1-\varphi} - \frac{d\varphi}{(1-\varphi)(1-\varphi d)}}, \qquad (38)$$

или

$$\overline{\Delta p} = \frac{P}{\frac{1-\varphi d}{\varphi d(1-d,^2} \ln \frac{1}{1-\varphi} \frac{\varphi d}{} - \frac{1}{1-b}}. \qquad (39)$$

В работе Раяло [19] представлены формулы для расчета средней движущей силы в случае дистилляции с насыщенным водяным паром, с учетом конденсации водяного пара и учетом непрерывного изменения количеств потоков вдоль аппарата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. К. Сийрде. Труды ТПИ, серия А, № 84. 1957; докт. диссерт., Ленинградский технологический институт им. Ленсовета, 1956.
2. Э. К. Сийрде. ЖПХ, 32, 2197 (1959).
3. С. А. Багатуров. Курс теории перегонки и ректификации. Гостоптехиздат, 1954.
4. Я. Циборовский. Процессы химической технологии. Госхимиздат, 1958.
5. Н. И. Гельперин. Дестилляция и ректификация. Госхимиздат, 1947.
6. Дж. Перри. Справочник инженера химика т. 1. ОНТИ, 1937.
7. R. Rigamonti. Chem. Ztg., 80, 628 (1956).
8. A. E. Bailey. Ind. Eng. Chem., 33, 404 (1941).
9. R. Rigamonti, A. Gianetto. Intern. Symp. on Distillation. Brighton, England, 1960.
10. А. М. Трегубов. Теория перегонки и ректификации, 3-е изд. Гостоптехиздат, Баку, 1946.
11. В. А. Масликов. Примеры расчетов оборудования производства растительных масел. Пищепромиздат, 1959.
12. H. G. Garber, E. Lerman. Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs., 39, (1943).
13. C. S. Robinson, E. R. Gilliland. Elements of Fractional Distillation. New York, 1950.
14. Н. И. Гельперин, Э. Н. Гельперин. Маслобойно-жировая промышленность, 19, 12 (1954).
15. В. М. Рамм. Абсорбционные процессы в химической промышленности. Госхимиздат, 1951.
16. М. Д. Кузнецов. Теоретические основы и методика расчета процесса абсорбции. Докт. диссерт., Московский химико-технологический институт им. Менделеева, 1946.
17. F. M. Tiller. Chem. Eng. Progr., 45, 391 (1949).
18. A. Kremser. Nat. Pet. News, 22, 42 (1930).
19. Г. Ю. Раяло. Труды ТПИ, серия А, № 128, 1957.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 215 1964.

УДК 532.507

Л. М. Пикков, Э. К. Сийрде

ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ТРУБЫ ВЕНТУРИ ПРИ ДВУХФАЗНОМ ПОТОКЕ

Взаимодействие потоков жидкости и газа в трубе Вентури применяется в различных отраслях современной техники и в частности химической промышленности. Использование труб Вентури для различных процессов химической технологии изучали Кузнецов [4, 5, 6], Варламов [7, 8], сотрудники НИУИФ [1, 2, 3] и др.

Эффективное внедрение аппарата в производственных условиях требует всестороннего изучения процессов гидродинамики и массообмена. Над этими вопросами работали, наряду с вышеупомянутыми авторами, еще Семенов [10, 11], Матрозов [9, 10, 11], Мурашкевич [12, 13].

Гидродинамическое сопротивление является одним из важнейших показателей аппарата, которое определяет расходы на его эксплуатацию. Эйгенсон [14] и Кутаделадзе и Стырикович [15] путем теоретического анализа представляют системы критериев, характеризующие двухфазный поток и распыливание жидкостей. Другие авторы [12, 13, 9, 10] рассматривают гидродинамическое сопротивление трубы Вентури при двухфазном потоке как состоящее из двух частей: а) сопротивление при однофазном газовом потоке, б) дополнительные потери напора, связаннные с добавлением жидкости в поток газа.

Изыскивая новые методы дистилляции с водяным паром, авторы настоящей работы рассмотрели гидродинамический процесс в трубе Вентури в широком диапазоне соотношений жидкости и газа [16]. Исходя из вышеупомянутого принципа двух коэффициентов гидродинамического сопротивления и из прямых наблюдений, в процессе были различены два режима. Гидродинамическое сопротивление аппарата при первом режиме, характерным признаком для которого является распыление жидкости в конфузоре, исследуется в настоящей работе.

Теоретическая часть

Полное сопротивление трубы Вентури при двухфазном потоке $\Delta p_п$, как указано выше состоит из двух компонентов:

$$\Delta p_п = \Delta p_г + \Delta p_ж, \qquad (1)$$

$\Delta p_г$ — сопротивление трубы при однофазном (газовом) потоке,

$\Delta p_ж$ — повышение сопротивления, вызванное добавлением жидкости в основной поток.

По формуле Вейсбаха для однородных жидкостей

$$\Delta P_г = \zeta_г \frac{w_г^2 \rho_г}{2},$$

$$\Delta P_ж = \zeta_ж \frac{w_г^2 \rho_г}{2}, \qquad (2)$$

$w_г$ — скорость газового потока,

$\rho_г$ — плотность газового потока,

$\zeta_г$ — коэффициент сопротивления неорошаемой трубы,

$\zeta_ж$ — дополнительный коэффициент сопротивления от добавления жидкости в поток газа.

С учетом (2)

$$\Delta P_п = \frac{w_г^2 \rho_г}{2} (\zeta_г + \zeta_ж). \qquad (3)$$

Таким образом полное сопротивление аппарата при двухфазном потоке $\Delta p_п$ выражается через скорость и плотность сплошной фазы — газа, а влияние диспергируемой фазы учитывается в виде одного только коэффициента сопротивления $\zeta_ж$.

Из основ гидродинамики известно, что для геометрически подобных труб при однофазном потоке

$$\zeta_г = f(Re_г).$$

При помощи анализа размерностей находим безразмерные группы, от которых зависит $\zeta_ж$. На основе теоретического анализа процесса зависимость для коэффициента сопротивления можно представить в виде:

$$\zeta_ж = f\left(w_г, \frac{L}{G}, \rho_ж, \rho_г, \mu_ж, \mu_г, \sigma, d, \frac{l}{d}, \frac{d_1}{d}\right), \qquad (4)$$

$w_г$ — приведенная скорость газа в горловине,

$\frac{L}{G}$ — безразмерный симплекс, характеризующий плотность орошения,

L — весовой расход жидкости,

G — весовой расход газа,

$\rho_ж$ — плотность жидкости,

$\rho_г$ — плотность газа,

$\mu_ж$ — коэффициент динамической вязкости жидкости,

$\mu_г$ — коэффициент динамической вязкости газа,

σ — поверхностное натяжение жидкости,

d — характерный геометрический размер аппарата — диаметр горловины,

$\frac{l}{d}$ и $\frac{d_1}{d}$ — геометрические симплексы, где

d_1 — диаметр жидкостной форсунки,

l — расстояние от форсунки до горловины.

Уравнение содержит 7 размерных величин, в том числе 5 с различными размерностями, составленных из 3 основных единиц. По Эйгенсону [14] из зависимости (4) можно образовать 4 критерия, в том числе 2 симплекса. Следовательно, вместо уравнения (4) можно написать уравнение

$$\zeta_ж = f\left(\pi_1, \pi_2, \pi_3, \pi_4, \frac{L}{G}, \frac{l}{d}, \frac{d_1}{d}\right).$$

Применив математическую обработку, получаем

$$\pi_1 = \frac{\rho_ж}{\rho_г}, \quad \pi_2 = \frac{\mu_ж}{w_г \rho_г d}; \quad \pi_3 = \frac{\mu_г}{w_г \rho_г d}; \quad \pi_4 = \frac{\sigma}{w_г^2 \rho_г d}.$$

В полученной первичной системе критериев заменим π_2 на $\frac{\pi_2}{\pi_3}$.

В окончательном виде

$$\zeta_ж = f\left(Re_г, We, \frac{L}{G}, \frac{\rho_ж}{\rho_г}, \frac{\mu_ж}{\mu_г}, \frac{l}{d}, \frac{d_1}{d}\right). \qquad (5)$$

Параметры уравнения (5) были определены экспериментальным путем.

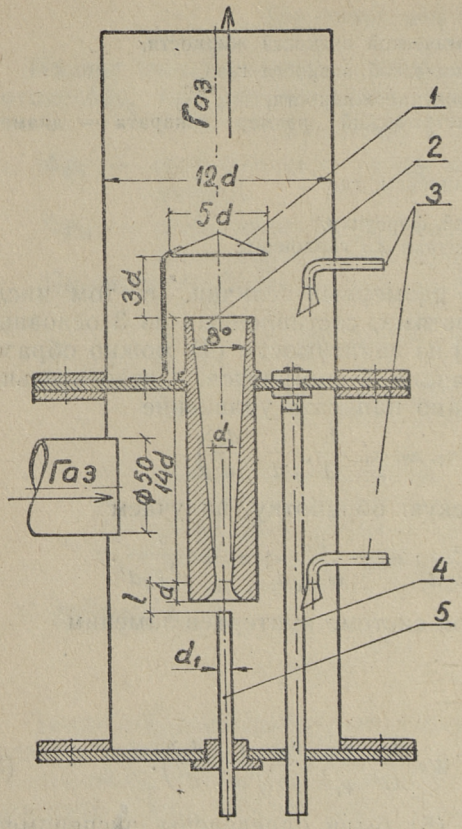
Экспериментальная часть

Установка и общая методика эксперимента были описаны в работе [16]. Геометрические параметры труб выбирались на основе специальных работ [9, 17]. Размерные соотношения подобных труб Вентури даны на фиг. 1. В качестве материала труб были использованы латунь и органическое стекло.

Измерением расходов жидкости и газа, потерь напора в аппарате и физических констант веществ были определены все члены в уравнении (5). При этом $\zeta_ж$ вычислили по формуле

$$\zeta_ж = \frac{2(\Delta p_п - \Delta p_г)}{w_г^2 \rho_г},$$

где $\Delta p_п$ и $\Delta p_г$ были определены при одинаковом расходе газа.



Фиг. 1. Схема аппарата:
1 — отбойник, *2* — труба Вентури, *3* — штуцеры дифференциального манометра, *4* — сливная труба, *5* — жидкостная форсунка

Таблица 1

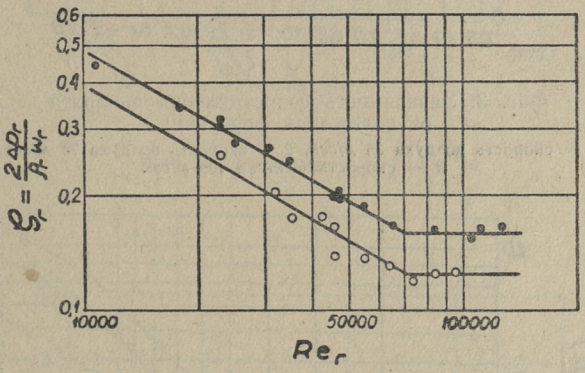
Наименование параметра	Единица измерения	Исследованные пределы
Диаметр горловины трубы Вентури	*м*	0,0055 — 0,02
Диаметр жидкостной форсунки	*м*	0,004 — 0,01
Расстояние от форсунки до горловины	*м*	0 — 0,02
Приведенная скорость газа в горловине	*м/сек*	35 — 140
Приведенная скорость жидкости в горловине	*м/сек*	0,005 — 0,5
Соотношение весовых расходов $\frac{L}{G}$	$\frac{н}{н}$	0,05 — 10,0
Вязкость жидкости	*н. сек/м²*	$0{,}6.10^{-3}$ — $52{,}5.10^{-3}$
Плотность жидкости	*кг/м³*	866 — 1170
Поверхностное натяжение жидкости	*дж/м²*	29.10^{-3} — 92.10^{-3}

Для изменения критериев We, $\frac{\rho_ж}{\rho_г}$, $\frac{\mu_ж}{\mu_г}$ к воде добавили раствор мыла, хлористый кальций и полиакриламид. Пределы изменения отдельных параметров представлены в таблице 1. Газовой фазой при всех опытах служил воздух.

Анализ экспериментальных данных

Коэффициент сопротивления $\zeta_г$

При опытах применялись геометрически подобные трубы с аэродинамическим конфузором (фиг. 1). Так как в литературе нет данных о сопротивлении труб данного типа, считаем целесообразным представить опытные данные о коэффициенте сопротивления неорошаемой трубы. Экспериментальные



Фиг. 2. Зависимость $\zeta_г$ от $Re_г$:
● — для труб, изготовленных из латуни,
○ — для труб, изготовленных из оргстекла

точки представлены на фиг. 2. На основе этих данных в пределе $Re_г < 60000$

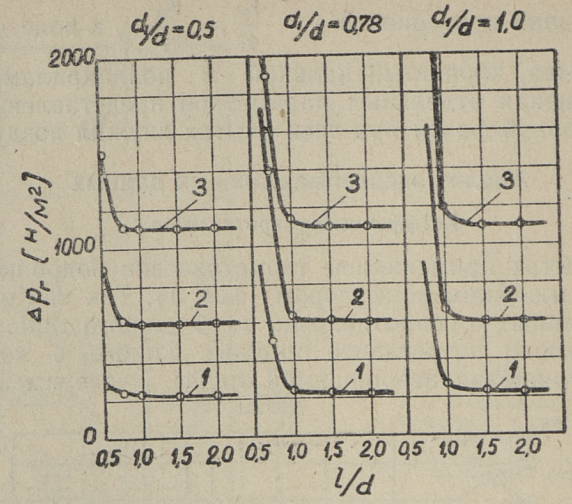
$$\zeta_г = \frac{A_1}{Re_г^{0,58}}$$

Если $Re^г > 70000$, коэффициент сопротивления не зависит от $Re_г$ и $\zeta^г = A_2$.

Константы A_1 и A_2 зависят от материала и обработки поверхностей труб. В описываемых опытах

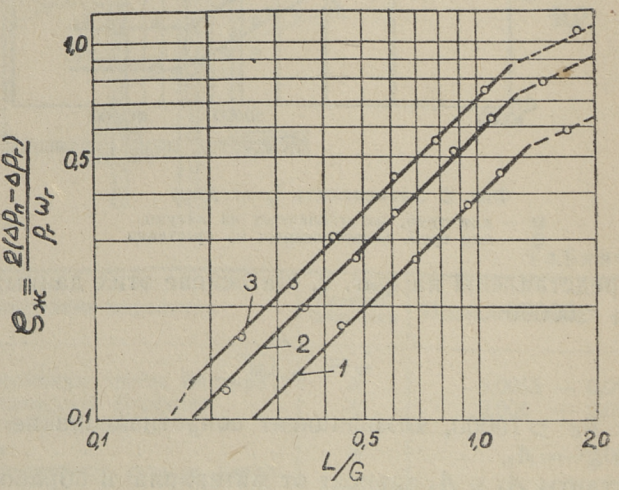
для органического стекла $A_1 = 84$, $A_2 = 0{,}125$;
для латуни $A_1 = 103$, $A_2 = 0{,}16$.

Влияние положения форсунки на сопротивление аппарата показано на фиг. 3. По графикам видно, что является нецелесообразным размещать отверстие форсунки ближе чем $l = d$



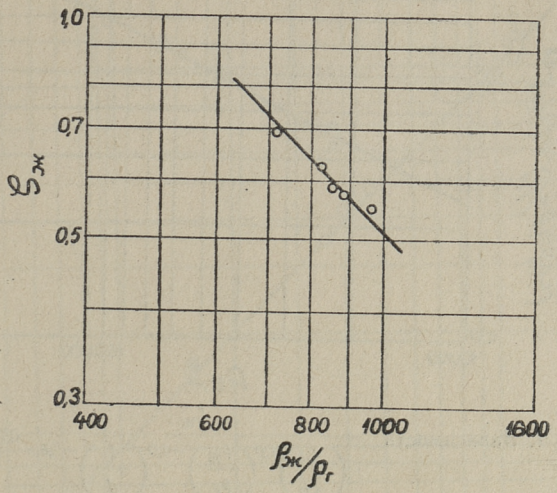
Фиг. 3. Зависимость сопротивления аппарата от положения форсунки:

1 — скорость воздуха 35 *м/сек*, *2* — скорость воздуха 70 *м/сек*, *3* — скорость воздуха 100 *м/сек*

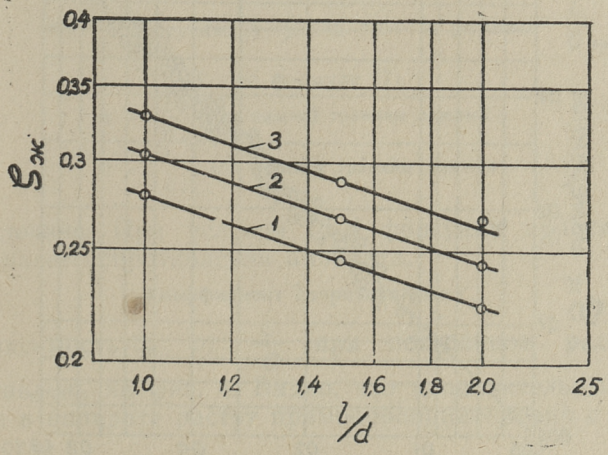


Фиг. 4. Зависимость $\zeta_ж$ от $\frac{L}{G}$ для системы воздух-вода при $\frac{d_1}{d}=0,4$ и $\frac{l}{d}=1$:

1 — $Re_г$ 23300, *2* — $Re_г$ 46600, *3* — $Re_г$ 66500

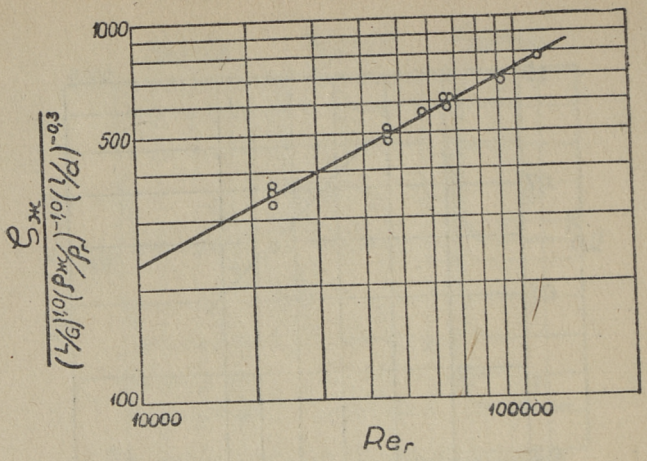


Фиг. 5. Зависимость $\zeta_{ж}$ от $\frac{\rho_{ж}}{\rho_{г}}$

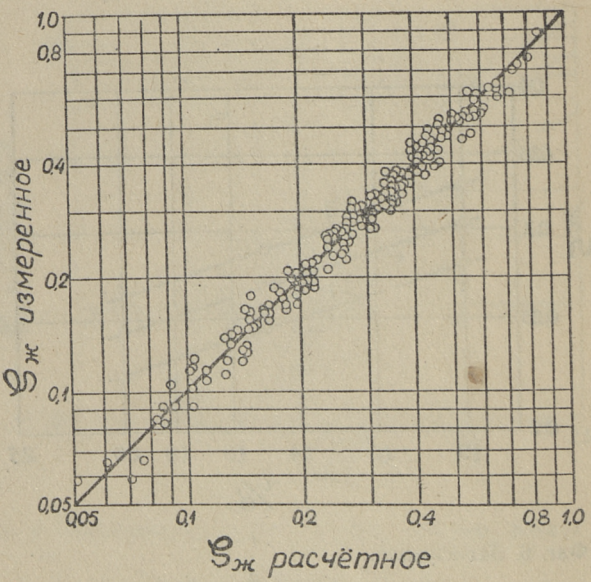


Фиг. 6. Зависимость $\zeta_{ж}$ от $\frac{l}{d}$;

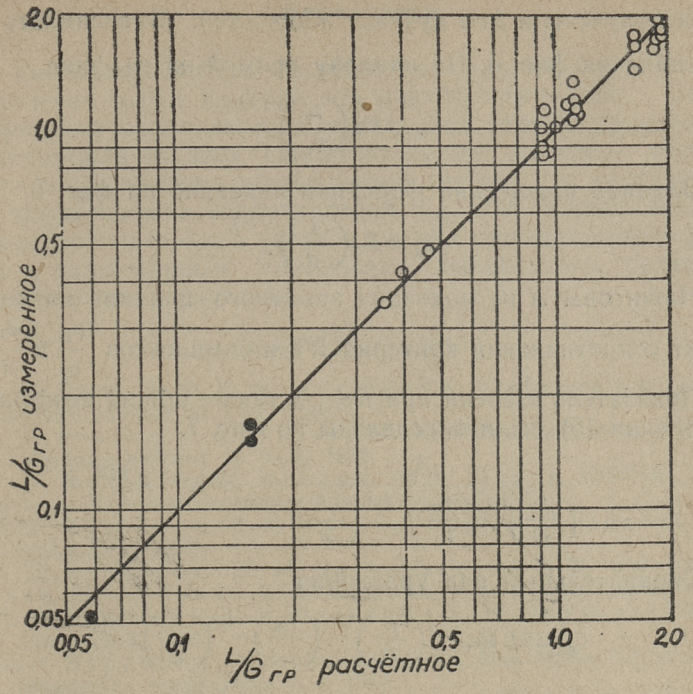
1 — $Re_{г}$ 23300, *2* — $Re_{г}$ 46600, *3* — $Re_{г}$ 66500



Фиг. 7. Зависимость $\frac{\zeta_ж}{\left(\frac{L}{G}\right)^{1,0}\left(\frac{\rho_ж}{\rho_г}\right)^{-1,0}\left(\frac{l}{d}\right)^{-0,3}}$ от $Re_г$



Фиг. 8. Сопоставление $\zeta_ж$, рассчитанных по формуле (6) с измеренными



Фиг. 9. Корреляция границ первого режима $\frac{L}{G_{гр}}$ по формуле (7)

● — $\frac{L}{G_{гр}}$ для нижней границы режима,

○ — $\frac{L}{G_{гр}}$ для верхней границы режима

к горловине. При условии $l>d$ форсунка практически не увеличивает сопротивления аппарата.

Коэффициент сопротивления $\zeta_ж$

Зависимость $\zeta_ж$ от $\frac{L}{G}$ при постоянном расходе газа представлена на фиг. 4. Видно, что дополнительные потери напора в аппарате растут прямопропорционально с расходом жидкости

$$\zeta_ж = B^1\left(\frac{L}{G}\right)^{1,0}$$

Это показывает, что степень дробления жидкости в пределах режима является постоянной. Подобные зависимости

были получены и для других жидкостей. Зависимость $\zeta_ж$ от $\frac{\rho_ж}{\rho_г}$ дана на фиг. 5. По наклону прямой на графике

$$\zeta_ж = B_2 \left(\frac{\rho_ж}{\rho_г}\right)^{-1,0}$$

Влияние положения форсунки показано на фиг. 6.

$$\zeta_ж = B_3 \left(\frac{l}{d}\right)^{-0.3}.$$

Наши опыты не показали заметного влияния на коэффициент сопротивления критерия We и симплексов $\frac{\mu_ж}{\mu_г}$ и $\frac{d_1}{d}$.

Показатель степени при $Re_г$, а также общий коэффициент уравнения (5) были определены по фиг. 7.

$$\frac{\zeta_ж}{\left(\frac{L}{G}\right)^{1,0}\left(\frac{\rho_ж}{\rho_г}\right)^{-0,1}\left(\frac{l}{d}\right)^{-0.3}} = 2,0 \cdot Re_г^{0,52}.$$

Окончательный вид уравнения

$$\zeta_ж = 2,0\, Re_г^{0,52}\left(\frac{L}{G}\right)^{1,0}\left(\frac{\rho_ж}{\rho_г}\right)^{-1,0}\left(\frac{l}{d}\right)^{-0,3} \quad (6)$$

Корреляция формулы (6) дана на фиг. 8.

Как видно на фиг. 4, $\zeta_ж$ подчиняется выведенной закономерности только в определеном диапазоне $\frac{L}{G}$ (на фигуре 0,18—1,2). Обработка экспериментального материала по $\frac{L}{G}$, соответствующим предельным для первого режима, показала, что границы режима зависят от величин $Re_г$ и $\frac{d_1}{d}$.

Аппарат работает в первом режиме и $\zeta_ж$ определяется формулой (6), если выполнено условие

$$\frac{L}{G} = (100 \div 600)\, Re_г^{-0,55}\left(\frac{d_1}{d}\right)^{1.} \quad (7)$$

Это уравнение действительно в пределах таблицы 1 при соблюдении дополнительного условия

$$\frac{d_1}{d} \leqslant 0,8.$$

На фиг. 9 дана корреляция расчетных и опытных данных, которая показывает их хорошее совпадение.

Заключение

В настоящей работе исследовано гидродинамическое сопротивление трубы Вентури при двухфазном потоке. Общий коэффициент сопротивления орошаемой трубы рассмотрен как состоящий из двух самостоятельных частей — коэффициента сопротивления неорошаемой трубы $\zeta_г$ и дополнительного коэффициента сопротивления $\zeta_ж$. На основе экспериментального материала установлен вид критериального уравнения и даны условия применения выведенного уравнения для инженерного расчета.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Волгин, Ф. С. Марон. НИУИФ. Сообщения о научно-технических работах № 6—7, 1958.
2. С. Г. Голянд, Я. И. Френкель. НИУИФ. Сообщения о научно-технических работах № 6—7, 1958.
3. В. И. Матрозов, В. М. Рамм, Г. М. Юсова. НИУИФ. Сообщения о научно-технических работах № 6—7, 1958.
4. М. Д. Кузнецов, Ш. М. Сагаловский, Е. В. Попова. Кокс и химия № 2, 1959.
5. М. Д. Кузнецов, Ш. М. Сагаловский, В. И. Коробчанский, З. Г. Лянная, Е. В. Попова. Кокс и химия № 10, 1959.
6. М. Д. Кузнецов, В. Л. Леоненко, В. И. Оратовский. Кокс и химия № 3, 1960.
7. М. Л. Варламов, О. М. Дробышева. Изв. вузов. Серия «Химия и химическая технология» т. 1, 1960.
8. М. Л. Барламов, О. М. Дробышева. ЖПХ № 9, 1960.
9. В. И. Матрозов. НИУИФ. Сообщения о научно-технических работах № 6—7, 1958.
10. В. И. Матрозов, П. А. Семенов, Ю. В. Туманов. Хим. машиностроение № 3, 1960.
11. П. А. Семенов, В. И. Матрозов, Ю. В. Туманов. Хим. машиностроения № 5, 1960.
12. М. М. Зайцев, Ф. И. Мурашкевич. Хим. пром. 3, 1958.
13. Ф. И. Мурашкевич. Инж. физ. журнал № 11, 1959.
14. Л. С. Эйгенсон. Моделирование. Промстройиздат, 1949.
15. С. С. Кутателадзе, М. А. Стырикович. Гидравлика газожидкостных систем. Госэнергоиздат, 1958.
16. Л. М. Пикков, Э. К. Сийрде. Гидродинамика двухфазного потока в трубе Вентури. Труды ТПИ, серия А, № 210, 1964.
17. И. Е. Идельчик. «Промышленная аэродинамика». Сборник ЦАГИ № 3, 1947.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 215 1964

УДК 541.49

А. Я. Аарна, Э. Х. Сиймер

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

(Сообщение 1)

Калориметрический метод определения теплоты смешения органических жидкостей

Для исследования свойств молекулярных комплексов наряду со спектроскопическими методами наиболее перспективной является калориметрия. При определении теплот смешения и растворения нашли применение калориметры самого различного типа, описание которых опубликовано в литературе [1—5].

Ниже приводится описание калориметра, который приспособлен специально для измерения теплот смешения органических жидкостей при температурах от 20° до 50°С и при условии, когда тепловой эффект находится в пределах 40—400 *дж* (10—100 *кал*).

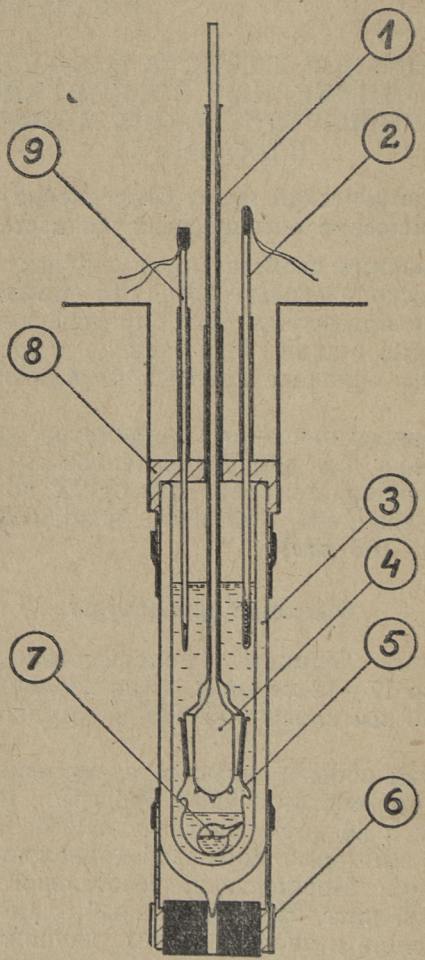
Описание аппаратуры

Термостат. Термостат калориметра изготовлен из стекла емкостью 17—18 *кг* воды. Для изоляции стеклянный сосуд покрыт 20 *мм* слоем войлока и крышкой из органического стекла.

Для смешения воды в термостате применялся комплект универсального термостата (типа Вобсер) с мощностью двигателя мешалки в 56 ватт. Нагревательный элемент был изготовлен из 0,1 *мм* хромо-никелевой проволоки и намотан на стеклянную раму. Мощность нагревательного элемента составляла 50—100 ватт. Нагревательный элемент помещался в воде без изоляции и питался током напряжением в 40—70 вольт. При силе тока в 1 *а* нагревательный элемент оказался весьма устойчивым. Охлаждение термостата проводилось при помощи металлического змеевика. Регулирование температуры в термостате проводилось с помощью контакт-

ного термометра. Постоянное охлаждение и нагревание безинертного элемента позволило получить симметрическую кривую изменения температуры. Точность регулирования температуры в вышеописанном термостате была 0,02°.

Калориметр. Принципиальная схема калориметра дана на фиг. 1. Калориметр состоит из сосуда Дьюара, емкостью 250 $см^3$, заполненного до $^3/_4$ объема водой. При по-



Фиг. 1. Схематический разрез калориметра:

1 — стеклянный стержень, *2* — нагревательный элемент, *3* — сосуд Дьюара, *4* — стержень для разбивания ампулы, *5* — колба, *6* — нижнее защитное покрытие, *7* — ампула, *8* — крышка, *9* — термометр сопротивления

мощи резиновой прокладки и органического стекла калориметр плотно закрывается.

В калориметр помещается стеклянная колба со стандартным шлифом емкостью 15 *см*³. Из исследуемых жидкостей одна находится в колбе, другая — в стеклянной ампуле. Для разбивания ампулы и смешения жидкостей служит стеклянный стержень. Колба вместе со стеклянным стержнем во время опыта при помощи электродвигателя движется в вертикальном направлении с частотой один раз в секунду. Через крышку в калориметр помещаются еще нагревательный элемент (5 ватт) и термометр сопротивления В. Михкельсона [6].

Сопротивление термометра измерялось при помощи моста постоянного тока МВУ, питаемого от аккумулятора, методом неполной компенсации.

Методика определения теплот смешения

Тонкостенная ампула емкостью 3—6 *см*³ заполняется исследуемой жидкостью с помощью медицинского шприца и после запайки взвешивается. В колбу помещается второй компонент в необходимом количестве. Колба вместе со стеклянной палочкой помещается в калориметр, куда пипеткой добавляется 171,6 *см*³ дистиллированной воды. В калориметр помещается нагревательный элемент и термометр сопротивления. При помощи нагревательного элемента выравнивают температуру в калориметре с температурой в термостате (точность температуры $\pm$ 0,05°С). Равновесие достигается в течение 15—20 минут. Ампулу при помощи стеклянной палочки разбивают и жидкости сначала смешивают вручную, а затем включают механическую мешалку. Длительность основного периода тепловыделения составляет около 10 минут.

На ленте самопишущего потенциометра определяют изменение температуры Δt графически, а на микроамперметре — по отдельным измерениям. Поправки на излучение определяются по Реньо-Пфаундлеру [7]. Общее изменение температуры при опытах составляет 0,05 до 0,5° и поправка на излучение 2—5%.

Количество выделенной теплоты Q находят по формуле:

$$Q = C_к \cdot \Delta t,$$

где $C_к$ — теплоемкость калориметра, которую определяют из константы калориметра после введения необходимых поправок.

Определение константы калориметра

Константу калориметра, т. е. его теплоемкость определяли электрическим способом с вводом в систему точно определенного количества электроэнергии. Для этой цели в сосуд

Дьюара вливали 171,25 *г*, а в колбу — 5,00 *г* воды. При помощи безинертной нагревательной спирали и точного определения силы тока I, напряжения U и времени τ определяли выделившееся количество тепла в калориметре. Константа калориметра рассчитывалась по формуле

$$C = \frac{U \cdot I \cdot \tau}{\Delta t}.$$

Исходя из пяти параллельных опытов и снимая теплоемкость воды в колбе, была получена теплоемкость калориметра с пустой колбой в 840 *дж/град*. Эта величина использовалась при всех опытах для расчета тепловых эффектов. При действительных опытах теплоемкость колебалась в пределах 845—860 *дж/град*. Точность определения константы калориметра составляет примерно 1%, при этом половина ошибки падает на определение разности температур.

Для проверки установленной величины теплоемкости калориметра определяли теплоты растворения хлористого и бромистого калия в воде при 20°С. Молярное соотношение воды и соли было 700—1000. Были найдены соответственно — 18,7 *кдж/моль* (—4,46 *ккал/моль*) и —21,6 *кдж/моль* (—5,15 *ккал/моль*), что совпадает с опубликованными в литературе данными [8].

При определении теплот смешения в настоящем калориметре можно предполагать следующие пределы ошибок:

1. Ошибка определения константы калориметра . . 1%
2. Ошибка определения изменения температуры . 0,5%
3. Прочие ошибки, связанные с установлением теплоемкости исследуемых веществ, за счет смешения и др. 0,5%

Всего . . 2,0%

Таким образом максимальная ошибка составляет 2%, а ошибка определения теплот смешения по-видимому меньше; на это указывают хорошие совпадения результатов параллельных определений.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Попов. Термометрия и калориметрия. Москва, 1954.
2. R. E. Kirk, D. F. Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 2. New York, 1948.
3. W. Swietoslawski. Microcalorimetry. New York, 1946.
4. А. Вайсбергер. Физические методы органической химии, т. II. Москва, 1952.
5. Э. Кальве, А. Прат. Микрокалориметрия. Москва, 1963.
6. В. Я. Михкельсон. Журн. анал. хим. 9, 22 (1954).
7. С. М. Скуратов, В. П. Колесов, А. Ф. Воробьев. Термохимия. ч. I. Москва. 1964.
8. Handbook of Chemistry and Physics. Cleveland, Ohio. 1956.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 215 1964

УДК 541.49

А. Я. Аарна, Э. Х. Сиймер

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

(Сообщение II)

Молекулярные комплексы фенолов с кетонами

Органические молекулярные комплексы уже в течение многих лет привлекают внимание исследователей. Многочисленные научные работы открыли сущность и основные качественные и количественные свойства этой группы соединений.

Хорошо известны молекулярные комплексы галоидов с ароматическими, кислородо- и азотосодержащими соединениями [1—5]. Много работ посвящено исследованию комплексных соединений хлороформа и других алкилгалоидов [6—12].

Особый интерес представляют молекулярные комплексные соединения фенолов с различными веществами, имеющими атомы кислорода или азота со свободными электронными парами.

Основой образования молекулярных комплексов фенолов является водородная связь. Несмотря на то, что водородная связь известна уже давно, сущность ее окончательно не выяснена. Очевидно, что водородная связь имеет электростатический характер, при этом большое значение имеет донорно-акцепторное взаимодействие [13—15].

Наибольшее распространение получил спектроскопический метод исследования молекулярных комплексов. В последнее время для этой цели применяют и спектры ядерно-магнитного резонанса [16]. Спектроскопическим методом дана характеристика молекулярных комплексов в растворах [17—22]. А. Аарна и Л. Мэлдер [23—25] исследовали молекулярные комплексы фенолов с кислородо- и азотосодержащими соединениями в разбавленных растворах неполярных растворителей.

Для исследования молекулярных комплексов в концентрированных растворах применимы различные физико-химические методы. Определение показателя преломления и диэлектрической константы позволяет сделать выводы о наличии и соотношении молекулярных комплексов [26—28]. Д. Дионисьев и Н. Руденко [29—31] установили образование молекулярных соединений фенолов с мочевиной и этаноламинами в соотношении 1 : 1.

Возможности использования калориметрического метода для систематического исследования молекулярных комплексов до настоящего времени не выяснены. В литературе имеются данные об исследовании комплексов хлороформа путем определения теплот смешения [6, 12]. Определены также теплоты смешения крезолов и хлорфенола [32—35].

В настоящей работе исследовались теплоты смешения некоторых фенолов с кетонами.

Теплоты смешения $Q^м$ или изменения эптальпии $\Delta H = -Q^м$ обычно измеряют при различных молярных соотношениях и получают кривую $Q^м = f(x)$, где x — молярная доля одного компонента в растворе. При регулярных растворах

$$\Delta H = x\ (1-x) \cdot \Delta U^0, \text{ где}$$

ΔU^0 — энергия взаимообмена и представляет собой среднее увеличение энергии одной молекулы того или иного сорта при замене всех ее соседей молекулами другого сорта [36, стр. 689].

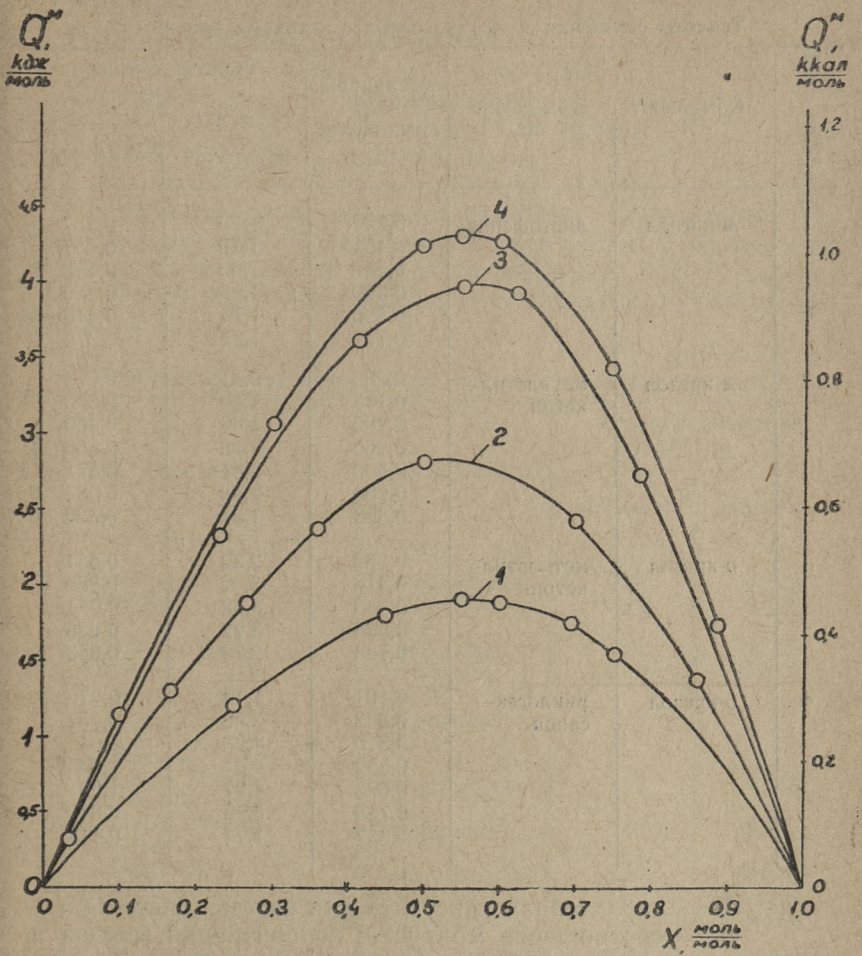
Способность фенолов ассоциироваться с образованием водородных связей хорошо известна [37]. А. Луцкий [38] проводил сравнивание физических показателей различных фенолов и эфиров и установил наличие внутри- и межмолекулярных водородных связей. Молекулы кетонов также ассоциированы [39].

Таким образом теплоты смешения фенолов и кетонов характеризуют суммарный тепловой эффект распада ассоциированных связей и образования новых в условиях данного равновесного состояния.

Экспериментальная часть

1. Исследование молекулярных комплексов одноатомных фенолов

Теплоты смешения определены в описанном нами калориметре [40]. Все определения проводились в жидкой фазе. В таблице 1 и на фиг. 1 приводятся результаты определения теплот смешения фенолов с некоторыми кетонами. Теплоты смешения $Q^м$ рассчитаны на один моль раствора.



Фиг. 1. Теплоты смешения *м*- и *о*-крезолов с кетонами при 20°С:
1 — *м*-крезол — ацетофенон; *2* — *м*-крезсл — метилэтилкетон; *3* — *о*-крезол — метилэтилкегон; *4* — *о*-крезол — циклогексанон

Как видно из фиг. 1, максимумы кривых $Q^м = f(x)$ находятся около $x_A = 0{,}55$. Это объясняется большей ассоциацией фенолов по сравнению с кетонами при низких температурах.

Все кривые в своей средней части ($x_A = 0{,}25—0{,}75$) приблизительно подчиняются уравнению:

$$Q^м = A \cdot x^n (1—x), \qquad (1)$$

Таблица 1

Теплоты смешения *м*- и *о*-крезолов с кетонами при 20°С

№№ п/п	Компонент *А*	Компонент *Б*	Молярная доля компонента x_A	Теплота смешения $Q^м$	
				кдж/моль	*ккал/моль*
1	*м*-крезол	ацетофенон	0,251	1,20	0,287
			0,451	1,79	0,427
			0,550	1,90	0,453
			0,600	1,88	0,450
			0,696	1,74	0,416
			0,751	1,55	0,370
2	*м*-крезол	метилэтил-кетон	0,034	0,31	0,074
			0,167	1,30	0,310
			0,266	1,88	0,450
			0,360	2,36	0,565
			0,500	2,81	0,671
			0,700	2,43	0,581
			0,858	1,37	0,328
3	*о*-крезол	метилэтил-кетон	0,232	2,32	0,554
			0,416	3,62	0,865
			0,553	3,98	0,951
			0,624	3,92	0,936
			0,784	2,73	0,653
4	*о*-крезол	циклогек-санон	0,101	1,14	0,273
			0,303	3,06	0,731
			0,5 0	4,23	1,01
			0,552	4,31	1,03
			0,603	4,27	1,02
			0,748	3,43	0,819
			0,887	1,72	0,412

где: A — характерная константа для каждой системы и
n — соотношение молярных концентраций фенола и кетона на месте максимума кривой

(если $x_A = 0{,}55$, тогда $n = \frac{0{,}55}{0{,}45} = 1{,}22$).

Теплоты смешения фенолов и кетонов можно выразить уравнением:

$$Q^м = Q^\infty \cdot x(1-x)(1+ax+bx^2+cx^3+\ldots) \qquad (2)$$

Q^∞ выражает тепловой эффект растворения фенола в бесконечном количестве кетона. Q^∞ можно определить из графика $\frac{Q^м}{x} = f(x)$ при пересечении кривой с осью $\frac{Q^м}{x}$. В ка-

честве примера приведем уравнения для трех систем, где $Q^м$ и Q^∞ выражены в килоджоулях на один моль.

Система *м*-крезол — ацетофенон

$$Q^м = 5{,}19x(1-x)\ (1+x-0{,}4x^3). \quad (3)$$

Система *о*-крезол — метилэтилкетон

$$Q^м = 10{,}9x(1-x)\ (1+1{,}1x-0{,}8x^3). \quad (4)$$

Система *о*-крезол — циклогексанон

$$Q^м = 11{,}5x(1-x)\ (1+1{,}1x-0{,}6x^3). \quad (5)$$

Кроме вышеприведенных данных были определены теплоты смешения для большого количества систем. При всех случаях максимумы кривых находятся около $x_1 = 0{,}55$. В таблице 2 приводятся результаты определения тепловых эффектов при 20°С и $x_A = 0{,}55$.

Таблица 2

Теплоты смешения одноатомных фенолов с кетонами при 20°С

№ п/п	Компонент А	Компонент Б	Теплоты смешения $Q^м_{0,55}$	
			кдж/моль	*ккал/моль*
1	*м*-крезол	циклогексанон	2,93	0,701
2	*м*-крезол	метилбутилкетон	2,96	0,708
3	*о*-крезол	ацетофенон	3,12	0,745
4	*о*-крезол	циклогексанон + ацетофенон (1 : 1)	3,67	0,876
5	*м*-крезол + *о*-крезол (1 : 1)	циклогексанон	3,71	0,887
6	*м*-крезол + *о*-крезол (1 : 1)	ацетофенон	2,50	0,597
7	*м*-крезол + *о*-крезол (1 : 1)	циклооктанон	3,96	0,945
	фенол + *м*-крезол (1 : 1)	циклогексанон	3,67	0,876
98	фенол + *м*-крезол (1 : 1)	ацетофенон	2,17	0,518
10	*п*-крезол + *м*-крезол (2 : 1)	циклогексанон	2,84	0,679
11	*п*-крезол + *м*-крезол (2 : 1)	ацетофенон	1,90	0,454
12	2,4-диметилфенол	циклогексанон	3,51	0,839
13	*м*-крезол + тимол (1 : 1)	циклогексанон	3,76	0,899
14	*м*-крезол + тимол (1 : 1)	ацетофенон	2,46	0,587

Из приведенных данных вытекает, что теплоты смешения *м*- и *п*-крезолов значительно ниже тепловых эффектов фенола, *о*-крезола, 2,4-диметилфенола и тимола. Однако эти данные недостаточны для оценки энергии связи молекулярных комп-

лексов, так как отсутствуют данные об ассоциации отдельных фенолов.

Алифатические и циклические кетоны образуют более устойчивые молекулярные комплексы и длина углеродной цепи на это существенно не влияет.

Как правило, все одноатомные фенолы образуют молекулярные комплексы с кетонами в соотношении 1 : 1.

Известно, что с повышением температуры константа равновесия образования молекулярных комплексов уменьшается. С другой стороны, уменьшается ассоциация фенолов и ослабляются связи между молекулами кетонов. Поэтому ряд опытов проводился при 50°С. Максимумы кривых находятся по-прежнему около $x_A = 0{,}55$. В таблице 3 приводятся некоторые результаты определений.

Таблица 3

Теплоты смешения одноатомных фенолов с кетонами при 50°С

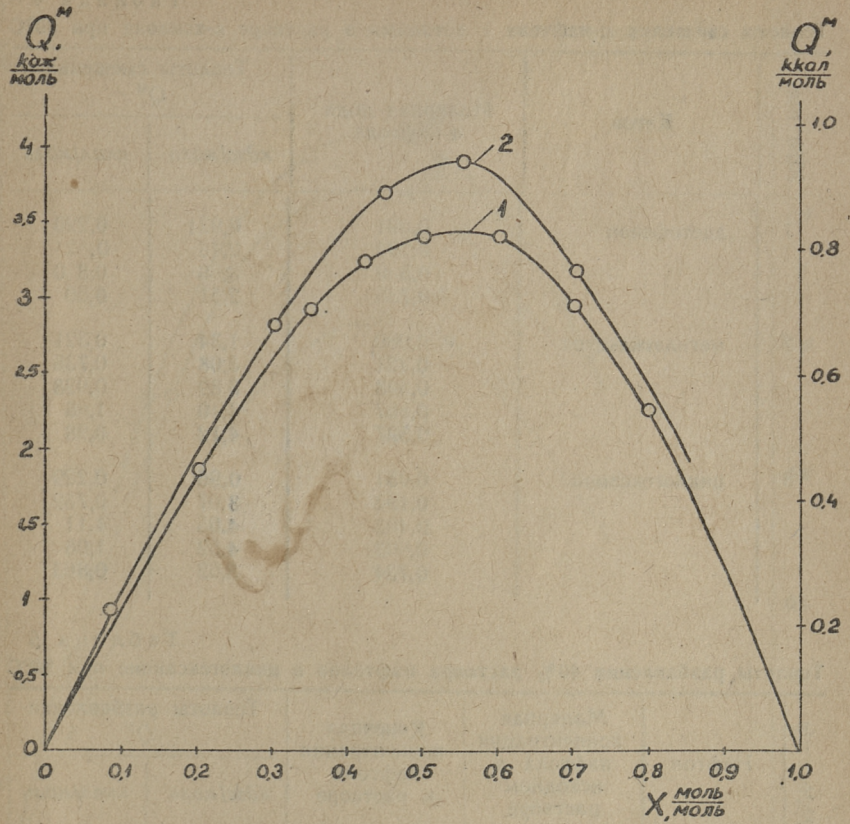
№№ п/п	Компонент А	Компонент Б	Теплоты смешения $Q^м_{0{,}55}$	
			кдж/моль	*ккал/моль*
1	фенол	циклогексанон	3,94	0,942
2	*м*-крезол	циклогексанон	3,11	0,743
3	*м*-крезол	бензофенон	1,53	0,365
4	*о*-крезол	циклогексанон	4,60	1.10
5	*о*-крезол	ацетофенон	3,39	0,810
6	*о*-крезол	бензофенон	2,29	0,546
7	тимол	циклогексанон	4,82	1,15

Из приведенных данных явствует, что теплоты смешения при 50°С даже выше результатов при 20°С. Отсюда можно заключить, что диссоциация фенолов при повышении температуры протекает быстро. Интересно отметить также существенное влияние ароматического ядра в сторону уменьшения теплот смешения. (Опыты с ацетофеноном и бензофеноном).

Следующая серия опытов проводилась со смесью водорастворимых фенолов сланцевой подсмольной воды (фракция одноатомных фенолов с температурой кипения до 145°С при 1,33 *кн/м²* (10 *мм рт. ст.*)) и циклогексаноном.

Результаты опытов приводятся на фиг. 2.

Для выяснения применимости других физических методов проводилось исследование системы *о*-крезол-циклогексанон с определением показателя преломления, вязкости и изменения объема. Однако все эти методы не дали положительного результата. Отсюда можно заключить, что эти методы малопригодны для исследования молекулярных комплексов фенолов.



Фиг. 2. Теплоты смешения одноатомных фенолов сланцевой подсмольной воды с циклогексаноном:
1 — при 20°С, *2* — при 50°С

2. Исследование молекулярных комплексов нафтолов

Для исследования молекулярных комплексов нафтолов с кетонами был приготовлен 5% раствор α-нафтола в *о*-ксилоле. Тепловой эффект смешения кетонов и *о*-ксилола незначительный и не влияет на конечный результат.

В таблице 4 и на фиг. 3 приводятся результаты определения тепловых эффектов смешения α-нафтола с некоторыми кетонами.

Ассоциация α-нафтола в 5% растворе незначительна и поэтому максимумы кривых имеют небольшой сдвиг в левую сторону. Очевидно, что молекулярные комплексы α-нафтола с кетонами образуются в соотношении 1:1.

Таблица 4

Теплоты смешения α-нафтола с кетонами в растворе *с*-ксилола при 20°С

№№ п/п	Кетон	Молярная доля α-нафтола	Теплоты смешения $Q^м$	
			кдж/моль	*ккал/моль*
1	ацетофенон	0,091	0,921	0,220
		0,209	2,18	0,521
		0,510	3,56	0,850
		0,735	2,51	0,60
2	метилэтилкетон	0,089	1,34	0,321
		0,221	3,08	0,735
		0,303	3,89	0,928
		0,507	4,40	1,06
		0,597	4,12	0,98
3	циклогексанон	0,051	0,96	0,229
		0,192	3,07	0,732
		0,403	4,65	1,11
		0,603	4,52	1,08
		0,734	3,62	0,863

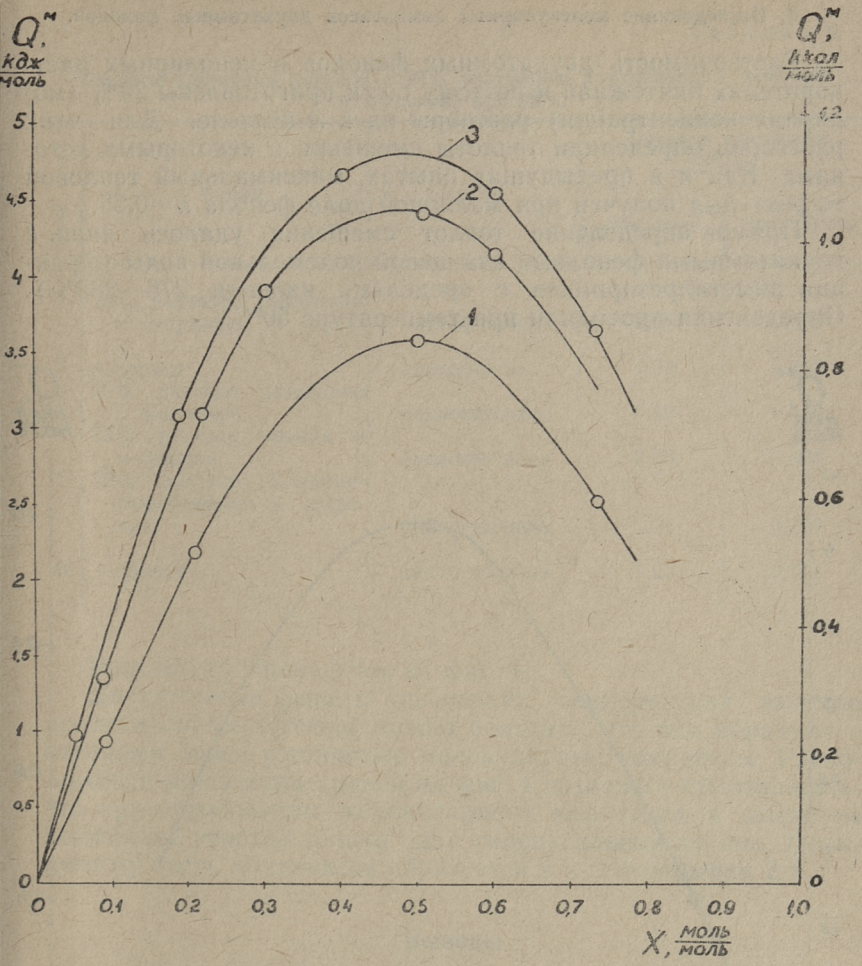
Таблица 5

Теплоты разбавления 40% раствора нафтолов в циклогексаноне при 20°С

№№ п/п	Нафтол	Молярная концентрация нафтола в исходном растворе	Конечная концентрация нафтола в растворе	Теплоты разбавления $Q^р$	
				кдж/моль	*ккал/моль*
1	α-нафтол	0,400	0,200	0,34	0,081
			0,100	0,25	0,060
2	β-нафтол	0,400	0,200	0,38	0,091
			0,100	0,26	0,062

Из приведенных данных можно заключить, что β-нафтол образует молекулярные комплексы, по устойчивости близкие к комплексам α-нафтола.

Для сравнения проводились измерения теплот смешения *о*-крезола в 5% растворе *о*-ксилола с циклогексаноном. Максимальный результат был получен при соотношении 1:1 и составляет 4,18 *кдж/моль* (1,00 *ккал/моль*), что совпадает с предыдущим результатом, полученным прямым смешением кре-



Фиг. 3. Теплоты смешения кетонов с раствором α-нафтола в *о*-ксилоле при 20°С:

1 — ацетофенон; *2* — метилэтилкетон; *3* — циклогексанон.

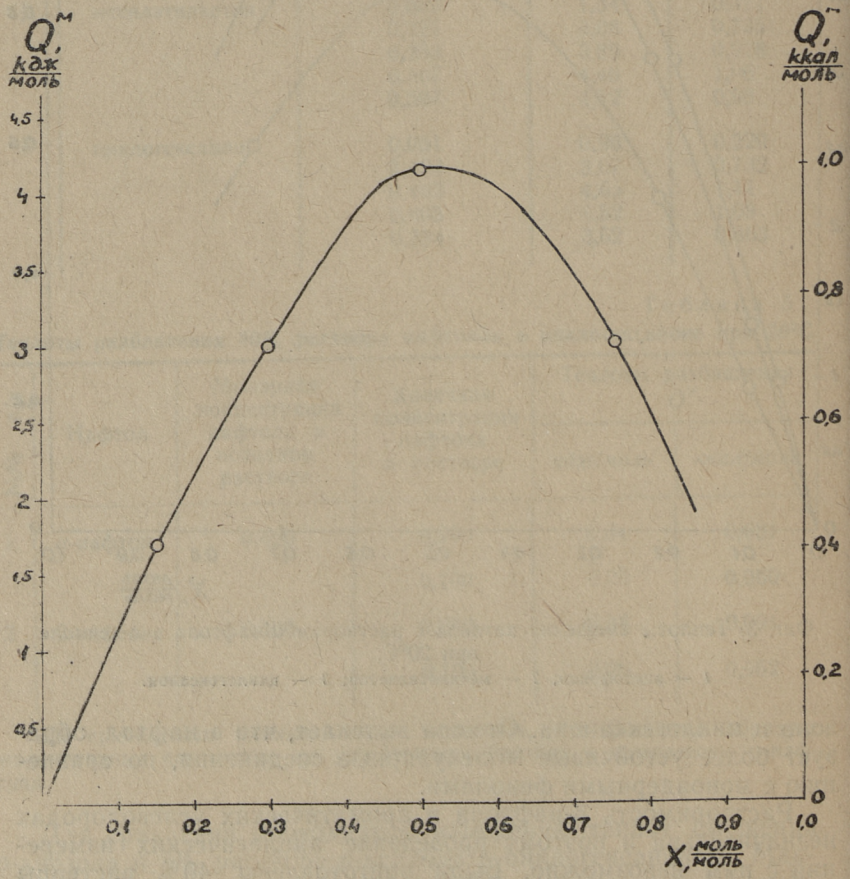
зола и циклогексанона. Отсюда вытекает, что α-нафтол образует более устойчивые молекулярные соединения, по сравнению с моноядерными фенолами.

Растворимость β-нафтола в ароматических углеводородах незначительна и поэтому проведение аналогических измерений с ним невозможно. Были приготовлены 40% растворы нафтолов в циклогексаноне и определены теплоты разбавления при прибавлении циклогексанона. Тепловые эффекты разбавления приводятся в таблице 5.

3. Исследование молекулярных комплексов двухатомных фенолов.

Растворимость двухатомных фенолов в неполярных растворителях ничтожная и поэтому были приготовлены 20% (молярная концентрация) растворы их в *м*-крезоле. Для этих растворов определили теплоты смешения с некоторыми кетонами. Как и в предыдущих опытах, максимальный тепловой эффект был получен при молярной доле фенола $x=0{,}55$.

Прямое определение теплот смешения удалось лишь с двухатомными фенолами сланцевой подсмольной воды (фракция диметилрезорцинов с пределами кипения 278—282°С). Определения проводили при температуре 50°С.



Фиг. 4. Теплоты смешения двухатомных фенолов (фр. 156—161°С/1,33 *кн/м*²) сланцевой подсмольной воды с циклогексаноном при 50°С.

Таблица 6

Теплоты смешения кетонов с 20% раствором двухосновных фенолов в *м*-крезоле при 20°С

№№ п/п	Фенол	Кетон	Теплоты смешения $Q^{M}_{0,55}$	
			кдж/моль	*ккал/моль*
1	20% раствор резорцина в *м*-крезоле	ацетофенон	2,46	0,587
2	*м*-крезол	ацетофенон	1,90	0,453
3	20% раствор резорцина в *м*-крезоле	циклогексанон	3,48	0,832
4	20% раствор орцина в *м*-крезоле	циклогексанон	3,38	0,806
5	20% раствор 2,5-диметилрезорцина в *м*-крезоле	циклогексанон	3,34	0,797
6	*м*-крезол	циклогексанон	2,93	0,701

Результаты приводятся на фиг. 4.

Двухатомные фенолы при низких температурах заметно ассоциированы. Отсюда можно полагать, что они образуют с кетонами более устойчивые молекулярные комплексы. Расположение максимума кривой на фиг. 4 позволяет предполагать, что при образовании молекулярного комплекса в основном принимает участие только одна гидроксильная группа. Повидимому часть комплексов образуется и в соотношении 2:1.

Выводы

1. Исследовано образование молекулярных комплексов одно- и двухатомных фенолов с кетонами методом определения теплот смешения.

2. Показано, что одно- и двухатомные фенолы образуют молекулярные комплексы с кетонами в соотношении 1:1.

3. Показано, что устойчивость молекулярных комплексов алифатических и циклических кетонов с фенолами мало зависит от длины углеродной цепи. Ароматические кетоны образуют менее устойчивые молекулярные комплексы.

4. Показано, что устойчивость молекулярных комплексов двухатомных фенолов с кетонами выше устойчивости одноатомных фенолов.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. A. Benesi, J. H. Hildebrandt. J. Am. Chem. Soc. 71, 2703 (1949); 72, 2273 (1950).
2. R. S. Mulliken. J. Am. Chem. Soc. 72, 600 (1950); 74, 811 (1952).
3. C. Reid, R. S. Mulliken. J. Am. Chem. Soc. 76, 3869 (1954).
4. S. Nagakura. J. Am. Chem. Soc. 80, 520 (1958).
5. R. L. Carlson, R. S. Drago. J. Am. Chem. Soc. 84, 2320 (1962).
6. B. H. Carroll, J. Mathews. J. Am. Chem. Soc. 46, 30 (1924).
7. H. Hirobe. Chem. Abstr. 20, 3122 (1926).
8. A. M. Buswell, W. H. Rodebush, M. F. Roy. J. Am. Chem. Soc. 60, 2528 (1938).
9. M. J. Copley, C. E. Holley. J. Am. Chem. Soc. 61, 1599 (1939).
10. C. S. Marvel, M. J. Copley, E. Ginsberg. J. Am. Chem. Soc. 62, 3109 (1940).
11. L. F. Audrieth, R. Steinman. J. Am. Chem. Soc. 63, 2115 (1941).
12. G. F. Zellhoefer, M. J. Copley. J. Am. Chem. Soc. 60, 1343 (1938).
13. М. О. Буланин, Г. С. Денисов, Д. Н. Щепкин. Оптика и спектроскопия, т. VII, № 2 (1959).
14. Р. Жонен. Успехи химии, т. 28, № 5 (1959).
15. C. G. Cannon. Spectrochim. Acta 10, 341 (1958).
16. C. J. Creswell, A. L. Allred. J. Phys. Chem. 66, 1469 (1962).
17. N. D. Coggeshall. J. Am. Chem. Soc. 69, 1620 (1947).
18. N. D. Coggeshall, E. M. Lang. J. Am. Chem. Soc. 70, 3283 (1948).
19. S. Nagakura, H. Baba. J. Am. Chem. Soc. 74, 5693 (1952).
20. Y. Sato, S. Nagakura. Chem. Abstr. 50, 5406 (1956).
21. S. Nagakura, M. Gouterman. J. Chem. Phys., 26, 881 (1957).
22. R. West. РЖХ 23 Б 345 (1963).
23. А. Я. Аарна, Л. И. Мэлдер. Труды ТПИ, серия А, № 185, 304, 317 (1960).
24. А. Я. Аарна, Л. И. Мэлдер. Труды ТПИ, серия А, № 195, 15, 21 (1962).
25. А. Я. Аарна, Л. И. Мэлдер. Изв. АН ЭССР XIII, № 1 (1964).
26. N. A. Puschin, P. G. Matavulj. Z. physical. Chem. (A) 164, 80 (1933).
27. F. M. Arshid, C. H. Giles, S. K. Jain. J. Chem. Soc. 559 (1956).
28. D. Papoušek, E. Dvořakova, F. Ševčik. Chem. listy 51, 1605. (1957).
29. Д. Е. Дионисьев, Н. З. Руденко. Журн. общ. хим. 22, 51 и 58 (1952).
30. Н. З. Руденко, Д. Е. Дионисьев. Журн. общ. хим. 25, 265 (1955).
31. Д. Е. Дионисьев, М. Т. Косарева. Журн. общ. хим. 26, 1065 (1956).
32. G. S. Parks, C. S. Chaffee. J. Phys. Chem. 31, 443 (1927).
33. A. Bramley. J. Chem. Soc. 109, 496 (1916).
34. N. Perrakis. J. Chim. Phys. 22, 296 (1925).
35. H. Tschamler, H. Krischai. Monatsch. 82, 259 (1951).
36. Э. А. Мелвин-Хьюз. Физическая химия II, Москва 1962.
37. В. М. Зезюлинский. Журн. физ. хим. 25, вып. 6. (1951).
38. А. Е. Луцкий. Журн. общ. хим. 24. 440 (1954); 25, 1086, 1092 (1955).
39. J. Sameshima. J. Am. Chem. Soc. 40, 1482 (1918).
40. А. Я. Аарна, С. Х. Сиймер, см. наст. сборник стр. 213.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 215 1964.

УДК 541.49

А. Я. Аарна, Э. Х. Сиймер

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

(Сообщение III)

Молекулярные комплексы фенолов с простыми эфирами

В статье [1], опубликованной в этом сборнике, рассматривалось образование молекулярных комплексов фенолов с кетонами. В настоящей статье приводятся данные молекулярных комплексов фенолов с простыми эфирами.

Образование молекулярных комплексов хлороформа с диэтиловым эфиром [2] и эфирами полиэтиленгликоля [3] были исследованы методом определения теплот смешения. Аналогичные спектроскопические исследования были проведены с тетрагидрофураном и дибутиловым эфиром [4]. Энергия водородной связи фенола, нафтолов и пирокатехина с простыми эфирами была определена путем измерения констант равновесия при 20°С и 40°С [5].

Экспериментальная часть

Теплоты смешения фенолов с эфирами были определены в описанном нами калориметре [6]. Как было установлено нами [1], теплоты смешения одноатомных фенолов находятся между тепловыми эффектами *м*- и *о*-крезолов. В таблице 1 приводятся результаты опытов с этими крезолами.

Часть результатов опытов изображена на фиг. 1. Оттуда вытекает, что молярные комплексы фенолов с эфирами образуются в соотношении 1 : 1. При молярных комплексах фенол-кетон максимум теплового эффекта располагается при молекулярной доле фенола около 0,55, в опытах с эфирами — примерно при $x=0{,}60$. Это объясняется большим различием в степени ассоциации фенолов и эфиров.

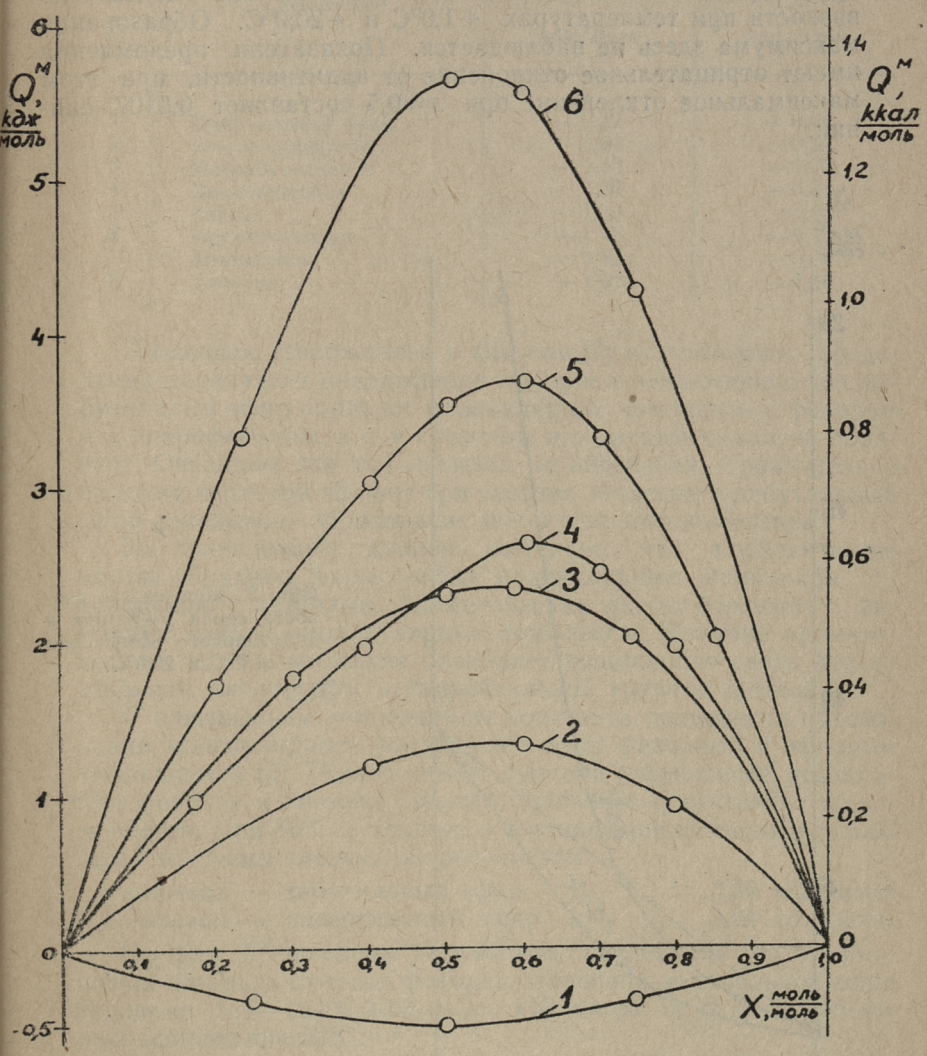
Следующий ряд опытов проводился для определения теплот смешения эфиров и кетонов с *н*-октаном. Все тепловые

Таблица 1

Теплоты смешения *м*- и *о*-крезолов с простыми эфирами при 20°С.

№№ пп.	Компонент А	Компонент Б	Молярная доля компонента А x_A	Теплоты смешения $Q^м$	
				кдж/моль	*ккал/моль*
1	*м*-крезол	анизол	0,247	—0,32	—0,076
			0,500	—0,50	—0,12
			0,747	—0,35	—0,084
2	*м*-крезол	дибутиловый эфир	0,173	0,971	0,232
			0,394	1,96	0,468
			0,503	2,30	0,549
			0,605	2,65	0,633
			0,700	2,45	0,586
			0,798	1,95	0,466
3	*м*-крезол	диоксан	0,300	1,77	0,422
			0,498	2,29	0,548
			0,590	2,33	0,557
			0,741	2,01	0,481
4	*о*-крезол	анизол	0,274	0	0
			0,502	0	0
5	*о*-крезол	дибутиловый эфир	0,200	1,73	0,414
			0,402	3,04	0,727
			0,502	3,55	0,849
			0,602	3,70	0,883
			0,701	3,32	0,792
			0,851	2,01	0,479
6	*о*-крезол	етрагидрофуран	0,237	3,34	0,797
			0,508	5,65	1,35
			0,600	5,57	1,33
			0,748	4,27	1,02
7	*м*-крезол + *о*-крезол (1 : 1)	дибутиловый эфир	0,598	3,15	0,752
8	*м*-крезол + *о*-крезол (1 : 1)	дигептиловый эфир	0,396	2,34	0,560
			0,605	2,87	0,685
			0,804	2,06	0,492
9	*м*-крезол + *о*-крезол (1 : 1)	дибензиловый эфир	0,400	1,19	0,284
			0,600	1,33	0,317
			0,796	0,925	0,221

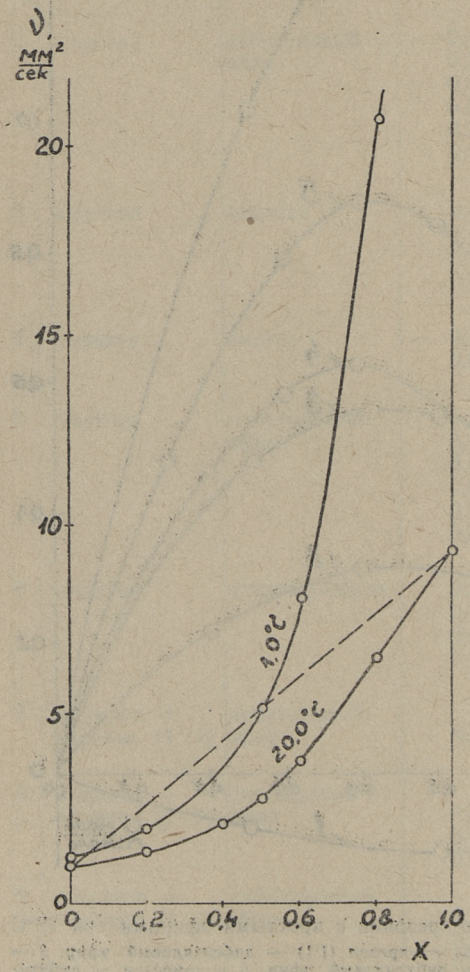
эффекты оказались отрицательными (поглощение тепла), а максимумы находятся при $x=0{,}5$. В таблице приводятся некоторые результаты этих опытов.



Фиг. 1. Теплоты смешения *м*- и *о*-крезолов с простыми эфирами при 20°С
1 — *м*-крезол — анизол, *2* — *м*-крезол + *о*-крезол (1:1) — дибензиловый эфир, *3* — *м*-крезол — диоксан, *4* — *м*-крезол — дибутиловый эфир, *5* — *о*-крезол — дибутиловый эфир, *6* — *о*-крезол — тетрагидрофуран

Из этих опытов явствует, что алифатические эфиры ассоциированы незначительно, кетоны значительно больше. Особенно высокую степень ассоциации имеет диоксан.

Для смесей *о*-крезол — дибутиловый эфир определялись и другие физические показатели. На фиг. 2 показано изменение вязкости при температурах +1,0°С и +20,0°С. Образования максимума здесь не наблюдается. Показатели преломления имеют отрицательное отклонение от аддитивности, при этом максимальное отклонение при $x=0{,}5$ составляет 0,0107 единиц.



Фиг. 2. Зависимость вязкости смеси о-крезола и дибутилового эфира при 1,0°С и 20,0°С.

Таблица 2

Теплоты смешения некоторых эфиров и кетонов с н-октаном при 20°С

№№ пп.	Вещество	Теплота смешения $Q^{M}_{0,5}$	
		кдж/моль	*ккал/моль*
1	Дибутиловый эфир . . .	— 0,17	— 0,04
2	Тетрагидрофуран . . .	— 0,92	— 0,22
3	Метилбутилкетон . . .	— 1,13	— 0,27
4	Циклогексанон	— 1,38	— 0,33
5	Анизол	— 1,40	— 0,34
6	Метилэтилкетон	— 1,46	— 0,35
7	Ацетофенон	— 1,63	— 0,39
8	Диоксан	— 1,92	— 0,46

Папоушек, Дворжакова и Шевчик [7] на основании определения показателя преломления пришли к заключению, что дибутиловый эфир образует молекулярные комплексы с фенолом и *п*-нитрофенолом, а с *м*-крезолом и *о*-нитрофенолом не образует. Очевидно, что такой вывод не обоснован. Сравнительно высокий тепловой эффект при системе *м*-крезол и дибутиловый эфир доказывает образование молекулярного комплекса.

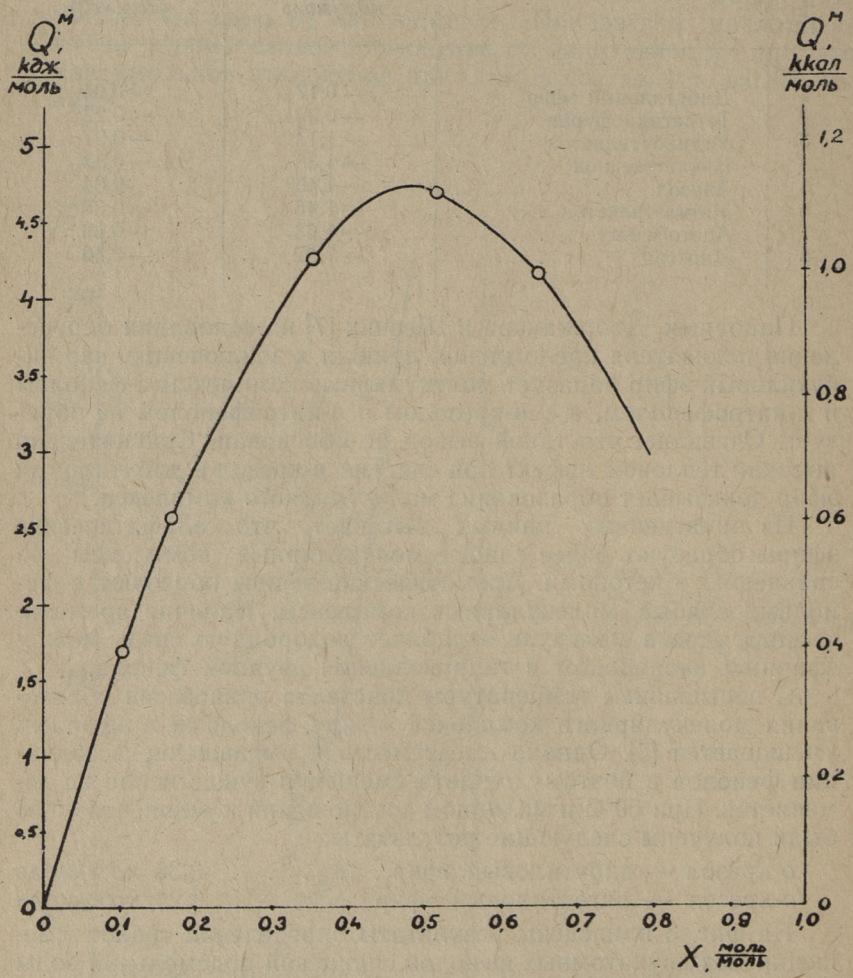
Из приведенных данных вытекает, что алифатические эфиры образуют более слабые молекулярные комплексы по сравнению с кетонами. Ароматические эфиры образуют с фенолами слабые молекулярные комплексы. Наличие ароматического ядра в молекуле ослабляет водородную связь между эфирным кислородом и гидроксильной группой фенола.

С повышением температуры константа равновесия образования молекулярного комплекса между фенолами и эфирами уменьшается [5]. Однако имеет место и уменьшение ассоциации фенолов и поэтому теплота смешения существенно не изменяется. При 50°С и молярном соотношении компонентов 0,55 были получены следующие результаты:

о-крезол — дибутиловый эфир . . . . . 3,36 *кдж/моль*
о-крезол — дигептиловый эфир . . . . 3,24 *кдж/моль*

На фиг. 3 приведены результаты определения теплот смешения для двухатомных фенолов сланцевой подсмольной воды [фракция 156—161°С/1,33 *кн/м²* (10 *мм рт. ст.*)] с дибутиловым эфиром при 50°С.

Как видно из графика, двухатомные фенолы образуют молекулярные комплексы с эфиром в соотношении 1 : 1, т. е. в образовании молекулярного комплекса принимает участие одна гидроксильная группа.



Фиг. 3. Теплоты смешения двухатомных фенолов сланцевой подсмольной воды (фр. 156—161°С/1,33 *кн/м*²) с дибутиловым эфиром при 50°С

Выводы

1. Исследовано образование молекулярных комплексов между фенолами и простыми эфирами.

2. Показано, что фенолы образуют молекулярные комплексы с простыми эфирами в соотношении 1 : 1.

3. Молекулярные комплексы фенолов с алифатическими эфирами более неустойчивы по сравнению с кетонами. Наличие ароматического ядра в молекуле эфира ослабляет способность последнего к образованию молекулярных комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Я. Аарна, Э. Х. Сиймер. См. наст. сборник стр. 217.
2. McLead, H. Wilson. Trans. Far. Soc. 31, 596 (1945).
3. G. F. Zellhoefer, M. J. Copley. J. Am. Chem. Soc. 60, 1343 (1938).
4. R. West. РЖХ, 23, Б, 345 (1963).
5. А. Я. Аарна, Л. И. Мэлдер. Труды ТПИ, серия А, № 185, 304 (1961).
6. А. Я. Аарна, Э. Х. Сиймер. См. наст. сборник стр. 213.
7. D. Papoušek, E. Dvořakova, F. Ševčik. Chem. listy 51, 1605. (1957).

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 215 1964.

УДК 537.311.33

П. Л. Кукк, Ю. А. Варвас

О ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ФОТОЭЛЕКТРОНОВ И КВАНТОВОГО ВЫХОДА В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СУЛЬФИДЕ КАДМИЯ

Введение

В [1] был рассмотрен метод определения времени жизни неравновесных электронов (фотоэлектронов) в сульфиде кадмия в предположении отсутствия центров прилипания.

Разумеется, это предположение является идеализацией. В действительности в сульфиде кадмия имеется значительная концентрация уровней прилипания в интервале 0,2—0,6 *эв* ниже дна зоны проводимости [2—5].

Вопрос о классификации уровней прилипания и их влияния на стационарные и релаксационные характеристики фотопроводника подробно рассмотрен многими авторами [6—16].

В результате захвата свободных электронов на центры прилипания и их последующего высвобождения в зону проводимости постоянная времени фотоотклика при прерывистом освещении может намного превысить истинное время жизни фотоносителей. Поэтому отождествить время фотоотклика с временем жизни не всегда представляется возможным.

Основное влияние на релаксационные характеристики оказывают незанятые в равновесном состоянии ловушки, т. е. те уровни прилипания, которые лежат выше уровня Ферми.

Отсюда возникает принципиальная возможность исключения влияния уровней прилипания на время фотоотклика [17] и тем самым измерить непосредственно время жизни фотоносителей, ибо теперь постоянная времени фотоотклика совпадает с временем жизни.

Для этого необходимо с помощью интенсивной подсветки Φ_0 *(фотон/см²сек)* создать в фотопроводнике «квазиравновесное» состояние с уровнем Ферми на расстоянии $E_F \leqslant 0{,}2$ *эв* от края зоны проводимости, чтобы все уровни прилипания были заполнены.

Находящийся в таком «равновесии» фотопроводник реагирует на прерывистый световой сигнал со скоростью определяемой временем жизни свободных электронов в зоне проводимости.

Интенсивность светового сигнала Φ_c (симметричные П — импульсы с периодом T) удобно выбрать намного меньше интенсивности подсветки, чтобы обеспечить линейный характер рекомбинации и упростить расчеты по определению времени жизни фотоэлектронов τ и квантового выхода β.

Период световых импульсов T берется намного меньше τ по соображениям, приведенным в [1].

Для практических измерений можно использовать аппаратуру, описанную в [1] с небольшими изменениями в оптической части: подсветка — от лампы накаливания с тепловым фильтром, световой сигнал из монохроматора со специальным механическим прерывателем или от газоразрядной лампочки, питаемой от генератора прямоугольных импульсов. Частота светового сигнала $f = 10^4 - 10^5$ *гц*.

Вывод формулы для расчета τ

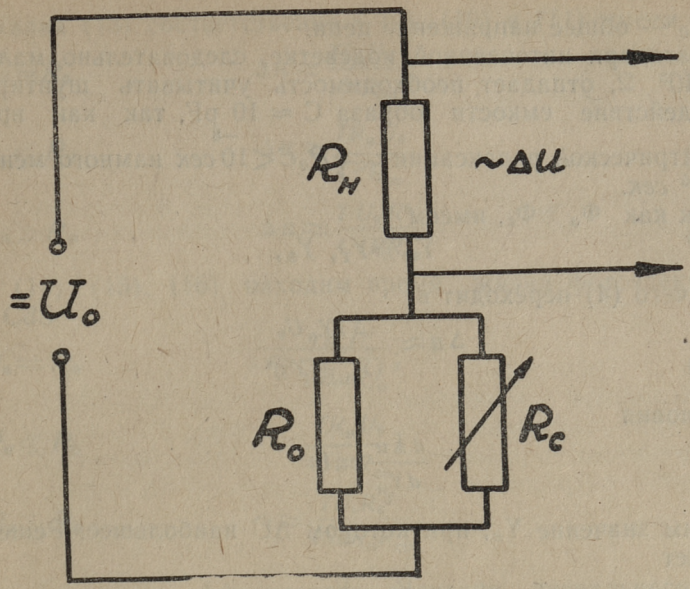
При одновременном действии светового сигнала Φ_c в виде симметричных П — импульсов и постоянной по времени подсветки Φ_0 фотопроводник заменяется эквивалентной схемой — двумя параллельными сопротивлениями R_0 и R_c (см. фиг. 1), причем R_c является периодической функцией времени, поскольку $\Phi_c = \Phi_c(t)$.

Для удобства расчетов заменим сопротивления их обратными величинами — проводимостями $Y_0 = \frac{1}{R_0}$ и $Y_c = \frac{1}{R_c}$. Y_a проводимость образца под действием подсветки Φ_0, Y_c — дополнительная мгновенная проводимость образца, которая создается световым сигналом Φ_c, действующим одновременно с подсветкой Φ_0.

При малой частоте светового сигнала, т. е. когда $T \gg \tau$ е проводимость Y_c меняется от 0 до Y_{co}, где Y_{co} — дополнительная проводимость образца при непрерывном действии, светового сигнала Φ_c. Для нашего случая $T \ll \tau$ и Y_c н успевает достигать ни 0, ни Y_{co}, а будет меняться от Y_2 до Y_2, причем:

$$\left.\begin{aligned} Y_1 &\approx Y_2 \\ Y_1 &< \overline{Y} < Y_2 \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

$\overline{Y}$ — средняя проводимость образца за период T:



Фиг. 1. Эквивалентная схема

$$\overline{Y} = \frac{1}{T} \int_0^T Y_c(t)\, dt. \qquad (2)$$

В случае линейной рекомбинации:

$$\overline{Y} = \frac{1}{2} Y_{co}. \qquad (3)$$

Малая интенсивность светового сигнала Φ_c по сравнению с подсветкой Φ_0 обеспечивает линейность рекомбинации.

Двойная амплитуда сигнального напряжения Δu, снимаемого с сопротивления нагрузки $R_н$, вызванного периодическим изменением Y_c под действием светового сигнала, выражается:

$$\Delta u = R_н U_0 \left(\frac{1}{R_и + \dfrac{1}{Y_0 + Y_2}} - \frac{1}{R_н + \dfrac{1}{Y_0 + Y_1}} \right) =$$

$$= \frac{\Delta Y Y_н U_0}{(Y_н + Y_0 + Y_1)(Y_н + Y_9 + Y_7)},$$

где $R_н = \dfrac{1}{Y_н}$ — сопротивление нагрузки,

$\Delta Y = Y_2 - Y_1$

U_0 — общее напряжение цепи.

Благодаря интенсивной подсветке, следовательно малому $R_0 < 10^3$ Ω, отпадает необходимость учитывать шунтирующее действие емкости образа $C \approx 10$ pF, так как время диэлектрической релаксации $\tau_{rc} \approx R_0 C < 10^{-8}$ *сек* намного меньше $T \geqslant 10^{-5}$ *сек*.

Так как $\Phi_0 \gg \Phi_c$, имеем

$$Y_0 \gg Y_1,\ Y_2, \tag{5}$$

после чего (4) переходит в

$$\Delta u \approx \frac{\Delta Y Y_н U_0}{(Y_н + Y_0)^2} \tag{6}$$

Из условия

$$\frac{d\,\Delta u}{dY_н} = 0 \tag{7}$$

находим значение $Y_н$, при котором ΔU наибольшее. Решение (7) дает

$$Y_н = Y_0. \tag{8}$$

Подставляя (8) в (6), получаем для режима максимального сигнала

$$\Delta u \approx \frac{1}{4} \Delta Y R_0 U_0. \tag{9}$$

Рассмотрим еще 2 крайних случая:

$R_н \ll R_0$, тогда (6) дает: $\Delta u \approx \Delta Y R_н U_0$; (10)

$R_н \gg R_0$, тогда (6) дает: $\Delta u \approx \frac{\Delta Y U_0}{R_н Y_0^2}$. (11)

При $\Phi_0 \gg \Phi_c$ τ полностью определяется подсветкой (имеется в виду нелинейный характер рекомбинации, при линейной рекомбинации время жизни не зависит от освещенности) и является постоянной величиной в любой момент действия светового сигнала Φ_c. Поэтому фотоотклик нарастает и спадает по экспоненциальному закону и согласно [18, 1] имеем

$$\Delta Y = Y_{co} th \frac{T}{4\tau}. \tag{12}$$

Используя $T \ll \tau$, разложим (12) в ряд и ограничимся первым членом

$$\Delta Y \approx \frac{T}{4\tau} Y_{co}. \tag{13}$$

Подставляя (13) соответственно в (9), (10) и (11) имеем

при $R_н = R_0$ $$\Delta u \approx \frac{TR_0U_0}{16\tau R_{co}}; \quad (14)$$

при $R_н \ll R_0$ $$\Delta u \approx \frac{TR_нU_0}{4\tau R_{co}}. \quad (15)$$

при $R_н \gg R_0$ $$\Delta u \approx \frac{TU_0R^2_0}{4\tau RR_{co}}. \quad (16)$$

Из (14), (15), (16) находим время жизни фотоэлектронов в CdS

при $R_н = R_0$ $$\tau \approx \frac{TR_0U_0}{16\Delta uR_{co}}; \quad (17)$$

при $R_н \ll R_0$ $$\tau \approx \frac{TR_нU_0}{4\Delta u R_{co}}; \quad (18)$$

при $R_н \gg R_0$ $$\tau \approx \frac{TU_0R_0^2}{4\Lambda uR_нR_{co}}. \quad (19)$$

При измерении эффективного значения сигнального напряжения $\Delta u_{эф}$, необходимо в (17—19) ввести замену

$$\Delta u \approx 2\sqrt{3}\,\Delta u_{эф} \quad (20)$$

т. к. сигнальное напряжение имеет в первом приближении треугольную форму [1].

Вывод формулы для расчета β

Выразим R_0 и R_{co} через основные параметры фотопроводника, для чего исходим из соотношения:

$$R = \rho\frac{d}{S}; \quad (21)$$

где ρ — удельное сопротивление образца,
d — межэлектродное расстояние,
$S = hl$ — площадь поперечного сечения возбужденного слоя,
l — ширина фоточувствительного слоя,
h — глубина проникновения возбуждения.
С другой стороны:

$$\rho = \frac{1}{ne\mu}, \quad (22)$$

где n — концентрация свободных электронов,
e — заряд электрона,
μ — подвижность электрона.

Если пренебречь отражением и для простоты считать, что возбуждение равномерно распределено в объеме с глубиной h, равной обратной величине коэффициента поглощения æ ($h = 1/\varkappa$), то имеем

$$n_i \approx \varkappa \beta \tau \Phi_i;$$

Подставив (23) ⟶ (22) ⟶ (21) ⟶ (15) $i = 0, \infty$ и разрешив относительно β, получаем формулу для вычисления квантового выхода:

$$\beta = \frac{4\Lambda u}{TR_н U_0 e \mu \Phi_c}. \qquad (24)$$

Используя монохроматические световые сигналы Φ_c получаем зависимость квантового выхода β от длины волны λ. Подвижность μ определяется из эффекта Холла или из измерений генерационно-рекомбинационного шума [19].

Замечания

Неоднородность возбуждения — основной недостаток «толстых» образцов, каковыми являются *CdS* поликристаллические таблетки [20] — приводит к трем важным для нас эффектам:

1. Уровни прилипания в более глубоких слоях образца не будут полностью заполнены.
2. В случае нелинейной рекомбинации время жизни неодинаково по глубине образца.
3. Диффузия фотоносителей вглубь образца.

Оценим влияние этих эффектов на наши расчеты.

Основной вклад в фотопроводимость дают те слои образца, где концентрация фотоносителей велика, следовательно ловушки заполнены. Эту область разумно ограничить глубиной $h = 1/\varkappa$ и считать все возбуждение равномерной в ней. Вкладом в проводимость более глубоких слоев, где условие заполнимости ловушек не выполнено, можем пренебречь по малости. Если же ограничить спектральное распределение Φ_c со стороны длинных волн, возбуждающих в более глубоких слоях, то в области действия Φ_c ловушки заполнены (Φ_0 — «белый» свет).

Измерение люксамперных характеристик показывает, что в первом приближении рекомбинацию можно считать линейной.

Эффект диффузии фотоносителей будет рассмотрен особо, но повидимому им можно пренебречь [21].

Определенный по формуле (24) квантовый выход β является истинным, а не феноменологическим [22].

Необходимо учесть эффект зависимости времени фотоотклика от величины последовательно соединенного нагрузочного сопротивления $R_н$, замеченный Р. Уилямсом [23], а также нами [24].

Необходимо различать объемное и поверхностное времена жизни. Последнее может быть определенно применением коротковолнового светового сигнала с $\lambda < 5200$ Å, поглощаемого в тонком поверхностном слое образца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Варвас, П. Л. Кукк. Приближенный метод определения времени жизни неравновесных электронов в сульфиде кадмия. Труды ТПИ, серия А, № 210, 257, 1964.
2. R. Bube. J. Chem. Phyc. 23, 18 (1955).
3. J. Brophy, R. Robinson. Phys. Rev. 118, 4, 959 (1960).
4. S. Kitamura, J. Phys. Soc. Japan 15, 2343 (1960).
5. S. Kitamura. J. Phys. Soc. Japan 16, 12, 144 (1961).
6. С. М. Рывкин. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. Физматгиз, 1963.
7. Л. Г. Парицкий, С. М. Рывкин. ФТТ 2, 547 (1960).
8. С. М. Рывкин, И. Д. Ярошецкий. ФТТ 2, 1966 (1960).
9. А. А. Гринберг, Л. Г. Парицкий, С. М. Рывкин. ФТТ 2, 1545 (1960).
10. Л. Т. Парицкий, С. М. Рывкин. ФТТ 3, 2245 (1961).
11. В. Е. Лашкарев, Е. А. Сальков, М. К. Шейнкман. ФТТ 3, 1973 (1961).
12. В. Е. Лашкарев. ФТТ 5, 2, 417 (1963).
13. В. Е. Лашкарев. ФТТ 5, 2, 426 (1963).
14. Е. А. Сальков. ФТТ 5, 1, 240 (1963).
15. E. A. Niekisch. Ann. Phys. 15, 279 (1955).
16. R. Bube. Photoconductivity of Solids. New-York — London, 1960.
17. С. М. Рывкин. ЖЭТФ 20, 2, 139 (1950).
18. С. М. Рывкин. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. Физматгиз, 1963, стр. 183.
19. F. Lummis, R. Petritz. Phys. Rev. 105, 2, 502 (1957).
20. Ю. А. Варвас, П. Л. Кукк, А. Х. Сталь, М. Г. Ляэтс. Труды ТПИ, серия А, № 195, 143 (1962).
21. С. М. Рывкин. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. Физматгиз 1960, гл. 12.
22. Там же, стр. 175.
23. R. L. Williams. Can. J. Phys. 36, 91 (1958).
24. Ю. А. Варвас, В. Р. Хейнрихсен, П. Л. Кукк. Труды ТПИ, серия А, № 195, 155 (1962).

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 215 1964.

УДК 537.311.33

П. Л. Кукк, Ю. А. Варвас

О ПОРОГОВОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СУЛЬФИДА КАДМИЯ

Величина фотоотклика фотопроводника спадает по мере уменьшения интенсивности светового сигнала Φ_c и может быть обнаружена до тех пор, пока не подавляется шумами фотопроводника.

Флуктуации фототока являются естественным пределом чувствительности фотопроводника, поэтому исследование пороговой чувствительности складывается из изучения природы шума и выяснения зависимости фотоответа от интенсивности и частоты светового сигнала.

Физические основы и частотная зависимость шумов, а также частотная зависимость фотоотклика исследованы во многих работах [1—13].

Ниже рассматривается вопрос о пороге чувствительности поликристаллического сульфида кадмия в одном весьма частном случае: световой сигнал в виде симметричных П — импульсов Φ_c действует на фоне постоянной подсветки Φ_0, причем

$$\Phi_0 \gg \Phi_c, \tag{1}$$

$$T \ll \tau, \tag{2}$$

где T — период световых импульсов,

τ — постоянная времени фотоотклика $\approx$ время жизни.

Условимся считать порогом чувствительности ту минимальную интенсивность светового сигнала $\Phi_{c\,min}$, при которой эффективное значение сигнального напряжения $\Delta u_{эф}$ с сопротивления нагрузки $R_н (R_н = R_0)$ равно квадратному корню от среднеквадратичного шумового напряжения $\sqrt{\overline{u^2}}$, вызванного флуктуациями фототока на сопротивлении нагрузки при действии подсветки Φ_0.

Схема включения фотопроводника и обозначения приведены в [14].

При условиях (1) и (2) имеем согласно [14]

$$\Delta u_{эф} \approx \frac{\Lambda u}{2\sqrt{3}} \approx \frac{TU_0R_0}{32\sqrt{3}\,\tau R_{co}}. \qquad (3)$$

Выразив R_0 и R_{co} через основные параметры фотопроводника [14] и производя сокращения, получаем

$$\Delta u_{эф} \approx \frac{TU_0\Phi_c}{32\sqrt{3}\,\tau\Phi_0}. \qquad (4)$$

По классификации Р. Джонса [2] шум фотопроводника состоит из следующих компонентов: 1) тепловой шум, 2) шум излучения, 3) генерационно-рекомбинационный шум, 4) модуляционный шум, 5) контактный шум.

Тепловой шум в сульфиде кадмия при частоте $f = 1000$ *гц* не обнаруживается на фоне других видов шума.

Шум излучения, происходящий от флуктуации плотности фотонов в потоке падающего на фотопроводник излучения, по данным [1, 2] мал.

Контактный шум исключен применением омических электродов In, Ga, Sn [15, 16].

Модуляционный шум, впервые рассмотренный Л. Петрицем [17], является следствием случайной модуляции межкристаллических барьеров и должен в большей степени проявляться в поликристаллических образцах, особенно в тонких пленках [3]. Для хорошо спеченного поликристаллического сульфида кадмия модуляционным шумом на частоте $f = 1000$ *гц* повидимому можно пренебречь.

Вероятно, доминирующим является генерационно-рекомбинационный шум, определяемый для нашего случая приближенной формулой, выведенной в [16]:

$$\sqrt{\overline{u^2}} \approx \frac{U_0 T}{2\pi d}\sqrt{e\mu\frac{R_0}{\tau}\Lambda f}, \qquad (5)$$

Отражением пренебрегаем. Выразив R_0 через параметры фотопроводника [14], получаем

$$\sqrt{\overline{u^2}} \approx \frac{U_0 T}{2\pi\tau}\sqrt{\frac{\Lambda f}{\beta d l \Phi_0}}. \qquad (6)$$

τ — время жизни фотоэлектронов при освещенности Φ_0.

Для нахождения пороговой чувствительности приравняем (4) и (6):

$$\frac{TU_0\Phi_{c\,min}}{32\sqrt{3}\,\tau\Phi_0} = \frac{U_0 T}{2\pi\tau}\sqrt{\frac{\Lambda f}{\beta d l \Phi_0}}. \qquad (7)$$

откуда

$$\Phi_{c\,min} \approx \frac{16\sqrt{3}}{\pi} \sqrt{\frac{\Phi_0 \Delta f}{\beta d l}}, \qquad (8)$$

$$[\Phi_{c\,min}] = \textit{фотон/см}^2\textit{сек}.$$

При выводе (5) в целях упрощения расчетов не учтены флуктуации захвата электронов на уровни прилипания [4—6, 9—11].

Теоретически вычисленные значения $\Delta u_{эф}$ по (3) и $\sqrt{u^2}$ по (5) отличались от измеренных не более 20%, что позволяет считать сделанные упрощения при выводе (3), (5) и (8) разумными.

Из (8) видно, что для рассмотренного частного случая порог чувствительности $\Phi_{c\,min}$ при заданных Φ_0 и Δf зависит лишь от квантового выхода β и площади фоточувствительного слоя $d \cdot l$. Следовательно, выгодно применять подсветку со спектральным составом, где $\beta \approx 1$, узкую полосу Δf и большую площадь фоточувствительного слоя образца.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. van Vliet. Proc. IRE 46, 6, 1004 (1958).
2. R. Jones. Proc. IRE 47, 9, 1481 (1959).
3. F. Lummis, R. Petritz. Phys. Rev. 105, 2, 502 (1957).
4. K. van Vliet, J. Blok. Physica 22, 231 (1956).
5. K. van Vliet, J. Blok. Physica 22, 525 (1956).
6. K. van Vliet, J. Blok, C. Ris, J. Steketee. Physica 22, 723 (1956).
7. P. Felgett. J. Opt. Soc. Am. 39, 970 (1949).
8. R. Jones. J. Opt. Soc. Am. 37, 879 (1947).
9. J. Brophy. Phys. Rev. 117, 3, 738 (1960).
10. J. Brophy, R. Robinson. Phys. Rev. 118, 4, 959 (1960).
11. J. Brophy. Phys. Rev. 122, 1, 219 (1961).
12. Л. Первова. Радиотехника и электроника 3, 3, 405 (1958).
13. K. van Vliet, van der Ziel. Physica 24, 415, 556 (1958).
14. П. Л. Кукк, Ю. А. Варвас. О возможности определения времени жизни фотоэлектронов и квантового выхода в поликристаллическом сульфиде кадмия. См. наст. сборник, стр.
15. R. L. Williams. Can. J. Phys. 36, 91 (1958).
16. Ю. А. Варвас, П. Л. Кукк. Труды ТПИ, серия А, № 210, 253 (1964).
17. R. Petritz. Proc. IRE, 40, 1440 (1952).

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 215 1964.

УДК 621.315.592.9

Р. Э. Отт

ПРИГОТОВЛЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

У. Смит в 1873 году открыл, что при освещении селена повышается его электропроводность. В начале двадцатого столетия было найдено еще ряд веществ с аналогичными свойствами: сульфид свинца, сульфид цинка, алмаз, сульфид кадмия и т. д. В современной технике — электронике, радиотехнике, автоматике — значение этих полупроводников общепризнано. Так, их используют в качестве регистраторов излучения, фотогальванических элементов, транзисторов, диодов и т. д. Задачей данной работы было исследование приготовления фоточувствительных монокристаллов сульфида кадмия.

Сульфид кадмия — нерастворимое в воде и в разбавленных кислотах вещество. В зависимости от приготовления получают аморфный или кристаллический продукт, цвет которого варьируется от лимонно-желтого до оранжево-красного. Так как аморфный сульфид кадмия обладает хорошей покрывающей способностью, его используют в мелкодисперсной форме в качестве краски. Вопрос приготовления кристаллического сульфида кадмия стал особенно актуальным во второй половине двадцатого столетия, когда появилась возможность его практического применения в качестве полупроводника.

Получить кристаллы сульфида кадмия не легко, так как сульфид кадмия не плавится при обычных условиях и не растворяется в известных растворителях. По данным Аллена и Кренщоу [1] можно кристаллический сульфид кадмия получить:

1. Из аморфного сульфида кадмия и из $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O$ при нагревании с избытком сульфида аммония в закрытой трубе при 150—200°С.
2. Кристаллы сульфида кадмия длиной 0,5 *мм* получаются путем медленного пропускания тока сероводорода

через раствор, который содержит 2 *г* $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O$ в 20 *мл* 30%-ного раствора серной кислоты, при трехдневном нагревании при 180°С.

3. При прокаливании аморфного сульфида кадмия в токе сероводорода при 1000°С.

В настоящее время известно много методов получения фоточувствительного сульфида кадмия [2, стр. 118—143]. Так как задачей данной работы являлось приготовление монокристаллов сульфида кадмия, то здесь пришлось делать выбор из двух методов. Один метод описан в работе Медкальфа и Фарига [3] и второй в работе Бойд и Сихвонен [4].

Первая работа основывается на получении кристаллов сульфида кадмия из расплава. Основой для этой работы были данные о температуре плавления сульфида кадмия. По данным Тийде и Шеэле сульфид кадмия плавится в атмосфере азота при 1750°С и 100 *ат* и по данным Аддамиано (1958) в атмосфере аргона при 1475 $\pm$ 15°С и 200 *ат*.

По Медкальфу и Фаригу собрали охлаждаемый водой автоклав, в котором находился графитовый тигель, содержащий сульфид кадмия, и охлаждаемые водой графитовые электроды. Для подогрева использовали силу тока 850 ампер при 21,5 вольтах. Для измерения температуры использовали термопару борграфит/графит. Изоляционным материалом была расплавленная двуокись циркония. В автоклаве находился так называемый элеватор, который позволял поворачивать тигель, поднимать его или опускать. Использовалось давление аргона в 200 *ат* при 1500°С. Получили кристаллы сульфида кадмия весом до 100 *г*.

Так как этот метод требует особого оборудования, то основой для данной работы выбрали метод Бойда и Сихвонена, который основывается на перекристаллизации сульфида кадмия. Основой этого метода является сублимация и последующая кристаллизация сульфида кадмия при более низкой температуре.

Для опыта собрали аппаратуру, которая состояла из тепло- и газоподводящего оборудования. Нагревательным прибором служила трубчатая печь, с тремя отдельно питаемыми нагревательными секциями. Температура нагревательных секций регулировалась таким образом, что в средней зоне, где была наивысшая температура, происходила сублимация сульфида кадмия и в крайних зонах обогрева — кристаллизация. Температуру измеряли при помощи трех термопар ПП, концы которых были соединены с трехточечным автоматическим потенциометром ЭПП. Температуру в условиях опыта держали постоянной автоматически по темпера-

туре средней зоны обогрева. Температурный градиент в других зонах обогрева поддерживался при помощи трансформаторов.

Выращивание кристаллов происходило в закрытой с одного конца кварцевой трубке. Закрытый конец кварцевой трубки был соединен с вакуумным насосом, содержащим аргон газометром и вакуумметром. Таким образом можно было в кварцевой трубке создать вакуум или заполнить трубку аргоном. Для удаления кислорода аргон предварительно пропускался через расплавленный кадмий. Для устранения влажности поместили между кварцевой трубкой и газометром две колонки: в одной находился безводный хлорид кальция и в другой фосфорный ангидрид.

Для опыта взяли порошкообразный сульфид кадмия марки «для полупроводников» и поместили в закрытую с одного конца меньшую кварцевую трубку, которая плотно входила в кварцевую трубку, находящуюся в трубчатой печке. Меньшую трубку использовали для того, чтобы было легче достать образующиеся в ней кристаллы. Во избежание образования конвекционных потоков, поместили меньшую кварцевую трубку открытым концом наружу в находящуюся в трубчатой печи кварцевую трубку. Порошок сульфида кадмия находился на месте средней зоны обогрева. Затем соединили кварцевую трубку с вакуумным насосом и отсосали воздух из трубки и из порошка. Затем пустили в трубку аргон и отсосали снова. Процесс повторялся трижды. Затем нагревали порошок в вакууме в течение 24 часов при 150°С. Таким способом удалили из материала влагу. Затем вакуумировали еще раз и подняли температуру до условий опыта 900—1000°С, вместе с введением аргона до соответствующего давления. Нашли, что если при температуре опыта давление аргона было слишком высокое, то скорость роста кристаллов была малой, но получаемые кристаллы имели хорошую структуру. Если давление аргона было слишком низкое, то скорость роста кристалов была больше, но получаемые кристаллы имели плохое качество: длинные и тонкие, с поверхности дефектами и пузырками внутри.

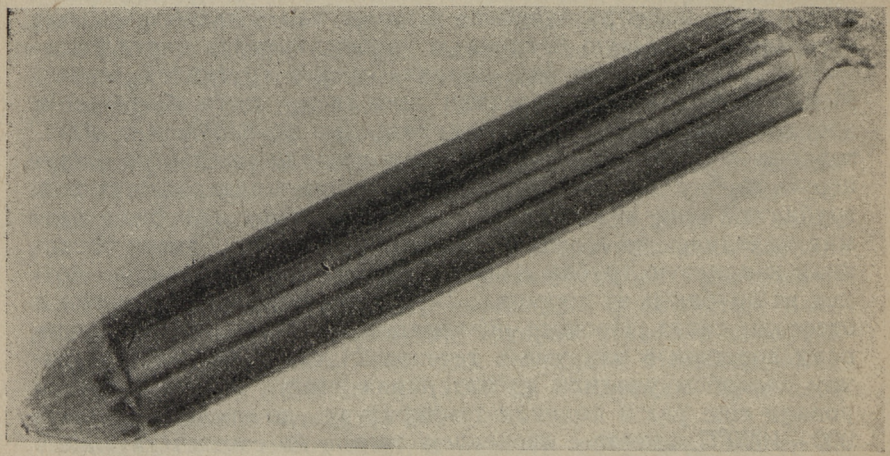
Для определения оптимального давления аргона было найдено уравнение:

$$p = 3{,}63\ T - 4070,$$

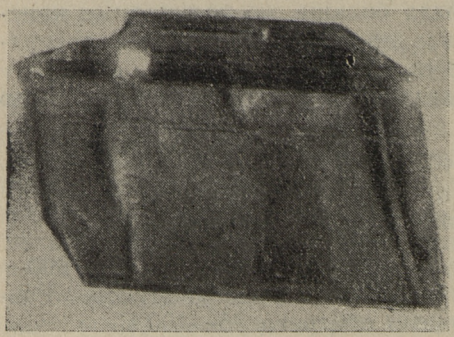
где p — давление аргона, в *мм рт. ст.*,
T — абсолютная температура °К.

Уравнение применимо в пределах температуры 900—1000°С и берется температура средней зоны обогрева. Разность температур между зонами обогрева 25—100°С.

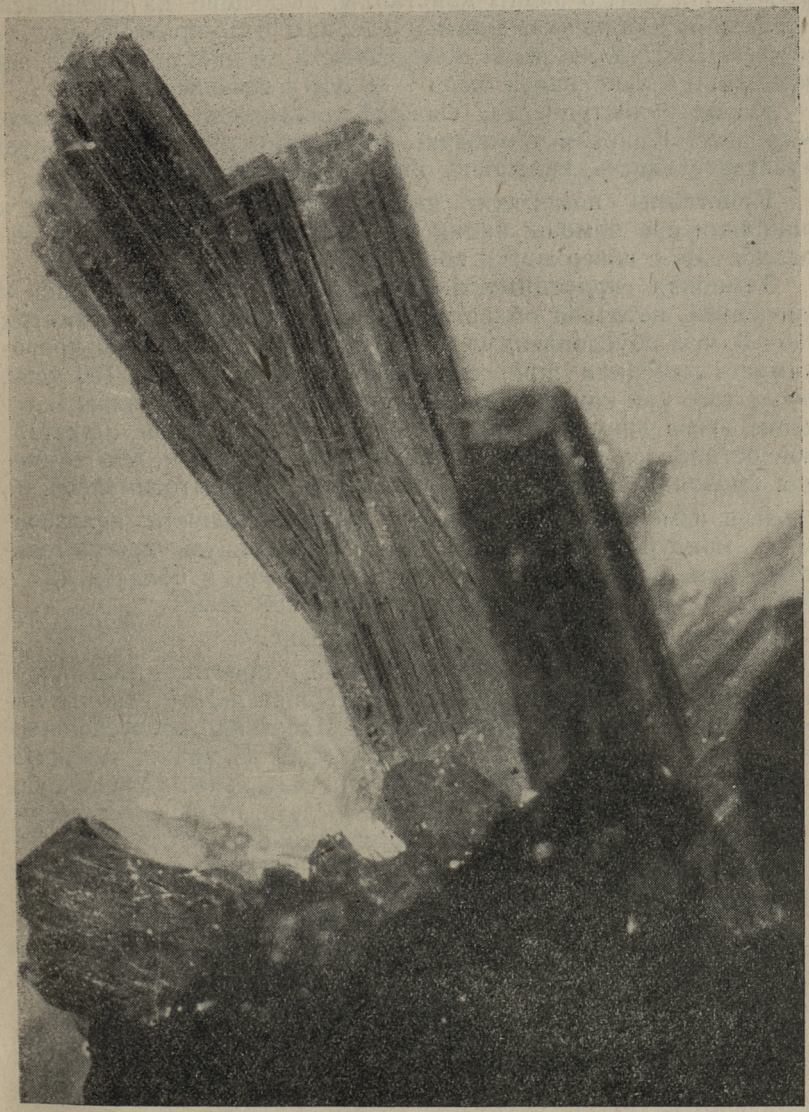
В условиях опыта рост кристаллов продолжался в течение недели, после чего происходило медленное охлаждение во избежание термического разрушения кристаллов. Для этого соединили автоматический потенциометр с дополнительным мотором, что позволило охлаждать печь со скоростью 3,0°С в час. Когда температура падала до 500°С, выключали ток подогрева и охлаждение происходило естественным путем. Образовавшиеся в результате опыта кристаллы делились на три части. Часть кристаллов была расположена радиально в меньшей кварцевой трубке в 5—10 *см* от порошка, часть выросла на спекшейся поверхности порошка и незначительная часть образовалась на дне большей кварцевой трубки.



Фиг. 1. Иглообразные кристаллы



Фиг. 2. Пластинообразные кристаллы



Фиг. 3. Кристаллы, выросшие на спекшейся поверхности порошка

На фиг. 1 представлены иглообразные и на фиг. 2 пластинообразные кристаллы, которые выросли в стороне от порошка. На фиг. 3 видны кристаллы, выросшие на спекшейся поверхности порошка. Снимки сделаны с 15-кратным увеличением. Кристаллы были прозрачные и по цвету походили на мед. Длина кристаллов была 7—9 *мм* и сечение 1—3 *мм*.

Из фотоэлектрических свойств кристаллов сульфида кадмия рассматривали темновую проводимость, спектральную чувствительность, кратность, инерционность и старение.

Кристаллы поместили на фторопластовую подставку и припаяли при помощи индия к электродам. Кристаллы выбирались как с поверхности порошка, так и вне ее.

Темновая проводимость всех кристаллов находилась в последней, неточной области измерений ($10^{13}\ \Omega$) тераомметра Е 6—3, чем обусловлена неточность данных. Темновую проводимость измеряли при силе электрического поля 150 *в/см*, после того как кристалл был в темноте от $^1/_4$ до $^1/_2$ часа. В течение этого времени электрическое сопротивление кристаллов оставалось более-менее постоянным. Нашли, что темновая проводимость была в области 20—100 фемтосименсов.

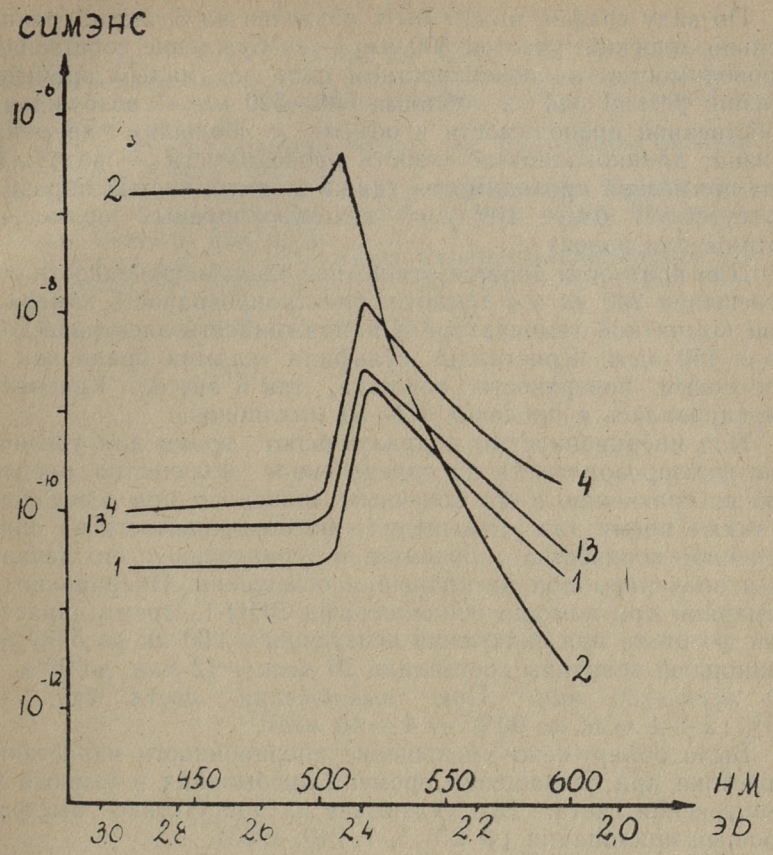
Для измерения спектральной чувствительности пользовались монохроматором ЗМР-3. Спектральную чувствительность измеряли при комнатной температуре в области 425—700 *нм*, при силе электрического поля 150 *в/см*.

Характерные данные приведены в фиг. 4.

Кристалл номер 1 — иглообразный и кристалл номер 2 — пластинообразный (см. фиг. 1 и 2). Кристал № 4 взяли с поверхности порошка и кристалл № 13 состоял из нескольких одиночных кристаллов. Из графика (фиг. 4) видно, что кристаллы сульфида кадмия фоточувствительны. Увеличение электропроводности под действием света происходит вследствие перехода электронов в зону проводимости из валентной зоны или из локальных центров запрещенной зоны за счет энергии поглощенных световых квантов.

При приложении напряжения к образцу свободные электроны (электроны в зоне проводимости) приобретают направленное движение, тем самым создавая ток сквозь образец, пропорционально количеству свободных электронов.

У толстых образцов вследствие экспоненциального характера поглощения концентрация свободных электронов быстро спадает вглубь образца. Наибольшая фотопроводимость возбуждается в приповерхностных слоях, где влияние поверхностных уровней рекомбинации и захвата уже не сказывается, а количество поглощенных фотонов еще сравнительно высокое.



Фиг. 4. График спектральной фотопроводимости кристаллов сульфида кадмия

При длинноволном возбуждении (слабое поглощение) часть света проходит сквозь образец, не создавая свободных носителей. Использование отражающей подложки на неосвещенной стороне фотопроводника должно привести к увеличению фотопроводимости, т. к. проходящий свет теперь повторно направляется сквозь образец, где он интенсивно поглощается у неосвещенной части фотопроводника.

Это хорошо подтверждается опытом: кристалл № 1 освещался «белым» светом в 200 *лк*, напряженность электрического поля 150 *в/см*, фототок при темной подложке 0,37 *мка*, при отражающей подложке — 0,77 *мка*.

По виду график может быть разделен на 3 части: сравнительно плоский участок 500 *нм* — возбуждение собственной проводимости в поверхностном слое с малым временем жизни; резкий пик в области 500—520 *нм* — возбуждение собственной проводимости в объеме с большим временем жизни; длинноволновый «хвост» проводимости — возбуждение примесной проводимости (даже в самых чистых образцах присутствует более 10^{13} $см^{-3}$ неконтролируемых примесных атомов или ионов).

Для кратности берется отношение электропроводности при освещении 200 *лк* и в темноте. Электропроводность измеряли при комнатной температуре и напряженности электрического поля 150 *в/см*. Кристаллы сульфида кадмия брали как со спекшейся поверхности порошка, так и вне ее. Кратность варьировалась в пределах 1,2—50 миллионов.

Под инерционностью подразумевают время для увеличения фотопроводимости на определенное количество процентов по сравнению с его конечным значением при освещении, а также время для уменьшения фотопроводимости на определенное количество процентов по сравнению с его начальным значением при прекращении освещения. Инерционность измеряли при помощи осциллографа ЭНО-1. Время нарастания фототока при включении освещения в 200 *лк* до 50% номинальной величины составляло 20 *мсек* ÷ 12 *мин*, до 90% — 70 *мсек* ÷ 30 *мин*. При выключении света спад на 50% : 2 ÷ 4 *мсек* на 90% — 4 ÷ 40 *мсек*.

Было обнаружено уменьшение инерционности нарастания фототока при сокращении времени пребывания в темноте до выключения света. Это указывает на присутствие быстрых уровней прилипания (Ф Т Т 5, 1, 240, 1963).

Фотоэлектрические свойства кристаллов сульфида кадмия проверили по истечении 1,5 лет. В течение этого времени изменений фотоэлектрических свойств кристаллов не замечено.

По методу, используемому в работе, возможно получить монокристаллы сульфида кадмия, параметры которых (за исключением инерционности при освещении) более-менее постоянны, и их можно использовать в качестве фоточувствительных элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. T. Allen, I. L. Crenshaw. Die Sulfide von Zink, Cadmium und Quecksilber. Ihre Kristallformen und genetische Beziehungen. Zeischrift für anorganische Chemie. Leipzig und Hamburg, Verlag von Leopold Voss, 1913. Seiten 125 bis 189.
2. Р. Бьюб. Фотопроводимость твердых тел. Издательство иностранной литературы, Москва, 1962.
3. W. E. Medcalf and R. H. Fahrig. High-Pressure, High-Temperature Growth of Cadmium Sulfide Crystals. Journal of the Electrochemical Society. December, 1958, p. 719.
4. D. R. Boyd and Y. T. Sihvonen. Vaporization-Cristallization Method for Growing /CdS Single Crystals/. J. App. Phys. V, 30, II N-2, p. 176—179, 1959.
5. Е. А. Салькова. ФТТ, 5, 1, 240 (1963).

СОДЕРЖАНИЕ

1. А. Я. Аарна, К. Э. Уров. О выделении керогена горючих сланцев центрифугированием 3
2. С. П. Баснев, Э. А. Рикк, И. А. Тимофеев. Переработка сланца в динасовых камерных печах 17
3. Г. В. Озеров. Из истории полукоксования твердого топлива . . 27
4. К. А. Каск. О механизме процесса старения сланцевых битумов 39
5. Х. Т. Раудсепп, К. К. Каролин. Исследование деструкции фенолов в щелочной среде (Сообщение I) 53
6. К. К. Каролин, Х. Т. Раудсепп. Исследование деструкции фенолов в щелочной среде (Сообщение II) 61
7. К. К. Каролин. Исследование деструкции фенолов в щелочной среде (Сообщение III). 65
8. Э. К. Ярв. О синтезе поликарбонатов резорцина (Сообщение II) 71
9. Х. Т. Раудсепп, Х. Я. Киппер. О сингезе оксибензофуранов 79
10. А. П. Майдре. О применении клеевых смол из фракции двухатомных фенолов сланцевой смолы 87
11. А. Я. Аарна, Х. В. Липпмаа, В. Т. Палуоя. Сравнение химических методов определения кислородосодержащих функциональных групп (Сообщение I). 97
12. А. Я. Аарна, Х. В. Липпмаа. Сравнение химических методов определения кислородосодержащих функциональных групп (Сообщение II) 109
13. Х. Х. Хедреярв. Возможности применения метода ионообменной хроматографии для отделения свинца от некоторых сопутствующих элементов 121
14. Б. К. Торпан, А. К. Сийрде, Х. О. Вильбок. О высокотемпературной коррозии железа в присутствии некоторых сульфатов 131
15. А. Ю. Пиксарв, Х. Я. Арро, В. Ю. Варес. Об анализе смеси металлического железа, сульфида железа (II), окиси и закиси железа 137
16. Б. К. Торпан, А. К. Сийрде, Э. К. Пийроя, Х. О. Вильбок. О высокотемпературной коррозии железа в присутствии сульфатов и хлоридов 149
17. А. Я. Аарна, А. Я. Рятсеп. Влияние разных факторов на эффективность разделения кристаллических органических систем методом зонной плавки 159

18. А. Я. Аарна, А. Я. Рятсеп. Разделение кристаллических органических систем методом зонной плавки 171
19. А. Я. Аарна, А. Я. Рятсеп. О выделении производных резорцина из суммарных фенолов сланцевой подсмольной воды . . . 183
20. В. Я. Миккал, Э. К. Сийрде. Процесс дистилляции с водяным паром (Сообщение IX) 191
21. Л. М. Пикков, Э. К. Сийрде. Гидродинамическое сопротивление трубы Вентури при двухфазном потоке 201
22. А. Я. Аарна. Э. Х. Сиймер. Исследование свойств молекулярных комплексных соединений калориметрическим методом. (Сообщение I) 213
23. А. Я. Аарна. Э. Х. Сиймер. Исследование свойств молекулярных комплексных соединений калориметрическим методом (Сообщение II) 217
24. А. Я. Аарна, Э. Х. Сиймер. Исследование свойств молекулярных комплексных соединений калориметрическим методом (Сообщение III) 229
25. П. Л. Кукк, Ю. А. Варвас. О возможности определения времени жизни фотоэлектронов и квантового выхода в поликристаллическом сульфиде кадмия 237
26. П. Л. Кукк, Ю. А. Варвас. О пороговой чувствительности поликристаллического сульфида кадмия 245
27. Р. Э. Отт. Приготовление монокристаллов сульфида кадмия . . 249

СБОРНИК СТАТЕЙ ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ XI

Таллинский политехнический институт

Редактор А. Аарна

Технический редактор Я. Мыттус

Сдано в набор 26 VI 1964. Подписано к печати 21 I 1965. Бумага 60×90. 1/16. Печатных листов 16.25. Учетно-издательских листов 13,5. Тираж 600 экз. МВ-00715. Заказ № 2090.

Типография «Юхисэлу», Таллин, ул. Пикк, 40/42.

Цена 95 коп.

Цена 95 коп.