

Проведенная нами работа по адсорбции на силикагеле искусственных смесей индивидуальных углеводов циклического строения (типа ароматических и цикланов) в смеси с гетероциклическими соединениями (азотистыми и сернистыми) показала, что при совместном присутствии ароматических и цикланов с азотистыми и сернистыми гетероциклами на порядок выделения соединения оказывает влияние не только сложность цикла, как в случае одних ароматических углеводов, но также и полярность десорбирующей жидкости и состав исходной смеси. В результате удается на силикагеле последовательно не только выделить цикланы и ароматику, но и отделить азотистые соединения от сернистых (типа дифенилсульфид, тиантрен). Так, из смеси аценафтена, тиантрена и индола после адсорбции на силикагеле последовательно выделены аценафтен, индол, а затем тиантрен.

Элементарный анализ выделенного индола в %: С 82,16; Н 6,11; N 11,73; серы нет. Элементарный анализ тиантрена в %: С 66,75; Н 3,75; S 29,50; азота нет.

Продукты гидрогенизации углей двух типов (газового и жирного), как указано выше, разделены были на фракции, растворимые и нерастворимые в смеси спирта и бензола (1:1). Извлеченная спирто-бензолом фракция растворялась в дезароматизированном петролейном эфире и фильтровалась через силикагель. Измерялись объемы собранных фильтратов и определялись их коэффициенты рефракции. Затем силикагель обрабатывался этиловым спиртом, причем фильтрат становился коричневым, а к концу — почти черным. Промывание продолжалось до получения бесцветного раствора. После спирта оставшаяся часть продукта на силикагеле извлекалась ацетоном, фильтраты при этом окрашивались в черный цвет. После отгона растворителя и отдувки следов его азотом до постоянного веса из петролейного эфира было получено до 50 фракций, из которых 30 представляли углеводороды, а остатки из спиртовых и ацетоновых фильтратов представляли смолистые вещества черного цвета. Полученные фракции, как «петролейный экстракт», так и «спиртовый» и «ацетоновый», исследовались более подробно. Они были охарактеризованы по удельному весу, коэффициенту рефракции, молекулярному весу, температуре застывания и элементарному составу (см. табл. 1).

Как видно из данных табл. 1, полученные соединения после адсорбции на силикагеле представляют жидкие вещества, из которых первые фракции — бесцветные вещества, а последующие — желтые масла. После выделения указанных 30 фракций последующие фильтраты представляли у газового угля твердые вещества, у жирного угля — жидкие, и лишь начиная с 40-й фракции — также твердые.

По элементарному составу выделенные фракции, как видно из табл. 1, представляют углеводороды. Начиная со 2-й фракции растет содержание углерода и, соответственно, падает количество водорода. Увеличение содержания углерода сопровождается повышением коэффициента рефракции, который достигает величины, характерной для высококонденсированной ароматики. Следует отметить, что азот и сера отсутствуют во всех 30 фракциях, извлеченных петролейным эфиром.

По химическому составу первые фракции являются предельными углеводородами, парафиновыми, нормального строения и нафтеновыми с низким молекулярным весом; далее, примерно с 5-й фракции, углеводороды имеют ароматический характер.

Однако наблюдается различие в свойствах веществ, выделенных из обоих типов углей, как по температуре застывания, так и по удельному весу и коэффициенту рефракции (см. табл. 2).

Возрастание указанных в табл. 2 физико-химических констант смесей углеводов, в особенности удельного веса и коэффициента рефракции, характерно и для остальных фракций. По молекулярному весу

Угли марок ПЖ и Г. Растворимая в петролейном эфире часть после хроматографии на силикагеле

№№ фракций	Выход в %	d ₂₀ ²⁰	n _D ²⁰	Мол. вес (криоск. в бензоле)	Т-ра заст. в °	Элементарный состав в %				
						C ^a	H ^a	S + O ^a	N ^a	
Уголь марки ПЖ										
До адсорбции (исходн.)						86,89	8,39	3,80	0,92	
1	6,9	0,8354	1,4458	220,5	+10	85,75	14,25	—	—	
2	1,07	0,8630	1,4535	226,0	+10,5	86,05	13,95	—	—	
3	2,1	0,9200	1,4920	232,0	+10	87,92	12,08	—	—	
4	3,9	0,9320	1,5164	244,0	—35, не заст.	89,51	10,47	—	—	
5	7,3	—	1,5334	—	—35, не заст.	89,55	10,43	—	—	
6	3,0	—	1,5568	—	—30, заст.	—	—	—	—	
7	1,5	—	1,5634	—	—20, заст.	—	—	—	—	
8+9	2,4	—	1,5840	—	—20, заст.	—	—	—	—	
10	1,7	—	1,5956	—	—20, заст.	—	—	—	—	
11	1,1	—	1,6090	—	—	91,42	8,60	—	—	
12+13	2,1	—	1,6340	—	—	91,64	8,36	—	—	
14+15+16	3,0	—	1,6390	—	—	91,60	8,38	—	—	
17+18	1,6	—	1,6290	—	—	—	—	—	—	
19+20	1,1	—	1,6270	—	—	91,57	8,43	—	—	
21—26	2,3	—	1,6130	—	—	—	—	—	—	
27—29	2,1	—	1,6435	—	—	—	—	—	нет	
30—35	2,3	—	1,6484	—	—	91,52	8,10	0,38	—	
36—39	1,3	—	1,6704	—	—	91,15	7,90	0,95	—	
40—50	1,3	—	Тверд.	—	—	—	—	—	—	
Петр. экстр.	46									
Спиртов. экстр.	28,4		Тверд.	291,3		82,65	8,10	6,44	2,81	
Ацетон.	24,3		смолы	466,8		86,38	7,57	3,69	2,36	

Уголь марки Г

До адсорбции (исходн.)						85,33	8,25	5,37	1,05	
1	6,5	0,8414	1,4540	225	17, заст.	85,9	14,1	—	—	
2	1,4	0,9533	1,4780	238	17, заст.	87,36	12,63	—	—	
3	1,3	0,9610	1,4885	243	+4, заст.	89,5	10,5	—	—	
4	9,8	0,9680	1,5200	250	+4, заст.	89,5	10,48	—	—	
5+6+7	0,7	—	1,5640	—	—	89,95	10,03	—	—	
8+9+10+11	6,7	—	1,5485	—	—40, не заст.	—	—	—	—	
12+13+14+15	5,07	—	1,6190	—	—30, заст.	89,0	11,0	—	—	
16—19	2,0	—	1,6274	—	—10, заст.	91,0	8,98	—	нет	
20—22	1,2	—	1,6448	—	—	90,94	9,05	—	—	
23—26	1,2	—	1,6454	—	—	—	—	—	—	
27—28	2,4	—	1,6434	—	—	—	—	—	—	
29—30	2,5	—	1,6485	—	—	90,98	9,00	—	—	
31—37	0,7	—	Тверд.	—	—	—	—	—	—	
38—50	1,5	—	—	—	—	—	—	—	1,6	
Петр. экстр.	40,1									
Спиртов. экстр.	39		Тверд.	281,4		80,94	8,02	9,07	1,97	
Ацетон.	16		смолы	373,8		83,52	7,12	7,35	2,01	

(от 220 до 250) выделенные углеводороды относятся к относительно низко молекулярным. Доказательством ароматической природы ряда выделенных углеводородов служат также пикраты, полученные при обработке фракций пикриновой кислотой. На основании данных анализа

Таблица 2

Марки углей	№ фракций	Т-ра заст. в °	d_{20}	n_D^{20}
Г	2	17	0,9533	1,4780
ПЖ	2	10	0,8630	1,4535
Г	3	4	0,9610	—
ПЖ	3	—35, не застыла	0,9200	—
Г	4	4	0,9680	—
ПЖ	4	—35	0,9320	—

можно утверждать, что среди выделенных ароматических углеводородов имеются как бициклические, так и более высоко конденсированные углеводороды.

Что касается спиртового и ацетонового экстрактов, то необходимо отметить, что в составе их установлено наличие азотистых, сернистых и кислородных соединений, причем содержание азота выше, чем в исходном продукте. Как следует из данных табл. 1, в составе этих фракций, по видимому, имеются относительно высоко молекулярные конденсирован-

ные ароматические соединения в смеси с гетероциклическими.

Отметим следующие количественные и качественные отличия полученных экстрактов: в пересчете на органическую массу спиртовый экстракт составлял: для газового угля 19,9%, для жирного 13,0%; по элементарному составу он отличается по содержанию серы, а именно, для первого угля 9,07%, для второго 6,4%. Точно так же различно и содержание ацетонового экстракта: у газового угля 16,0%, у жирного 24,30%; серы у первого угля 7,12%, у второго 3,69%; молекулярный вес у газового угля 373,8, у жирного 466,8.

Таким образом, исследование продуктов гидрогенизации каменных углей двух типов при помощи хроматографического метода показало возможность применения его для изучения даже весьма сложных смесей органических соединений.

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР

Поступило
24 III 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. А. Кухаренко, Е. М. Тайц, Изв. АН СССР, ОТН, 1—2 (1941).
² Т. А. Кухаренко, ЖПХ, 23, 6 (1950). ³ М. С. Цвет, Хроматографический адсорбционный анализ, 1946. ⁴ П. М. Караваев, А. И. Блонская, ДАН, 67, № 2 (1949). ⁵ Н. М. Караваев, А. И. Блонская, Труды ИГИ, 2, 236 (1950).
⁶ J. S. Wolfarth, B. A. Glehn, Fuel, № 2, 253 (1949). ⁷ A. N. Basu, B. A. Glehn, *ibid.*, 29, № 6, 134 (1950).