Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 6

ХИМИЯ

В. Г. ЛУКЬЯНИЦА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ В ПРИСУТСТВИИ ДРУГИХ КЛАССОВ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 14 II 1955)

Нами было показано ([1]), что иодатометрическое определение сульфидов, растворенных в обессеренном керосине, дает достаточно точные результаты при небольшой затрате времени (10—15 мин.), а также что присутствие свободной серы, сероводорода, тиофена и непредельных углеводородов не мешает определению.

Работа была нами продолжена с целью выяснения влияния на результаты анализов строения и молекулярного веса сульфидов на примере различных индивидуальных соединений. Данные табл. 1 показывают, что эти факторы никакого влияния не оказывают и что потенциометрическим методом определяется вся сульфидная сера, независимо от того, находится она в разных молекулах или в одной (дитиан). Присутствие в молекуле эфирного кислорода не оказывает влияния на результаты анализа.

Таблица 1

Сульфид	Мол. вес	Сульфидная сера, в %	
		выч.	найдено потенциометрич. методом *
Тиофан C_4H_8S	88,16	33,36	33,38
Тиоксан C_4H_8OS	104,16	30,78	30,74
Дитиан $C_4H_8S_2$	120,22	53,34	53,32
Ди-*н*-бутилсульфид $C_8H_{18}S$	146,28	21,92	21,89
Ди-изо-амилсульфид $C_{10}H_{22}S$	174,34	18,39	18,34
Дициклогексилсульфид $C_{12}H_{22}S$	198,36	16,16	16,11
Дигексилсульфид $C_{12}H_{26}S$	202,39	15,84	15,82
Дибензилсульфид $C_{14}H_{14}S$	214,31	14,96	14,94
Дигептилсульфид $C_{14}H_{30}S$	230,44	13,91	13,88
Диоктилсульфид $C_{16}H_{34}S$	258,49	12,40	12,38
Дидецилсульфид $C_{20}H_{42}S$	314,60	10,19	10,16

* Среднее из двух параллельных определений.

Для выяснения влияния других групп сернистых соединений, на которые обычно проводится групповой анализ ([2]), нами были приготовлены растворы сульфидов в обессеренном керосине и газойле из нефтей восточных районов СССР и трансформаторном масле МК-8 из балаханской масляной нефти первого сорта, к которым прибавлялись в различных соотношениях и количествах свободная сера, меркаптаны, дисульфиды и

тиофены, а к некоторым растворам и непредельные углеводороды. Температуры кипения вводимых в растворы органических сернистых соединений почти всегда соответствовали температурам кипения взятых нефтепродуктов.

Тиофеновая сера в газойль и масло вводилась в виде бензтиофена, который, как показали наши контрольные опыты, в условиях анализа не окислялся; непредельные углеводороды — в виде фракции синтина (т. кип. 185—245° при 760 мм, мол. вес 158, иодное число 90,8). Анализ приготовленных растворов (см. табл. 2) показал, что присутствие непредельных углеводородов и указанных классов сернистых соединений не мешает определению сульфидов.

Таблица 2

№ № пп.	Непредельн. углеводороды в растворе в %	Процент серы в растворе, введенной в виде						Найдено сульфидн. серы потенциометрическ. методом в %
		свободн. серы	сероводорода	меркаптанов	дисульфидов	тиофенов	сульфидов	
		Растворитель — обессеренный туймазинский керосин						
1		0,03					0,09	0,10; 0,09
2		0,02				0,16	0,21	0,21; 0,20
3		0,02	0,02			0,23	0,20	0,19; 0,20
4	2,45	0,01	0,03			0,15	0,45	0,47; 0,45
5	1,88	0,005	0,01		0,045	0,04	0,20	0,21; 0,20; 0,20
6	1,03	0,003	0,007	0,04	0,13	0,04	0,33	0,30; 0,31
		Растворитель — ромашкинский газойль после гидроочистки						
1							0,40	0,38; 0,39
2		0,02					0,36	0,32; 0,34
3		0,01	0,02				0,34	0,33; 0,33
4	1,03	0,008	0,02			0,22	0,32	0,31; 0,31; 0,32
5	1,38	0,009	0,02		0,61	0,14	0,23	0,23; 0,23
6	1,31	0,005	0,08	0,05	0,60	0,14	0,22	0,21; 0,22; 0,24
		Растворитель — трансформаторное масло МК-8						
1							0,05	0,06; 0,06
2		0,02					0,21	0,21; 0,21
3		0,02	0,008				0,20	0,19; 0,20
4		0,02	0,09			0,13	0,24	0,25; 0,23
5	0,25	0,004	0,008		0,12	0,10	0,33	0,32; 0,34; 0,34
6	0,17	0,009	0,01	0,11	0,15	0,15	0,24	0,23; 0,22; 0,25

В заключение нам казалось интересным выяснить возможность применения потенциометрического метода для анализа сернистых концентратов из керосина и газойля туймазинской нефти, полученных хроматографическим метод, и хроматографической фракции генераторной смолы из волжских сланцев (Общий Сырт). Получены положительные результаты (см. табл. 3).

Можно надеяться, что в дальнейшем комбинирование хроматографического и потенциометрического методов окажет большую помощь в исследовании сернистых нефтей.

Таблица 3

№№ пп.	Найдено, %		$\frac{S_{сульфидн.}}{S_{общ}} \cdot 100$
	общ. сера, ламповый метод	сульфидн. сера, потенциометрич. метод	
Хроматографические фракции сернистого концентрата из туймазинского девонского керосина (избирательная десорбция)			
1	1,98	0,38; 0,39	20,16
2	1,43	0,64; 0,63	44,91
3	5,03	2,03; 1,99	39,96
4	7,87	6,28; 6,50	81,20
5	8,00	5,57; 5,31	68,00
6	7,96	6,61; 6,65	83,3
7	7,69	6,45; 6,42	80,90
8	14,0	12,39; 12,1	86,10
9	12,0	8,31; 7,97	67,83
Сернистый концентрат из туймазинского газойля			
10	7,39	0,25; 0,27	3,52
Хроматографическая фракция генераторной смолы (Общий Сырт)			
11	10,10	0,11; 0,14	1,16

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
27 I 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Г. Лукьяница, А. С. Некрасов, ДАН, **90**, 1043 (1953). [2] W. F. Faragher, J. C. Morrell, G. S. Monroe, Ind. Eng. Chem., **19**, 1281 (1927).