

концентрированной H_2SO_4 и 2 мл раствора кармина (0,025 %-ный раствор в концентрированной H_2SO_4) и доводили до метки тем же раствором кислоты. Оптическую плотность раствора измеряли через 3 ч, поскольку максимальная окраска комплекса развивается через 3 ч относительно раствора холостого опыта при длине волны 585 нм (желтый светофильтр) в кювете с $l=20$ мм на фотоколориметре ФЭК-56М.

Интенсивность окраски комплекса и скорость реакции зависят от концентрации H_2SO_4 . Уравнение прямой графика для 98 %-ной H_2SO_4 имеет вид $A = -0,017 + 0,462c$ (а), для 90 %-ной H_2SO_4 — $A = 0,068 + 0,031c$ (б). Небольшое количество воды ускоряет реакцию, однако чувствительность определения при этом значительно падает. Окраска стойкая на протяжении суток. Параллельно вели холостой опыт. Чувствительность метода $\sim 0,08$ мкг/мл бора. Содержание бора рассчитывали по градуировочному графику (а).

Процентное содержание бора в сплаве определяли по формуле $B = \frac{c \cdot k \cdot 10^{-4}}{g}$, где c — содержание бора, рассчитанное по графику, мкг; k — кратность аликвоты; g — навеска, г. Результаты определения бора в медном сплаве приведены в табл. 2.

Таким образом, данная методика удовлетворяет требованиям, которые ставятся при аттестации стандартных образцов, и может быть рекомендована для определения содержания бора в медных сплавах в лабораторных условиях.

1. Немодрук А. А., Маноле Б. А. Аналитическая химия бора и его соединений.— В кн.: Аналитическая химия: Итоги науки и техники. М.: ВИНТИ, 1973. Т. 1, с. 21—45.
2. Голубцова Р. В. Определение гаммовых количеств бора в сложнотелурованных сплавах.— Журн. аналит. химии, 1960, 15, № 4, с. 481—485.
3. Назаренко В. А., Флянтикова Г. В., Чекирда Т. Н. Исследование условий фотометрического определения бора с Н-резорцином и тионинном.— Завод. лаб., 1981, № 1, с. 19—21.
4. Фуртова Е. В., Каплина В. Н., Степанова Н. А. Методы определения неметаллических примесей в промышленных материалах.— М.: Наука, 1977.— 125 с.
5. Назарчук Т. Н. О соединениях борной кислоты с оксиантрахинонами.— Укр. хим. журн., 1962, 28, № 2, с. 233—237.
6. Мартыненко И. У., Бондаренко А. М. Фотометрическое определение бора в стали.— Журн. аналит. химии, 1957, 12, № 4, с. 495—498.
7. Мухина З. С., Никитина Е. И. Методы анализа металлов и сплавов.— М.: Оборониздат, 1959.— 217 с.

Львовский
государственный университет

Поступила
2 ноября 1982 г.

УДК 541.127:547.65

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НАФТАЛИНА В КИСЛОТНО-КАТАЛИЗИРУЕМОМ ИЗОПРОПИЛИРОВАНИИ

О. И. Качурин, Н. А. Дереза

Алкилирование ароматических субстратов изопропиловым эфиром метансульфонокислоты (изопропилмезилатом) в системе нитробензол — метансульфонокислота является удобным методом изучения влияния структурных факторов на позиционную реакционную способность [1, 2]. В настоящей работе исследован полициклический субстрат — нафталин. При 25° в гомогенных условиях изучены начальная ориентация и от-

Таблица 2
Результаты определения бора в медном сплаве «Мевибор» ($n=5$, $t_{\alpha}=2,8$)

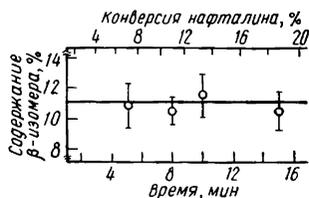
Сплав	В, \bar{x} %	$\frac{S \cdot t_{\alpha}}{\sqrt{n}}$
821	0,214	0,022
822	0,160	0,151
823	0,103	0,074
СО*	0,015	0,316

* Содержание бора по паспорту составляет $1,49 \cdot 10^{-2}$ %.

носительные скорости при моноалкилировании нафталина изопропилметилатом в указанных системах с содержанием кислотного компонента в пределах 1—9,9 моль/кг.

Ориентацию изучали в условиях преимущественного моноалкилирования. Содержание диалкилпроизводных в реакционных массах ни в одном случае не превышало 2—3 % при конверсии нафталина в пределах 20—30 %. Как показывает рисунок, содержание β -изомера в продуктах моноалкилирования не зависит от времени реакции и, следовательно, отвечает условиям кинетического контроля. Изомерный состав

Содержание β -изомера как функция времени реакции $[\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}] = 8,6$ моль/кг, $t = 25^\circ$.



моноизопропилпроизводных в пределах экспериментальных погрешностей не зависит также от концентрации метансульфокислоты в реакционной среде (табл. 1).

Относительную реакционную способность нафталина при изопропилировании изучали методом конкурирующих реакций в паре с бензолом. В пределах точности эксперимента субстратное отношение $k_{\text{H}}/k_{\text{C}_6}$ не зависит ни от глубины превращения, ни от концентрации метансульфокислоты в системе и не меняется при варьировании в известных пределах соотношения всех компонентов реакции. Таким образом, были получены количественные данные, характеризующие позиционную реакционную способность нафталина в реакции изопропилирования (табл. 2). Субстратная и позиционная селективность при изопропилировании нафталина исследовалась в работе [3]. Реакция, катализируемая хлористым алюминием в сероуглероде проходила при частичном термодинамическом контроле. В нитрометане как растворителе межмолекулярная изомеризация была менее выраженной, однако полностью этот процесс не был подавлен, о чем свидетельствует зависимость от времени реакции состава моноизопропилпроизводных и величин субстратного отношения. Так, при времени реакции 5 и 10 мин значения $k_{\text{H}}/k_{\text{C}_6}$ равны 4,7 и 6,5, а содержание β -изомера составляет 17,5 и 26 % соответственно. Эти результаты существенно отличаются от данных настоящей работы, и характер отклонений свидетельствует, что их причиной действительно является прохождение изомеризации.

Факторы парциальной скорости изопропилирования нафталина, вычисленные по нашим данным ($f_{\alpha} = 2,8 \pm 0,3$ и $f_{\beta} = 0,35 \pm 0,05$), представ-

Таблица 1

Начальная ориентация при изопропилировании нафталина в системе $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} - \text{PhNO}_2$ при 25°

Начальная концентрация, моль/кг			Время, мин	Изомерный состав изопропилнафталинов, %*	
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	C_{10}H_8	$i\text{-C}_9\text{H}_7\text{OSO}_2\text{CH}_3$		α -	β -
1,2	0,33	0,17	180—390	89,0	11,0 \pm 0,7
8,6	0,12	0,10	5—15	88,9	11,1 \pm 0,8
9,9	0,05	0,10	1—3	87,7	12,3 \pm 1,7
Среднее **				88,7	11,3 \pm 0,5

* Усреднено по 3—5 точкам, относящимся к разным моментам времени в пределах, указанных в предыдущем столбце. Приведены интервалы при уровне надежности 0,95;

** по всем концентрациям $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$.

ляют необычный тип реакционной способности при электрофильных замещениях, характеризующийся тем, что β -положение ядра нафталина дезактивировано по сравнению с единичным положением ядра бензола. Реакционная способность такого типа не может быть описана в рамках существующих индексных подходов. Объяснить подобные закономерности можно на основании представлений, высказанных в [4]: скорость изопротилирования лимитируется стадиями π -связывания, в то время как изомерное распределение определяется кинетическими характеристиками образования σ -комплексов, соответствующих α - и β -замещению. Становится понятным, что на позиционную реакционную способность нафталина в изопротилировании не влияет состав системы: различие в активности отдельных позиций полициклической системы определяется факторами, не зависящими от реакционной среды.

Методика постановки опытов описана в работе [1]. Изомерный состав изопротилнафталинов определяли методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ), используя 50-метровую капиллярную колонку с полиэтиленгликолядипинатом ($t=140^\circ$). Отнесение хроматографических пиков проведено на основании хроматографии двух образцов, один из которых получен по методике [5] и содержит преимущественно α -изомер, а второй — изомеризацией первого образца в присутствии хлористого алюминия при 80° (преимущественно β -изомер [6]). Для указанных условий анализа относительное время удерживания β - и α -изомеров равно 1,00 и 1,05 соответственно.

ГЖХ-анализ реакционных масс, определяющий содержание компонентов конкурентной пары проводили с использованием 3-метровой набивной колонки с 5% силиконового эластомера SE-30 на хезасорбе. Температура анализа 90° . В качестве внутренних стандартов для определения бензола и нафталина применяли толуол и додекан соответственно, вспыскивавшиеся в реакционную массу в виде раствора в тетрахлорэтане непосредственно перед остановкой реакции. Содержание компонентов рассчитывали по высотам пиков с использованием калибровочных графиков. Каждую смесь анализировали 3—5 раз. Относительную реакционную способность находили по формуле $k_{\beta}/k_{\alpha} = \lg(C_{\beta t}/C_{\beta 0})/\lg(C_{\alpha t}/C_{\alpha 0})$, где $C_{\beta 0}$ и $C_{\alpha 0}$ — начальные концентрации нафталина и бензола соответственно; $C_{\beta t}$ и $C_{\alpha t}$ — их конечные концентрации.

Таблица 2

Относительные скорости алкилирования нафталина изопротилметилатом в системе $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}-\text{Pt}\cdot\text{NO}_2$ при 25°

	Начальная концентрация, моль/кг			Конверсия C_{10}H_8 , %	Количество опытов	k_{β}/k_{α}^*	
	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	C_6H_6	C_{10}H_8				$i\text{-C}_7\text{H}_7\text{OSO}_2\text{CH}_3$
	1,0	0,27	0,18	0,26	34—49	3	$1,67 \pm 0,35$
	1,0	0,19	0,17	0,40	37—61	5	$2,64 \pm 0,39$
	1,1	0,30	0,20	0,30	41—54	4	$2,08 \pm 0,81^{**}$
Среднее	$1,05 \pm 0,05$					12	$2,21 \pm 0,41^{**}$
	8,1	0,23	0,17	0,13	20;37	2	1,49
	8,1	0,24	0,24	0,18	25	1	2,06
	8,2	0,14	0,13	0,10	26	1	2,36
Среднее	$8,15 \pm 0,05$					7	$1,87 \pm 0,38^{**}$
	9,0	0,05	0,04	0,10	19;22	2	$2,28 \pm 0,72$
	$9,15 \pm 0,05$	0,06	0,035	0,06	26;45	2	$2,22 \pm 0,47$
	9,3	0,03	0,03	0,07	46;48	2	$2,07 \pm 0,57$
	9,3	0,05	0,02	0,05	42;44	2	$2,06 \pm 0,04$
Среднее	$9,15 \pm 0,15$					8	$2,16 \pm 0,48^{**}$
	$9,55 \pm 0,15$	0,04	0,03	0,04	21—26	4	$1,86 \pm 0,55^{**}$
						31	Среднее*** $2,08 \pm 0,20^{**}$

* Приведены стандартные отклонения; ** доверительные интервалы при уровне надежности 0,95; *** по всем концентрациям.

1. Качурин О. И., Дереза Н. А. Эффекты среды в реакциях электрофильного ароматического замещения. I. Алкилирование толуола изопропилметилатом в системе нитробензол — метансульфокислота. — Реакцион. способность орган. соединений, 1976, 13, вып. 3, с. 309—317.
2. Качурин О. И., Дереза Н. А. Изопропилирование трет-бутилбензола в системе $i\text{-PrOSO}_2\text{CH}_3\text{—CH}_3\text{SO}_3\text{H—PhNO}_2$. — Укр. хим. журн., 1981, 47, № 7, с. 732—734.
3. Olah G. A., Olah J. A. Stannic and aluminium chloride catalyzed Friedel—Crafts alkylation of naphthalene with alkyl halides. Differentiation of kinetically and thermodynamically controlled product compositions and the isomerization of alkyl naphthalenes. — J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, N 7, p. 1839—1842.
4. Kuhn S. J., Olah G. A. Aromatic substitution. VII. Friedel—Crafts type nitration of aromatics. — J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, N 20, p. 4564—4580.
5. Вороненков В. В., Юлина В. И., Лазурин Е. А. Влияние стерического фактора на синтез алкилпроизводных бензола и нафталина. — Нефтехимия, 1971, 11, № 6, с. 857—861.
6. Фарберов М. И. и др. Пространственные факторы при получении изопропилнафталина и его окислении. — Докл. АН СССР, 1968, 79, № 6, с. 1359—1361.

Институт физико-органической химии и углехимии
АН УССР

Поступила
3 мая 1982 г.

УДК 552.57:662.62

ПРИМЕНЕНИЕ ОЗОНИРОВАНИЯ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ УГЛЕЙ

Е. С. Рудаков, В. В. Замашиков, О. Н. Прядко, Л. А. Синькова, М. Я. Шпирт

Минеральные вещества, входящие в состав углей — каолинит, кварц, гипс, пирит и другие, могут заметно влиять на процессы переработки твердого топлива, в частности на его гидрогенизацию. От их состава зависит и выбор путей использования высокоминерализованных углеродсодержащих пород и отходов переработки углей [1]. Учитывая это, а также возможность широко варьировать состав минеральных веществ в зависимости от места их добычи, необходимо усовершенствовать методы определения минеральных компонентов. Поскольку органическая составляющая мешает проведению химического анализа и применению физических методов исследования, прежде всего следует концентрировать содержащиеся в угле минеральные вещества. Принятая в настоящее время методика выделения минеральных компонентов плазменно-химическим окислением углей [2, 3] при 100—150° основана на использовании довольно сложного оборудования и требует для обработки 1 г угля около 100 ч.

Цель данной работы — выяснить возможность применения озонирования как метода концентрирования минеральных компонентов углей. Такая возможность вытекает из известных данных по окислению углей озоном [4, 5]. Однако условия озонирования в выполненных ранее работах подбирали таким образом, чтобы обеспечить возможно более селективное окисление органической массы углей до индивидуальных химических соединений.

Мы установили, что наиболее подходящие условия для быстрого концентрирования минеральных компонентов при наименьшем расходе O_3 — озонирование суспензии угля или углеродсодержащих пород в среде ледяной уксусной кислоты. Этот растворитель уже использовали при окислении озоном керогена горючих сланцев и сапропелей до высокомолекулярных кислот и других органических продуктов [6, 7].

В типичном опыте в проточный реактор типа «каталитической утки» помещали 10 г измельченного образца и 100 мл CH_3COOH . Через реактор, интенсивно встряхивая, при комнатной температуре пропускали озонкислородную смесь со скоростью 60—100 мл/мин и содержанием O_3 3—4 об. %. После прекращения озонирования твердый остаток отделяли центрифугированием и промывали избытком ледяной уксусной