

Er. 5. 66

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA

TOIMETISED

ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР

KEEMIA

GEOLOGIA

ХИМИЯ

ГЕОЛОГИЯ

16 | 4

1967



Ep. 5.66

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA

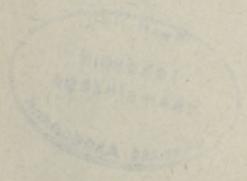
TOIMETISED

ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР

KEEMIA
GEOLOGIA
ХИМИЯ
ГЕОЛОГИЯ

3148.93



16|4
1967

KIRJASTUS „PERIOODIKA“ TALLINN
ИЗДАТЕЛЬСТВО „ПЕРИОДИКА“ ТАЛЛИН

Toimetuse kolleegium:

tehnikateaduste kandidaat O. Eisen, tehnikateaduste doktor M. Gubergrits, geoloogia-mineraloogiateaduste kandidaat D. Kaljo, ENSV TA korrespondentliige O. Kirret (esimees), geoloogia-mineraloogiateaduste doktor R. Männil, ENSV TA akadeemik K. Orviku (aseesimees), ENSV TA korrespondentlikmed H. Raudsepp ja I. Sibul, geoloogia-mineraloogiateaduste kandidaat H. Viiding.

Toimetuse aadress: Tallinn, Sakala 3.
Tel. 450-00 ja 450-06.

Редакционная коллегия:

кандидат геолого-минералогических наук Х. Вийдинг, доктор технических наук М. Губергриц, кандидат геолого-минералогических наук Д. Кальо, член-корреспондент АН ЭССР О. Киррет (председатель), доктор геолого-минералогических наук Р. Мянниль, академик АН ЭССР К. Орвику (зам. председателя), члены-корреспонденты АН ЭССР Х. Рудсепп и И. Сибуль, кандидат технических наук О. Эйзен.

Адрес редакции: Таллин, ул. Сакала, 3.
Тел. 450-00 и 450-06.

Er. 8415



Ajakiri ilmub kord kvartalis

Журнал выходит один раз в квартал

O. KIRRET, I. RUNDAL, A. KOLK

PÕLEVKIVIKEROGEENI OKSÜDEERIMISEL SAADAVATE DIKARBOKSÜÜLHAPETE SEGU KASUTAMINE POLÜAMIIDIDE SÜNTEESIMISEL

Põlevkivikeemia üheks perspektiivsemaks suunaks on põlevkivikero-geeni katalüütiline oksüdatsioon eesmärgiga sünteesida defitsiitseid dikarboksüülhappeid [1]. Sünteesitav dikarboksüülhapete segu koosneb põhiliselt kolmest peakomponendist: adipiinhapest (C_6), pimeliinhapest (C_7) ja korkhapest (C_8); nende kolme komponendi sisaldus kogusummas on 80—90%. Sellise koosseisuga dikarboksüülhapete segu pakub küllaldaselt huvi polüamiidide sünteesimise seisukohalt. Et madalamate dikarboksüülhapete sisaldus segus on küllalt madal, ca 3—10%, pakub sellise dikarboksüülhapete segu kasutamine ilma täiendava fraktsioneerimiseta huvi polüamiidide sünteesimiseks. Meie käesoleva töö eesmärgiks oligi eelkatsetega välja selgitada võimalused polüamiidide sünteesimiseks dikarboksüülhapete segu baasil ning uurida lähtesegu koosseisu mõju sünteesitavate polüamiidide mehhaanilistele omadustele. Tuleb muide mainida, et viimasel ajal on tekkinud teatav huvi segupolüamiidide vastu [2]. Nimelt püütakse tahtlikult mõnevõrra rikkuda ahela regu-laarsust ja sellega parandada polümeeri mehhaanilisi omadusi.

Katsete meetodika

Dikarboksüülhapete ja heksametüleendiamiini soolade valmistamine. Soola valmistamiseks kasutatav heksametüleendiamiin (HMDA) destilleeriti vahetult enne tarvitamist vaakumis 5%-lise NaOH manulusel. Soola valmistamisel lahustati vastav hape või hapete segu 80%-lises etanoolis keetes. Kuumale happelahusele lisati HMDA-lahus alkoholis. Jahtumisel eraldunud kristallid filtriti, pesti etanooliga ja kristalliti ümber [3]. Soolad kuivatati vaakuumis, saagis — 80%.

Polükondensatsiooni trikresoolilahuses teostati kolme kaelaga kolvis, mis oli varustatud tagasijahutaja, termomeetri ja inertgaasi sissejuhtimise toruga. Reaktsiooni segu kuumutati püstjahuti all 210—220°C juures 2 tundi, siis asendati püstjahuti otsejahutiga ja kondensatsiooni jätkati 4 tundi 250—260° juures. Trikresooli jäägid eraldati vaakumis 270° juures.

Polükondensatsiooni teostati ampullides. Ampullid asetati kuumutamiseks Al-blokki, puhuti läbi inertgaasiga poole tunni jooksul ja kuumutati 4 tundi 220—240° juures, siis eemaldati klaastoru-jahutaja ja kuumutamist jätkati vaakumis (5 mm Hg) 1 tunni jooksul 260—270° juures. Saadud polümeerid peenestati ja määrati füüsikalised konstantid. Polüamiididel määrati niiskus, sulamistäpp η_{sp} trikresoolis ja molekulaal viskoossuse ja lõppgruppide kaudu. Niiskus määrati 105° juures termostaadis konstantse kaaluni; edasistel analüüsidel kasutati kuivatatud proove.

Sulamistäpi määramiseks asetati proov katseklaasi, mis oksüdeerumise vältimiseks kaeti parafiiniga; katseklaasi asetati termomeeter; määramine toimus parafiinivannis, kusjuures temperatuuri tõsteti 1° minutis [5].

Eriviskoossused määrati kinnises viskosimeetris trikresoolilahuses temperatuuril $20 \pm 0,05^\circ$ termostaadis. Lahuse kontsentratsioon — 5 g/l [4].

Molekulkaal arvutati järgmise valemi abil [6]:

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad [\eta] = 9,5 \cdot 10^{-6} M - 0,0468,$$

kus η_{sp} — eriviskoossus;

C — polümeeri kontsentratsioon g/100 ml;

$[\eta]$ — karakterne viskoossus.

Aminorühmad määrati trikresooli-metanoollahuses (70:30) tiitrimise teel 0,02 n HCl vesilahusega tümoolsinise manulusel [7, 8].

Karboksüülühmad määrati bensüülalkoholilahuses tiitrimise teel 0,02 n KOH lahusega etüleenglükoolis [10].

IP-spektrid võeti spektrometriga ИКС-14.

Katsete tulemused

Võrdlusandmete saamiseks ja polükondensatsioonitingimuste väljatöötamiseks tegime terve rea individuaalsete dikarboksüülhapete ja nende segude polükondenseerimiseks katseid HMDA-ga. Katsete tulemused on toodud tabelis 1. Võrreldes meie poolt sünteesitud polüamiidide sulamistäppe kirjandusest teada olevatega, näeme, et esimesed on veidi kõrgemad ($10-15^\circ$) [9, 11]. Ilmselt on see tingitud lühendatud polükondensatsiooniajast. Teatavasti polüamiidide sulamistäpid reaktsioonaja pikenedes vähenevad [12].

Tabel 1

Dikarboksüülhapete ja nende segude polükondensatsioon heksametüleendiamiiniga

Proovi nr.	Dikarboksüülhapete segu koosseis, mool%			Niiskus, %	Proovi sulamistäpp, °C	η_{sp}	Molekulkaal			
	C ₆	C ₉	C ₁₀				—NH ₂	—COOH järgi	keskm.	η_{sp} järgi
1	100	—	—	1,60	249	0,47	18200	—	—	17370
2	100	—	—	1,52	250	0,50	12280	—	—	18220
3	100	—	—	1,52	250	0,51	12280	13480	12880	15670
4	—	100	—	0,98	206	0,36	13100	12850	12970	12500
5	—	—	100	0,97	216	0,58	19420	18600	19060	17150
6	50	50	—	0,83	192—194	0,89	32486	10310	21390	23660
7	50	—	50	0,95	185—189	0,96	39340	13340	26340	25140
8	—	50	50	0,79	181—191	0,81	35760	9212	22490	21980
9	60	20	20	0,86	206—208	0,88	36140	11450	23750	23340
10	20	60	20	0,65	185—189	0,71	39760	7748	23750	19810
11	20	20	60	0,73	190—192	0,32	19200	9300	14230	11660
12	17	51	32	0,83	178—180	0,63	20460	7889	20530	18150

Märkus. Polükondensatsioon teostati trikresoolilahuses.

Põlevkivikerogeeni lagundamisel saadud dikarboksüülhapete segudest valisime polükondensatsiooniks rea erineva koosseisuga segusid. Katsete andmed on toodud tabelis 2. Sünteesitud polüamiidide sulamis-

Tabel 2

Kerogeeni oksüdeerimisel saadud dikarboksüülhapete segu polükondensatsioon heksametüleendiamiiniga

Proovi nr.	Dikarboksüülhapete segu koosseis kaaluprotsentides							Proovi sulamis- täpp, °C	η_{sp}	M, η_{sp} järgi	Märkused
	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀				
13	—	—	46,3	38,0	12,5	2,3	0,7	204—206	0,33	11750	} Polükondensat- sioon teostati autoklaavis
15a	—	0,2	46,3	38,0	12,5	2,3	0,7	200—202	0,51	15670	
15b	—	0,2	46,3	38,0	12,5	2,3	0,7	201—203	0,69	19420	
16	—	0,2	46,3	38,0	12,5	2,3	0,7	192—195	0,51	15670	
17	—	0,2	46,3	38,0	12,5	2,3	0,7	188—192	0,47	14820	
18b	3,2	6,5	54,0	2,2	29,2	1,1	3,8	245—250	0,72	20160	
S ₄	2,4	18,3	25,0	37,5	41,2	1,2	1,4	198—201	0,45	14400	
S ₅	2,2	0,6	80,3	1,0	13,9	1,0	1,0	244—246	0,52	15870	

Märkus. Proovide 18b, S₄, S₅ sünteesiks kasutatud dikarboonhapete segu oli läiendavalt puhastatud mitmekordse ümberkristallimise teel.

täpid kõiguvad laiades piirides (188—250°), samuti erinevad üksikute proovide molekulkaalud (12 000—20 000). Nagu selgub tabelist 2, mõjutab polüamiidide sulamistäppe tugevasti lähtekarboksüülhapete segu koosseis. Kõikides polüamiidide sünteesimiseks kasutatud dikarboksüülhapete segudes moodustas fraktsioon adipiinhape (C₆) + pimeliinhape (C₇) + korkhape (C₈) 85—95%, fraktsioon merevaikhape (C₄) + glutaarhape (C₅) — 2—10%, fraktsioon aselaiinhape (C₉) + sebatsiinhape (C₁₀) — 2—5%. Proovid erinesid aga hapete omavahelise jaotuse poolest. Nagu oli loota ja nagu selgus ka katsetest (vt. tabel 2), kasvavad polüamiidide sulamistäpid adipiinhape (C₆) ja korkhape (C₈) osa suurenemisel segu koosseisus. Proovides 18b ja S₅, milles adipiinhape ja korkhape summaarselt moodustavad 80—90%, pimeliinhape (C₇) osatähtsus aga on väike, on sulamistäpid maksimaalsed (kuni 250°). Lähteseguse esineva pimeliinhape hulga suurenemine rikub aga tunduvalt polüamiidi regulaarset struktuuri, millega alaneb ka polümeeri sulamistemperatuur. Polüamiididel, mis on valmistatud dikarboksüülhapete segudest 30—40%-lise pimeliinhappesisaldusega, on sulamistäpp madal (mitte üle 200°).

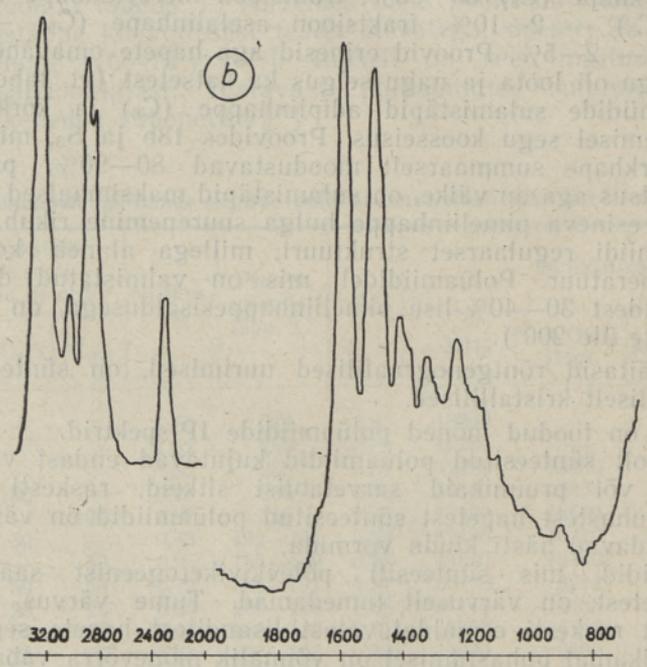
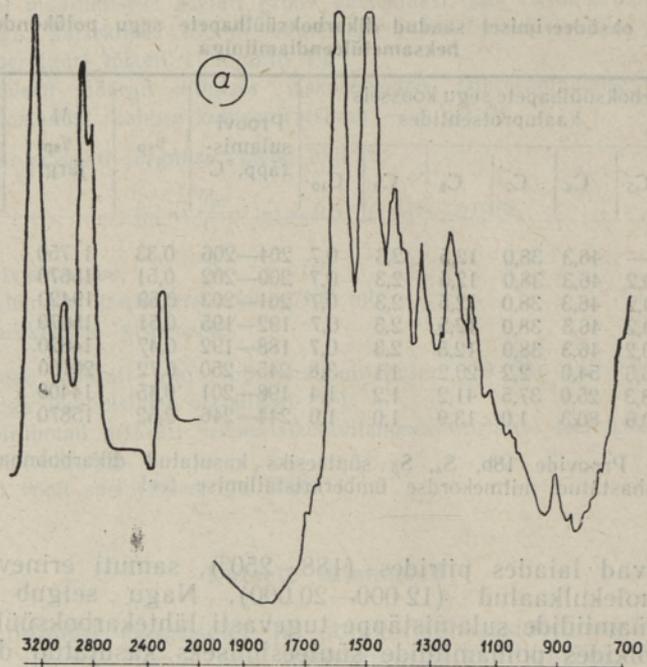
Nagu näitasid röntgenograafilised uurimised, on sünteesitud polüamiidid osaliselt kristallilised.

Joonisel on toodud mõned polüamiidide IP-spektrid.

Meie poolt sünteesitud polüamiidid kujutavad endast valgeid, veidi kreemikaid või pruunikaid sarvetaolisi sitkeid, raskesti lõigatavaid produkte. Puhastest hapetest sünteesitud polüamiidid on värvuselt heledad, võimaldavad hästi kiudu vormida.

Polüamiidid, mis sünteesiti põlevkivikerogeenist saadud dikarboksüülhapetest, on värvuselt tumedamad. Tume värvus on tingitud mõningatest raskesti eemaldatavatest lisanditest hapete segus, millest hapete hoolikamal puhastamisel on võimalik mõnevõrra vabaneda. Proovides 18b, S₄, S₅ kasutatud dikarboksüülhapete segud olid mitmekordse kristallimise teel eelnevalt puhastatud; selle tõttu olid ka polüamiidid tunduvalt heledama värvusega.

Dikarboksüülhapete segu baasil sünteesitud segupolüamiidid on sitked ja küllaldase mehhaanilise tugevusega, kuid ahela regulaarsuse vähenemise tõttu pole nad võimelised kiudu moodustama.



Põlevkivikerogeenist saadavate dikarboksüülhapete baasil sünteesitud polüamiidide infrapunased spektrid:
 a — proovis nr. 16; b — proovis nr. 18.

Kuigi tegime ainult mõningaid eelkatseid polüamiidide mehhaaniliste omaduste uurimise alal, võib nende põhjal märkida juba järgmist:

1. Пõлевкивикерогеенist saadud dikarboksüülhapete segude polükондeнсatsioonil heksamетüлеeндиамиинiga saadi küllalt kõrge moolkaalu ja sulamistäpiga polüamiide.

2. Lähtudes dikarboksüülhapete segudest, milles adipiinhappe (C₆) ja korkhappe (C₈) summaarne sisaldus oli 80—90%, pimeliinhappe (C₇)-sisaldus aga minimaalne, võimaldus sünteesida suure mehhaanilise tugevusega kristallilisi polüamiide, mille sulamistäpp oli kõrge (kuni 250°). Paaritu arvu süsiniku aatomitega komponendi pimeliinhappe sisalduse suurenemine lähtesegus alandab tunduvalt polüamiidi sulamistäppi.

KIRJANDUS

1. Фомина А. С., Побуль Л. Я., Изв. АН ЭССР, 4, № 1, 48 (1955).
2. Коршак В., Фрунзе Т., Козлов Л., Алыбина А., Высокомолекул. соединения, 2, № 5, 673 (1960); 2, № 6, 845 (1960).
3. Коршак В., Фрунзе Т., Изв. АН СССР. ОХН, 2, 372 (1955).
4. Справочник по аналитическому контролю в производстве искусственных и синтетических волокон, М., 1950.
5. Коршак В., Фрунзе П., Изв. АН СССР. ОХН, 1, 163 (1955).
6. Коршак В., Павлова С., Изв. АН СССР. ОХН, 6, 1107 (1955).
7. Walt J. E., Taylor G. B., Anal. Chem., 19, 448 (1947).
8. Allen P. W., Techniques of Polymer. Characterization, 1959, 215—217.
9. Коршак В., Фрунзе Т., Изв. АН СССР. ОХН, 2, 354 (1949).
10. Коршак В., Фрунзе Т., Изв. АН СССР. ОХН, 3, 558 (1955).
11. Коршак В., Фрунзе Т., Ау И-нань, Высокомолекул. соединения, 2, № 7, 984 (1960).
12. Рафиков С., Коршак В., Ж. орган. химии, 14, № 9—10, 983 (1944).

*Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut*

Saabus toimetusse
14. III 1967

О. КИРРЕТ, И. РЮНДАЛЬ, А. КОЛЬК

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СМЕСИ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ОКИСЛЕНИИ КЕРОГЕНА СЛАНЦА, ДЛЯ СИНТЕЗА ПОЛИАМИДОВ

При поликонденсации дикарбонových кислот, полученных окислением керогена сланца с гексаметилеендиамином, были получены полиамиды с молекулярным весом от 12 000 до 20 000 и температурой плавления от 200 до 250°С.

На свойства полученных полиамидов оказывает влияние состав смеси дикарбонových кислот.

Полиамиды с хорошими механическими показателями и температурой плавления 245—250° были получены из смесей дикарбонových кислот, содержащих суммарно 80—90% адипиновой и пурповой кислот.

О. KIRRET, I. RUNDAL, A. KOLK

UTILIZATION OF DICARBOXYLIC ACIDS OBTAINED BY AN OXIDATION OF OIL-SHALE KEROGENS

In the polycondensation of dicarboxylic acids obtained by oxydation of the kerogen of oil shale with hexamethylene, diamide polyamides of a molecular weight 12,000—20,000 with a melting temperature of 200—250° were obtained. The quality of these polyamides is influenced by the composition of the mixture of the dicarboxylic acids. Polyamides with good mechanical qualities and a high melting point were obtained from a mixture of dicarboxylic acids which contain 80—90% of adipic acid and suberic acid.

К. ЛЭЭТС, С. ТЕНГ

О МЕТОДАХ ВЫДЕЛЕНИЯ И ПОЛУЧЕНИЯ ГЕРАНИОЛА И НЕРОЛА

Выделение из природных эфирных масел индивидуальных *цис*- и *транс*-изомеров важнейших представителей алифатических монотерпеновых спиртов — нерола и гераниола, а также их получение синтетическим путем представляет несомненный теоретический и практический интерес. Этому вопросу посвящено множество исследований, опубликованных в оригинальной и патентной литературе. В большинстве опубликованных работ полученные продукты недостаточно охарактеризованы с точки зрения изомерного состава. Поэтому мы сочли целесообразным провести проверку опубликованных способов при помощи современных физико-химических методов анализа. Решение поставленной задачи значительно облегчалось благодаря использованию высокоэффективных методов газовой хроматографии терпеновых оксипроизводных, разработанных в нашей лаборатории [1].

В работе исследовались различные методы получения индивидуальных образцов гераниола и нерола из соответствующих технических спиртов, а также из цитраля, полученного при окислении линалоола, выделенного из кориандрового масла. Для определения индивидуального состава исходных продуктов и продуктов их переработки использовались газовая хроматография, а также метод превращения выделенных спиртов в соответствующие хлорпроизводные при помощи PCl_5 [2] с последующим определением в получаемых продуктах содержания первичных хлоридов аллильного типа [3] и превращения их в альдегиды по реакции Соммле (см. [4]). Указанные методы позволили сделать убедительные выводы о препаративной пригодности того или иного способа получения вышеуказанных изомерных спиртов достаточной чистоты.

Для выделения гераниола из продуктов природного происхождения обычно используется, кроме обычной ректификации, способ выделения его через соединение с хлористым кальцием [5]. Нами было установлено, что из технических смесей, содержащих около 40% гераниола, последний может быть выделен при помощи хлористого кальция с хорошим выходом и достаточной чистотой. Из исследованных технических образцов выделить чистый гераниол удалось при помощи точной вакуумной ректификации на насадочной колонке из стекла «Пирекс» при давлении 5 мм и температуре в кубе, не превышающей 150° С.

Выделение нерола из продуктов природного происхождения затрудняется его малым содержанием в них. Препаративный интерес представляют опубликованные способы получения нерола при изомеризации гераниола под влиянием щелочей, алколюлятов металлов [6], треххлористого бора [7, 8] или йодистоводородной кислоты [9], при изомеризации линалоола путем его этерификации [10], а также восстановление

централя при помощи алкоголятов алюминия по методу, описанному в работе [11]. Более подробному исследованию подвергались нами методы, изложенные в [6, 9, 11].

Таблица 1

Изомеризация гераниола

№ опыта	Катализатор	Состав реакционной смеси, г		Температура реакции, °С	Время реакции, ч	Выход продукта		Номер (по рис. 1) и состав продукта, %								Выход компонента 3, % от исходного гераниола
		гераниол	катализатор			г	%	1 бензиловый спирт	2 гераниол	3	4	5 терпинеол	6	7 линалоол	8 терпены	
1	Бензилат алюминия	14,5	2,9	230	1	4,2	29,0	—	8,2	51,7	7,6	20,7	2,0	2,9	6,9	10,5
2	То же	20,0	4,0	230	1	15,4	77,0	13,6	9,2	43,9	13,5	13,2	2,0	0,6	4,0	33,8
3	10,0	2,0	230	1	8,2	82,0	16,6	13,0	45,6	10,7	9,8	1,2	0,3	2,8	37,4
4	10,0	2,0	160	4	6,4	64,0	9,7	42,3	33,2	11,0	3,4	—	0,4	—	21,1
5	10,0	2,0	160	4	9,2	92,0	17,6	51,0	15,8	9,0	6,3	—	0,3	—	46,9
6	NaOH	10,0	0,5	120	1	7,0	70,0	—	42,7	35,8	—	20,6	—	0,9	—	25,1
7	..	18,4	2,3	(10 м.м.) 80	3	12,4	67,4	—	100,0	—	—	—	—	—	—	—
8	KOH	10,0	1,0	130	3	3,6	36,0	—	43,0	13,2	2,4	40,0	—	1,8	—	4,8
9	Бензилат натрия	10,0	2,0	(20 м.м.) 160	2	4,7	47,0	—	26,6	30,5	—	22,8	—	20,1	—	14,3
10	Бензилат магния	10,0	2,0	160	3	6,5	65,0	—	89,3	8,7	—	1,2	—	0,8	—	8,7
11	Изопропилат алюминия	10,2	0,5	130 (5 м.м.)	3	7,8	76,5	—	100,0	—	—	—	—	—	—	—

По данным, приведенным в патенте [6], гераниол под каталитическим влиянием алкоголятов металлов или гидроокисей последних при повышенных температурах превращается в нерол с выходом 45—50%. Кроме того, регенерируется 30% гераниола.

Данные патента были подвергнуты проверке с использованием выделенного нами чистого гераниола (табл. 1, опыты 1, 4, 6, 7). С целью получения дополнительного материала о данной реакции были проведены опыты с другими катализаторами аналогичного характера (табл. 1, опыты 8—11). По результатам проведенных исследований можно заключить, что гераниол изомеризуется не в нерол с выходом 45—50%, а в сложную смесь терпенов и спиртов (табл. 1; рис. 1). Выход изомеризата зависит от катализатора и способа выделения продукта из реакционной смеси, его качественный состав мало изменяется в отдельных случаях. Катализаторы NaOH и KOH, кроме изомеризации, вызывают и полимеризацию гераниола (табл. 1, опыты 6, 8), выход изомеризованных спиртов значительно ниже, чем в случае бензилата алюминия (табл. 1, опыт 5). Малое изомеризующее действие имеют бензилаты магния и натрия (табл. 1, опыты 9, 10), изомеризацию не вызывают NaOH в бензоле и изопропилат алюминия (табл. 1, опыты 7, 11). При использовании перегонки под уменьшенным давлением продолжительность процесса выделения изомеризата уменьшается, выход изомеризата (табл. 1, опыты 2, 3, 5) увеличивается по сравнению с перегонкой с водяным паром (табл. 1, опыты 1, 4). Для изучения и идентификации состава изомеризата применяли вакуумную ректификацию и

газовую хроматографию. При помощи эталонных веществ установили, что пики на хроматограмме (рис. 1) соответствуют следующим веществам: 1 — бензиловый спирт, 2 — гераниол, 5 — терпинеол, 7 — линалоол.

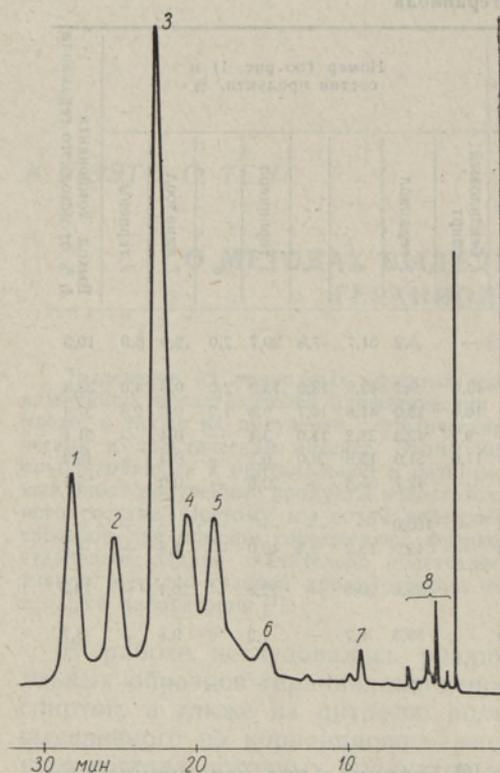


Рис. 1. Хроматограмма продукта изомеризации гераниола с бензилатом алюминия.

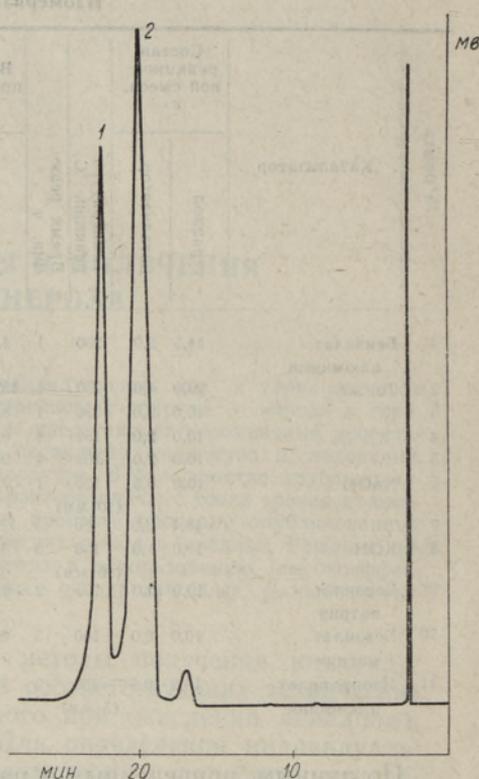


Рис. 2. Хроматограмма главного компонента изомеризации с неролом и гераниолом.

Особенного внимания заслуживал главный компонент 3 (см. табл. 1 и рис. 1) изомеризата. При разгонке изомеризата на колонке эффективностью 35—40 теоретических тарелок удалось выделить фракцию с содержанием 85—90% компонента 3, которая подвергалась более подробному изучению. Для идентификации методом газовой хроматографии к пробе добавили смесь гераниола и нерола, полученную восстановлением цитраля. На хроматограмме (рис. 2) возрастает ширина пика 2, соответствующего неролу. Это дало основание сомневаться в идентичности компонента 3 (рис. 1) с неролом, что было доказано в дальнейшем ходе исследования.

Кроме изученного метода, был подвергнут проверке опубликованный в 1919 г. [9] метод превращения гераниола в нерол в присутствии HJ , ссылки на который имеются и в последних обзорах [12, 13]. Накопленные до настоящего времени данные о реакциях аллильных соединений [14] вызывают серьезные сомнения в возможности такого получения нерола. Это подтвердилось в наших экспериментах: при повторении получения йодида согласно прописи оригинала удалось получить продукт с содержанием около 34% первичных аллильных йодидов, который при гидролизе с метанольной щелочью дал гидролизат, состоящий

главным образом (около 60%) из метилового эфира гераниола (рис. 3, пик 7). Методом эталонных веществ установили содержание в продукте еще гераниола — пик 1, линалоола — пик 6 и терпинеола — пик 3. Неролу на рис. 3 может соответствовать пик 2, что составляет ничтожную часть продукта.

Для препаративного получения нерола нами был проверен метод, разработанный Понндорфом в 1926 г. с применением изопропилата алюминия, позволяющий успешно восстанавливать природный цитраль в спирты [11]. По опубликованным данным реакция восстановления сопровождается изомеризацией в сторону образования нерола.

Новые данные об условиях данной реакции [15] служили дополнительным материалом при изучении реакции восстановления цитраля и привели к разработке некоторых изменений в методике Понндорфа. Используемое Понндорфом количество изопропилата алюминия составляло 10% от веса цитраля, т. е. на 4,5 моля цитраля приходился 1 *г-экв* изопропилата алюминия. В данном исследовании опыты с увеличением количества изопропилата дали значительное сокращение времени реакции и увеличение выхода при соотношении 3:1 (15% изопропилата алюминия от цитраля). Хотя и в этом количестве изопропилат действует как катализатор, можно добиться сокращения времени реакции в 4 раза и увеличения выхода на 12% (табл. 2, опыты 2 и 4). Выделение продукта реакции восстановления перегонкой в вакууме дало лучшие результаты, чем выделение перегонкой с водяным паром: увеличился выход продукта и содержание в нем нерола (табл. 2, опыты 1, 2). Составы цитраля и восстановленного продукта определяли при помощи газовой хроматографии. Исходный цитраль имел состав: 82,4% гераниола и 17,6% нерола. В результате восстановления получили смесь с содержанием 45,4—48,9% нерола и 54,6—51,1% гераниола (табл. 2). Для выделения нерола из продуктов восстановления метод, использованный Понндорфом, оказался непригодным, так как выделение гераниола в виде комплекса с хлористым кальцием не обеспечивает полного удаления его из смеси. Практически чистые (по данным газовой хроматографии) нерол и гераниол были нами получены ректификацией смеси в вакууме на колонке эффективностью 35—40 теоретических тарелок.

Для подтверждения достоверности наших выводов о получении нерола при восстановлении цитраля и о получении неидентичного с неролом спирта (см. рис. 1, компонент 3) при щелочной изомеризации гераниола оба вещества были превращены в хлорпроизводные при помощи PCl_5 . При попытке превращения хлоридов в цитраль по реакции Сомме в условиях, предложенных в работе [4], из хлорида, полученного из

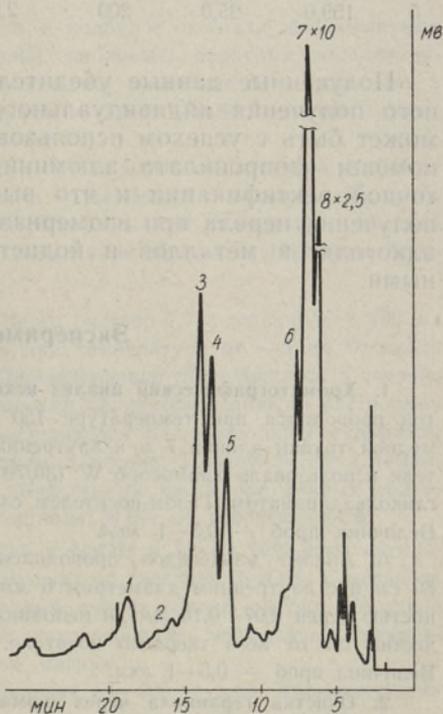


Рис. 3. Хроматограмма продукта изомеризации гераниола с HJ.

компонента 3, альдегид не образовался. Хлорид, полученный из нерола, был превращен в цитраль с хорошим выходом.

Таблица 2

Восстановление цитраля

№ опыта	Содержание, г			Молярное соотношение цитраль : изопропилат-Al	Методика выделения	Выход продукта		Состав продукта, %	
	цитраля	изопропилат-Al	изопропилового спирта			г	%	нерол	гераниол
1	5,0	0,5	10	4,5 : 1	Дистилляция с водяным паром	2,8	56,0	37,0	63,0
2	50,0	5,0	70	4,5 : 1	Дистилляция в вакууме (1 мм)	31,0	62,0	48,9	51,1
3	100,0	13,4	122	3,3 : 1	То же	73,0	73,0	45,4	54,6
4	165,0	25,0	200	3,0 : 1	„ „	122,0	73,8	42,6	57,4
5	159,0	25,0	200	2,9 : 1	„ „	115,0	72,2	44,4	55,6

Полученные данные убедительно доказывают, что для препаративного получения индивидуального нерола из изученных нами методов может быть с успехом использован метод восстановления цитраля при помощи изопропилата алюминия с применением для его выделения точной ректификации и что выводы, сделанные ранее по вопросу о получении нерола при изомеризации гераниола в присутствии щелочей, алколюатов металлов и йодистоводородной кислоты, являются ложными.

Экспериментальная часть

1. Хроматографический анализ исходных и получаемых веществ. а. Анализ спиртов проводился при температуре 150°С на хроматографе «Хром-1» с колонкой из медной трубки длиной 7 м и внутренним диаметром 3 мм. В качестве твердого носителя использовали хромсорб W (30/70 меш Б. С.), пропитанный 4%-ным полиэтиленгликольадипинатом. Газом-носителем служил CO₂; скорость подачи газа — 20 мл/мин. Величина проб — 0,5—1 мкл.

б. Анализ альдегидов проводился при температуре 100° на колонке длиной 80 см и с внутренним диаметром 6 мм. Твердым носителем служил целит 535 (крупностью зерен 0,07—0,16 мм) и неподвижной фазой — полиэтиленгликоль 4000 в количестве 1% от веса твердого носителя. Скорость газа-носителя (CO₂) — 35 мл/мин. Величина проб — 0,5—1 мкл.

2. Очистка гераниола через комплексное соединение с хлористым кальцием. В колбу, снабженную мешалкой, хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, помещали 175 г безводного CaCl₂ и 1000 мл петролейного эфира. Безводный CaCl₂ получали прокаливанием при температуре 600—700° и измельчением под высушенным петролейным эфиром.

При интенсивном перемешивании прибавляли 150 г технического гераниола (содержание гераниола по данным ГХ — 42%). Перемешивание продолжалось 2 ч. На следующий день отфильтрованный осадок промывали три раза петролейным эфиром (по 200 мл каждый раз) и разлагали прибавлением 1000 мл ледяной воды. Гераниол извлекали петролейным эфиром, промывали водой и после сушки над безводным MgSO₄ перегоняли в вакууме. Получено 52,6 г гераниола при выходе 83,5% и следующих основных показателях: т. кип. 97,5—98,0° (5 мм); $d_4^{20} = 0,8825$; $n_D^{20} = 1,4770$; MR 49,37, вычисленное MR 48,96.

Данные литературы [16]: т. кип. 109—110° (9 мм); $d_4^{20} = 0,8806$; $n_D^{20} = 1,4760$, MR 49,39, вычисленное MR 48,96.

3. Изомеризация гераниола. а. В колбу с притертым обратным холодильником закладывали 14,5 г гераниола, очищенного через комплекс с CaCl_2 , и 2,9 г бензилата алюминия [11]. Содержимое колбы нагревалось при температуре кипения 1 ч. Температура кипения реакционной смеси изменилась в конце реакции с 230 до 210°.

Полученные спирты выделялись перегонкой с водяным паром, высушивались над безводным сернокислым магнием и перегонялись в вакууме. Получено 4,2 г продукта (29,0% от исходного гераниола), состав которого приведен в табл. 1 (опыт 1).

При выделении продукта изомеризации (10 г гераниола) перегонкой при давлении 4—5 мм получено 8,2 г (82%) вещества. Состав продукта приведен в табл. 1 (опыт 3) и на рис. 1.

б. В колбе, снабженной обратным холодильником, смесь 10 г гераниола и 2 г бензилата алюминия нагревалась при 160° в течение 4 ч.

Выделение продукта из реакционной смеси проводили при помощи перегонки с водяным паром (табл. 1, опыт 4) и перегонкой в вакууме 5—6 мм (табл. 1, опыт 5). Выходы изомеризата составили соответственно 64,0 и 92,0% от взятого гераниола. Составы продуктов приведены в табл. 1.

в. 10 г гераниола и 0,5 г NaOH поместили в колбу, и отогнали выделившуюся в результате реакции воду при 25—30 мм. Колба снабжалась обратным холодильником, и реакционная смесь выдерживалась при кипении в течение 1 ч (давление в системе 10 мм, темп. бани 130°). Выход продукта — 7,0 г (70,0% от взятого гераниола). Состав продукта приведен в табл. 1 (опыт 6).

г. К 18,4 г гераниола в колбе прибавляли 2,3 г 40%-ного раствора NaOH в воде. Воду перегнали при 25—30 мм, прибавили 5 мл бензола; затем колба снабжалась обратным холодильником и смесь выдерживалась при температуре кипения бензола. По данным газовой хроматографии в выделенном продукте (12,4 г) не было других компонентов, кроме гераниола.

4. Получение и гидролиз геранилийдида. Через раствор 7,7 г гераниола в 100 мл петroleйного эфира пропускали в течение 1 ч при температуре от —5 до 0° около 0,05 моля газообразного йодистого водорода. Перемешивание продолжалось в течение 2 ч. Продукт реакции промывался охлажденными концентрированными растворами бикарбоната натрия и хлористого кальция, высушивался над безводным сульфатом магния и растворитель отгонялся при пониженном давлении. Получено 13,7 г темно-коричневого продукта. Выход геранилийдида, вычисленный на основе данных содержания первичного йода в продукте (16,0%), составил 34,6% от теоретического.

Гидролиз продукта провели кипячением с 1,5 г NaOH в 50 мл 90%-ного метилового спирта. Несмешивавшиеся сначала слои йодида и раствора NaOH в метаноле после 4-часового кипячения перешли в однородный светло-желтый раствор. Метанол отгоняли при пониженном давлении, продукт экстрагировали петroleйным эфиром, промывали водой и высушивали над сульфатом магния.

Получено 1,8 г продукта с температурой кипения 55—80° (1 мм). Хроматограмма продукта показана на рис. 3.

5. Восстановление цитраля. а. В 0,5-литровую круглодонную колбу помещалось 165 г свежеперегнанного цитраля, 25 г перегнанного изопропилата алюминия, приготовленного из амальгамированного алюминия и изопропилового спирта [10], и 200 г абсолютного изопропилового спирта. Колбу соединили с ректификационной колонкой, и содержимое нагревалось до 90—95° с медленной перегонкой ацетона. Нагревание вели до прекращения выделения ацетона (10—15 ч). Полноту восстановления определяли с помощью качественной пробы в дистиллате на ацетон с 2,4-динитрофенилгидразином. После окончания восстановления из реакционного продукта отгоняли изопропиловый спирт и продукт реакции перегоняли при 1—2 мм.

Получено 122,9 г продукта с температурой кипения 80—86°. Состав продукта по данным газовой хроматографии: 42,6% нерола и 57,4% гераниола.

б. 253 г продукта восстановления, состоящего из 47,5% нерола и 52,5% гераниола подвергали ректификации на колонке эффективностью 35—40 теоретических тарелок. Получено 93,0 г гераниола и 59,5 г чистого нерола со следующими основными показателями: т. кип. 94,0° (5 мм); $n_D^{20} = 1,4760$; $d_4^{20} = 0,8788$; MR 49,49, MR вычисленное 48,96.

Данные литературы для нерола: $d_4^{20} = 0,8756$; $n_D^{20} = 1,4746$; MR 49,53 [17]; т. кип. 103—105° (9 мм); $d_4^{20} = 0,8762$; $n_D^{20} = 1,4744$; т. пл. дифенилуретана 50,5—51° [16],

6. Превращение спиртов в альдегиды при помощи реакции Соммле. а. К 10 г хорошо измельченного PCl_5 в 150 мл петролейного эфира прибавляли в течение 1,5 ч при температуре от -10° до -12° 7,2 г нерола. Перемешивание продолжалось 1,5 ч. Продукт реакции промывали охлажденными концентрированными растворами карбоната натрия и хлористого кальция и высушивали над безводным хлористым кальцием. После отгонки большинства растворителя под пониженным давлением получено 11,5 г продукта. Содержание в продукте хлорида, вычисленное на основании данных определения содержания первичного аллильного хлора — 8,7% [3], составляло 60,0% от теоретического.

б. Из 2,8 г синтезированного хлорида, 0,5 г уротропина и 4 г формалина получили методом Соммле (см. [4]) 0,2 г альдегида, который по данным газовой хроматографии представлял собой цитраль-б с небольшой примесью цитраля-а.

в. Из 8,0 г фракций спиртов (опыт 3а) с содержанием 90,6% компонента 3 в условиях опыта 6а получен продукт, содержащий 54,5% хлоридов.

Соответствующего альдегида из 7,0 г полученного хлорида в условиях опыта 6б получить не удалось.

Выводы

1. Изучен ряд известных методов выделения и получения гераниола и нерола с использованием газохроматографических методов анализа для определения состава продуктов.

2. Установлено, что гераниол достаточной чистоты может быть выделен из технических смесей через соединение с $CaCl_2$, а также точной вакуумной ректификацией. Для очистки нерола последний метод недостаточно эффективен.

3. Изучены реакции изомеризации гераниола в нерол в присутствии щелочей, алкоголятов металлов и йодистоводородной кислоты. Установлено, что в условиях данных реакций нерол не образуется, а получается сложная смесь продуктов изомеризации.

4. Изучена реакция восстановления цитраля при помощи изопропила алюминия. Установлено, что цитраль восстанавливается в условиях данной реакции в смесь гераниола и нерола с преимущественным образованием нерола. Найдено, что индивидуальные спирты могут быть выделены из продукта реакции с хорошим выходом при помощи вакуумной ректификации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лээтс К., Эрм А., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 13, № 1, 57 (1964).
2. Ruzicka L., Helv. Chim. Acta, 6, 492 (1923).
3. Лээтс К. В. и др., ЖОХ, 27, 2969 (1957).
4. Лээтс К. В. и др., ЖОХ, 27, 1510 (1957).
5. Bedoukian P. Z., Perfumery Synthetics and Isolates, New-York—Toronto—London, 1956, p. 212.
6. Söhne A. D., Pönndorf W., Германский патент 462895.
7. Isao Ogura, Japan 8107 [Chem. Abstrs, 59, 11573d].

8. Kimiko Nagai, Nippon Kagaku Zasshi, 82, 613 (1961) [Chem. Abstrs, 57, 13807c].
9. Verley A., Bull. [4], 25, 68 (1919).
10. Zeitschel, Ber., 39, 1786 (1906).
11. Ponnendorf W., Z. Angew. Chem., 39, 138 (1926).
12. Исагульянц В. И., Синтетические душистые вещества, Ереван, 1946, с. 141.
13. Simonsen J. L., The Terpenes, vol. 1, Cambridge, 1947, p. 40.
14. DeWolfe R. H., Young W. G., Chem. Revs., 56, 753 (1956).
15. Органические реакции, сб. 2, М., 1950, с. 194.
16. Назаров И. Н. и др., ЖОХ, 28, 1444 (1958).
17. Naves Y. R., Ardizio P., Compt. rend., 234, 2433 (1952).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
22/II 1967

K. LAATS, S. TENG

GERANIOOLI JA NEROOLI ERALDAMIS- JA SAAMISMEETODITE UURIMINE

Gaasikromatograafiliselt uuriti geranioli ja nerooli eraldamis- ning saamismeetodeid eesmärgiga töötada välja sobivad meetodid puhaste geranioli ja nerooli saamiseks suuremates hulkades.

Geranioli eraldati suhteliselt lihtsalt kas rektifikatsiooniga või kaltsiumkloriidiga moodustuva tahke kompleksi kaudu.

Looduslikes eeterlikes õlides sisalduvate väikeste neroolihulkade eraldamine ja enamik kirjanduses avaldatud meetodeid ei oma nerooli saamise seisukohalt praktilist tähtsust. Uuriti lähemalt geranioli isomerisatsiooni leeliseliste katalüsaatorite ja joodvesinikhappe toimel, kuid isomerisatsiooniproduktides leiduv tähtsusetu hulk nerooli ei võimaldanud ka neid meetodeid kasutada. Sobivaks nerooli saamise meetodiks osutus ainult tsitraali taandamisel alumiiniumisopropülaadiga saadava geranioli ja nerooli segu rektifikatsioon.

K. LAATS, S. TENG

EXPERIMENTS RELATING TO THE SEPARATION AND PREPARATION OF GERANIOL AND NEROL

The known methods of separation and purification of geraniol and nerol were studied by gas chromatography in order to establish a method for the production of preparative amounts of pure geraniol and nerol.

The separation of comparatively pure samples of geraniol was a relatively easy matter. One procedure consisted of careful fractional distillation of the oil through an efficient fractionating column. Another method depended upon chemical separation by a crystalline derivative with calcium chloride.

The separation of nerol was not a practical matter because most of the essential natural oils contained very small quantities of nerol. Most of the reported methods for the preparation of nerol have little practical value. A thorough study was made of the conversion of geraniol into nerol by the action of the inorganic bases or alcoholates at elevated temperatures as well as by Verley's method when geraniol was treated with hydrogen iodide and alkali. In both isomeric reaction products no appreciable amount of nerol was discovered. Pure nerol was prepared by the reduction of citral with aluminium isopropylate. Optimal reaction conditions were elaborated.

К. ЛЭЭС, С. ТЕНГ

ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТЫХ ЦИС- И ТРАНС-ИЗОМЕРОВ НЕРИЛХЛОРИДА И ГЕРАНИЛХЛОРИДА

Одним из нас опубликован ряд исследований по получению геранилхлорида и его изомеров с помощью реакции теломеризации изопрена с его гидрохлоридами [1-3] и реакции их превращения [4-6]. Кроме того, имеется несколько более ранних работ по получению геранилхлорида из соответствующих спиртов при помощи хлористого водорода [7-10], треххлористого фосфора [8, 11], пятихлористого фосфора [11, 12] и хлористого тионила [13, 14]. Однако в опубликованных работах точных исследований о изомерном составе, в особенности о количественном составе соответствующих *цис*- и *транс*-изомеров, не производилось. О разнородности полученного из спиртов различными способами геранилхлорида свидетельствует большое расхождение в физических константах полученных образцов. В связи с возрастающим практическим и научным интересом к реакциям получения геранилхлорида, а также реакциям его превращений нами были предприняты исследования по получению возможно более чистых образцов геранил- и нерилхлорида с использованием для характеристики и идентификации исходных и целевых продуктов современных физико-химических методов анализа, в особенности газовой хроматографии.

В качестве исходных веществ для получения геранил- и нерилхлорида нами использованы гераниол и нерол, специально полученные и очищенные по методике, разработанной в нашей лаборатории [18], и представляющие собой, как показали данные газохроматографического анализа, индивидуальные вещества. Реакции получения геранил- и нерилхлоридов в этом случае относятся к типу реакций замещения аллильных соединений, которые в большинстве случаев сопровождаются аллильной перегруппировкой [15]. Ввиду отсутствия методов определения и разделения отдельных аллильных изомерных хлоридов, описываемые в литературе методы синтеза геранилхлорида не охарактеризованы в достаточной степени с точки зрения изомерного состава продукта и выхода геранилхлорида. Использование индивидуальных гераниола и нерола и определение содержания первичных аллильных хлоридов в продуктах реакций по методу, описанному в работе [16], устранили главные трудности количественной оценки отдельных методов получения геранил- и нерилхлоридов и дали возможность выбирать необходимые условия для их получения с наибольшим выходом.

Результаты исследования реакций гераниола с SOCl_2 , PCl_3 и PCl_5 приведены в табл. 1. Выходы геранилхлорида вычислены на основе определения содержания первичного аллильного хлора в продуктах реакций по методу, описанному в [16]. Как видно из таблицы, при использовании пятихлористого фосфора геранилхлорид образуется с наи-

большим выходом. Результаты опытов по дальнейшему изучению условий проведения этой реакции (табл. 2) показали, что лучшим растворителем является петролейный эфир, а температуру реакции целесообразно поддерживать в пределах $-10 \div -12^\circ \text{C}$. При этом время прибавления реагента и последующего перемешивания не оказывали значительного влияния на выход геранилхлорида.

Так как в литературе отсутствуют данные о получении нерилхлорида, для проведения реакций нерола с SOCl_2 , PCl_3 и PCl_5 мы использовали данные соответствующих реакций с гераниолом. Как показали результаты опытов (табл. 3), нерилхлорид образуется во всех случаях с меньшими, чем у геранилхлорида, выходами. Подобно гераниолу и в случае нерола лучшим способом получения хлорида оказалось применение пятихлористого фосфора.

Для выделения геранил- и нерилхлорида из смесей, полученных вышеуказанными способами, мы не применяли перегонку ввиду отмеченной ранее [3, 14] термической неустойчивости геранилхлорида, а использовали метод, разработанный для селективного выделения геранилхлорида в виде хлористого геранилдиметилфениламмония [6]. В данном случае путем термического разложения образующегося соединения диметиланилина с геранилхлоридом был получен хлорид со следующими свойствами: т. кип. $60-62^\circ$ (2 мм); $n_D^{20} = 1,4792$; $d_4^{20} = 0,9188$.

Как видно из приведенных физических констант, выделенный хлорид почти идентичен с хлоридом, полученным из продукта теломеризации изопрена с его гидрхлоридами [6].

С целью выяснения возможностей использования реакции нерилхлорида с диметиланилином для извлечения его подобно геранилхлориду из продукта реакции была изучена кинетика данной реакции. Определением количества образовавшихся аммониевых солей в смесях нерилхлорида с диметиланилином установлено, что при комнатной температуре ($15-20^\circ$) реакция заканчивается через 30 дней. Анализ водного раствора хлористого нерилдиметилфениламмония показал, что за 30 дней в соединение с диметиланилином вступило около 42% нерилхлорида. Путем термического разложения хлористого нерилдиметилфениламмония был получен хлорид со следующими свойствами: т. кип. $58-60^\circ$ (2 мм); $n_D^{20} = 1,4782$; $d_4^{20} = 0,9172$.

Для проверки чистоты выделенных через комплексы с диметиланилином хлоридов из них были синтезированы соответствующие ацетаты [5] и альдегиды [1], состав которых исследовался методом газовой хроматографии с применением в качестве эталонов природных геранилацетата и цитраля. Хроматограммы ацетатов, полученных из хлористого геранилдиметилфениламмония (рис. 1) и хлористого нерилдиметилфениламмония (рис. 2), представляют собой хроматограммы почти чистых геранилацетата и нерилацетата. На рис. 3 и 4 приведены хроматограммы цитраля-а и цитраля-б, синтезированных из выделенных через комплексы с диметиланилином геранилхлорида и нерилхлорида.

Получение почти чистых производных свидетельствует об отсутствии заметной изомеризации при получении и выделении геранил и нерилхлорида по вышеприведенной схеме.

Экспериментальная часть

1. Получение геранилхлорида и нерилхлорида с SOCl_2 . В колбу, охлажденную смесью льда и хлористого натрия, помещали 15,4 г гераниола и около 100 г безводного эфира. При перемешивании в течение 0,5 ч прибавляли 13,0 г хлористого тионила, после чего перемешивание продолжали еще 3,5 ч. Температуру поддерживали около 0°. Реакционную смесь промывали охлажденным раствором бикарбоната натрия (до слабощелочной реакции промывной воды) и 40%-ным раствором хлористого кальция. Продукт высушивали над безводным сульфатом магния, и большую часть растворителя перегоняли при уменьшенном давлении (температура бани не выше 45°). Получили 23,0 г продукта с содержанием 4,2% общего Cl и 3,0% первичного аллильного Cl. Выход геранилхлорида составил 19,5% от теоретического.

В случае использования в качестве растворителей петролейного эфира (т. кип. 40—60°) и петролейного эфира с добавлением 12,0 г триэтиламина, выходы геранилхлорида составили 35,0 и 49,6% (табл. 1).

Таблица 1

№ опыта	Реагент	Растворитель	Состав реакционной смеси, г			Температура реакции, °C	Время реакции, ч	Выход геранилхлорида, % от теоретического
			гераниол	реагент	растворитель			
1	SOCl_2	Эфир	15,4	13,0	100	0	4	19,5
2	„	Петролейный эфир	15,4	14,0	100	от —5 до 0	3	35,0
3	„	Петролейный эфир и триэтиламин	15,4	13,0	100	от —10 до —5	3	49,6
4	PCl_3	Петролейный эфир	15,4	10,0	100	от —5 до 0	2	43,2
5	„	То же	15,4	10,0	100	от —10 до 0	2	56,0
6	PCl_5	„ „	15,4	28,0	100	от —10 до —8	3	76,0

Из 21,0 г нерола и 17,9 г хлористого тионила в аналогичных условиях получили 27,3 г продукта с содержанием 11,1% общего Cl и 1,8% первичного аллильного Cl. Выход нерилхлорида составил 10,1% от теоретического (табл. 3).

2. Получение геранилхлорида и нерилхлорида с PCl_3 . К раствору 15,4 г гераниола в 100 г петролейного эфира при перемешивании прибавляли 10,0 г треххлористого фосфора. Температуру реакционной смеси поддерживали около —5°, время реакции — 2 ч. Реакционную смесь выдерживали 4 суток при комнатной температуре. Продукт промыли и обработали так же, как в опыте 1. Получили 23,6 г продукта с содержанием 11,1% общего Cl и 6,5% первичного аллильного Cl. Выход геранилхлорида составил 43,2% (табл. 1).

Из 8,6 г нерола и 6,0 г треххлористого фосфора в аналогичном случае получили 9,7 г продукта с содержанием 18,0% общего Cl и 10,1% первичного аллильного Cl. Выход нерилхлорида составил 49,4% от теоретического.

3. Получение геранилхлорида и нерилхлорида с PCl_5 . К хорошо измельченному пятихлористому фосфору (23 г) в безводном петролейном эфире (100 г) прибавляли при интенсивном перемешивании 15,4 г гераниола в течение 1 ч. Температуру реакционной смеси поддерживали от —12 до —10°. Перемешивание при этой температуре продолжали 3 ч. Выделение продукта реакции производили так же, как в опыте 1. Получили 21,9 г продукта с содержанием 12,8% общего Cl. Выход геранилхлорида составил 79,0% от теоретического (см. табл. 2).

Таблица 2

№ опыта	Растворитель	Состав реакционной смеси, г			Температура реакции, °C	Время реакции, ч	Содержание в продукте Cl, %		Выход	
		гераниол	PCl ₅	растворитель			общего	первичного аллильного	г	%
1	Эфир	15,4	23	100	-15	4	18,7	14,0	14,9	58,8
2	Петролейный эфир	15,4	23	100	-3	1,5	16,4	11,0	24,0	74,4
3	"	15,4	23	100	от -12 до -10	4	18,7	12,8	21,9	79,0
4	"	15,4	23	100	-15	2	21,2	10,0	27,3	77,0
5	"	15,2	23	100	от -35 до -30	3	14,0	11,5	19,6	64,4
6	"	15,4	23	100	-70	6,5	13,7	10,1	21,2	60,4

В аналогичных условиях из 16,4 г нерола и 24,4 г PCl₅ получили 29,0 г продукта с содержанием 16,8% общего Cl и 8,5% первичного аллильного Cl. Выход нерилхлорида составил 65,2% от теоретического (табл. 3).

Таблица 3

№ опыта	Реагент	Состав реакционной смеси, г			Температура реакции, °C	Время реакции, ч	Содержание в продукте Cl, %		Выход	
		реагент	нерол	растворитель			общего	первичного аллильного	г	%
1	PCl ₃	6,0	8,6	100	-10	1,0	18,0	10,1	9,7	49,4
2	SOCl ₂	17,9	21,0	100	-10	2,5	11,1	1,8	27,3	10,1
3	PCl ₅	24,4	16,4	100	от -10 до -8	4,0	16,8	8,5	29,0	65,2
4	"	12,0	8,9	100	-75	5,5	-	9,2	11,5	51,6
5	"	13,0	8,4	100	от -35 до -30	4,5	12,9	8,6	12,7	56,5

4. Выделение геранилхлорида. Смесь 21,0 г реакционного продукта с содержанием 12,8% первичного аллильного хлора и 14,5 г диметиланилина выдерживали 26 суток при комнатной температуре. Образовавшиеся аммониевые соли растворяли в 30 мл воды и многократно экстрагировали петролейным эфиром. В водном растворе определяли общее содержание ионов хлора (2,69 г) и количество хлора, содержащееся в виде соляной кислоты (титрованием 0,05 л NaOH в присутствии фенолфталеина) (0,59 г). Вычисленное на основании этих данных содержание хлористого геранилдиметилфениламмония в водном растворе составляет 68,8% от теоретического.

Четвертичную соль высаливали из водного раствора поташем, растворяли в ацетоне и сушили, меняя несколько раз осушитель — безводный поташ. Затем отгоняли растворитель при уменьшенном давлении (температура бани не выше 45°) и остаток разлагали перегонкой при давлении 2 мм и температуре бани до 95°. Промывкой охлажденным раствором 5%-ной соляной кислоты и 20%-ного хлористого кальция из полученной смеси диметиланилина и геранилхлорида удаляли диметиланилин. Оставшийся геранилхлорид растворяли в петролейном эфире, промывали 40%-ным раствором хлористого кальция, высушивали над безводным хлористым кальцием и перегоняли. В результате было получено 4,5 г хлорида со следующими показателями: т. кпл. 60—62° (2 мм); $n_D^{20} = 1,4792$; $d_4^{20} = 0,9188$. Найденное количество первичного аллильного хлора составило 19,9%, вычисленное — 20,53%.

Из 2,2 г полученного хлорида и 2,1 г уротропина синтезировали альдегид [1]. Получено 0,75 г продукта с $n_D^{20} = 1,4883$; хроматограмму см. на рис. 3.

Для синтеза ацетата [5] применяли 6,5 г продукта реакции получения геранилхлорида с содержанием 11,1% первичного аллильного Cl и 4,0 г диметиланилина. Ацетата получили 1,1 г, его $n_D^{20} = 1,4648$; хроматограмму см. на рис. 1.

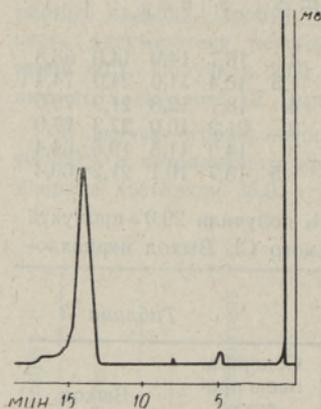


Рис. 1. Хроматограмма геранилацетата.

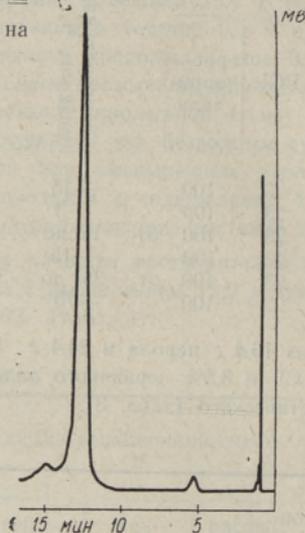


Рис. 2. Хроматограмма нерилацетата.

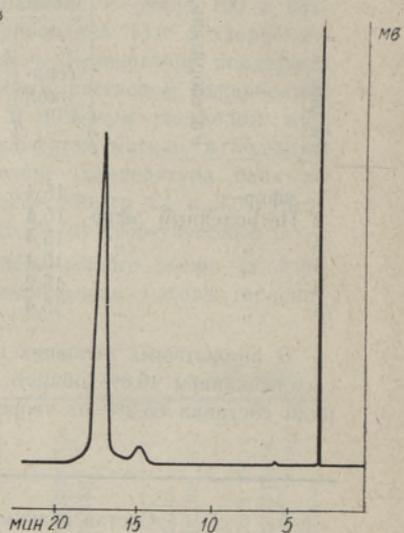


Рис. 3. Хроматограмма цитраля-а.

5. Выделение нерилхлорида. Для исследования скорости образования хлористого нерилдиметилфениламмония при комнатной температуре были поставлены пробы, содержавшие около 1 г реакционного продукта с содержанием 9,8% первичного аллильного хлора и 0,6 г диметиланилина, в которых через определенное время определяли содержание ионного хлора и количество хлора, содержащееся в виде соляной кислоты. Вычисленное на основании этих данных содержание хлористого нерилдиметилфениламмония в процентах от общего содержания нерилхлорида следующее: через 14 дней — 29,1%, через 24 дня — 35,6%, через 33 дня — 42,1% и через 40 дней 41,4%.

Выделение и разложение хлористого нерилдиметилфениламмония из смеси 26,6 г реакционного продукта (содержание первичного аллильного хлора 9,8%) и 14,0 г диметиланилина после 30-суточного выдерживания производили аналогично выделению хлористого геранилдиметилфениламмония. Получили 2,5 г хлорида со следующими показателями: т. кип. 58—60° (2 мм); $n_D^{20} = 1,4782$; $d_4^{20} = 0,9172$. Найденное количество первичного аллильного хлора составило 19,6%, вычисленное — 20,53%.

Из 0,6 г полученного хлорида и 0,5 г уротропина синтезировали 0,25 г альдегида [1], хроматограмма которого приведена на рис. 4.

Для синтеза соответствующего ацетата [5] приме-

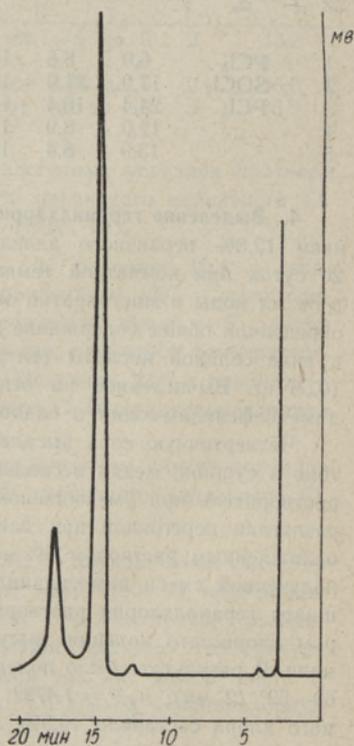


Рис. 4. Хроматограмма цитраля-б.

няли 4,8 г продукта реакции получения нерилхлорида с содержанием 10,6% первичного аллильного Cl и 2,8 г диметиланилина. Ацетата получено 0,75 г, хроматограмму его см. на рис. 2.

6. Хроматографический анализ. Анализ альдегидов и ацетатов проводился при температуре 120° на хроматографе «Хром-1» с колонкой из медной трубки длиной 160 см и внутренним диаметром 4 мм. В качестве твердого носителя использовали каолин К=1 (с крупностью зерен 0,16—0,25 мм), пропитанный 1%-ным полиэтиленгликолем. Скорость газа-носителя CO₂ — 35 мл/мин. Величина проб — 0,5—1,0 мкл.

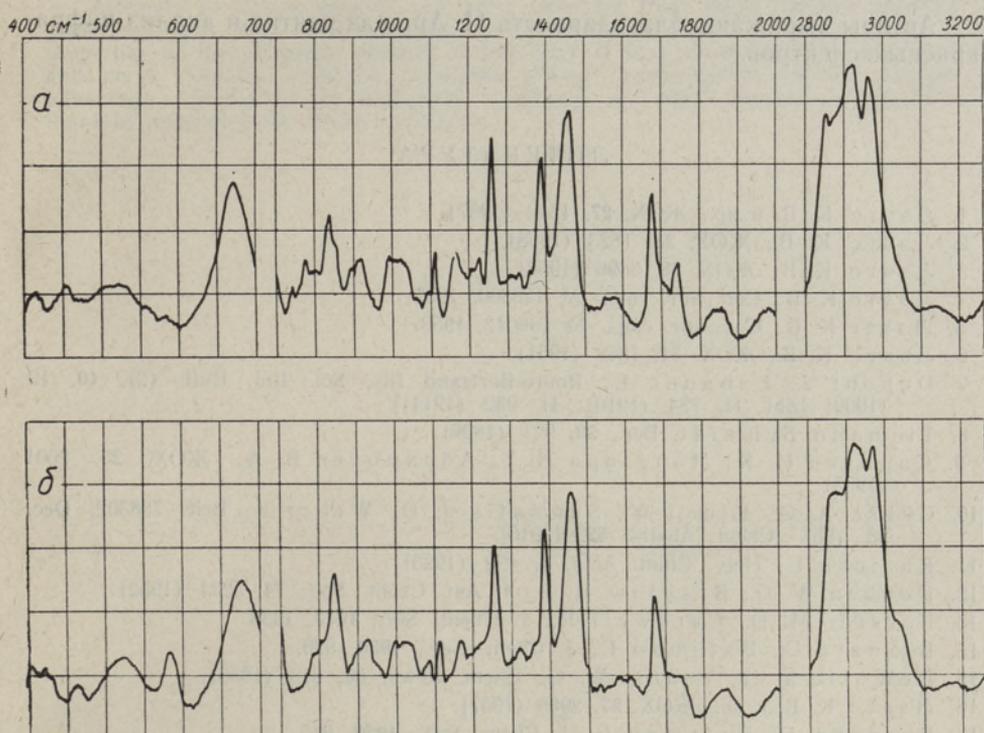


Рис. 5. Инфракрасные спектры: а — геранилхлорида; б — нерилхлорида.

7. Инфракрасные спектры. Инфракрасные спектры геранил- и нерилхлорида (рис. 5, а, б) измерялись на приборе UR = 10. Изучение инфракрасных спектров и их сравнение с данными литературы [17] не выявили заметных противоречий строению геранил- и нерилхлорида. Максимумы поглощения характеризуют следующие элементы структуры и функциональные группы: при 840 см⁻¹ — изопропилиденовую форму; при 1680 и 835 см⁻¹ — трехзамещенную двойную связь; при 1255 см⁻¹ — первичный (геранил-)хлорид; при 675 см⁻¹ — хлор (?). Отсутствует заметное поглощение при 845 и 1665 см⁻¹, характерное для винильной группы, и при 1010 см⁻¹, характерное для гераниола и нерола.

Выводы

1. Изучены реакции получения геранил- и нерилхлорида из соответствующих чистых спиртов при помощи хлористого тионила, трех- и пятихлористого фосфора.

2. Найдено, что лучшие выходы геранил- и нерилхлорида дает метод с применением пятихлористого фосфора.

3. Изучена возможность выделения чистых геранил- и нерилхлори-

дов из получаемых смесей изомерных хлоридов через соответствующие соединения с диметиланилином.

4. Найдено, что выделенные через соединения с диметиланилином образцы представляют собой почти чистые геранил- и нерилхлориды, что свидетельствует о том, что в применяемых реакциях не происходит *цис*- и *транс*-изомеризации.

5. Разработаны методы получения чистых геранил- и нерилхлоридов из соответствующих спиртов.

Авторы выражают благодарность И. Арро за снятие и анализ инфракрасных спектров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лээтс К. В. и др., ЖОХ, 27, 1510 (1957).
2. Лээтс К. В., ЖОХ, 28, 1823 (1958).
3. Лээтс К. В., ЖОХ, 28, 3096 (1958).
4. Лээтс К. В., Сов. авт. свид. № 128860, 1959.
5. Лээтс К. В., Сов. авт. свид. № 130042, 1959.
6. Лээтс К. В., ЖОХ, 31, 1869 (1961).
7. Dupont J., Labaune L., Roure-Bertrand fils, Sci. Ind. Bull. (2), 10, 19 (1909) [Zbl. II, 734 (1910); II, 932 (1914)].
8. Tiemann, Schmidt, Ber., 29, 921 (1896).
9. Сарычев И. К., Морозова Н. Т., Абрамович В. А., ЖОХ, 25, 2001 (1955).
10. Chase A. O., Kimel W., Surmatis J. D., Weber J., Brit. 788302, Dec. 23, 1957 [Chem. Abstrs, 52, 12915].
11. Ruzicka L., Helv. Chim. Acta, 6, 492 (1923).
12. Dauben W. G., Bradlow H. L., J. Am. Chem. Soc., 74, 5204 (1952).
13. Forster M. D., Cardwell D., J. Chem. Soc., 1913, 1338.
14. Barnard D., Bateman L., J. Chem. Soc., 1950, 926.
15. DeWolfe R. H., Young W. G., Chem. Revs, 56, 813 (1956).
16. Лээтс К. В. и др., ЖОХ, 27, 2969 (1957).
17. Barnard D., Bateman L., J. Chem. Soc., 1950, 915.
18. Лээтс К., Тенг С., Изв. АН ЭССР. Химия * Геология, см. наст. номер журнала, стр. 284.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
22/11 1967

K. LAATS, S. TENG

PUHASTE *cis*- JA *trans*-ISOMEERSETE NERÜÜL- JA GERANÜÜLKLORIIDI SAAMISE MEETODITE UURIMINE

Sünteesiti geranüül- ja nerüülkloriidid, lähtudes vastavalt geranioolist või neroolist ja tionüülkloriididist, fosfortrikloriididist või fosforpentakloriididist. Määrati reaktsiooni- produktides sisalduva primaarse allüülse kloriidi hulk ning arutati sellest lähtudes geranüül- ja nerüülkloriidi saagised, kus selgus, et nii geranüül- kui ka nerüülkloriidi saagis on kõige suurem fosforpentakloriidi kasutamisel.

Uuriti geranüül- ja nerüülkloriidi eraldamise võimalust dimetüülaniliiniga moodustuvate kvaternaarse soolade kujul. Eraldatud kloriidide omaduste uurimine näitas, et sel meetodil on võimalik saada puhast geranüül- ja nerüülkloriidi. Sama kinnitab geranüül- ja nerüülkloriididist sünteesitud derivaatide gaasikromatograafiline analüüs.

K. LAATS, S. TENG

EXPERIMENTS RELATING TO THE PREPARATION OF PURE *cis* AND *trans* ISOMERIC NERYL AND GERANYL CHLORIDES

Geranyl and neryl chlorides from geraniol and nerol were prepared by using thionyl chloride, phosphorus trichloride and phosphorus pentachloride. Primary allylic chlorides were determined in these reaction products. Different yields of geranyl and neryl chlorides were obtained in each case. It was found that geranyl and neryl chlorides with the best yields were prepared by using phosphorus pentachloride.

Attempts to isolate geranyl and neryl chlorides from these reaction products as quaternary salts with dimethylaniline were successful. From an examination of the properties of the chlorides isolated in this way it was concluded that pure geranyl and neryl chlorides could be separated without isomerization by this method to advantage. Studies of the derivatives of geranyl and neryl chlorides by gas chromatography supported the above conclusion.

А. ААРНА, П. КРИСТЬЯНСОН

О МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ КАПРОЛАКТАМА С НЕКОТОРЫМИ ФЕНОЛАМИ

Фенолы обладают сильными электроноакцепторными свойствами и при помощи водородной связи образуют молекулярные соединения со многими органическими веществами [1].

Химическое строение амидов кислот позволяет им принимать участие в образовании молекулярных соединений. Можно предполагать, что амиды кислот имеют два активных центра, которые в молекулярных соединениях с фенолами являются электрон-донорами.

Изучение строения амида показывает, что его карбонильный кислород имеет большую основность, чем у ацетона, а азот — меньшую, чем у алифатических аминов [2].

Капролактама, как один из представителей амидов кислот, мало изучен с точки зрения образования молекулярных соединений. Некоторые авторы [3-7] изучили ассоциацию капролактама. Из их исследований можно сделать вывод, что капролактама ассоциирован главным образом в димерной форме. Определены константы равновесия и термодинамические функции образования молекулярных соединений некоторых лактамов и их N-метилпроизводных с оксипропионом [8, 9]. Авторы пришли к выводу, что цикличность амидов кислот увеличивает их основность.

Исследование молекулярных соединений начинается с определения молярного соотношения компонентов. Определено много молекулярных соединений разных фенолов с ацетамидом, мочевиной, сукцинимидом, бензамидом, ацетанилидом и другими амидами [10, 11]. При этом основным методом исследования является составление и интерпретация диаграмм температуры плавления, а также вязкости, плотности, электропроводности и т. д. По диаграммам температуры плавления до сих пор установлены лишь молекулярные соединения капролактама с некоторыми кислотами [12].

В настоящей работе исследовалось взаимодействие капролактама с некоторыми фенолами. В качестве метода исследования было избрано составление диаграмм температуры плавления как один из самых простых и надежных, результаты которого поддаются расшифровке.

Экспериментальная часть

Капролактама перекристаллизовали один раз из толуола и два раза из этилового эфира. Фенолы перекристаллизовали 3—4 раза: оксипропион из *n*-октана, резорцин и пирокатехин из бензола, α - и β -нафтолы из четыреххлористого углерода. Остальные фенолы применялись после сушки над P_2O_5 без дополнительной очистки.

Температуры плавления определяли следующим образом: смесь взвешенных компонентов подвергалась плавлению с последующей выкристаллизацией, затем вещество измельчалось и в капилляре определялась температура исчезновения последних кристаллов. Полученные из нескольких определений средние температуры плавления приведены в табл. 1 и 2, а их зависимость от молярного соотношения компонентов — на

Таблица 1

Температуры плавления в системах одноатомных фенолов с капролактамом

Оксисбензол		α -Нафтол		β -Нафтол		<i>n</i> -трет-Бутилоксибензол		2,3,5-Три-метилоксибензол		2,4,6-Три-метилоксибензол		<i>n</i> -Фенилоксибензол	
Мол. % капрол.	Темп. плав., °С	Мол. % капрол.	Темп. плав., °С	Мол. % капрол.	Темп. плав., °С	Мол. % капрол.	Темп. плав., °С	Мол. % капрол.	Темп. плав., °С	Мол. % капрол.	Темп. плав., °С	Мол. % капрол.	Темп. плав., °С
100	69,0	100	69,0	100	69,0	100	69,0	100	69,0	100	69,0	100	69,0
81,3	56,5	82,5	55,7	81,0	52,0	80,7	53,6	79,1	52,1	77,0	51,2	83,7	58,9
76,2	45,0	77,6	45,0	77,0	43,5	73,2	42,5	71,7	40,2	70,5	39,7	80,0	51,8
74,3	39,7	74,9	39,3	74,5	38,2	70,3	37,8	68,5	31,8	68,5	34,1	77,2	52,8
70,2	41,1	70,0	51,2	73,0	37,8	67,2	38,5	66,8	31,7	66,7	35,3	72,4	55,6
66,6	42,2	66,6	56,8	69,4	39,4	64,2	38,1	60,7	34,6	61,5	40,5	66,7	57,4
63,1	41,2	60,2	64,0	66,7	40,5	62,3	37,6	55,3	37,0	55,0	43,2	60,9	56,7
58,8	39,6	56,0	67,2	63,6	39,6	60,3	37,8	50,0	38,6	49,9	44,8	58,6	55,7
56,2	36,5	49,8	69,6	61,7	38,3	55,1	41,3	45,5	37,5	45,6	43,9	55,3	54,8
55,2	35,7	46,0	68,2	58,5	42,5	50,0	42,7	40,5	34,9	41,6	42,6	52,6	55,7
53,7	36,1	40,4	63,7	55,7	47,2	45,9	41,2	38,7	36,8	37,0	39,0	50,5	56,2
50,0	37,2	35,5	56,8	50,2	55,3	40,3	38,2	35,3	54,2	33,0	40,4	48,8	72,3
48,1	36,3	32,7	47,3	47,7	57,7	36,0	33,0	0	93,9	27,6	50,3	45,1	90,0
45,4	35,3	30,1	53,7	0	122,0	34,1	30,5			0	71,7	0	165,0
40,4	32,0	25,3	65,0			32,1	37,3						
35,5	24,1	0	96,0			27,9	51,0						
0	41,0					0	99,1						

Таблица 2

Температура плавления в системах двухатомных фенолов с капролактамом

Пирокатехин		4-Метилпирокатехин		Резорцин		5-Метилрезорцин		2-Метилрезорцин		Гидрохинон		1,3-Дигидрокси-нафталин	
Мол. % капрол.	Темп. плав., °С	Мол. % капрол.	Темп. плав., °С	Мол. % капрол.	Темп. плав., °С	Мол. % капрол.	Темп. плав., °С	Мол. % капрол.	Темп. плав., °С	Мол. % капрол.	Темп. плав., °С	Мол. % капрол.	Темп. плав., °С
100	69,0	100	69,0	100	69,0	100	69,0	100	69,0	100	69,0	100	69,0
87,1	58,5	92,7	65,0	90,4	55,0	88,7	60,5	95,2	66,5	97,1	68,0	93,0	65,7
82,7	52,2	85,2	57,2	86,7	48,9	85,2	55,0	92,8	63,4	95,5	69,5	87,4	57,2
81,8	52,6	82,0	51,1	85,6	46,2	84,2	55,5	89,9	63,5	89,8	96,5	85,0	49,9
79,0	54,0	80,0	45,4	84,8	47,5	81,2	66,7	85,0	69,2	86,9	103,3	82,7	47,1
76,5	54,8	78,6	45,1	82,4	57,0	75,9	74,5	80,0	71,2	80,7	110,4	77,5	64,5
74,3	55,3	75,5	49,0	74,6	73,2	71,4	79,1	75,3	69,6	76,8	113,8	73,1	68,5
72,7	54,6	68,3	51,4	69,5	76,8	67,8	81,4	71,5	64,2	73,0	115,0	70,2	70,3
66,5	50,5	66,8	51,9	67,1	78,3	66,8	81,8	69,1	65,0	69,5	115,7	66,7	71,4
63,3	47,0	63,3	50,8	66,5	78,7	65,5	81,0	66,7	65,7	66,7	116,6	63,4	70,8
60,6	48,7	59,6	48,7	65,3	78,4	61,8	77,5	61,9	63,7	63,2	115,4	60,0	69,8
54,0	54,9	56,5	48,1	61,2	74,0	55,2	70,0	58,1	60,0	58,2	114,0	56,0	65,0
49,8	56,2	54,2	49,7	57,5	67,4	54,3	70,0	55,2	56,8	53,4	109,7	50,0	*
46,6	55,3	49,6	50,9	53,2	63,2	52,3	76,1	52,6	74,0	50,8	107,5	0	124,0
43,7	54,0	46,0	48,8	50,1	58,5	0	110,0	47,4	81,5	44,7	93,5		
37,3	48,7	42,8	46,5	49,4	56,0			0	118,5	42,7	99,8		
34,8	44,3	40,8	45,0	48,9	57,5					33,1	134,0		
33,7	51,4	38,0	43,5	20,3	94,4					0	171,0		
31,8	56,5	30,1	52,2	0	110,0								
0	105,0	0	66,5										

* Не кристаллизуется.

рис. (1—14). По данным рисунков найдены молярные соотношения и температуры плавления молекулярных соединений, представленные в табл. 3.

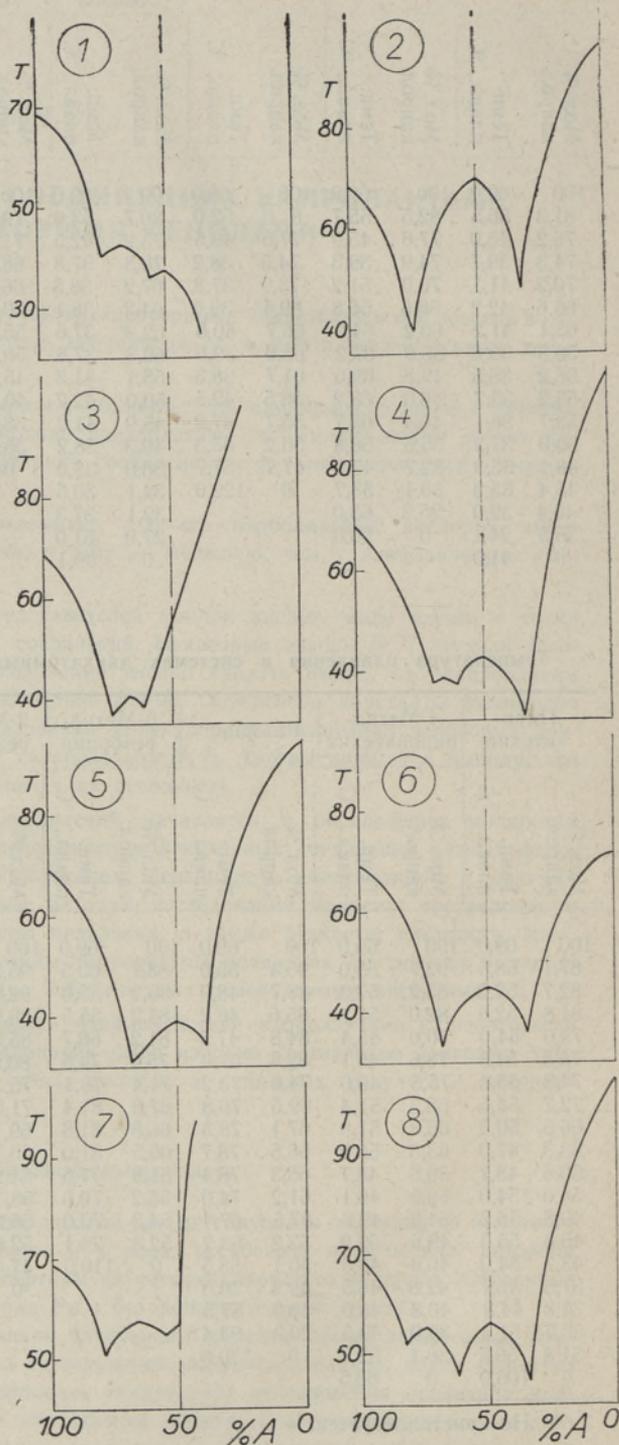
Обсуждение результатов

Как следует из опытных данных, капролактамы являются хорошим комплексобразователем и дает кристаллические молекулярные соединения со всеми 14 исследованными фенолами. Опыты с одноатомными фенолами показывают, что капролактамы образуют молекулярные соединения как в мономерном, так и в димерном состояниях. По диаграммам плавления с оксипбензолом, *n*-трет-бутилоксибензолом и *n*-фенилоксибензолом видно, что даже с одним и тем же фенолом существуют молекулярные соединения с мо-

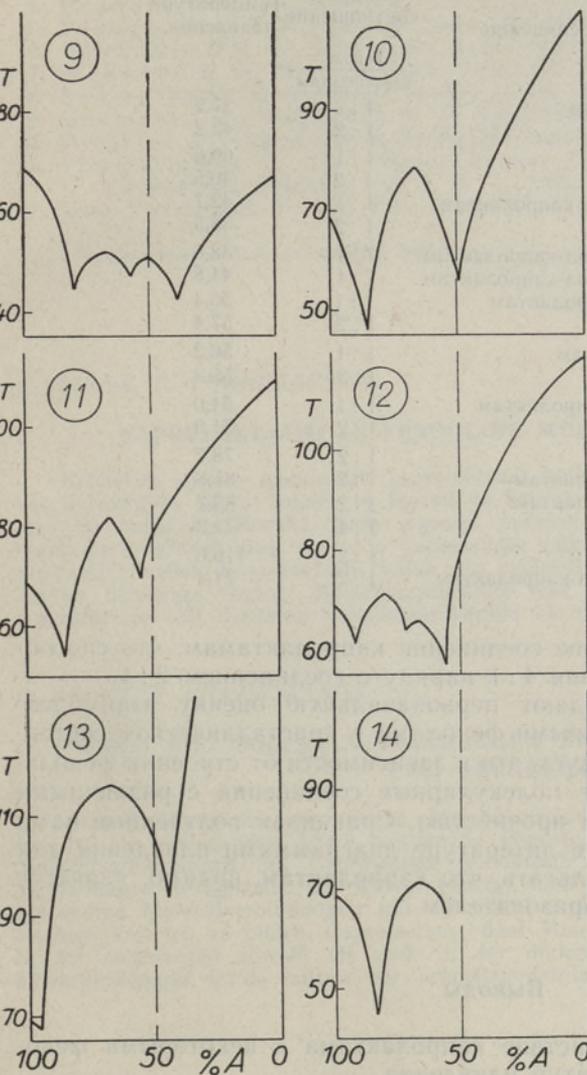
Диаграммы плавкости:

- 1 — оксипбензола-капролактама
- 2 — α -нафтола-капролактама
- 3 — β -нафтола-капролактама
- 4 — *n*-трет-бутилоксибензола-капролактама
- 5 — 2,3,5-триметилоксибензола-капролактама
- 6 — 2,4,6-триметилоксибензола-капролактама
- 7 — *n*-фенилоксибензола-капролактама
- 8 — пирокатехина-капролактама
- 9 — 4-метилпирокатехина-капролактама
- 10 — резорцина-капролактама
- 11 — 5-метилрезорцина-капролактама
- 12 — 2-метилрезорцина-капролактама
- 13 — гидрохинона-капролактама
- 14 — 1,3-дигидроксинафталина-капролактама

T обозначает температуру плавления, °C, а %A — молярное содержание капролактама в смеси с фенолом, %.



лярным соотношением 1:1 и 1:2. В то же время α -нафтол образует сильное молекулярное соединение только с мономерной формой капролактама, а β -нафтол — слабое соединение только с димерной формой. Когда в молекуле фенола рядом с гидроксильной группой находятся заместители, как, например, при



группой находятся заместители, как, например, при опытах с 2,3,5- и 2,4,6-триметилоксибензолами, молекулярное соединение образуется только с мономерной формой капролактама. Можно предполагать, что это связано с пространственными препятствиями.

Двухатомные фенолы с гидроксильными группами в *мета*- и *пара*-положениях (резорцин, орцин, 1,3-дигидроксинафталин, гидрохинон) образуют сильные молекулярные соединения с капролактамом при молярном соотношении 1:2. Учитывая экспериментальные данные, полученные в опытах с одноатомными фенолами, можно предполагать два варианта: 1) каждая гидроксильная группа связана с капролактамом и 2) одна гидроксильная группа связана с капролактамом в димерной форме. Первый вариант более вероятен, так как в большинстве случаев, когда молекулярное соединение образуется с капролактамом димерной формы, параллельно образуется и соединение с мономерной формой. С другой стороны, температуры плавления этих соединений более вы-

соки и поэтому существование димера менее вероятно. Также нет основания предполагать, чтобы у двухатомных фенолов, где одна гидроксильная группа связана с капролактамом, другая была столь инертна, что второй капролактам присоединялся преимущественно к капролактам, уже входящему в молекулярное соединение. У пирокатехина существование соединения 3:1 можно объяснить только тем, что с одной гидроксильной группой связан димер, а с другой — мономер капролактама. Интересно взаимодействует капролактам с 2-метилрезорцином. В молекуле этого фенола метильная группа между гидроксильными группами, по-видимому, играет отталкивающую роль по отношению к

Таблица 3

Идентифицированные молекулярные соединения капролактама с фенолами

Молекулярное соединение	Молярное соотношение		Температура плавления, °С
	фенол	капролактама	
Оксибензол-капролактама	1 : 1		37,2
	1 : 2		42,2
α -Нафтол-капролактама	1 : 1		69,6
β -Нафтол-капролактама	1 : 2		40,5
<i>n</i> -трет-Бутилоксибензол-капролактама	1 : 1		42,7
	1 : 2		38,5
2,3,5-Триметилоксибензол-капролактама	1 : 1		38,6
2,4,6-Триметилоксибензол-капролактама	1 : 1		44,8
<i>n</i> -Фенилоксибензол-капролактама	1 : 1		56,4
	1 : 2		57,4
Пирокатехин-капролактама	1 : 1		56,2
	1 : 3		55,3
4-Метилпирокатехин-капролактама	1 : 1		51,0
	1 : 2		51,9
Резорцин-капролактама	1 : 2		78,7
5-Метилрезорцин-капролактама	1 : 2		81,8
2-Метилрезорцин-капролактама	1 : 2		65,7
	1 : 4		71,2
Гидрохинон-капролактама	1 : 2		116,6
1,3-Дигидроксинафталин-капролактама	1 : 2		71,4

уже входящим в молекулярное соединение капролактама, что способствует образованию соединения 4 : 1 наряду с соединением 2 : 1.

Полученные результаты дают первоначальную оценку взаимодействия капролактама с некоторыми фенолами в кристаллическом состоянии. Из опытных данных следует, что в зависимости от строения фенольного компонента существуют молекулярные соединения с различными молярными соотношениями и прочностью. Сравнивая полученные нами результаты с приведенными в литературе диаграммами плавления для других амидов [1], можно полагать, что капролактама, видимо, является более активным комплексообразователем.

Выводы

1. Исследовано взаимодействие капролактама с некоторыми фенолами по диаграммам температур плавления.
2. Идентифицировано 20 молекулярных соединений капролактама с 14 фенолами в кристаллическом состоянии.
3. Показано, что капролактама образует молекулярные соединения со всеми исследованными фенолами. Особенно сильно взаимодействуют с ним α -нафтол и двухатомные фенолы с гидроксильными группами в *мета*- и *пара*-положениях.
4. Показано, что в образовании молекулярных соединений с фенолами капролактама принимает участие как в мономерном, так и в димерном состояниях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пиментел Д., Мак-Клеллан О., Водородная связь, М., 1964.
2. Schmulbach C. D., Drago R. S., J. Amer. Chem. Soc., **82**, 4484 (1960).
3. Huizgen R., Walz H., Chem. Ber., **89**, 2616 (1956).
4. Franzen J. C., Franzen B. C., J. Phys. Chem., **68**, 3898 (1964).
5. Vinogradov S. N., Can. J. Chem., **42**, 2932 (1964).
6. Шаблыгин М. В., Широгин Д. Н., Михайлов Н. В., ЖПС, **3**, 56 (1965).
7. Никитин В. Н., Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, № 92 (1956).
8. Schmulbach C. D., Hart D. M., J. Org. Chem., **29**, 3122 (1964).
9. Gramstad T., Fuglevik V. J., Spectrochim. Acta, **21**, 343 (1965).
10. Pfeiffer P., Organische Molekülverbindungen, Stuttgart, 1927.
11. Timmermans I., The Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions, vol. 2, N. Y., 1959.
12. Van Velden P. F., Rec. trav. chim., **75**, 58 (1956).

Таллинский политехнический институт

Поступила в редакцию
10/V 1967

A. AARNA, P. CHRISTJANSON

KAPROLAKTAAMI JA FENOOLIDE MOLEKULAARÜHENDITEST

Kristalses olekus moodustab kaprolaktaam hõlpsasti molekulaarühendeid. Käesolevas uurimistöös jälgiti toimet 14 fenooli ja kaprolaktaami vahel, kusjuures tehti kindlaks 20 molekulaarühendit. Eriti tugevad molekulaarühendid moodustuvad kaprolaktaami ja α -naftooli ning meta- ja paraasendis paiknevaid hüdroksüülrühmi sisaldavate difenoolide vahel. Kaprolaktaam võtab osa molekulaarühendi tekkest nii monomeerses kui ka dimeerses vormis. Molekulaarühendite teke on kindlaks määratud sulamistäpi diagrammide abil. Esitatud molekulaarühendid ei ole varem tuntud.

A. AARNA, P. CHRISTJANSON

ÜBER DIE MOLEKÜLVERBINDUNGEN ZWISCHEN CAPROLACTAM UND PHENOLEN

Caprolactam bildet sehr leicht Molekülverbindungen mit verschiedenen Phenolen. In der vorliegenden Arbeit wurden 14 Phenole vom Standpunkt der Bildung von Molekülverbindungen mit Caprolactam untersucht. Dabei wurden 20 neue Molekülverbindungen festgestellt. Es wurde gezeigt, daß Caprolactam fähig ist, besonders beständige Molekülverbindungen mit α -Naphthol und mit den meta- und para-zweibasischen Phenolen zu bilden. Caprolactam bildet Molekülverbindungen mit den Phenolen in der monomeren sowohl als auch in der dimeren Form. Die Bildung der Molekülverbindungen wurde mittels der Schmelzpunktdiagramme festgestellt.

Т. ЛЕСМЕНТ

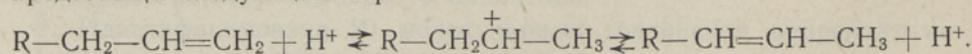
ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ В *n*-ОКТЕНАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ НЕКОТОРЫХ КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Интерес исследователей к олефиновым углеводородам объясняется их высокой реакционной способностью. Получение поверхностно-активных веществ, полимерных материалов, фармацевтических препаратов, средств защиты растений и т. д. связано с моноолефиновыми углеводородами. Но в связи с легкостью миграции двойной связи под действием катализаторов обычно всегда получается смесь изомеров, различающихся по своим свойствам. Двойная связь мигрирует как под действием кислотных, так и щелочных катализаторов. Для объяснения механизма реакций изомеризации, вызываемых различными катализаторами, наиболее часто пользуются концепцией иона карбония. В общем виде изомеризация олефинов в ионной интерпретации дана А. Петровым [1].

Как указывает Х. Даннинг [2], катализаторы, имеющие кислую характеристику, могут быть нескольких типов:

- 1) вещество может быть кислотой, донором протонов, как серная кислота, фосфорная, плавиковая, хлорная;
- 2) вещество может быть кислотой Льюиса, или акцептором электронов — фторид бора, хлористый алюминий, хлорное железо;
- 3) относительно нейтральное вещество может адсорбировать ионы водорода и быть потенциально кислым веществом — окись алюминия, фтористый водород;
- 4) два относительно нейтральных вещества могут реагировать или соединяться с образованием комплексов, имеющих кислую характеристику — окись кремния—окись алюминия.

Механизм миграции двойной связи в присутствии кислоты можно представить следующим образом:

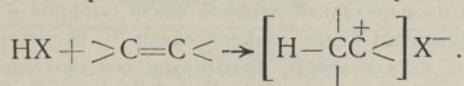


Сначала протон присоединяется к концевому углероду с образованием более стабильного карбоний-иона. Последующее отщепление протона ведет к превращению карбоний-иона либо в исходное соединение, либо в *цис*-, *транс*- β -олефин.

Протон, отщепляемый карбоний-ионом, может снова вернуться в состав активного центра катализатора или передается другой молекуле, инициируя таким образом цепную реакцию.

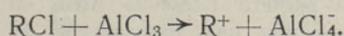
Г. Пайнес [3] предполагает, что механизм образования карбоний-ионов может идти тремя путями.

1. Присоединением протона кислоты к олефиновому углеводороду:

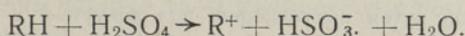


Эта реакция является по существу реакцией нейтрализации, т. е. она протекает между кислотой и основанием, поэтому концентрация карбоний-ионов зависит от силы кислоты.

2. Отнятием галоидного иона от алифатического галогенида кислотой Льюиса. Примером может служить действие хлористого алюминия на алкилгалогенид:



3. Окислением углеводорода, например, окислением алкана серной кислотой:



Вследствие недостаточного количества электронов карбоний-ионы вступают в многочисленные реакции. Эти реакции, лежащие в основе механизма изомеризации, объясняют вместе с тем протекание ряда побочных реакций, сопровождающих во многих случаях изомеризацию.

В изложенной ниже работе использовались только кислотные катализаторы, поэтому механизм изомеризации двойной связи под действием щелочных катализаторов здесь рассматриваться не будет.

Экспериментальная часть

1. Характеристика применяемых реагентов

В настоящей работе для определения изомеризации двойной связи под действием катализаторов использовались *n*-октены. В прошлом сообщении [4] указывались пути синтеза олефинов с различным положением двойной связи путем восстановления ацетиленовых производных, а также приведена методика определения различных изомеров по двойной связи. Заключается она в озонировании олефина, дальнейшем окислении щелочной суспензией окиси серебра, выделении Na-солей карбоновых кислот, метилировании их диметилсульфатом и хроматографировании метиловых эфиров кислот. В табл. 1 дана характеристика *n*-октенов, применяемых в настоящей работе, и сравнение с данными литературы.

Таблица 1
Характеристика синтезированных *n*-октенов и сравнение с данными литературы

Углеводород	Температура кипения, °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Октен-1	122,3—122,5	1,4097	0,7223	[5]
	120,9—121,5	1,4094	0,7160	[6]
	121 —122	1,4096	0,7159	Наст. раб.
Октен-2	125 —125,3	1,4148	0,7223	[5]
	125 —126	1,4150	0,7550	[7]
	125	1,4138	0,7211	Наст. раб.
Октен-4	122 —123	1,4140	0,7184	[5]
	121,4—122,3	1,4122	0,7147	[8]
	122	1,4144	0,7200	Наст. раб.

Поскольку существует мнение, что изомерный состав алкилароматических соединений обуславливается изомеризацией двойной связи олефина и дальнейшим присоединением бензольного кольца по месту двойной связи [9], представляет интерес выяснить вопрос, как же влияют катализаторы, применяющиеся при алкилировании, на изомеризацию двойной связи.

Наиболее частым катализатором алкилирования является безводный хлористый алюминий.

Кроме безводного хлористого алюминия, для алкилирования часто используется комплекс $AlCl_3$ с алкилароматическими соединениями, что позволяет уточнить дозировку $AlCl_3$ в реакциях и в промышленном отношении является более удобным. Комплекс приготавливали из расчета 1 г/моль $AlCl_3$ на 0,5 г/моля этилбензола и 0,17 г/моля воды перемешиванием при температуре $60^\circ C$ в течение 2,5 ч.

Интересным катализатором алкилирования является соединение $AlCl_2H_2PO_4$ [10]. Для получения этого соединения использовали 100%-ную ортофосфорную кислоту, полученную из 85%-ной путем высушивания под вакуумом с остаточным давлением 10 мм рт. ст. при температуре 100° . К 100%-ной ортофосфорной кислоте при перемешивании прибавляли эквимолекулярное количество $AlCl_3$. При этом наблюдалось сильное вспенивание и бурное выделение хлористого водорода. После прибавления всего рассчитанного количества $AlCl_3$ полученную массу нагревали на масляной бане при 80° в течение 10—12 ч до полного прекращения выделения хлористого водорода.

Кроме соединения $AlCl_2H_2PO_4$, нами был использован катализатор $AlCl_2HSO_4$ для выяснения, как это соединение влияет на изомеризацию двойной связи в *n*-октене.

Катализатор получали смешением эквимолекулярных количеств $AlCl_3$ и H_2SO_4 и нагреванием смеси при 120° до прекращения выделения хлористого водорода. $AlCl_2HSO_4$ удобнее в обращении, чем хлористый алюминий, благодаря своей меньшей гигроскопичности.

Концентрированная серная кислота также использовалась рядом авторов в качестве катализатора алкилирования [11, 12], причем количество ее берется почти равное количеству вступающего в реакцию олефина. Мы работали с концентрированной H_2SO_4 (уд. вес 1,8355).

2. Методика проведения опытов и полученные результаты

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружали катализатор, а затем быстро приливали рассчитанное количество моноолефина. Реакционная колба термостатировалась при 20° . По истечении времени контакта безводный хлористый алюминий и катализаторы на его основе разлагались прибавлением воды. Органический слой отделяли, нейтрализовали содой до нейтральной реакции, сушили над безводным $CaCl_2$ и перегоняли. Затем пробу подвергали озонированию и дальнейшему анализу, как указано в работе [4].

В табл. 2 приведены результаты ряда опытов контакта октена-1 с 5% $AlCl_3$ (молярное соотношение катализатор : олефин — 0,056 : 1) в зависимости от продолжительности контакта.

Из данных табл. 2 видно, что времени контакта 0,5 ч при молярном соотношении $AlCl_3$: октен, равном 0,056 : 1, достаточно, чтобы изомеризовать исходный олефин почти наполовину, но глубокой изомеризации при этом не получается. Приблизительно равные количества четырех различных изомеров наблюдаются через 1,5—2 ч. Увеличение содержания октена-1 после 6 ч контакта в сравнении с содержанием его при меньшей продолжительности контакта можно объяснить, очевидно, неодинаковой полимеризацией отдельных изомеров октена, происходящей под влиянием $AlCl_3$, поскольку, как будет видно в дальнейшем, обратной изомеризации двойной связи не наблюдается.

В табл. 3 приведен изомерный состав *n*-октенов после контакта ок-

Таблица 2

Зависимость изомеризации октена-1 от времени
контакта с $AlCl_3$

№ опыта	Время контакта, ч	Олефины, %			
		Октен-1	Октен-2	Октен-3	Октен-4
1	0,1	92	4,2	2,4	1,4
2	0,5	53,8	42,3	2,6	1,3
3	1	40,5	34,6	14,7	10,2
4	1,5	23,2	26,9	26,9	23
5	2	26	17	26	31
6	6	45,7	22	20	11,3

тена-1 с вдвое большим количеством хлористого алюминия при тех же условиях, что и в опытах 1—6.

Таблица 3

Зависимость изомеризации октена-1 от времени
контакта с $AlCl_3$
(молярное соотношение 0,112:1)

№ опыта	Время контакта, ч	Олефины, %			
		Октен-1	Октен-2	Октен-3	Октен-4
7	0,1	54,8	24,14	17,52	3,54
8	1	49,0	31,0	14,7	5,3
9	2	Полимеризация			

Сравнение данных табл. 2 и 3 показывает, что увеличение количества катализатора усиливает полимеризацию олефина, но изомеризирующее действие проявляется не так глубоко за одно и то же время контакта.

Поскольку уже за 0,5 ч контакта с $AlCl_3$ изомеризация проходит довольно сильно, мы при использовании других катализаторов проводили опыты при тех же условиях, что и опыт 2 (табл. 2).

В случае комплекса $AlCl_3$ с этилбензолом количество катализатора брались из расчета 5% $AlCl_3$ на олефин — такое количество используется при реакциях алкилирования, и 1 и 2% $AlCl_3$ на олефин — при таком количестве катализатор используется для очистки олефинов.

В случае соединений $AlCl_2H_2PO_4$ и $AlCl_2HSO_4$ количество катализатора определялось в соответствии с теми количествами, в которых они применяются для других реакций. Так, в нашей лаборатории выяснено, что для алкилирования оптимальным количеством $AlCl_2H_2PO_4$ и $AlCl_2HSO_4$ является 20% на олефин.

Концентрированная серная кислота в реакциях алкилирования используется в количествах, равных количеству олефина, а для очистки олефинов — в количестве 5—10% на олефин.

В случаях контакта с серной кислотой реакционную смесь разлагали водой со спиртом, затем органическую часть экстрагировали петролейным эфиром и после отгонки эфира перегоняли.

В табл. 4 приведены данные по влиянию различных катализаторов на изомеризацию двойной связи в октене. Время контакта во всех случаях было 0,5 ч, температура 20°.

Таблица 4

Зависимость изомеризации двойной связи в октене-1 от катализатора и его количества

№ опыта	Катализатор	Количество катализатора, моль/моль олефина	Олефины, %			
			Октен-1	Октен-2	Октен-3	Октен-4
2	$AlCl_3$	0,056	53,8	42,3	2,6	1,3
10	Комплекс $AlCl_3$ с этилбензолом	0,034	52,2	20,0	14,7	13,1
11	То же	0,013	92,7	6,28	0,82	0,2
12	" "	0,006	96,3	3,7	—	—
13	$AlCl_2H_2PO_4$	0,115	75,15	23,7	1,15	—
14	" "	0,029	99	1	—	—
15	$AlCl_2HSO_4$	0,115	82,2	17,8	—	—
16	H_2SO_4	1,14	35	30,4	25,0	9,6
17	" "	0,114	74	13,5	9,3	3,2
18	" "	0,057	88	5	4	3

Из данных табл. 4 видно, что комплекс $AlCl_3$ с этилбензолом обладает наиболее сильным изомеризирующим действием и влияет на перемещение двойной связи в центр цепи сильнее, чем безводный хлористый алюминий.

Концентрированная серная кислота в больших количествах также сильно изомеризует октен-1, а в малых количествах ее изомеризирующее действие не очень велико, поэтому она вполне может быть применена для очистки олефиновых фракций углеводородов.

Представлялось также интересным проверить действие тех же катализаторов на обратную изомеризацию двойной связи от центра цепи к ее концу. Для этой цели использовали синтезированный октен-4 и октен-2.

Поскольку из всех проверенных катализаторов наибольшим изомеризирующим действием обладают комплекс $AlCl_3$ с этилбензолом и безводный хлористый алюминий, было проверено действие именно этих катализаторов в тех же условиях, когда двойная связь октена-1 перемещается в центр. Результаты этих опытов показаны в табл. 5.

Таблица 5

Изомеризация двойной связи октена-4 и октена-2 под действием кислотных катализаторов

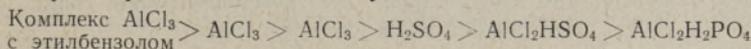
№ опыта	Катализатор	Количество катализатора, моль/моль олефина	Олефины, %			
			Октен-1	Октен-2	Октен-3	Октен-4
19	$AlCl_3$	0,056	—	1	2	97
20	Комплекс $AlCl_3$ с этилбензолом	0,034	1,24	1,26	1,6	96
21	$AlCl_2H_2PO_4$	0,115	—	—	1	99
22	Комплекс $AlCl_3$ с этилбензолом	0,034	—	84,6	13,0	2,4

Из таблицы видно, что при данных условиях обратной изомеризации двойной связи от центра углеродной цепи к ее концу практически не происходит.

Выводы

1. Проверено действие различных кислотных катализаторов на изомеризацию двойной связи в *n*-октенах.

2. Установлено, что изомеризирующее действие исследованных катализаторов проявляется в следующей последовательности:



3. Установлено, что использованные катализаторы не вызывают обратной изомеризации двойной связи от центра углеродной цепи к ее концу.

Автор выражает благодарность профессору С. И. Файнгольду за ценные указания и помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров А. А., Каталитическая изомеризация углеводородов, М., 1960.
2. Dunning H. N., Ind. Eng. Chem., **45**, 3, 551 (1953).
3. Пайнес Г., Гофман Н., Новейшие достижения нефтехимии и нефтепереработки, т. 3, М., 1962.
4. Лесмент Т., Файнгольд С., Изв. АН ЭССР. Химия * Геология, **16**, № 1, 19 (1967).
5. Egloff G., Phys. Const. of Hydrocarbons, vol. 1, pp. 215—216.
6. Казанский Б. А., Либерман А. Л., Платэ А. Ф., Розенгарт М. И., Тарасова Р. А., Ж. орг. химии, **17**, 8, 1503—1509 (1947).
7. Bourguet M., Bull. 4, **41**, 1475 (1927).
8. Неппе А. Л., Greenlee K. W., J. Am. Chem. Soc., **65**, 2020 (1943).
9. Файнгольд С. И., Синтетические моющие средства из нефтяного и сланцевого сырья, Л., 1964.
10. Топчиев А. В., Завгородний С. В., Крючкова В. Г., Реакция алкилирования органических соединений олефинами, М., 1962.
11. Мамедалиев Ю. Г., Реакция алкилирования в производстве авиационных топлив, Баку, 1945.
12. Далин М. и др., Алкилирование бензола олефинами, М., 1957.

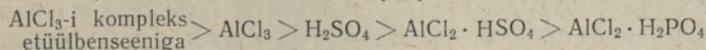
Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
29/IV 1967

T. LESMENT

***n*-OKTEENIDE KAKSIKSIDEME ISOMERISATSIOON MÖNEDE HAPPELISTE KATALÜSAATORITE TOIMEL**

Alkeenide rafineerimisel ja alküülimisel kasutatavate happeliste katalüsaatorite toimel migreerub kaksikside süsinikahela lõpust tsentrisse. Reaktsiooniproductide uurimine näitab, et isomeriseeriva toime põhjal reastuvad katalüsaatorid järgmiselt:



kaksiksideme isomerisatsioon väheneb

Kaksiksideme isomerisatsioon sõltub ka reaktsiooni tingimustest. Vastupidist isomerisatsiooninähtust (1-okteenide teke), mida kontrolliti samade katalüsaatoritega ja 4-okteeniga, ei märgatud.

T. LESMENT

**ISOMERISATION DER DOPPELBINDUNG VON *n*-OKTENEN UNTER
DER EINWIRKUNG EINIGER SÄURIGER KATALYSATOREN**

Unter der Einwirkung säuriger Katalysatoren, die beim Raffinieren und Alkylieren von Alkenen gebraucht werden, migriert die Doppelbindung vom Ende der Kohlenstoffkette in deren Zentrum. Die Untersuchung der Reaktionsprodukte zeigt, daß sich die Katalysatoren ihrer Isomerisationswirkung nach wie folgt einreihen:

Komplex des AlCl_3 mit Ethylbenzen $> \text{AlCl}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{AlCl}_2 \cdot \text{HSO}_4 > \text{AlCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4$
die Isomerisation der Doppelbindung nimmt ab

Die Isomerisation der Doppelbindung hängt auch von den Bedingungen der Reaktion ab. Eine umgekehrte Isomerisationserscheinung (Entstehung von 1-Oktenen) wurde nicht beobachtet (das wurde mit denselben Katalysatoren und mit 4-Okten kontrolliert).

С. РАНГ, О. ЭИЗЕН

РАВНОВЕСНАЯ АДсорбция СМЕСЕЙ *n*-ГЕПТАН-*n*-ГЕПТЕН-1 В ПАРОВОЙ ФАЗЕ НА МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТАХ

Данные о равновесной адсорбции многокомпонентных систем составляют основу при выяснении возможности применения синтетических цеолитов для разделения смесей более сложного состава, в том числе продуктов переработки нефти и твердых ископаемых. Особый интерес представляют данные о равновесной адсорбции двухкомпонентных смесей *n*-алкан-*n*-алкен, являющиеся основой при решении вопросов о возможности применения синтетических цеолитов для выделения *n*-алкенов или их смесей с *n*-алканами.

В настоящее время в литературе имеется относительно мало данных о совместной адсорбции нормальных алканов и алкенов на молекулярных ситах в паровой фазе. В работах [1, 2] изучалось парофазное адсорбционное равновесие системы *n*-гексан-*n*-гексен-1 на цеолитах CaA, CaX и NaX. Было установлено, что цеолиты типа NaX имеют большую адсорбционную емкость относительно гексена-1 по сравнению с другими типами синтетических цеолитов и что коэффициент разделения гексан-гексеновых смесей на этом цеолите больше. В отличие от цеолита типа CaA адсорбция гексенов-2 или -3 на цеолитах типа NaX не зависит от геометрического строения молекулы.

В литературе не имеется данных о совместной адсорбции паров более высококипящих *n*-алканов и *n*-алкенов, а также мало имеется сведений об изомеризации двойной связи в молекуле алкенов на синтетических цеолитах, т. е. о составе десорбата, выделенного с сит. Подобные данные необходимы для установления оптимальных условий процессов сорбции-десорбции.

В данной работе обсуждаются некоторые основы процесса разделения двухкомпонентных смесей *n*-гептан-*n*-гептен-1 на молекулярных ситах CaA, CaX и NaX.

Экспериментальная часть

Применялись следующие молекулярные сита, полученные с Горьковской опытной базы ВНИИНП: CaA Ц-202-249 (связующее — глуховская глина), CaA Ц-202-623; CaA Ц-202-273 (связующее — 15% портландцемента) CaA-3-Ц-202-570 (с неполимеризующим связующим); CaA-T (без связующего, партия № 141); CaX Ц-202-255 и NaX-202-254 (связующее в двух последних — глуховская глина).

Нормальный гексан и *n*-гептан очищались ректификацией. *n*-Гексен-1 и гептен-1 синтезировались из аллилбромиды и пропилен- и бутил-

бромидов по реакции Гриньяра. Применявшиеся в качестве эталонов *цис*- и *транс*-гептен-2 и *цис*- и *транс*-гептен-3 синтезировались из гептина-2 и гептина-3 путем гидрогенизации с катализатором Линдлера или металлическим натрием в жидком аммиаке с образованием соответственно *цис*- или *транс*-алкена. Полученные соединения очищались методом препаративной газовой хроматографии на колонке с AgNO_3 и триэтиленгликолем или с твином 80.

Чистота исходных соединений и состав смесей определялись методом капиллярной газовой хроматографии на хроматографе Хром-2. Применялась колонка из нержавеющей стали, имеющая длину 45 м и диаметр 0,2 мм. В качестве стационарной жидкой фазы служил дибутират триэтиленгликоля. Анализ проводился при комнатной температуре. Газом-носителем служил азот со скоростью 0,6 мл/мин. Число теоретических тарелок колонки при делении потоков 1:200 на входе в колонку составляло 54 000 по *n*-гептану.

Исследование равновесия адсорбции в паровой фазе проводилось в адсорбере, который вместе с приемником изображен на рис. 1. Предварительное активирование цеолитов (фракция 0,25—0,5 мм) протекало 4 ч при температуре 400—450° С. Адсорбер, наполненный предварительно активированными ситами (в количестве 10—12 г), нагревался при 400° в токе сухого гелия до постоянного веса. Исследуемая смесь подавалась в адсорбер посредством шприца объемом 10 мл со скоростью 1 капля в секунду. В верхней части адсорбера смесь испарялась, и пары в токе гелия проходили через слой сит. Вещества, прошедшие адсорбер, конденсировались в приемниках при температуре твердой углекислоты. Подачу исследуемой смеси прекращали тогда, когда в приемник собиралась смесь, отвечающая по составу исходной. После этого через адсорбент в течение 30 мин пропускали ток сухого гелия и затем взвешивали адсорбер. Определяли количество адсорбированного вещества.

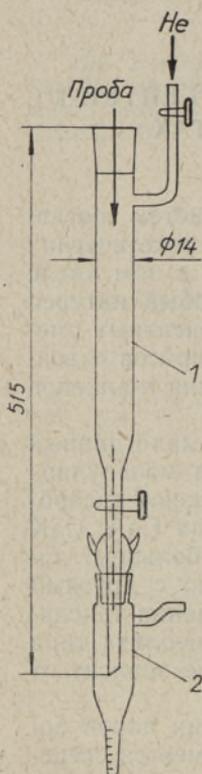


Рис. 1. Адсорбер (1) и приемник (2) для исследования парофазного равновесия адсорбции.

Результаты проверки описанной методики исследованием равновесия системы *n*-гексан-*n*-гексен-1 на синтетических цеолитах CaA согласовались с ранее опубликованными данными литературы [1, 2].

Для изучения состава адсорбата, последний десорбировали в токе гелия с помощью водяного пара при 100° в течение 0,5—1 часа. Выход десорбата составлял 60—99% от адсорбированных углеводородов.

Обсуждение результатов

На рис. 2 изображены результаты исследования равновесия адсорбции смесей паров *n*-гептан-гептен-1 на синтетических цеолитах CaA, CaX и NaX.

Аналогично смеси гексан-гексен-1 на синтетических цеолитах CaA, CaX и NaX происходит селективная адсорбция гептена-1 из смеси гептан-гептен-1. Из исходной смеси с содержанием гептена-1 10—30%

можно выделить концентраты гептенов с содержанием 30—80% последних. Наибольшую адсорбционную емкость относительно гептена-1 имеют цеолиты типа NaX, на которых также коэффициент разделения гептан-гептеновых смесей больше. Так как в первых фракциях рафината олефин отсутствует, представляется возможным выделить *n*-гептан и гептен-1 в виде отдельных фракций. Для выяснения свойств различных связующих на изомеризацию двойной связи алкенов применялись разные теолиты типа CaA с различными связующими. Среди них наибольшей селективностью характеризуются сита CaA Ц-202-249, с помощью которых из исходной смеси, содержащей 9% гептена-1, получают десорбат, содержащий 59% гептенов, а в случае 45%-ной исходной смеси — 85%-ный концентрат гептенов. Так, содержание гептенов увеличивается в адсорбате от 2 до 6 раз. Относительное содержание гептенов в десорбате уменьшается с ростом исходной концентрации.

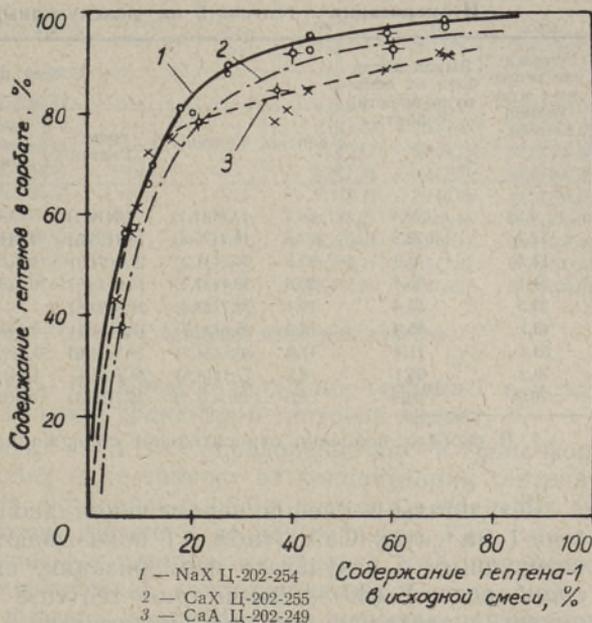


Рис. 2. Равновесная адсорбция смесей *n*-гептан-*n*-гептен-1 в паровой фазе при 100° на синтетических цеолитах CaA, CaX и NaX.

На цеолитах CaA Ц-202-623 (с неполимеризующим связующим) и CaA Ц-202-273 (связующее — портландцемент, которое также считается не полимеризующим) селективная адсорбция гептена-1 меньше, чем на ситах CaA Ц-202-249. На них содержание гептена в адсорбате увеличивается вдвое только в случае 10%-ной исходной смеси гептена. При увеличении исходной концентрации гептена-1 содержание его в десорбате превышает исходное 1,3 раза. Активность цеолита Ц-202-623 в отношении нормальных углеводов почти в 2 раза меньше, чем у других цеолитов.

Изомеризация двойной связи алкена происходит на указанном цеолите (с неполимеризующим связующим) в той же степени, как на других цеолитах.

На цеолите CaA, таблетированном без связующего, изомеризация двойной связи гептана-1 происходит слабее. Выход углеводов, десорбированных водяным паром с молекулярных сит CaA и NaX, достигает 95—98%, с сит CaA — максимально — 80% от общего количества углеводов, адсорбированных на молекулярных ситах.

В табл. 1—3 приведены данные о составе смесей, десорбированных водяным паром с молекулярных сит CaA, CaX и NaX в зависимости от содержания гептена-1 в исходной смеси от 7 до 70%. Из этих данных следует, что по изомеризующей способности в отношении *n*-алкенов синтетические цеолиты можно разделить на две довольно четко различающиеся группы — на ситах CaA и CaX происходит сильная изо-

ризация *n*-алкенов, в то время как на сите NaX изомеризация незначительна, в связи с чем сохраняется до 90% исходного алкена-1. Причиной этого, по-видимому, является более сильное действие электрического поля катионов Ca⁺⁺ по сравнению с катионами Na⁺.

Таблица 1

Изомеризация *n*-гептена-1 на молекулярных ситах СаА Ц-202-249

Содержание гептена-1 в исходной смеси	Выход десорбата от общего количества сорбата	Состав десорбата, %*						
		Гептан	Гептен-1	<i>транс</i> -Гептен-3	<i>цис</i> -Гептен-3	<i>транс</i> -Гептен-2	<i>цис</i> -Гептен-2	Всего гептенов
6,2	73,4	56,7	17,8(41,1)	7,0(16,1)	—	16,6(38,3)	1,9(4,4)	43,3(100,0)
12,1	78,8	27,8	18,4(25,5)	18,4(25,5)	1,4(1,9)	29,1(40,3)	4,9(6,8)	72,2(100,0)
17,2	72,0	25,5	25,5(34,2)	18,1(24,3)	1,1(1,5)	26,4(35,4)	3,4(4,6)	74,5(100,0)
21,1	45,5	20,6	30,1(37,9)	15,0(18,9)	0,6(0,7)	30,7(38,7)	3,0(3,8)	79,4(100,0)
39,5	55,0	19,4	18,7(23,2)	24,8(30,8)	—	35,0(43,4)	2,1(2,6)	80,6(100,0)
43,7	65,9	16,0	25,8(30,7)	17,8(21,2)	0,6(0,7)	35,3(42,0)	4,5(5,4)	84,0(100,0)
59,3	71,4	11,9	30,8(34,9)	19,3(21,9)	0,5(0,6)	33,1(37,6)	4,4(5,0)	88,1(100,0)
70,2	65,1	8,2	17,1(18,6)	29,5(32,1)	1,6(1,7)	37,1(40,5)	6,5(7,1)	91,8(100,0)
70,9	66,3	8,9	19,3(21,2)	26,7(29,3)	0,3(0,3)	39,3(43,2)	5,5(6,0)	91,1(100,0)

* В скобках показано относительное содержание изомеров гептена.

Результаты изучения перемещения двойной связи в молекуле гептена-1 на ситах СаА (табл. 1) показывают, что основными формами, возникшими в результате изомеризации, являются *транс*-формы, т. е. *транс*-гептен-2 (30—40%) и *транс*-гептен-3 (20—30%). *Цис*-форма возникает значительно меньше (*цис*-гептена-2 — 5—6% и *цис*-гептена-3 в пределах 1%). Можно полагать, что в смеси, десорбированной с сит СаА, *цис*-формы представлены в маленьких количествах потому, что возникая, они не могут выйти из пор молекулярных сит. Десорбируются только *транс*-формы, что создает представление о протекании изомеризации только через *транс*-формы. На ситах NaX и СаХ, имеющих более широкие поры, последнее явление не наблюдается.

Таблица 2

Изомеризация *n*-гептена-1 на молекулярных ситах СаХ Ц-202-255

Содержание гептена-1 в исходной смеси	Выход десорбата от общего количества сорбата	Состав десорбата, %*						
		Гептан	Гептен-1	<i>транс</i> -Гептен-3	<i>цис</i> -Гептен-3	<i>транс</i> -Гептен-2	<i>цис</i> -Гептен-2	Всего гептенов
6,8	74,9	62,2	0,8(2,0)	15,1(40,0)	1,5(4,0)	17,5(46,4)	2,9(7,7)	37,8(100,0)
22,0	91,2	21,5	4,6(5,8)	20,4(26,0)	3,1(3,9)	31,1(39,7)	19,3(24,6)	78,5(100,0)
40,0	95,7	8,4	26,3(28,7)	13,0(14,2)	1,5(1,6)	29,3(32,0)	21,5(23,5)	91,6(100,0)
59,7	94,2	7,3	44,9(48,4)	6,5(7,0)	0,8(0,9)	20,6(22,2)	19,9(21,5)	92,7(100,0)

* В скобках показано относительное содержание изомеров гептена.

Десорбат с синтетических цеолитов СаХ имеет сложный состав (табл. 2). Как и в случае СаА, здесь в избытке *транс*-формы, но повысилось также содержание *цис*-форм. Количество *цис*-гептена-2 увеличилось по сравнению с составом изомеров, полученных с СаА в 4 раза. На такой же порядок увеличилось содержание *цис*-гептена-3. Особенно усиленное образование *транс*-форм заметно при низком содержании геп-

Таблица 3

Изомеризация *n*-гептена-1 на молекулярных ситах NaX Ц-202-254

Содержание гептена-1 в исходной смеси	Выход десорбата от общего количества сорбата	Состав десорбата. %*						Всего гептенов
		Гептан	Гептен-1	<i>транс</i> -Гептен-3	<i>цис</i> -Гептен-3	<i>транс</i> -Гептен-2	<i>цис</i> -Гептен-2	
6,9	85,4	43,4	47,5(85,4)	—	—	3,6(6,5)	4,5(8,1)	55,6(100,0)
8,7	97,7	42,8	52,3(91,1)	—	—	2,8(4,9)	2,3(4,0)	57,4(100,0)
13,1	70,5	30,4	58,4(83,9)	—	—	5,6(8,1)	5,6(8,1)	69,6(100,0)
19,3	95,4	19,4	68,4(84,9)	—	—	5,8(7,2)	6,4(7,9)	80,6(100,0)
27,6	76,1	11,7	73,5(83,3)	—	—	7,7(8,7)	7,1(8,0)	88,3(100,0)
27,8	91,1	10,6	81,5(91,1)	—	—	3,1(3,5)	4,8(5,4)	89,4(100,0)
43,7	86,1	4,9	85,5(89,9)	—	—	5,7(6,0)	3,9(4,1)	95,1(100,0)
70,9	84,8	2,9	83,6(86,1)	—	—	5,9(6,1)	7,6(7,8)	97,1(100,0)
70,9	84,7	2,4	90,4(92,6)	—	—	2,4(2,5)	4,8(4,9)	97,6(100,0)

* В скобках показано относительное содержание изомеров гептена.

тена-1 в исходной смеси. При большем содержании гептена-1 в исходной смеси относительное значение *транс*-форм гептенов падает.

На синтетических цеолитах типа NaX образование *цис*- и *транс*-форм гептена-2 происходит поровну и не зависит от концентрации гептена-1 в исходной смеси (табл. 3), оставаясь в обоих случаях в пределах 4—8%. Образование *цис*- и *транс*-гептена-3 не наблюдается. Как уже отмечалось, содержание гептена-1 в десорбате с цеолита NaX превышает 90%. Следовательно, изомеризирующее действие цеолитов типа NaX, а также глуховской глины, которая применялась в качестве связующего во всех этих ситах (CaA, CaX и NaX), незначительное и в условиях данной работы *цис*- и *транс*-формы гептена-3 не успели возникнуть. Все же переход здесь довольно селективный, чтобы можно было ограничиться мнением о том, что фактор времени является наиболее существенным. Несомненно здесь имеют значение факторы, обусловленные структурой и составом этих сит.

ЛИТЕРАТУРА

1. Квитковский Л. Н., Крамской В. П., Гутьря В. С., Нефтехимия, 4, № 6, 882—885 (1963).
2. Петряева Г. С., Тимофеева Е. А., Шуйкин Н. И., Докл. АН СССР, 172, № 2, 361 (1967).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
19/V 1967

S. RANG, O. EISEN

n-HEPTAANI-*n*-HEPTEEN-1 SEGUDE ADSORPTSIOONI TASAKAAL
SÜNTEETILISTEL TSEOLIITIDEL AURUFAASIS

n-Heptaani-*n*-hepteen-1 segude adsorptsiooni tasakaalu sünteetilistel tseoliitidel CaA, CaX ja NaX uuriti temperatuuril 100°. Selgus, et nende adsorbentide abil on võimalik hepteenide sisaldust desorbaadis suurendada 2—6-kordseks. Sünteetilistel tseoliitidel CaA ja CaX toimuva hepteen-1 isomerisatsiooni tõttu sisaldab desorbaat 30—40% *trans*-hepteen-2 ja 20—30% *trans*-hepteen-3. Molekulaarsõltel NaX toimub isomerisatsioon tunduvalt vähemas ulatuses ning lähtehepteen-1 säilib 90%.

S. RANG, O. EISEN

**DAS ADSORPTIONSGLEICHGEWICHT VON SYSTEMEN *n*-HEPTAN-*n*-HEPTEN-1
IN DER DAMPFPHASE AUF SYNTHETISCHEN ZEOLITHEN**

Es wurden das Adsorptionsgleichgewicht von Systemen *n*-Heptan-*n*-Hepten-1 in der Dampfphase auf synthetischen Zeolithen CaA, CaX und NaX bei einer Temperatur von 100° C untersucht und die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten bei den Adsorptions-Desorptionsprozessen mitgeteilt.

Die Zeolithen vom Typ CaA und CaX haben eine starke doppelbindungsisomerisierende Wirkung und das Desorbat enthält bis 80—90% von bindungsisomeren normalen Heptenen, hauptsächlich trans-Hepten-2 und trans-Hepten-3. In geringem Maße doppelbindungsisomerisierend wirkt der Zeolith vom Typ NaX, von dem ein Desorbat mit 90% Gehalt an Hepten-1 abgetrennt wurde. Als Desorptionsmittel diente Wasserdampf im Inertgasstrom.

В. ВИИРА

ОРДОВИКСКИЕ КОНОДОНТЫ ИЗ СКВАЖИНЫ ОХЕСААРЕ

Скважина Охесааре пробурена на юго-западе острова Сааремаа (см. Аалое и Кальо, 1962; Мянниль, 1966). Ордовикские отложения она вскрыла на глубине 437,7—518,6 м, общей мощностью 80,9 м, что значительно меньше, чем в материковой части Эстонии. Ордовикские породы в скважине Охесааре представлены в основном серыми детритовыми известняками с различным содержанием глинистого материала. В нижней части разреза породы сильно доломитизированы. Отложения ордовика в разрезе скважины расчленены на горизонты сотрудниками Института геологии АН ЭССР (Р. Мянниль и др.) пока условно, главным образом по литологическим признакам и редким находкам макрофауны. Эти границы горизонтов, с некоторыми уточнениями, приняты и в настоящей статье.

Для изучения конодонтов из разреза было взято 117 проб средним весом 150—200 г, которые были растворены в 10—15%-ной уксусной кислоте. Пустыми, т. е. не содержащими конодонтов, оказались только две пробы из верхней части разреза. Кроме конодонтов, в остатках растворения были обнаружены сколекодонты, беззамковые брахиоподы (в основном акротретиды), гастроподы, остракоды, членики криноидей и др. Общее количество отобранных экземпляров конодонтов свыше 20 тысяч. Конодонты распределяются по разрезу неравномерно: в нижней части разреза их значительно больше, чем в верхней. В некоторых пробах из кундаского (В_{III}) и ласнамягского (С_{1b}) горизонтов насчитывается до 1000 экземпляров, тогда как в пробах верхнеордовикских пород количество конодонтов колеблется в пределах нескольких десятков. В общем, вверх по разрезу количество конодонтов убывает, причем хорошо выделяются три части разреза. Нижняя часть, которая охватывает горизонты от латорпского (В_I) до ласнамягского (С_{1b}), характеризуется пробами со средним содержанием конодонтов (300—400 экземпляров). Средняя часть простирается от ухакусского (С_{1c}) горизонта до паэкскасского подгоризонта набалаского горизонта (F_{1a}) и имеет в среднем 75—100 экземпляров в пробе. Пробы верхней части (от сауньяского подгоризонта набалаского горизонта (F_{1a}S) до пиргусского горизонта (F_{1c})) содержат максимально до 20 экземпляров. Частота встречаемости конодонтов показана на таблице, где рядом с литологической колонкой указаны места взятия проб и количество найденных экземпляров (длина горизонтальной линии в 5 мм соответствует 200 экземплярам).

Состав фаунистического комплекса конодонтов весьма разнообразен, представлены все три крупные группы: простые конусовидные, сложные (стержневые и лопастные) и плоские. По количеству экземпляров преоб-

ладают рода сложных (*Prioniodus*, *Tetraprioniodus*, *Paracordylodus*, *Falodus* и др.) и простых (*Scandodus*, *Acontiodus*, *Oistodus* и др.) конодонтов, но важное место занимают и плоские формы (*Ambalodus*, *Amorphognathus*, *Polyplacognathus*). По цвету конодонты светлые, в буроватых и серых тонах. Многие просвечиваются, тогда видны контуры базальной полости, а иногда и линии роста (обычно в главном зубце). Процент обломанных экземпляров велик, часто обломаны верхушки зубцов и зубчиков, концы стержней у сложных конодонтов и отростки у плоских форм.

Вертикальное распространение родов и видов конодонтов в изученном разрезе приведено в таблице.

Самые древние конодонты обнаружены на глубине 518,2 м и представлены видами, из которых *Oistodus lanceolatus* Pander, *Oistodus triangularis* Lindström, *Trichonodella flabellum* Lindström, *Prioniodina? deflexa* Lindström и *Prioniodina inflata* Lindström являются характерными для биллингенского подгоризонта латорпского горизонта (B_{1b}) (Lindström, 1955, 1960; Сергеева, 1963а; Вуйра, 1966).

На глубине 517,8 м появляются *Prioniodina flabellum* Lindström, *Trichonodella alae* Lindström, *Trichonodella? irregularis* Lindström, *Tetraprioniodus quadrangulum* (Lindström), *Cordylodus perlongus* Lindström, *Prioniodus cf. navis* Lindström (рис. 1, 2). Перечисленные виды вместе с некоторыми ранее появившимися (*Scandodus rectus* Lindström, *Drepanodus planus* Lindström, *Oistodus complanatus* Lindström, *Oistodus forceps* Lindström, *Acontiodus rectus* Lindström (рис. 1) и позже появившимися (*Oistodus originalis* Sergeeva, *Falodus simplex* Sergeeva, *Roundya longa* (Lindström), *Tetraprioniodus* sp., «*Prioniodina*» sp.) (рис. 1, 2, 3) образуют комплекс, характерный для волховского горизонта (B₁₁). *Oistodus forceps* имеет широкое вертикальное распространение, но в пределах данного горизонта (и выше по разрезу) он имеет меньшие размеры и округленную в различной степени переднюю сторону по сравнению с формами из биллингенского подгоризонта (рис. 1, 8, 9). *Oistodus forceps* отличается сильно варьирующими формами, часть из которых (рис. 1, 9) очень напоминают *Oistodus venustus* Stauffer. Конодонты, отнесенные к виду *Oistodus originalis* Sergeeva (рис. 1, 18), близки как к *Distacodus expansus* (Graves et Ellison), так и к *Drepanodus proteus* Lindström. От первого *Oistodus originalis* отличается отсутствием ясных боковых ребер, а от второго — различными стратиграфическими уровнями распространения при довольно сходных морфологических признаках. *Drepanodus proteus* описан из хуннебергского подгоризонта латорпского горизонта (B_{1a}) М. Линдстрёмом (Lindström, 1955) и известен как зональный вид в нижней части того же горизонта (B_{1a}) Ленинградской области (Сергеева, 1963а). Вертикальное распространение для *Oistodus originalis* дается С. Сергеевой (1963б) как средняя, редко нижняя часть волховского горизонта.

Prioniodus cf. navis Lindström, *Falodus simplex* Sergeeva, *Roundya longa* (Lindström), *Tetraprioniodus* sp., «*Prioniodina*» sp. являются первыми представителями большой группы конодонтов, которые в пределах кундаского (B₁₁₁), азериского (C_{1a}) и ласнамягиского (C_{1b}) горизонтов имеют широкое распространение, в ухакусском (C_{1c}) начинают убывать и начиная с йыхвиского (D₁) исчезают из разреза. Так, представители *Prioniodus*, *Paracordylodus* и *Falodus* доходят до глубины 468—469 м (до границы идавереского (C₁₁₁) и йыхвиского (D₁) горизонтов), *Tetraprioniodus* — до глубины 461 м (набалаский горизонт) и только единичные *Roundya* поднимаются до глубины 449 м (предполагаемый вормсиский горизонт (F_{1c})).

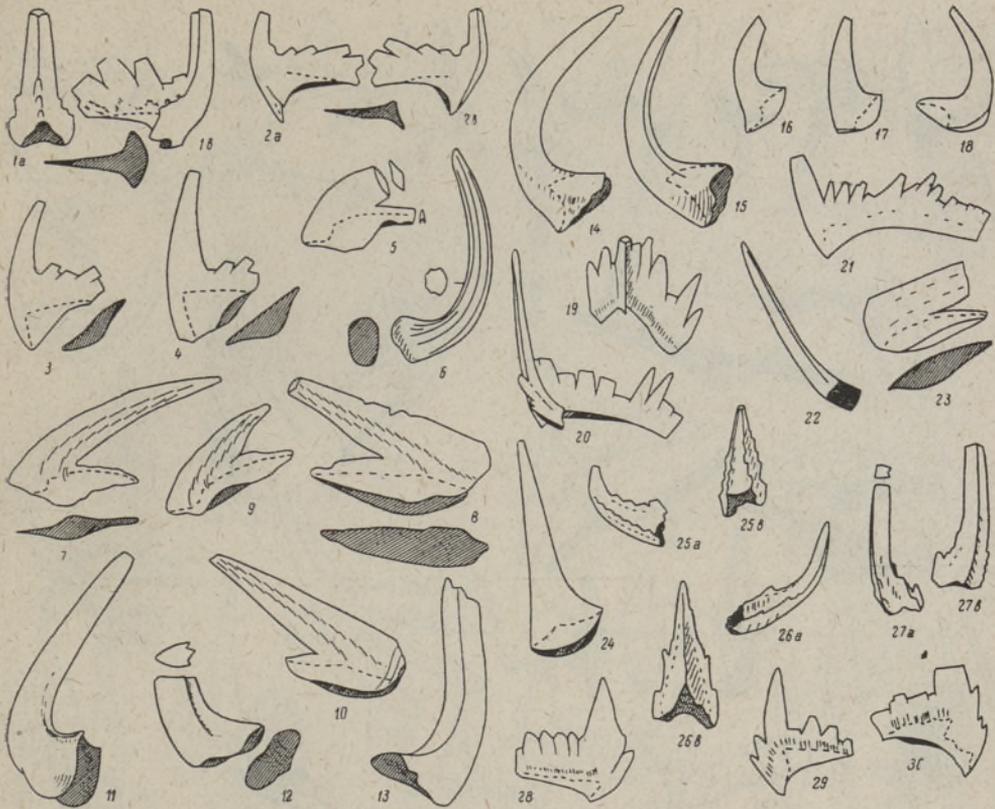


Рис. 1.

1 — *Trichonodella flabellum* Lindström; гл. 518,2 м; а — вид сзади, в — вид сбоку; $\times 32$. 2 — *Prioniodina ? deflexa* Lindström; гл. 518,2 м; а, в — виды сбоку; $\times 32$. 3, 4 — *Prioniodina inflata* Lindström; гл. 518,2 м; $\times 32$. 5 — *Oistodus complanatus* Lindström; гл. 516,3 м; $\times 32$. 6 — *Scolopodus rex* Lindström; гл. 518,2 м; $\times 21$. 7 — *Oistodus lanceolatus* Pander; гл. 518,2 м; $\times 30$. 8, 9 — *Oistodus forceps* Lindström; 8 — гл. 513,2 м; $\times 82$. 9 — гл. 505,8 м; $\times 30$. 10 — *Oistodus basiovalis* Sergeeva; гл. 516,3 м; $\times 32$. 11 — *Scandodus pipa* Lindström; гл. 518,2 м; $\times 46$. 12 — *Acontiodus rectus* Lindström; гл. 517,3 м; $\times 30$. 13 — *Scandodus rectus* Lindström; гл. 517,3 м; $\times 30$. 14 — *Drepanodus arcuatus* Pander; гл. 516,3 м; $\times 21$. 15 — *Acontiodus arcuatus* Lindström; гл. 504,2 м; $\times 30$. 16 — *Drepanodus homocurvatus* Lindström; гл. 516,3 м; $\times 21$. 17 — *Drepanodus planus* Lindström; гл. 516,3 м; $\times 21$. 18 — *Oistodus originalis* Sergeeva; гл. 516,3 м; $\times 21$. 19 — *Trichonodella alae* Lindström; гл. 517,8 м; $\times 32$. 20 — *Trichonodella ? irregularis* Lindström; гл. 517,8 м; $\times 32$. 21 — *Cordylodus perlongus* Lindström; гл. 517,3 м; $\times 46$. 22 — *Scolopodus ? peselephantis* Lindström; гл. 516,3 м; $\times 46$. 23 — *Oistodus parallelus* Pander; гл. 516,9 м; $\times 32$. 24 — *Drepanodus suberectus* (Branson et Mehl); гл. 518,2 м; $\times 46$. 25 — *Tetraprioniodus quadrangulum* (Lindström); гл. 517,3 м; а — вид сбоку, в — вид сзади; $\times 32$. 26 — *Roundya longa* (Lindström); гл. 516,9 м; а — вид сбоку, в — вид сзади; $\times 46$. 27 — *Tetraprioniodus* sp.; гл. 517,3 м; а — заднебоковой вид, в — вид спереди; $\times 30$. 28 — *Prioniodina flabellum* Lindström; гл. 517,8 м; $\times 30$. 29 — *Prioniodina* sp. 1 Lindström; гл. 510,5 м; $\times 32$. 30 — *Prioniodina* sp. 2 Lindström; гл. 510,5 м; $\times 32$.

Первые приониодусы в волховском горизонте маленькие, с низкими зубчиками, в основном плохой сохранности. Примерно с глубины 515 м появляются многочисленные и изменчивые экземпляры, среди которых можно определить *Prioniodus* sp. 1 Lindström и *Prioniodus alatus* Hadding. К последнему, кроме типичных форм (рис. 2, 4) отнесены также конодонты с очень коротким передним стержнем (без зубчиков?) и без расширения базальной части заднего стержня, очень близкие к *Dichognathus* (рис. 2, 6). Наряду с *Prioniodus* sp. 1 Lindström с глубины 505 м начинают появляться формы, имеющие уступ (ledge) по нижнему краю

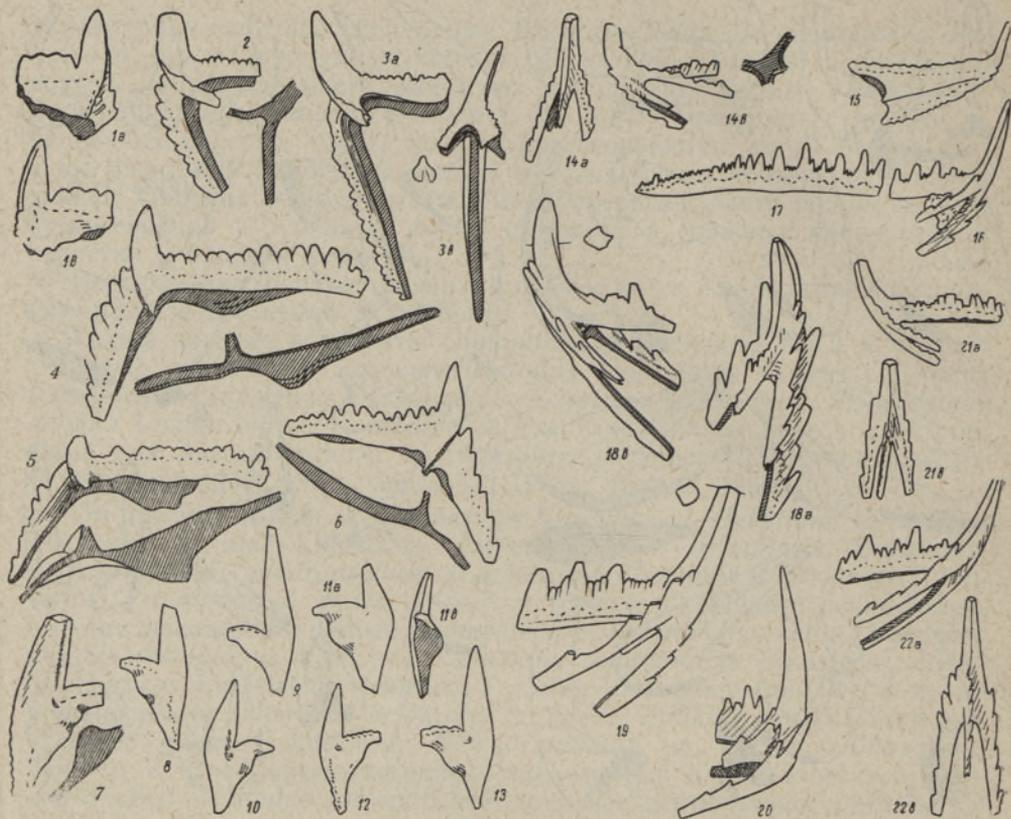


Рис. 2.

1 — *Prioniodus cf. navis* Lindström; гл. 517,3 м; а, в — виды сбоку; $\times 30$. 2 — *Prioniodus* sp. 1 Lindström; гл. 510,7 м; $\times 30$. 3 — *Prioniodus variabilis* Bergström; гл. 496,0 м; а — вид сбоку, в — вид сзади; $\times 30$. 4, 5 — *Prioniodus alatus* Hadding; 4 — гл. 510,7 м; 5 — гл. 496,0 м; $\times 30$. 6 — *Prioniodus* aff. *Dichognathus* sp.; гл. 496,0 м; $\times 46$. 7—9 — *Falodus simplex* Sergeeva; 7 — гл. 517,3 м; 8, 9 — гл. 509,6 м; $\times 32$. 10, 11 — *Falodus parvidentatus* Sergeeva; гл. 509,8 м; а — вид сбоку, в — вид сзади; $\times 32$. 12, 13 — *Oistodus robustus* Bergström; гл. 500,0 м; $\times 32$. 14, 18 — *Tetraprioniodus minax* Sergeeva; 14 — гл. 511,9 м; $\times 32$. 18 — гл. 510,7 м; $\times 46$; а — вид сзади, в — вид сбоку. 15 — *Tetraprioniodus lindstroemi* Sweet et Bergström; гл. 496,0 м; $\times 46$. 16, 17, 19 — *Tetraprioniodus asymmetricus* Bergström; 16, 17 — гл. 509,9 м; $\times 30$; 17 — участок заднего стержня; 19 — гл. 502,5 м; $\times 46$. 20 — *Tetraprioniodus* sp.; гл. 461,3 м; $\times 46$. 21, 22 — *Roundya inclinata* (Rhodes); 21 — гл. 514,6 м; $\times 32$; 22 — гл. 494,8 м; $\times 46$; а — вид сбоку, в — вид сзади.

базальной части обычно бокового, иногда и заднего стержня, которые отнесены к *Prioniodus variabilis* Bergström (рис. 2, 3). Данный вид впервые описан из известняковых валунов лудибундерских слоев Тварена Средней Швеции (Bergström, 1961), где характерным признаком данного вида является присутствие уступа по краям базальной части стержней. В нашем материале слабо выраженные уступы имеются на некоторых экземплярах уже на глубине 507 м. Интересно, что примерно на тех же глубинах появляются подобные уступы у *Prioniodus alatus*. Сначала намечаются уступы на боковом стержне ближе к главному зубцу, а чем выше по разрезу, тем больше места занимает уступ на боковом стержне, а потом также на других стержнях. В общем, все приониодусы в разрезе Охесаарэ образуют очень многочисленную и сильно изменчивую, но и тесно связанную группу конодонтов, которые требуют дальнейшего детального изучения.

Среди тетраприониодусов выделяются формы двух, также довольно

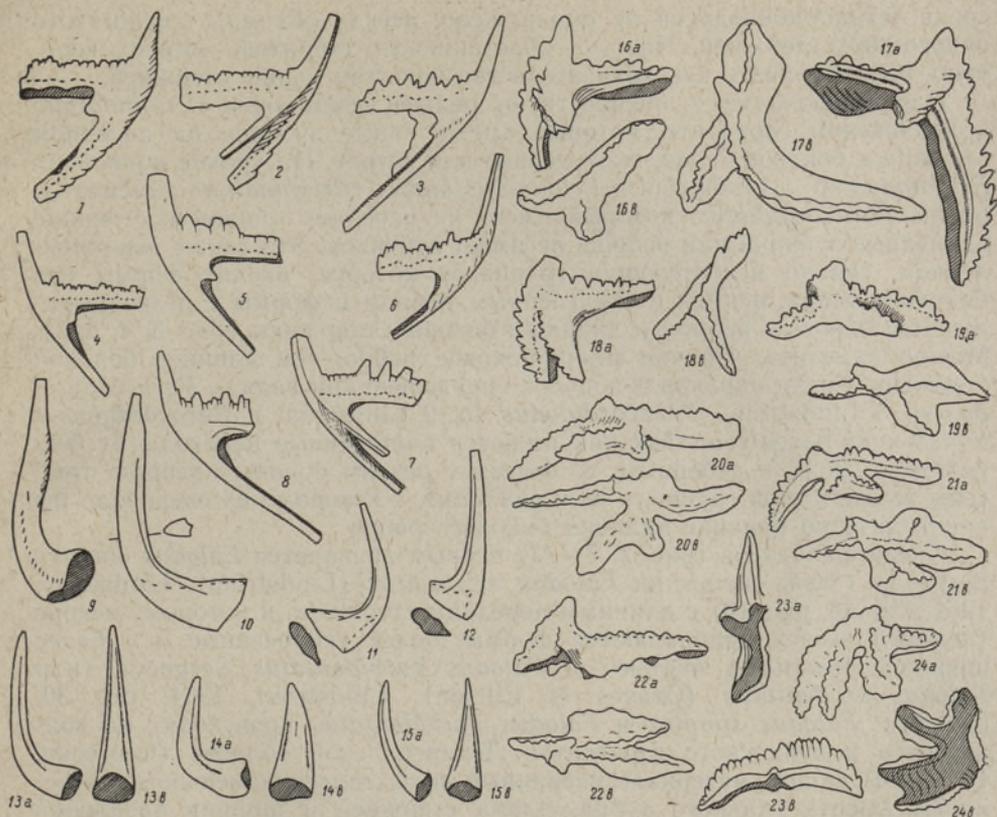


Рис. 3.

1, 2 — «*Prioniodina*» sp.; гл. 516,3 м; $\times 32$. 4, 5, 7 — *Paracordylodus* sp. 1 Lindström; 4, 5 — гл. 511,2 м; 7 — гл. 510,4 м; $\times 32$. 3, 6 — *Paracordylodus lindstroemi* Bergström; 3 — гл. 510,4 м; 6 — гл. 500,0 м; $\times 32$. 8 — *Paracordylodus* sp. 2 Lindström; гл. 483,7 м; $\times 32$. 9 — *Scandodus* sp. 1 Lindström; гл. 509,1 м; $\times 32$. 10 — *Acontiodus* aff. *rectus* Lindström; гл. 508,8 м; $\times 32$. 11 — *Acontiodus* sp. 2 Lindström; гл. 508,8 м; $\times 32$. 12 — *Acontiodus* sp. 1 Lindström; гл. 505,8 м; $\times 32$. 13—15 — *Scolopodus cornuformis* Sergeeva; 13 — гл. 510,5 м; 14, 15 — гл. 500,0 м; а — вид сбоку, в — вид сверху; $\times 32$. 16 — *Ambalodus* sp. 1 Lindström; гл. 510,4 м; а — вид сбоку, в — вид сверху; $\times 30$. 17 — *Ambalodus* sp. 3 Lindström; гл. 505,1 м; а — вид сбоку, в — вид сверху; $\times 46$. 18 — *Ambalodus planus* Sergeeva, гл. 505,8 м; а — вид сбоку, в — вид сверху; $\times 46$. 19 — *Amorphognathus variabilis* Sergeeva; гл. 505,1 м; а — вид сбоку, в — вид сверху; $\times 46$. 20 — *Amorphognathus ordovicica* Branson et Mehl; гл. 473,8 м; а — вид сбоку, в — вид сверху; $\times 30$. 21 — *Amorphognathus* aff. *ordovicica* Branson et Mehl; гл. 505,1 м; а — вид сбоку, в — вид сверху; $\times 30$. 22 — *Amorphognathus* sp. А; гл. 500,7 м; а — вид сбоку, в — вид сверху; $\times 30$. 23 — *Amorphognathus* sp. В; гл. 497,2 м; а — вид снизу, в — вид сбоку; $\times 30$. 24 — *Ambalodus* n. sp.; гл. 510,4 м; а — вид сбоку, в — вид снизу; $\times 30$.

изменчивых типов. Первый тип имеет длинные стержни и мелкие, но различных размеров зубчики на всех стержнях. Такие формы определены как *Tetraprioniodus asymmetricus* Bergström (рис. 2, 16, 19). Формы другого типа более широки и как будто сдавлены в передне-заднем направлении, в отличие от первых, которые более узки (сдавлены) в боковом направлении. Такие широкие тетраприониодусы имеют стержни меньшей длины (?), по крайней мере передний стержень (или обломан?) и отнесены к *Tetraprioniodus minax* Sergeeva (рис. 2, 14, 18). *Tetraprioniodus asymmetricus* впервые описан С. Бергстрёмом из валунов лудибундусовых известняков, но далее он указан и из более низких слоев (от верхнего аренига до карадока, Lindström, 1964). *Tetraprioniodus minax* происходит из волховского, кундаского и азериского горизонтов Ленинградской области (Сергеева, 1963б). Целых экземпляров

среди тетраприониодусов не обнаружено, всегда обломан кончик хоть одного-двух стержней. Частую обломанность стержней можно, вероятно, рассматривать как доказательство большой длины стержней.

Паракордюлодусам предшествуют редкие экземпляры «*Prioniodina*» в волховском горизонте, которые имеют явные зубчики на переднем стержне и боковое ребро, округленное или острое. На уровне появления *Prioniodus* sp. 1 Lindström и *Prioniodus alatus* «*Prioniodina*» заменяется родом *Paracordylodus*, который имеет на переднем (нижнем) стержне единичные зубчики или вообще не имеет зубчиков. Это также многочисленная, сильно варьирующая группа, в которую входят формы без бокового ребра, формы с округленным ребром и формы с резко выраженным боковым ребром и длинным боковым стержнем (рис. 3, 4, 5, 7). Можно заметить, что чем резче боковое ребро, тем длиннее боковой стержень. Среди паракордюлодусов определено три вида — *Paracordylodus* sp. 1 Lindström, *Paracordylodus* sp. 2 Lindström и *Paracordylodus lindstroemi* Bergström. Так как имеются постепенные переходы от безреберных форм к реберным, то формы с резким боковым ребром отнесены также к этой группе, а не к *Gothodus*, к которому их следовало бы причислить по причине наличия бокового ребра.

Среди фалодусов (рис. 2, 7—13) первым появляется *Falodus simplex* Sergeeva (очень похож на *Falodus extenuatus* (Lindström), Lindström, 1964, стр. 33, рис. 10) с длинным передним стержнем, к которому вскоре (немного выше) прибавляются формы, более укороченные и с более широкой базальной частью — *Falodus parvidentatus* Sergeeva (или *Falodus prodentatus* (Graves et Ellison), Lindström, 1964, стр. 39, рис. 11). *Falodus simplex* и *Falodus parvidentatus* происходят из волховского и кундаского горизонтов Ленинградской области (Сергеева, 1963б). В нашем материале названные виды сильно изменчивые, варьируют высота главного зубца, длина стержней и ширина базальной части конодонта, что часто затрудняет определение принадлежности экземпляра к тому или иному виду. Отличительный признак фалодусов — присутствие зубчиков на переднем стержне — не всегда хорошо выражен в нашем материале. Иногда зубчики очень маленькие, едва заметные или отсутствуют совсем (?), но всегда имеются подобные зубчики на очертании базальной полости, обычно повторяющие наружные зубчики. Маленькие зубчики на заднем стержне появляются у некоторых экземпляров с глубины 509—510 м. Сначала они едва заметны, а с глубины 502 м уже хорошо выраженные. Такие формы относятся к *Oistodus robustus* Bergström (рис. 2, 12, 13).

Roundya longa (Lindström) заменяется выше малоизменчивой формой *Roundya* sp. и еще выше — *Roundya inclinata* (Rhodes).

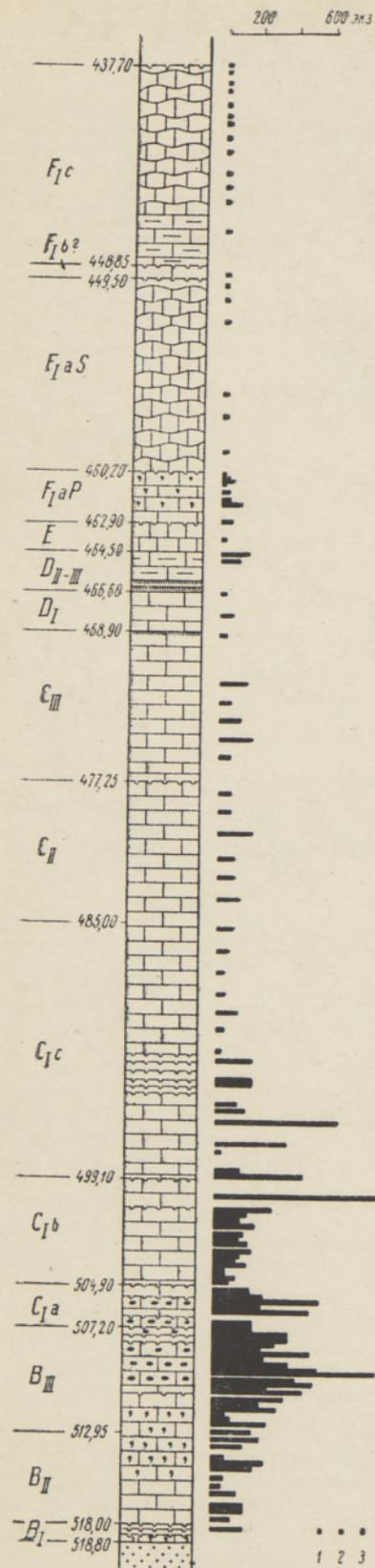
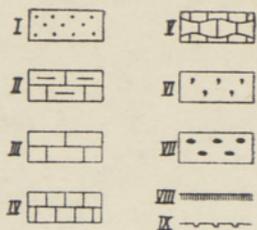
В количественном распространении вышеприведенных родов бросается в глаза закономерность, что *Tetraprioniodus*, *Falodus* и *Paracordylodus* везде встречаются примерно в одинаковом количестве экземпляров, тогда как количество *Prioniodus* в полтора раза больше, а *Roundya* — три раза меньше.

Тесно связаны с этой большой группой сложных конодонтов простые конусовидные *Scandodus* sp. 1 Lindström и *Scolopodus cornuformis* Sergeeva, которые имеют приблизительно такое же стратиграфическое распространение. *Scolopodus cornuformis* становится выше по разрезу более укороченным (рис. 3, 13, 14). Обычно боковые ребра *Scolopodus cornuformis* имеют округленные очертания, но некоторые экземпляры с резкими ребрами (рис. 3, 15) очень напоминают *Distacodus falcatus* Stauffer (Bergström, 1961, табл. I, рис. 15).

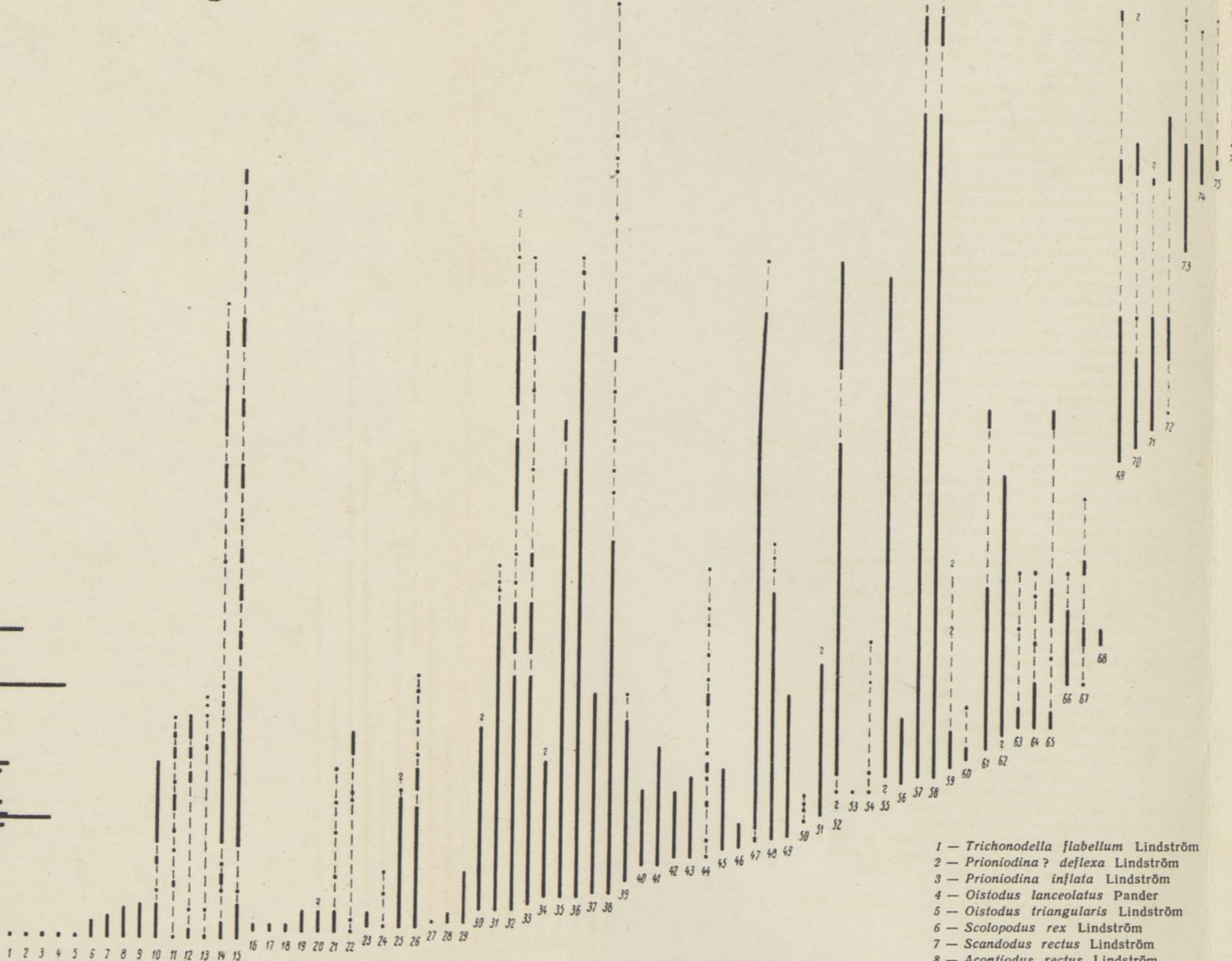
Первые представители *Ambalodus* появляются на глубине 515 м, ука-

Условные обозначения:

I — песчаник; II — глинистый известняк; III — известняк;
 IV — скрытокристаллический известняк; V — то же с комковатой текстурой; VI — глауконит; VII — железистые оолиты; VIII — прослой метабентонита; IX — поверхность перерыва



Распространение видов конодонтов в скважине Охесааре



- 1 — *Trichonodella flabellum* Lindström
- 2 — *Prioniodina? deflexa* Lindström
- 3 — *Prioniodina inflata* Lindström
- 4 — *Oistodus lanceolatus* Pander
- 5 — *Oistodus triangularis* Lindström
- 6 — *Scolopodus rex* Lindström
- 7 — *Scandodus rectus* Lindström
- 8 — *Acontiodus rectus* Lindström
- 9 — *Drepanodus planus* Lindström
- 10 — *Oistodus complanatus* Lindström

- 11 — *Drepanodus arcuatus* Pander
- 12 — *Scolopodus? peselephantis* Lindström
- 13 — *Scandodus pipa* Lindström
- 14 — *Oistodus forceps* Lindström
- 15 — *Drepanodus homocurvatus* Lindström
- 16 — *Trichonodella alae* Lindström
- 17 — *Trichonodella? irregularis* Lindström
- 18 — *Tetraprioniodus quadrangulum* (Lindström)
- 19 — *Prioniodina flabellum* Lindström
- 20 — *Prioniodus cf. navis* Lindström
- 21 — *Cordylodus perlongus* Lindström
- 22 — *Acontiodus arcuatus* Lindström
- 23 — «*Prioniodina*» sp.
- 24 — *Roundya longa* (Lindström)
- 25 — *Falodus simplex* Sergeeva
- 26 — *Oistodus basiivalis* Sergeeva
- 27 — *Oistodus parallelus* Pander
- 28 — *Oistodus originalis* Sergeeva
- 29 — *Roundya* sp.
- 30 — *Prioniodus* sp. 1 Lindström
- 31 — *Tetraprioniodus minax* Sergeeva
- 32 — *Scandodus* sp. 1 Lindström
- 33 — *Scolopodus cornuformis* Sergeeva
- 34 — *Paracordylodus* sp. 1 Lindström
- 35 — *Prioniodus alatus* Hadding
- 36 — *Tetraprioniodus asymmetricus* Bergström
- 37 — *Ambalodus* sp. sp. (*Ambalodus planus* Sergeeva, *Ambalodus* sp. 1, 3, 4 Lindström)
- 38 — *Roundya inclinata* (Rhodes)
- 39 — *Falodus parvidentatus* Sergeeva
- 40 — *Drepanodus* n. sp.
- 41 — *Amorphognathus variabilis* Sergeeva
- 42 — *Scandodus* n. sp. A
- 43 — *Drepanodus* aff. *longibasis* Lindström
- 44 — *Scolopodus varicostatus* Sweet et Bergström
- 45 — *Prioniodina* sp. sp. (*Prioniodina* sp. 1, 2 Lindström)
- 46 — *Ambalodus* n. sp.
- 47 — *Paracordylodus lindstroemi* Bergström
- 48 — *Acontiodus* sp. sp. (*Acontiodus* aff. *rectus* Lindström, *Acontiodus* sp. 1, 2 Lindström)
- 49 — *Scandodus* n. sp. B.
- 50 — *Spathognathodus* sp.
- 51 — *Scandodus* cf. *unistriatus* Sweet et Bergström
- 52 — *Oistodus robustus* Bergström
- 53 — *Oulodus* cf. *tortilis* (Sweet et Bergström)
- 54 — *Periodon aculeatus* Hadding
- 55 — *Prioniodus variabilis* Bergström
- 56 — *Paltodus* sp.
- 57 — *Panderodus compressus* Branson et Mehl
- 58 — *Panderodus gracilis* Branson et Mehl
- 59 — *Amorphognathus* aff. *ordovicica* Branson et Mehl
- 60 — *Amorphognathus* sp. A
- 61 — *Eoplacognathus lindstroemi* (Hamar)
- 62 — *Paracordylodus* sp. 2 Lindström
- 63 — «*Chirognathus*» ? sp.
- 64 — *Amorphognathus* sp. B
- 65 — *Polyplacognathus elongata* (Bergström)
- 66 — *Pygodus* aff. *anserinus* Lamont et Lindström
- 67 — *Haddingodus serra* (Hadding)
- 68 — *Tetraprioniodus lindstroemi* Sweet et Bergström
- 69 — *Ambalodus triangularis* Branson et Mehl
- 70 — *Ligonodina delicata* (Branson et Mehl)
- 71 — *Keislognathus gracilis* Rhodes
- 72 — *Amorphognathus ordovicica* Branson et Mehl
- 73 — *Aodus similis* Rhodes
- 74 — Gen. et sp. nov. Hamar, 1966
- 75 — *Icriodina* sp.
- 76 — *Coelocerosodontus* sp.
- 77 — *Belodina?* sp.



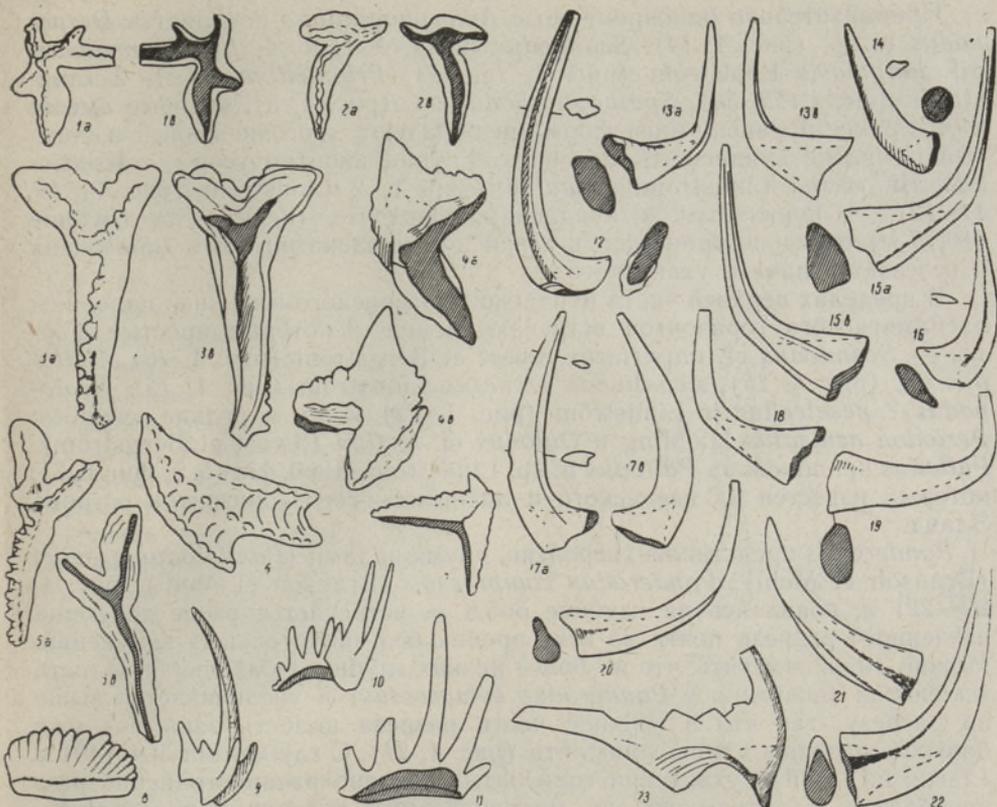


Рис. 4.

1 — *Polyplacognathus elongata* (Bergström); гл. 501,0 м; а — вид сверху, в — вид снизу; $\times 30$.
 2 — *Ambalodus* sp. 5 Lindström ?; гл. 501,0 м; а — вид сверху, в — вид снизу; $\times 30$. 3, 5 —
Eoplacognathus lindstroemi (Hamar); 3 — гл. 497,2 м; 5 — гл. 493,6 м; а — вид сверху, в — вид
 снизу; $\times 30$. 4 — *Ambalodus triangularis* Branson et Mehl; гл. 460,6 м; $\times 30$. а, в — виды сбоку; $\times 46$.
 6 — *Pygodus* aff. *anserinus* Lamont et Lindström; гл. 494,8 м; $\times 32$. 7 — *Haddingodus serra* (Hadding);
 гл. 494,8 м; $\times 32$. 8 — *Spathognathodus* sp.; гл. 509,1 м; $\times 32$. 9—11 — «*Chirognathus*» ? sp.; 9—10 —
 гл. 494,8 м; 11 — гл. 500,7 м; $\times 32$. 12 — *Scolopodus varicostatus* Sweet et Bergström; гл. 511,9 м; $\times 32$.
 13 — *Scandodus* n. sp. A; гл. 511,9 м; а, в — виды сбоку; $\times 32$. 14 — *Drepanodus* n. sp.; гл. 512,5 м;
 $\times 32$. 15 — *Paltodus* sp.; гл. 503,0 м; а, в — виды сбоку; $\times 46$. 16 — *Scandodus* cf. *unistriatus* Sweet
 et Bergström; гл. 506,1 м; $\times 32$. 17 — *Scandodus* n. sp. B; гл. 509,6 м; а, в — виды сбоку; $\times 32$.
 18, 19 — *Drepanodus* aff. *longibasis* Lindström; гл. 508,8 м; $\times 32$. 20 — *Panderodus gracilis* Branson et
 Mehl; гл. 503,7 м; $\times 32$. 21, 22 — *Panderodus compressus* Branson et Mehl; 21 — гл. 462,9 м; 22 — гл.
 503,7 м; $\times 46$. 23 — *Periodon aculeatus* Hadding; гл. 498,9 м; $\times 46$.

зывая на самую верхнюю часть волховского горизонта (Сергеева, 1963а) или уже на кундаский горизонт (экспансусовый известняк, Lindström, 1960). Первые экземпляры данного рода представлены неполными формами и их определение до вида затруднено. Но вскоре появляются целые экземпляры *Ambalodus* sp. 4? Lindström и *Ambalodus planus* Sergeeva (? = *Ambalodus* sp. 2 Lindström) (рис. 3, 16, 18). Первый характеризуется довольно длинным главным зубцом, широкой базальной частью заднего стержня и уступом по краям того же стержня. *Ambalodus planus* имеет стержни без расширенных базальных частей и уступа. Некоторые экземпляры с более длинным стержнем приближаются к формам *Ambalodus* sp. 3 Lindström.

Род *Amorphognathus* появляется немного выше первых амбалодусов (гл. 512,5 м) и представлен *Amorphognathus variabilis* Sergeeva (? = *Amorphognathus* sp. 1 Lindström) (рис. 3, 19).

Приблизительно одновременно с *Amorphognathus* появляется *Drepanodus* n. sp. (рис. 4, 14), *Scandodus* n. sp. A (рис. 4, 13), *Drepanodus* aff. *longibasis* Lindström (рис. 4, 18, 19), *Prioniodina* sp. 1, 2 Lindström (рис. 1, 29, 30), *Spathognathodus* sp. (рис. 4, 8), которые вместе с уже ранее появившимися формами образуют многочисленный и богатый комплекс кундаского горизонта. Группа аконтиодусов — *Acontiodus* aff. *rectus* Lindström, *Acontiodus* sp. 1, 2 Lindström (рис. 3, 10, 11, 12) — появляется в кундаском горизонте (первые на глубине 510,15 м) и распространяется в азериском и ласнамягиском горизонтах и исчезает в начале ухакуского.

В пределах верхней части кундаского, азериского и нижней половины ласнамягиского горизонтов встречаются еще некоторые простые формы — *Scandodus* cf. *unistriatus* Sweet et Bergström (рис. 4, 16), *Paltodus* sp. (рис. 4, 15), *Acontiodus arcuatus* Lindström (рис. 1, 15), *Scolopodus* ? *peselephantis* Lindström (рис. 1, 22) и др. и редкие сложные *Periodon aculeatus* Hadding и *Oulodus* cf. *tortilis* (Sweet et Bergström). *Paltodus* sp. похож на *Paltodus* n. sp. Lindström (1960, фиг. 5, 5; фиг. 6, 7), который известен из азериского и ласнамягиского горизонтов острова Эланд.

Panderodus представлен, вероятно, двумя видами (*Panderodus gracilis* (Branson et Mehl), *Panderodus compressus* (Branson et Mehl), рис. 4, 20—22) и, появляясь на глубине 505,8 м, встречается выше до конца изученного разреза почти во всех пробах без значительных изменений. Можно лишь заметить, что на более низких глубинах базальная полость маленькая (особенно у *Panderodus compressus*) и увеличивается выше по разрезу, так что в верхней части разреза полость занимает уже больше половины длины конодонта (рис. 4, 21). С глубинами 504—491 м (ласнамягиский и ухакусский горизонты) связано распространение разнообразных и интересных, но малочисленных плоских конодонтов — *Eoplacognathus lindstroemi* (Namar) (рис. 4, 3, 5), *Ambalodus* sp. 5 Lindström ? (рис. 4, 2), *Amorphognathus* sp. A (рис. 3, 22), *Amorphognathus* sp. B (рис. 3, 23), *Polyplacognathus elongata* (Bergström) (рис. 4, 1) и некоторых «*Chirognathus*» ? sp. (рис. 4, 9—11). *Pygodus* aff. *anserinus* Lamont et Lindström и *Haddingodus serra* (Hadding), известные из слоев лландейловского возраста (Lamont and Lindström, 1957; Lindström, 1964), встречаются в данном разрезе в интервале 499—480 м.

Постепенно по мере исчезновения вышеперечисленных плоских конодонтов и сокращения до сих пор широко распространенных сложных форм появляются новые конодонты (рис. 5). Так, на глубине 482,5 м появляется *Ambalodus triangularis* Branson et Mehl, на глубине 481,5 м — *Ligonodina delicata* (Branson et Mehl), на глубине 480,0 м — *Keislognathus gracilis* Rhodes, на глубине 478,9 м — *Amorphognathus ordovicica* Branson et Mehl и на глубине 474,8 м — *Holodontus ordovicica* (Bergström), которые все известны из слоев не ниже карадокского возраста (Rhodes, 1953, 1955; Lindström, 1959; Bergström, 1961; Namar, 1966). У некоторых названных видов намечается довольно значительная изменчивость. Например, у *Ambalodus triangularis* колеблются длина главного зубца и ширина отростков, у *Holodontus ordovicica* — положение главного зубца (вертикальное или наклонное).

Из ордовикских отложений изученного разреза в биостратиграфическом аспекте лучше всего охарактеризованы горизонты нижней половины разреза (частично благодаря большей встречаемости конодонтов). Так, граница латорпского и волховского горизонтов хорошо маркируется исчезновением *Trichonodella flabellum* Lindström, *Oistodus lanceolatus* Pander и др. и появлением *Trichonodella alae* Lindström, *Tetraprionio-*

dustrangulum (Lindström), *Prioniodina flabellum* Lindström и др. В середине волховского горизонта, примерно на глубине 516 м, наблюдается определенное обновление состава фауны конодонтов, которая, видимо, отвечает границе между «лимбатовым» и лангевояским подгоризонтами. На данном уровне исчезают *Acontiodus rectus* Lindström, *Drepanodus planus* Lindström, *Prioniodina flabellum* Lindström, *Oistodus originalis* Sergeeva и появляются *Prioniodus* sp. 1 Lindström, *Tetraprioniodus minax* Sergeeva, *Scandodus* sp. 1 Lindström, и немного выше еще *Scolopodus cornuiformis* Sergeeva, *Paracordylodus* sp. 1 Lindström, *Ambalodus* sp. и др.

Комплекс конодонтов кундаского горизонта наиболее многочислен и разнообразен. Характерны *Amorphognathus variabilis* Sergeeva, *Scandodus* n. sp. A, *Prioniodina* sp. 1, 2 Lindström, *Spathognathodus* sp. Кроме перечисленных, большое значение имеют переходящие из нижележащего и продолжающиеся в вышележащих горизонтах стержневые конодонты *Tetraprioniodus minax* Sergeeva, *Tetraprioniodus asymme-*

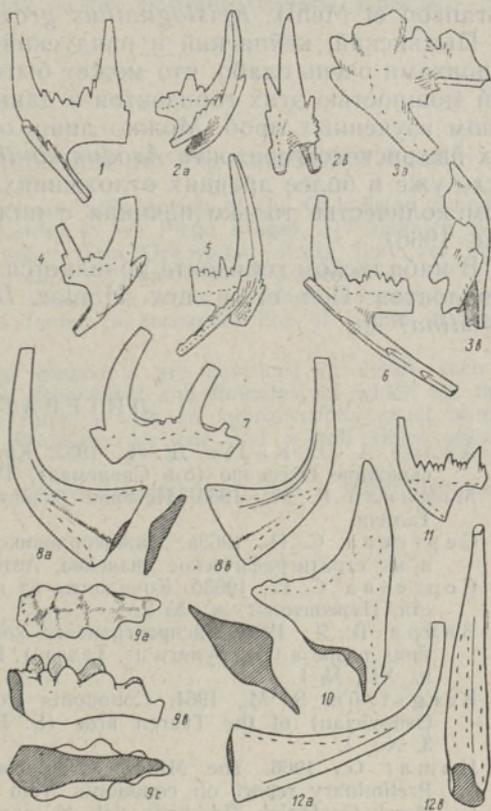


Рис. 5.

1, 4, 6 — *Ligonodina delicata* (Branson et Mehl); 1 — гл. 480,2 м; 4, 6 — гл. 462,0 м; ×46. 2, 5 — *Keislognathus gracilis* Rhodes; гл. 462,0 м; 2a — вид сбоку; 2б — вид сзади; ×46. 3 — *Holodontus ordovicica* (Bergström); гл. 474,8 м; а — вид сбоку, в — вид сзади; ×46. 7 — *Ligonodina* sp.; гл. 461,7 м; ×30. 8 — *Acodus similis* Rhodes; гл. 462,0 м; а, в — виды сбоку; ×46. 9 — *Ieriodina* sp.; гл. 460,6 м; а — вид сверху, в — вид сбоку, с — вид снизу; ×30. 10 — Gen. et sp. nov. Hamar, 1966; гл. 462,0 м; ×46. 11 — *Belodina* ? sp.; гл. 449,8 м; ×46. 12 — *Coelocorodontus* sp., гл. 459,0 м; а — вид сбоку, в — вид сзади; ×46.

tricus Bergström, *Prioniodus* sp. 1 Lindström, *Prioniodus alatus* Hadding, *Falodus simplex* Sergeeva, *Paracordylodus* sp. 1 Lindström и др.

На нижней границе азерского горизонта исчезают *Drepanodus* n. sp., *Scandodus* n. sp. A, *Spathognathodus* sp. и появляются *Oulodus* cf. *tortilis* (Sweet et Bergström), *Periodon aculeatus* Hadding, и, по-видимому, *Oistodus robustus* Bergström и *Prioniodus variabilis* Bergström. Представители рода *Panderodus*, которые в разрезе Сухкрумьяги (Вийра, 1966) встречены уже на нижней границе азерского горизонта, здесь найдены начиная с его середины.

Нижняя граница ласнамягского горизонта конодонтами не маркирована, но горизонт в целом характеризуется появлением разнообразных плоских конодонтов *Amorphognathus* aff. *ordovicica* Branson et Mehl, *Amorphognathus* sp. A, *Amorphognathus* sp. B, *Eoplacognathus lindstroemi* (Hamar), а также «волокистых» («*Chirognathus*»? sp.).

Нижняя граница ухакусского горизонта, проводимая нами на глу-

бине 499,1 м, отмечена появлением *Pygodus* aff. *anserinus* Lamont et Lindström и *Haddingodus serra* (Hadding) — характерными формами для данного горизонта.

Выше по разрезу принятые границы горизонтов конодонтами почти не характеризуются. В кукрузеском и идавереском горизонтах встречается комплекс конодонтов, где наряду с переходящими из нижележащего горизонта *Paracordylodus lindstroemi* Bergström, *Tetraprioniodus asymmetricus* Bergström, *Prioniodus variabilis* Bergström, *Oistodus robustus* Bergström и др. появляются *Ambalodus triangularis* Branson et Mehl, *Amorphognathus ordovicica* Branson et Mehl, *Ligonodina delicata* (Branson et Mehl), *Keislognathus gracilis* Rhodes.

Йыхвиский, кейлаский и оандуский горизонты характеризованы конодонтами очень слабо, что может быть отчасти обусловлено сокращенной мощностью этих горизонтов в данном районе и небольшим количеством изученных проб. Можно лишь отметить появление в самых верхах йыхвиского горизонта *Acodus similis* Rhodes, известного в районе Осло уже в более древних отложениях, но встречающегося там в большом количестве только начиная с нижнего хасмопсового сланца (Namar, 1966).

В набаласком горизонте появляется ряд новых, еще плохо изученных конодонтов: Gen. et sp. nov. Namar, *Icriodina* sp., *Coelocerodontus* sp., *Belodina*? sp.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аалое А. О., Кальо Д. Л., 1962. Краткий обзор силурийских отложений в скважине Охесааре (о-в Сааремаа), Тр. Ин-та геол. АН ЭССР, X.
2. Мянниль Р. М., 1966. История развития Балтийского бассейна в ордовике, Таллин.
3. Сергеева С. П., 1963а. Нижнеордовикские конодонты Ленинградской области и их стратиграфическое значение, Автореф. дисс. канд. геол.-минерал. н., Л.
4. Сергеева С. П., 1963б. Конодонты из нижнего ордовика Ленинградской области, Палеонтолог. ж., № 2.
5. Вийра В. Я., 1966. Распространение конодонтов в нижнеордовикских отложениях разреза Сухкрумяги (г. Таллин), Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. н., XII, № 1.
6. Bergström S. M., 1961. Conodonts from the Ludibundus Limestone (Middle Ordovician) of the Tvären area (S. E. Sweden), Arkiv Mineral. Geol., Bd. 3, No. 1.
7. Namar G., 1966. The Middle Ordovician of the Oslo Region, Norway, 22. Preliminary report on conodonts from the Oslo-Asker and Ringerike districts, Norsk Geologisk Tidsskrift, vol. 46, part 1.
8. Lamont A. and Lindström M., 1957. Arenigian and Llandeilian cherts identified in the southern uplands of Scotland by means of conodonts, etc., Edinburgh Geol. Soc. Trans., 17, part 1.
9. Lindström M., 1955. Conodonts from the lowermost Ordovician strata of south-central Sweden, Geol. Fören. Förh., 76, H. 4.
10. Lindström M., 1959. Conodonts from the Crug limestone (Ordovician, Wales), Micropaleont., vol. 5, No. 4.
11. Lindström M., 1960. A Lower-Middle Ordovician succession of conodont faunas, Rep. of the 21st Session Norden, part VII, Copenhagen.
12. Lindström M., 1964. Conodonts, Elsevier Publishing Co., Amsterdam.
13. Rhodes F. H. T., 1953. Some British Lower Paleozoic conodont faunas, Phil. Trans. Soc. London, Ser. B, No. 647, vol. 237.
14. Rhodes F. H. T., 1955. The conodont fauna of the Keisley limestone, Quart. Journ. Soc. London, vol. CXI, part 2.

V. VIIRA

OHESAARE PUURAUГУ ORDOVIITSIUMI KONODONDID

Artiklis käsitletakse konodontide fauna koostist ja levikut Ohesaare puuraugu ordoviitsiumis (latorpi lademest kuni pirgu lademeni). Ligi 81 m paksustest ordoviitsiumi kihtidest on võetud 117 proovi keskmise kaaluga 150—200 g. Konodontide esinemissagedus on toodud tabelis, kus litoloogilise tulba kõrval on näidatud proovide võtmise tasemed ja konodontide hulk (5 mm pikkune horisontaaljoon vastab 200 eksemplarile).

Lähemalt vaadeldakse rohkearvuliselt esindatud harulisi konodontide — *Tetraprioniodus*, *Falodus*, *Paracordylodus*, *Prioniodus* ja *Roundya*, millest kolm esimest perekonda on esindatud kõikides proovides ligikaudu võrdse hulga eksemplaridega, kuna *Prionioduse* hulk on poolteist korda suurem ja *Roundya* hulk kolm korda väiksem.

Lühidalt iseloomustatakse konodontide levikut biostratigraafilisest aspektist.

V. VIIRA

ORDOVICIAN CONODONT SUCCESSION IN THE OHESAARE CORE

The article deals with the composition and distribution of the Ordovician conodont fauna in the Ohesaare core (from the Latorp to the Pirgu Stage). 117 samples of an average weight of 150—200 g were taken from Ordovician strata that are about 81 m thick. The frequency of the occurrence of conodonts is presented in the table where next to the lithological graph are shown the levels at which the samples were taken and the amount of the conodonts found (a horizontal line of 5 mm in length corresponds to 200 specimens).

The abundantly occurring branching conodonts are described in detail, such as *Tetraprioniodus*, *Falodus*, *Paracordylodus*, *Prioniodus* and *Roundya*, of which the three first families are represented in all the samples with an approximately equal number of specimens, whereas the amount of *Prioniodus* is one and a half times greater, and that of *Roundya* three times smaller.

The distribution of the conodonts is briefly characterized from a biostratigraphical aspect.

А. М. ЗЫСИН

АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ ИЗМЕНЧИВОСТИ ОСНОВНЫХ ГЕОЛОГО-ПРОМЫШЛЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ ЛЕНИНГРАДСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

Фактический материал, накопившийся за тридцатилетнюю историю разведки и эксплуатации Ленинградского месторождения горючих сланцев, позволяет достаточно полно охарактеризовать особенности изменчивости его основных геолого-промышленных параметров (мощности, качества и условий залегания промышленного пласта горючих сланцев). Эта характеристика может явиться полезной основой для разработки рациональной методики разведки месторождения и для оценки достоверности результатов геолого-разведочных работ.

Изменчивость мощности и основных качественных показателей промышленного пласта горючих сланцев *

Промышленный пласт горючих сланцев в пределах Ленинградского месторождения имеет выдержанную мощность и строение (рис. 1). Закономерное уменьшение мощности отдельных слоев сланца происходит

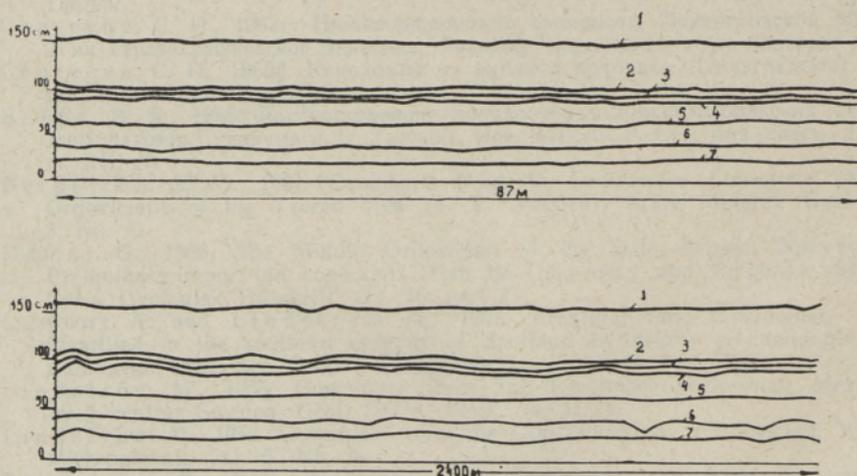
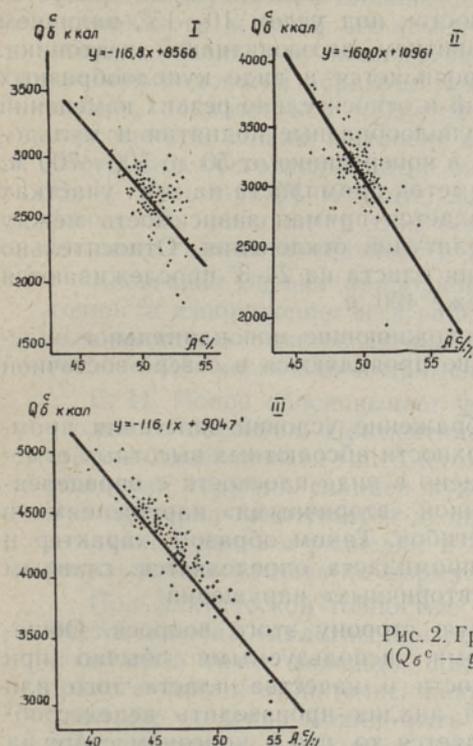


Рис. 1. Изменение мощности слоев промышленной пачки горючих сланцев:

1 — изменение мощности 1-го слоя сланца; 2 — изменение мощности разделяющего прослоя известняка «плита»; 3 — изменение мощности мергелистого сланца; 4 — изменение мощности прослоя известняка «розовая плита»; 5 — изменение мощности 2-го слоя сланца; 6 — изменение мощности прослоя известняка «кулак»; 7 — изменение мощности 3-го слоя сланца.

* При составлении этого раздела частично использованы материалы А. С. Левина и С. В. Парадеева.

с запада на восток и с севера на юг на 0,5—1,0 см на каждые 5 км. Согласно классификации Е. О. Погребницкого [5], по этому признаку месторождение относится к группе очень устойчивых.



Основными показателями качества горючего сланца являются теплотворная способность (Q_6^c) и зольность (A^c). Теплотворная способность сланца закономерно увеличивается по разрезу пласта сверху вниз и по простиранию — с севера на юг, а также в меньшей степени с запада на восток. По численной оценке степени изменчивости теплотворной способности и зольности отдельных слоев сланца месторождение относится к группе весьма равномерных ($V=0 \div 20\%$) [3].

Как показывают расчеты, между теплотворной способностью и зольностью сланца существует обратная пропорциональная зависимость (табл. 1, рис. 2).

Рис. 2. График зависимости теплотворной способности (Q_6^c — y) горючего сланца от зольности (A^c — x):

- I — по 1-му слою сланца
- II — по 2-му
- III — по 3-му

Таблица 1

Значения коэффициента корреляции (Q_6^c и A^c) и уравнения регрессии

Слой сланца	Данные, принятые при расчете уравнения регрессии					Уравнение регрессии *
	Теплотворная способность, ккал		Зольность, %		Коэффициент корреляции	
	средняя	σ	средняя	σ		
1	2703	226,5	50,2	2,1	-0,92	$y = -116,8x + 8566$
2	3093	350,0	49,3	2,1	-0,96	$y = -160,0x + 10961$
3	4253	366,1	41,3	2,9	-0,92	$y = -116,1x + 9047$

* y — значение теплотворной способности; x — значение зольности (твердая зола без CO_2).

Изменчивость гипсометрии промышленного пласта горючих сланцев

Залегание промышленного пласта горючих сланцев характеризуется спокойным падением на юг и юго-восток под углом 10—15', наличием волнистости и незначительным развитием дизъюнктивной тектоники. Волнистое залегание промпласта проявляется в виде куполообразных поднятий, мульдообразных понижений и относительно резких изменений элементов залегания промпласта. Куполообразные поднятия и мульдообразные понижения имеют размеры в поперечнике от 50 до 500—700 м; отклонения абсолютных высотных отметок промпласта на этих участках изменяются от 0,3 до 3,0 м. Наблюдается прямая зависимость между их размерами в поперечнике и амплитудой отклонения. Относительно резкие изменения элементов залегания пласта на 2—3° прослеживаются на протяжении обычно 50—100 и реже 400 м.

Описанные вторичные явления, осложняющие моноклинальное залегание промпласта, наиболее отчетливо проявляются в северо-восточной и восточной частях месторождения.

Следовательно, графическое изображение условий залегания промпласта в виде топографической поверхности абсолютных высотных отметок его почвы может быть представлено в виде плоскости с определенным небольшим наклоном, осложненной «вторичными» нарушениями в виде впадин, куполов и резких перегибов. Таким образом, характер и степень изменчивости гипсометрии промпласта определяется, главным образом, количеством и размером «вторичных» нарушений.

Рассмотрим теперь количественную сторону этого вопроса. Общепринятыми аналитическими способами, используемыми обычно при оценке степени изменчивости мощности и качества пласта того или иного полезного ископаемого, такой анализ производить нецелесообразно. Общим для этих методов является то, что в конечном счете на их основании определяется рассеивание результатов замеров геологических параметров относительно среднего. Гипсометрия же является специфическим свойством месторождения. В отличие от мощности и качества она оценивается не средней величиной высотных отметок, а топографической поверхностью. Следовательно, нас интересует не погрешность определения среднего, а точность топографической поверхности абсолютных высотных отметок, построенной по данным того или иного количества разведочных выработок, т. е. степень соответствия такой топографической поверхности истинной форме залежи.

Для численной оценки степени изменчивости гипсометрии залежи может быть использован метод Е. И. Попова [6], предложившего формулу

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum K^2}{4k}}, \quad (1)$$

где σ — средняя квадратичная ошибка определения абсолютных высотных отметок почвы (кровли) залежи по ее гипсометрическому плану, или численная оценка степени ее изменчивости, м;

$K = [(h_1 + h_3) - (h_2 + h_4)]$, где h_1, h_2, h_3, h_4 — последовательные значения абсолютных высотных отметок почвы (кровли) залежи по точкам разведочной ячейки, в которой производилась интерполяция, м;

k — число значений K .

Е. И. Попов исходит из относительности понятия «изменчивость», рассматривая его как результат наших знаний о свойствах изучаемого объекта. Такой подход позволяет считать точность графического изображения изучаемого геологического параметра в виде топографической поверхности мерой его изменчивости. А поскольку точность, в первую очередь, зависит от количества наблюдений, то и изменчивость, понимаемая подобным образом, также зависит от этого фактора. Следовательно, показатель σ является численной мерой точности построения гипсометрии залежи и степени ее изменчивости на данном этапе изучения. Это обстоятельство не было учтено в работе В. Н. Зарайского и В. И. Кузьмина [2], которые, доказав зависимость σ от количества наблюдений, признали на этом основании формулу (1) неприемлемой для анализа степени изменчивости геологических параметров.

Косвенная оценка природной степени изменчивости гипсометрии по точности изображения ее в виде топографической поверхности абсолютных высотных отметок почвы (кровли) залежи вполне правомочна, в связи с чем возможно и применение для этой цели формулы (1).

Е. И. Попов обосновывает формулу (1) на примере Подмосковского угольного бассейна. Применение ее для оценки точности построения и степени изменчивости гипсометрии промпласта на Ленинградском месторождении горючих сланцев нуждается в экспериментальной проверке. Эта проверка заключается в определении фактической точности гипсометрии по данным разведки и в сравнении полученных результатов с результатами расчета по формуле (1).

Под фактической точностью гипсометрического плана залежи понимается ошибка аналогии или ошибка интерполяции, т. е. измеренные в какой-либо точке значения показателя распространяются на участки, прилегающие к этой точке. Таким образом, фактическая точность гипсометрии численно может быть выражена отклонением отметок истинной поверхности от отметок, снятых с гипсометрического плана, и рассчитана по следующей формуле:

$$\sigma_{\Phi} = \pm \sqrt{\frac{\sum (h_i - h_{\Phi})^2}{n}}, \quad (2)$$

где σ_{Φ} — фактическая средняя квадратичная ошибка определения отметок почвы (кровли) залежи по ее гипсометрическому плану, построенному по данным разведки, м;

h_i — среднее арифметическое из четырех значений отметок подошвы (кровли) залежи в разведочной ячейке, м;

h_{Φ} — фактическая отметка в центре разведочной ячейки, снятая с плана, м;

n — число разведочных ячеек.

В связи с тем, что результаты геолого-разведочных работ по месторождению содержат значительные технические ошибки при определении абсолютных высотных отметок подошвы промпласта по скважинам, для решения поставленной задачи используем данные маркшейдерского гипсометрического плана одного из шахтных полей месторождения, как наиболее точно отражающие особенности залегания промпласта. Эти данные можно принять условно за результаты экспериментальной разведки. Для этого гипсометрический план разбивается на квадраты со стороной 125 м в соответствии с масштабом плана; в углах квадратов, полученных на плане, определяются абсолютные высотные отметки подошвы

промпласта. Определение фактической точности построения гипсометрии по формуле (2) и оценка точности по формуле (1) производились по сеткам 125×125 м (одно положение), 250×250 м (четыре положения), 500×500 м (шестнадцать положений) и 1000×1000 м (шестнадцать положений). Пример расчета для одного положения сети скважин приведен в табл. 2. Результаты расчета в виде средних значений σ и σ_{Φ} из всех положений для одной плотности сети приведены в табл. 3.

Сопоставление рассчитанных значений σ и σ_{Φ} показывает хорошую

Таблица 2

Расчет фактической точности гипсометрии (σ_{Φ}) и оценка точности ее построения (σ) по сетке 500×500 м

h_1	h_3	$a = \frac{h_1 + h_3}{2}$	h_2	h_4	$b = \frac{h_2 + h_4}{2}$	$\frac{h_i = a + b}{4}$	h_{Φ}	$h_i - h_{\Phi}$	$(h_i - h_{\Phi})^2$	K	K^2
21,0	24,4	45,4	22,8	21,9	44,7	22,25	22,7	-0,45	0,20	0,7	0,49
22,8	26,8	49,6	25,3	24,4	49,7	24,82	24,0	+0,82	0,67	0,1	0,01
25,3	29,6	54,9	26,5	26,8	53,3	27,05	27,0	+0,05	0,1	1,6	2,56
26,5	31,2	57,7	29,6	29,6	59,2	29,22	28,5	+0,72	0,51	1,5	2,25
21,9	27,2	49,1	24,4	25,5	49,9	24,75	24,5	+0,25	0,06	0,8	0,64
24,4	28,8	53,2	26,8	27,2	54,0	26,80	26,8	0,0	0,0	0,8	0,64
26,8	30,4	57,2	29,6	28,8	58,4	28,90	29,6	-0,7	0,49	1,2	1,44
29,6	30,8	60,4	31,2	30,4	61,6	30,50	30,6	-0,1	0,01	1,2	1,44
25,5	27,9	53,4	27,2	25,3	52,5	26,98	26,0	+0,98	0,96	0,9	0,81
27,2	29,0	56,2	28,8	27,9	56,7	28,22	28,9	-0,68	0,46	0,5	0,25
28,8	31,4	60,2	30,4	29,0	59,4	29,90	23,7	+1,2	1,44	0,8	0,64
30,4	32,6	63,2	30,8	31,4	62,2	31,35	31,3	+0,05	0,0	1,0	1,0
25,3	29,0	54,3	27,9	28,0	55,7	27,55	27,4	+0,15	0,03	1,6	2,56
27,9	30,6	58,5	29,0	29,0	58,0	29,12	28,5	+0,62	0,38	0,5	0,25
29,0	31,3	60,3	31,4	30,6	62,0	30,60	31,1	-0,5	0,25	1,7	2,89
31,4	34,0	65,4	32,6	31,3	63,9	32,30	33,4	-0,9	0,81	1,5	2,25
28,0	30,5	58,5	29,0	29,0	58,0	29,12	29,2	-0,08	0,01	0,5	0,25
29,0	30,8	59,8	30,6	30,5	61,1	30,22	30,0	+0,22	0,48	1,3	1,69
30,6	30,0	60,6	31,3	30,8	62,1	30,70	31,5	-0,8	0,64	1,5	2,25
31,3	33,5	64,8	34,0	30,0	64,0	32,2	33,3	-1,1	1,21	0,8	0,64
Итого:									8,61		24,92

$$\sigma_{\Phi} = \pm \sqrt{\frac{\sum (h_i - h_{\Phi})^2}{n}} = \pm \sqrt{\frac{8,61}{20}} = \pm 0,65 \text{ м}$$

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum K^2}{4K}} = \pm \sqrt{\frac{24,92}{4 \times 20}} = \pm 0,56 \text{ м}$$

Таблица 3

Сопоставление средних значений σ и σ_{Φ}

Плотность разведочной сети, м	Фактическая точность гипсометрии σ_{Φ} , м	Оценка точности σ , м
125×125	0,21	0,23
250×250	0,40	0,41
500×500	0,58	0,60
1000×1000	0,92	0,93

сходимость их, что говорит о возможности использования формулы (1) для численной оценки точности гипсометрии промпласта по данным разведки. В отношении оценки степени изменчивости гипсометрии промпласта значения показателя σ имеют следующий смысл: природная степень изменчивости условий залегания промпласта такова, что при изображении их в виде топографической поверхности абсолютных высотных отметок подошвы по данным разведки по сети, к примеру, 250×250 м, может быть достигнуто одно конкретное значение точности,

в то время как при разведке по сети меньшей плотности точность построения гипсометрии, соответственно, уменьшается и наоборот. Это положение иллюстрируется графиком зависимости точности построения гипсометрии от плотности разведочной сети по данным расчета σ и σ_{ϕ} (рис. 3); одновременно этот график показывает зависимость точности построения гипсометрии промпласта от степени ее изменчивости.

Анализ точности построенных по данным разведки гипсометрических планов дает возможность более эффективно осуществлять проведение эксплуатационных работ и проектирование горнодобывающих предприятий. Одновременно представляется возможность производить обоснование рациональной методики разведочных работ в зависимости от степени изменчивости залегания промпласта.

Учитывая важность условий залегания промпласта для оценки Ленинградского месторождения горючих сланцев, нельзя ограничиться лишь косвенной численной оценкой степени их изменчивости по точности построения гипсометрических планов. Для разработки методики разведки необходимо установить, к какой группе относится месторождение по степени изменчивости условий залегания, а также проследить особенность проявления изменчивости этого геологического параметра по площади. С этой целью воспользуемся методом, предложенным В. С. Огарковым [4].

Этот метод разработан на примере Подмосковского угольного бассейна и рекомендуется к использованию при аналитической оценке особенностей изменчивости геологических свойств на месторождениях платформенного типа, характеризующихся горизонтальным или слабо наклонным залеганием тела полезного ископаемого, пластообразной или линзообразной формой залежи, большой протяженностью залежи по площади и незначительным развитием дизъюнктивной тектоники. Для Ленинградского месторождения горючих сланцев этот метод применим, поскольку ему свойственны отмеченные выше особенности.

Устойчивость месторождения, согласно В. С. Огаркову, определяется по формуле

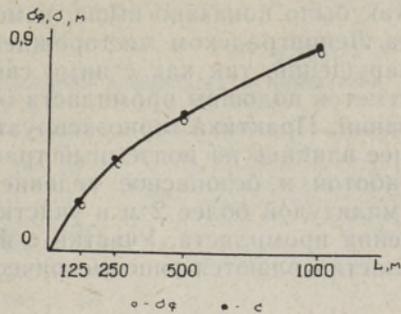
$$P_1 = \frac{s_1}{S}, \tag{3}$$

где P_1 — показатель устойчивости месторождения;

s_1 — суммарная площадь «аномалий» — участков, на которых изменчивость природных свойств выражена наиболее резко, тыс. m^2 ;

S — площадь месторождения, тыс. m^2 .

Прежде чем определить показатель устойчивости по гипсометрии для Ленинградского месторождения, необходимо установить, какие величины отклонений абсолютных высотных отметок подошвы промпласта следует считать аномальными, а какие нет. Критерием для этого служит степень влияния их колебания на проведение горнодобывающих работ.



σ_{ϕ} — фактическая точность гипсометрии; σ — численная оценка точности гипсометрии по формуле (1).

Рис. 3. График зависимости точности построения гипсометрии промпласта по сеткам различной плотности по результатам экспериментальной разведки.

Как было показано выше, изменчивость условий залегания промпласта на Ленинградском месторождении определяется наличием «вторичных» нарушений, так как с ними связаны отклонения абсолютных высотных отметок подошвы промпласта от средних значений и пределы этих колебаний. Практика горноэксплуатационных работ показала, что наибольшее влияние на подземный транспорт, водоотлив, крепление горных выработок и безопасное ведение работ оказывают мульды и купола с амплитудой более 2 м и участки с относительно резким изменением падения промпласта. Участки с изложенными условиями залегания промпласта являются гипсометрически аномальными.

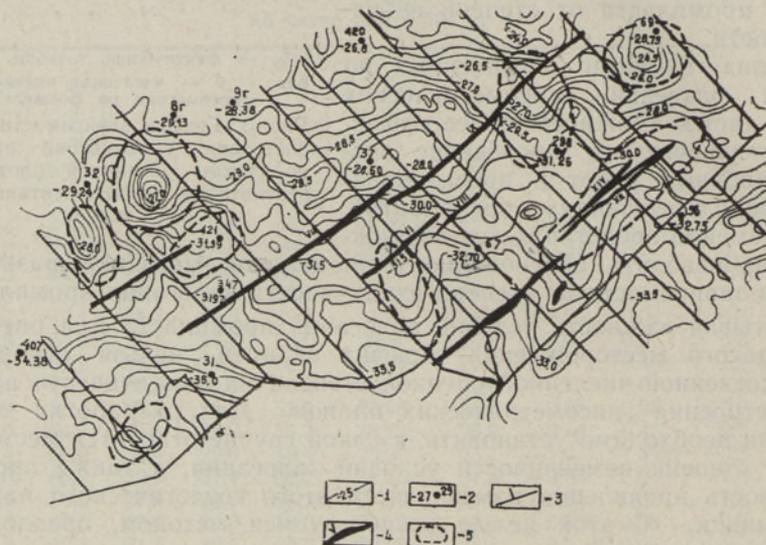


Рис. 4. Гипсометрия подошвы промпласта горючих сланцев с выделенными аномальными зонами:

1 — изогипсы подошвы промпласта; 2 — скважина, ее номер и абсолютная высотная отметка подошвы промпласта; 3 — горные выработки; 4 — карстовые нарушения в промпласте и их номер; 5 — аномалии по гипсометрии.

Аномальные по гипсометрии участки выявлялись и оконтуривались на маркшейдерских планах, примером чему является рис. 4. Суммарные площади, занимаемые гипсометрически аномальными участками, приведены в табл. 4.

Размещение гипсометрических аномальных участков по отдельным шахтным полям и в целом по месторождению не подчиняется определенной закономерности. В некоторых случаях может быть отмечена приуроченность их к зонам трещиноватости северо-восточного простирания, что определяет их в преобладающем северо-восточное направление. Большинство гипсометрически аномальных участков имеет размеры в поперечнике 500—600 м. Форма их овальная, изометрическая.

При группировке гипсометрически аномальных участков по размеру в поперечнике (400 ÷ 500, 500 ÷ 600, 600 ÷ 700 м) устанавливается зависимость между суммарными площадями каждой из групп этих участков.

$$s_1 : s_2 : s_3 = 1 : 1,5 : 3,$$

где s_1, s_2, s_3 — суммарные площади аномальных участков по гипсометрии в тыс. м² — соответственно по группам размеров в поперечнике — 400 ÷ 500, 500 ÷ 600, 600 ÷ 700 м (см. табл. 4).

Таблица 4

Суммарные площади аномальных зон по гипсометрии промпласта и показатель устойчивости (P_1)

Наименование шахтного поля	Размер аномалий в попере- речнике, м	400—500		500—600		600—700		Свыше 700	Сум- марная пло- щадь, тыс. м ²	Пло- щадь шахтного поля, тыс. м ²	Пока- затель устой- чивости P_1
		400—450	450—500	500—550	550—600	600—650	650—700				
Шахтное поле № 1	Площадь аномалий, тыс. м ²	100	112	150	185	240	370	—	1157	9080	0,17
		212		335		610					
Шахтное поле № 2	Площадь аномалий, тыс. м ²	—	275	165	240	325	530	405	1940	10620	0,18
		275		405		855					
Шахтное поле № 3	Площадь аномалий, тыс. м ²	70	112	125	138	150	405	—	1000	5350	0,19
		182		263		555					
Шахтное поле им. Кирова	Площадь аномалий, тыс. м ²	—	135	100	115	—	380	—	730	5030	0,14
		135		215		380					
Ленин- градское место- рождение	Площадь аномалий, тыс. м ²	170	634	540	678	715	1685	405	4827	28400	0,17
		804		1218		2400					

В табл. 4 приведены также результаты расчета показателя устойчи- вости по гипсометрии — P_1 по формуле (3). В целом по месторождению показатель устойчивости по гипсометрии составляет 0,17; наблюдается тенденция его увеличения с запада на восток и с севера на юг.

Согласно классификации В. С. Огаркова [4], Ленинградское место- рождение по условиям залегания промпласта может быть отнесено к группе относительно устойчивых; которая характеризуется $P_1 = 0,25$.

Определение общего количества и распределения гипсометрически аномальных участков по гипсометрии, дополненное оценкой точности по- строения гипсометрических планов по сеткам различной плотности, все- сторонне характеризует особенности изменчивости залегания промпла- ста и тем самым дает возможность установить условия разведки место- рождения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богацкий В. В., Математический анализ разведочной сети, М., 1963.
2. Зарайский В. Н., Кузьмин В. М., К определению изменчивости показателей месторождений с помощью вторых разностей, Изв. вузов. Геология и разведка, № 1, 1965.
3. Крейтер В. М., Поиски и разведка месторождений полезных ископаемых, М., 1961.
4. Огарков В. С., Методика разведки угольных месторождений платформенного типа, М., 1961.
5. Погребницкий Е. О., Геолого-промышленная классификация месторождений ископаемых углей, Тр. лабор. геол. угля АН СССР, вып. 5, 1956.
6. Попов Е. И., К оценке точности изображения залежи полезного ископаемого по данным разведки, Зап. Ленингр. горн. ин-та, 1959.
7. Ушаков И. Н., Горная геометрия, М., 1962.

A. ZOSIN

**LENINGRADI PÕLEVKIVIMAARDLA PEAMISTE GEOLOOGILISTE
TOOTMISPARAMEETRITE MUUTLIKKUSE ANALÜÜS**

Leningradi põlevkivileiukohas määrab geoloogiliste uuringute ratsionaalse metoodika põhiliselt tootsa kihi paksuse, kvaliteedi ja hüpsomeetria muutlikkus.

Tootsa kihi paksuse ja kvaliteedi muutlikkuse poolest võib leiukohta pidada eriti ühtlaseks, tema hüpsomeetria muutlikkuse järgi aga suhteliselt püsivaks.

Lasumustingimuste järgi eraldatakse uuritud leiukohas anomaalsed alad, kirjeldatakse nende kuju, suurust ning selgitatakse leviku seaduspärasused.

A. ZYSIN

**AN ANALYSIS OF THE VARIATION OF THE MAIN GEOLOGICAL PRODUCTION
PARAMETRES OF LENINGRAD OIL SHALE DEPOSITS**

The variation of the thickness, quality and gypsometry of the subface of the productive oil shale (kukersite) strata in the Leningrad Region stipulates an elaboration and choice of rational methods of geological exploration.

According to the variation of the thicknesses of the productive strata, the Leningrad deposit belongs to the group of considerably uniform ones, and according to the variation in gypsometry — to the group of relatively stable ones. The sections containing anomalies in the gypsometry of the subface of productive strata are defined, their configuration and dimensions are described, and the regularities in their distribution are stated.

V. MAASIK, N. LUMP, H. SILDVEE

RASKUSJÕUVÄLJA MUUTUSTE JA MAAKOORE VERTIKAAL- LIIKUMISTE VAHELISE KORRELATSIOONI UURIMISE VÕIMALUSTEST EESTI NSV TERRITOORIUMIL

1965. aastaks jõuti Eesti NSV territooriumi raskusjõuvälja mõõtmise ja interpreteerimisega niikaugele, et võidi asuda komplitseeritumate probleemide lahendamisele. Üks taolisi küsimusi on Eesti NSV territooriumi vertikaalliikumiste ja raskusjõu muutuste korrelatsiooni uurimine [1-3].

Kordusnivelleerimiste andmeil on teada, et maakoore pikaajaliste vertikaalliikumiste suurusjärgk tänapäeval Eesti NSV-s ulatub 0 kuni 3 mm-ni aastas. Maakoore tõus või vajumine peaks aastakümnete jooksul avalduma ka raskusjõuväljas, selle aeglastes muutustes. Maakoore vertikaalliikumiste ja raskusjõuvälja muutuste korrelatsiooni uurimiseks on vajalik rajada kõrge täpsusega gravimeetriliste sammaste võrk.

Kasutades raskusjõu muutuste ja maakoore vertikaalliikumiste vahelist korrelatsiooni, osutub võimalikuks saada mõningaid, olgugi üldisi andmeid neist substraadiprotsessidest, mis on seoses maakoore vertikaalsete liikumistega.

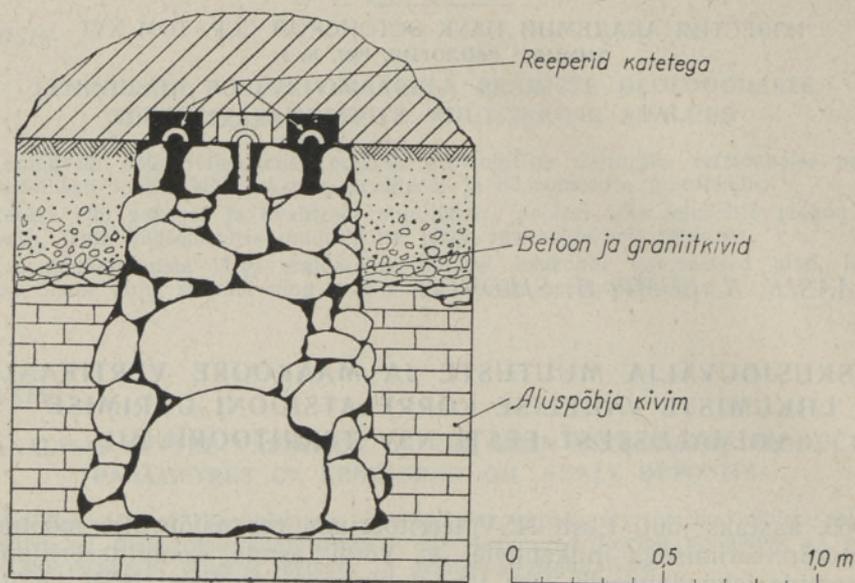
Teoreetilised arvestused, lähtudes kaasaja Fennoskandia maakoore vertikaaltõusu suurusest, näitavad, et raskusjõukiirenduse muutus (μGl aastas) tõusuala üksikutes punktides on järgmine [1]:

Vaasas (Soome)	-1,65	Tartus	0,00
Helsingis	-0,66	Narvas	0,00
Tallinnas	-0,51	Pärnus	0,00

Esitatud andmetest nähtub, et kui gravimeetriliste mõõtmiste täpsus jääb samaks mis kaasajal, s. o. $\pm 0,02$ mGl, siis alles 50 aasta pärast võib fikseerida Tallinnas ja Loode-Eestis raskusjõuvälja pikaajalist muutust, mis on seoses Fennoskandia tõusuga.

Raskusjõu pikaajalise muutuse jälgimiseks ehitati Eestis 11 maaalust sammast (vt. joon. 1 ja [3]). Nende asukohtade valikul arvestati territooriumi geofüüsikalisi, geograafilisi ja geoloogilisi tingimusi. Gravimeetrilised sambad on paigutatud enam-vähem ühtlaselt üle Eesti territooriumi. Sammaste omavahelised kaugused mööda maanteed on 90—160 km. Sambad paiknevad vahetult aluspõhja kivimil (lubja- või liivakivil). Igal sambal on kolm pronksist reeperit, millede omavaheline suhteline kõrgus on määratud täpsusega 0,1 mm. Raskusjõu mõõtmisel asetatakse reeperitele terasplaat ja sellele gravimeeter.

Reepereid kasutatakse ka samba stabiilsuse kontrollimiseks.



Joon. 1.

Gravimeetrilised sambad seoti I või II klassi nivelleerimisvõrguga, et hiljem oleks võimalik kordusnivelleerimiste teel määrata maakoore vertikaallikumise suurusi antud kohtades. Sammaste kõrguste sidumine toimus II klassi nivelleerimistega vastavalt kehtivale üleliidulisele instruksioonile: ühe instrumendiga ning ühe paari kiiludega edasi-tagasi suunas.

Töö käigus püstitati rangemad nõuded, kui seda näeb ette instruksioon. Viseerimiskiire pikkus ei ületanud 50 meetrit ning otse- ja vastasuunaliste käikude vahe ei ületanud $3\sqrt{L}$ mm, kus L on nivelleerimiskäigu pikkus kilomeetris.

Töödeks kasutati nivelliire Ni-104 ja H-1 ning invarlatte. Keskmise nivelleerimiskäikude juhuslik viga on $\pm 0,52$ mm ja süstemaatiline viga — 0,16 mm ühe kilomeetri kohta.

Kõrge täpsusega gravimeetrilise võrgu mõõtmiseks kasutati gravimeetrit «Askania» Gs-11, mida transporditi eriotstarbelise autoga GAZ-69, kuid nagu tööde käigus selgus, pole see kohane taolisteks töödeks.

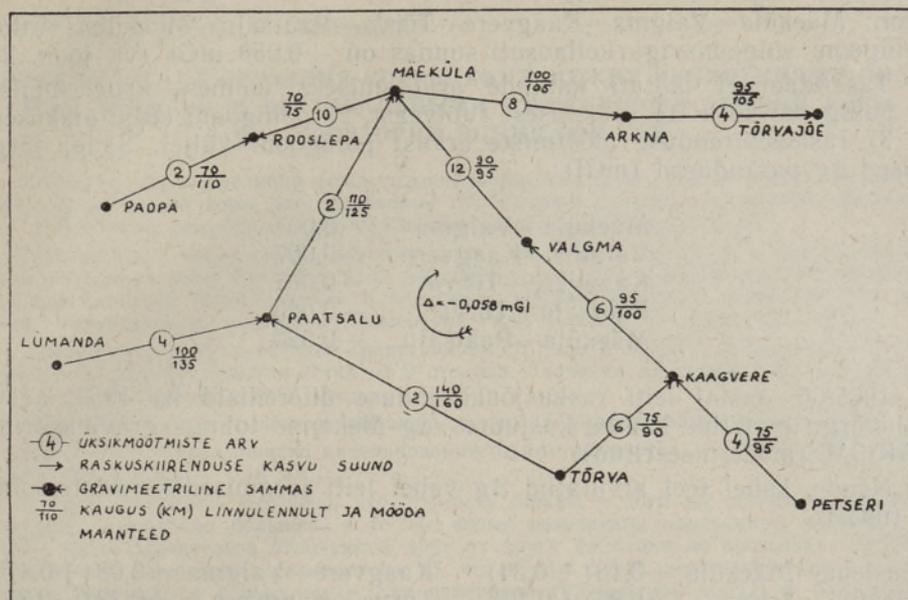
Kõrge täpsusega gravimeetrilisse võrku mõõdeti 9 sammast: Rooslepa, Mäeküla (Harku), Arkna (Rakvere), Tõrvajõe (Narva), Valgma, Kaagvere (Tartu), Tõrva, Paatsalu ja Saaremaa (Lümanda).

Gravitatsioonivälja pikaajalised uurimised kestavad aastakümneid, sellepärast on korduvatel mõõdistamistel vaja kindlustada gravimeetrite etaloneerimine samal etaloonil või kontrollbaasil.

Gravimeetrite etaloneerimiseks rajati juba 1955. aastal Eesti kontrollbaas, mis paikneb Tallinn—Tartu maanteel Kose—Mustla vahelisel lõigul (4 maa-alust sammast). Baasi mõõtsid välja NSVL TA Maafüüsika Instituudi töötajad gravimeetriga ГАЭ-2 (grupis 4 gravimeetrit).

Raskusjõu-sammaste vaheliste Δg vead on $\pm 0,02$ mGl.

Baasi sammaste paigutus lubab elimineerida Eesti NSV territoori



Joon. 2.

riumi vertikaallikumistest tingitud gravimeetrilise baasi sammaste raskusjõu muutusi.

Antud artiklis käsitletud gravimeetriliste sammaste võrgu mõõtmisel määrati gravimeetri Gs-11 konstanti kaks korda, kusjuures tulemused erinesid maksimaalselt $0,003 \frac{\text{mG}}{\text{skaalaühik}}$.

Laboratoorselt kontrolliti gravimeetrit kuus korda, kusjuures tulemused erinesid $\pm 0,001 \frac{\text{mG}}{\text{skaalaühik}}$.

Väljandmete läbitöötamisel võeti arvesse välitemperatuuri mõju gravimeetri näitudele [4].

1965/66. aasta jooksul mõõdeti raskusjõukiirenduse diferentsi 11 eri profiilil. Üldse teostati kahekordseid mõõtmisi (edasi ja tagasi) 30 raskusjõu profiilil.

Kaks sammast — Hiiumaa ja Petseri — jäid mõõtmata, sest nende mõõtmiste vead ületasid tolerantsvea.

Askania-gravimeetriga mõõdetud Δg väärtuste mõõtmisvead (mG) profiilidel on:

Rooslepa—Mäeküla	$\pm 0,06$	Valgma—Kaagvere	$\pm 0,06$
Arkna—Mäeküla	$\pm 0,03$	Kaagvere—Tõrva	$\pm 0,08$
Tõrvajõe—Arkna	$\pm 0,06$	Paatsalu—Tõrva	$\pm 0,05$
Mäeküla—Valgma	$\pm 0,05$	Mäeküla—Paatsalu	$\pm 0,07$

Tabelist saame, et Δg määramise keskmine ruutviga on $\pm 0,06 \text{ mG}$. Mõõtmistel selgus, et ühe ja sama kahekordse mõõtmisprofiili täpsus on suhteliselt suur, kuid erinevatel aegadel mõõdetud profiilide tulemused erinevad üksteisest märgatavalt (ei ületa siiski tolerantsviga); see vihjab süstemaatiliste vigade esinemisele.

Võrgu tasandamiseks vajalikud andmed on antud skeemil 2, kust selgub, et mõõtmisprofiilidel on ainult üks kinnine sõlmpunktideta polü-

goon: Mäeküla—Valgma—Kaagvere—Tõrva—Paatsalu—Mäeküla. Antud polügooni sulgemisviga kellaosuti suunas on $+0,058$ mGl (vt. joon. 2).

Tasandamisel lähtuti kaalude arvutamiseks kolmest kriteeriumist: 1) polügooni külje Δg keskmisest ruutveast, 2) polügooni külje pikkusest ja 3) raskuskiirenduse mõõtmiste arvust polügooni küljel. Saadi järgmised Δg parandused (mGl):

Mäeküla—Valgma	—0,004
Valgma—Kaagvere	—0,007
Kaagvere—Tõrva	—0,007
Paatsalu—Tõrva	—0,020
Mäeküla—Paatsalu	—0,020

1965/66. aastal leiti raskusjõukiirenduse diferentsid ka 1957. aasta põhivõrgu punktide kaudu, kusjuures Δg ülekanne toimus gravimeetriga ГАК-3М (moderniseeritud).

Nende, kahel teel arvutatud Δg vahel leiti järgmised korrelatsioonid k (mGl):

Rooslepa—Mäeküla	$+0,18 (\pm 0,34)$	Kaagvere—Valgma	$+0,08 (\pm 0,47)$
Mäeküla—Arkna	$+0,06 (\pm 0,40)$	Tõrva—Kaagvere	$+0,23 (\pm 0,35)$
Arkna—Tõrvajõe	$+0,17 (\pm 0,57)$	Paatsalu—Tõrva	$-0,26 (\pm 0,47)$
Valgma—Mäeküla	$-0,48 (\pm 0,44)$	Mäeküla—Paatsalu	$-0,22 (\pm 0,38)$

(1957.—1965/66. a. Δg .)

Esitatud andmeist järeldub, et korrelatsioonis esineb suur viga, mis on tingitud 1957. aasta gravimeetriliste punktide veast.

1957. aasta tasandatud gravimeetriliste punktide vaheline Δg viga on $\pm 0,09 \div \pm 0,11$ mGl. Sidused punktid üleliiduliste gravimeetriliste põhipunktidega, saame vea amplituudiks $\pm 0,25 \div \pm 0,33$ mGl. Siit järgneb, et kõnesolev korrelatsiooniviga on tingitud 1957. aasta gravimeetriliste põhipunktide veast, mis on 5 korda suurem kui 1965/66. aasta sammaste sulgemisviga.

Käesolevas artiklis käsitletud gravimeetriliste mõõtmiste ja nivelleerimistöodega pandi alus tulevikus teostatavatele kordusmõõtmistele, mille eesmärgiks on uurida raskusjõuvälja pikaajalisi muutusi ja nende võimalikku seost kaasaegsete maakoore vertikaalliikumistega Eesti NSV territooriumil.

KIRJANDUS

1. Ма а з и к В. Я., О возможности применения гравиметрического метода для вычисления вертикальных движений земной коры и обуславливающих причин, Неотектонические движения в Прибалтике, Тарту, 1960.
2. Ма а з и к В. Я., О связи современных вертикальных движений земной поверхности территории Эстонской ССР с геофизическими полями и фигурой геоида. Современные и новейшие движения земной коры в Прибалтике, Вильнюс, 1964.
3. Ма а з и к В. Я., Перспективы исследований изменений силы тяжести земли на территории ЭССР, Современные и новейшие движения земной коры в Прибалтике, Вильнюс, 1964.
4. Ма а з и к В. Я., Лум п Н. П., Влияние наружной температуры на показания гравиметра Gs-11. Изв. АН ЭССР. Физика. Математика, 16, № 2, 201 (1967).

V. МААЗИК, Н. ЛУМП, Х. СИЛЬДВЕЭ

О ВОЗМОЖНОСТЯХ ИЗУЧЕНИЯ КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ ИЗМЕНЕНИЯМИ ПОЛЯ СИЛЫ ТЯЖЕСТИ И ВЕРТИКАЛЬНЫМИ ДВИЖЕНИЯМИ ЗЕМНОЙ КОРЫ НА ТЕРРИТОРИИ ЭСТОНСКОЙ ССР

Использование корреляций между изменениями поля силы тяжести и вертикальными движениями земной коры дает некоторые обобщенные данные о процессах, проходящих в субстрате, связанные с вертикальными движениями земной коры.

Теоретические вычисления, исходящие из величин современного вертикального поднятия земной коры Фенноскандии, показывают, что если точность гравиметрических приборов остается такой же, как в настоящее время, то только лишь через 50 лет можно зафиксировать длительные изменения силы тяжести на территории ЭССР.

Для фиксации изменений гравитационного поля в ЭССР с большой точностью измерялась гравиметрическая сетка из 9 столбов. Значения Δg определены со средней квадратичной ошибкой $\pm 0,06$ мгал.

Гравиметрические столбы связывались с сеткой нивелирования I или II класса.

Средняя случайная ошибка нивелирования одного километра — $\pm 0,52$ мм и систематическая ошибка — 0,16 мм.

В ходе измерений выяснено, что точность одного и того же двойного профиля измерений достаточно большая, в то же время результаты измеренных профилей в разное время значительно отличаются друг от друга (все-таки не превышая предельной ошибки). Последняя указывает на то, что имеют место систематические ошибки, которые вызываются применяемым для измерений гравиметром Gs-11. В ближайшее время необходимо осуществить с большой точностью повторные измерения на гравиметрической базе для оценки вышеперечисленных систематических ошибок.

В настоящей статье гравиметрическими измерениями и работами по нивелированию заложены основы для дальнейших повторных измерений, цель которых — исследование длительных изменений силы тяжести и их возможную связь с вертикальным движением современной земной коры на территории Эстонской ССР.

V. MAASIK, N. LUMP, H. SILDVEE

MÖGLICHKEITEN EINER ERFORSCHUNG DER KORRELATION ZWISCHEN VERÄNDERUNGEN DES SCHWEREFELDES UND DEN VERTIKALEN ERDKRUSTENBEWEGUNGEN AUF DEM TERRITORIUM DER ESTNISCHEN SSR

Auf Grund der Korrelation zwischen den langfristigen Veränderungen des Schwerefeldes und den vertikalen Erdkrustenbewegungen können wir einige allgemeine Angaben über Prozesse im Substrat bekommen, die mit vertikalen Erdkrustenbewegungen verbunden sind. Theoretische Berechnungen, von der Größe der rezenten vertikalen Erdkrustenbewegungen in Fennoscandia ausgehend, zeigen, daß wir in der Estnischen SSR langfristige Veränderungen des Schwerefeldes (von Vertikalbewegungen bedingt) erst nach Verlauf von 50 Jahren fixieren können. Für diesen Zweck hat man ein genaues Gravimeternetz begründet (9 Punkte, Distanz 90—160 km).

Die Schwereunterschiede werden mit einem Askania-Gravimeter Gs-11 (mittlerer Quadratfehler $\pm 0,06$ mGal) gemessen. Das Gravimeternetz hat man auch mit einem Nivelliernetz I und II Ordnung verbunden.

Durch diese gravimetrischen Arbeiten wird eine Grundlage für künftige Wiederholungsmessungen geschaffen.

LÜHIUURIMUSI * КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

H. PALMRE

MAAÕLI TUNNUSTEST PALUKÜLA KIVIMURRUS HIIUMAAL

X. ПАЛЬМРЕ. О ПРИЗНАКАХ НЕФТИ В КАМЕНОЛОМНЕ ПАЛУКЮЛА НА ОСТРОВЕ ХИИУМАА

H. PALMRE. ÜBER DIE KENNZEICHEN DES ERDÖLS IM STEINBRUCH PALUKÜLA
AUF DER INSEL HIIUMAA

Esimestena on maaõli võimalikku esinemist Hiiumaal märkinud F. Behr (1919), H. Winkler (1920), H. Scupin (1924). Nad konstateerivad, et Hiiumaal esineb Hillestes, Palukülas ja mujal aluspõhja lubjakivides asfaltiiti ning et endises Vaemla mõisas satuti kaevu puurimisel maaõlile. Kodanliku Eesti Raudteevalitsuse Põlevkivi Tööstuse 1. oktoobri 1920. aasta kirja nr. 235/7 andmetel on teada, et Vaemlas puuriti 1914. aastal kaks puurauku, mis mõlemad ulatusid lubjakivikihtidesse. Üks neist, sügavusega 21 m (70 jalga), asus endise mõisahoone juures, teine, sügavusega 121 m (400 jalga), hoonest kaugemal põllul. Selgus, et 40,5 m sügavusel esines surveine vesi koos maaõliga, mis kogunes proovinõus veepinnale. Olist võeti proov ning saadeti analüüsimiseks Bakuusse, kus tehti kindlaks, et tegemist on tõepoolest maaõliga.

Asfaltiidi leidudele Hiiumaa kivimurdudes eespool mainitud autorid olulist tähelepanu ei osutanud.

Nagu näitavad tähelepanekud Paluküla murrus, paljanduvad seal kuni 3,5 m paksuselt sinakashallid ordoviitsiumi lubjakivid, mis tõenäoliselt kuuluvad vormsi lademesse (F_{1b}). Neid lubjakive läbivad lääne-ida ja põhja-lõuna suunas lõhed, kusjuures kihtide kalle on 15° NO. Tõenäoliselt on lubjakivid oma primaarsest asendist ära nihutatud tektooniliste liikumiste toimel, mida lubavad ka arvata Palukülas teostatud puurimistel saadud andmed.

Paluküla kivimurru profiili keskosas esineb kompaksete lubjakivide vahel paksemaid merglikihte. Sealsamas leiduvate kompaksete lubjakivikihtide pinnad on väga konarlised ja stüloliitjad, esineb nihkepindu. Konarapinnaliste lubjakivide vahel on näha pruunikat bituumset merglit ning kohati mustjaspruuni pehmet kleepuvat asfaltiiti, harva esineb lubjakivis olevates väikestes (1–2 mm) poorides pruunikaid vedela maaõli tilke. Maaõli on ka mõnikord kogunenud lubjakivis esinevatesse kaltsiidisoonekestesse, kus ta täidab väikeste kaltsiidikristallide vahelist ruumi. Võib täheldada, et kristalludes on kaltsiit haaranud endaga kaasa

mõningal määral maaõli ning muutunud kollakaspruuniks. Selliseid kollakaspruune kaltsiidikristalle võib täheldada ka mõne fossiili keha lagunemisel tekkinud väikese kaverni seintel. Murru profiili keskosast lubjakivi seest saadud pruunikasmüst veidi kleepuv asfaltiit või bituumen lahustub etanooli-benseeni segus (1:1).

Analüüs näitab, et Paluküla kivimurru lubjakivides esinev pruunikasmüst kleepuv aine on tahkeks muutumata maaõli, mis tõenäoliselt on aluspõhja kivimitesse migreerunud. Eesti NSV Teaduste Akadeemia Keemia Instituudi andmeil sisaldab ta C 82,81, H 9,60, tuhka 2,24 ja O + S 5,35 (dif.) protsenti.

Teatavasti ei tarvitse maaõli olla tekkinud seal, kus ta parajasti esineb, vaid võib migreeruda võrdlemisi kaugele ning koonduda seal, kus selleks on vastavaid struktuurilisi eeldusi, nagu antiklinaale, tektoonilisi murranguid ja nihkeid.

Nagu näitavad senised geoloogilised tähelepanekud Paluküla kivimurrus, puurimised Palukülas ja geofüüsikalised uurimised (M. A. Эфендиева, 1967) Balti mere väinades, võib neis paikades esineda murranguid ja väikseid intrusiive. Kui lisada, et Lätis asuvatel naaberaladel on leitud maaõli, siis on ilmne, et tuleks uurida maaõli esinemise võimalusi ka Eesti NSV territooriumil.

KIRJANDUS

1. Behr F., 1919, Die Vorkommen von Erdöl, Erdölgasen und Brandschiefer in den baltischen Ostseeprovinzen Estland, Livland und Kurland. Berlin—Wien, Petroleum 14, S. 1—16.
2. Scupin H., 1924, Zur Petroleumfrage in den baltischen Ländern. Acta et Comment. Univers. Dorpatensis A VI, 11.
3. Winkler H., 1920, Bemerkungen zu dem Sammelreferat von Dr. F. M. Behr über «Die Vorkommen von Erdöl, Erdölgasen und Brandschiefern in den baltischen Ostseeprovinzen Estland, Livland und Kurland». Petroleum Zeitschrift Berlin—Wien, XV, 843—844.
4. Эфендиева М. А., 1967, Рельеф кристаллического фундамента под акваторией Балтийского моря по магнитометрическим данным. Советская геология 4.

S. RANG, T. PEHK, E. LIPPMAA, O. EISEN

CARBON-13 CHEMICAL SHIFTS OF NORMAL ALKYNES

S. RANG, T. PEHK, E. LIPPMAA, O. EISEN. SÜSINIK-13 KEEMILISED NIHKED SIRGE AHELAGA ALKOÜNIDES

С. РАНГ, Т. ПЕХК, Э. ЛИППМАА, О. ЭЙЗЕН. ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ УГЛЕРОДА-13 n-АЛКИНОВ

Carbon-13 spectra of a few simple acetylenes have been investigated by Lauterbur [1], Friedel and Retcofsky [2] and others [3, 4]. Only the chemical shifts of the sp-hybridized carbon atoms were measured and found to fall into a rather narrow range of 104 to 126 ppm from CS₂ [5, 6] that is usually free from other carbon-13 signals and can be used for the identification of triple bonds.

Very little is known about the chemical shifts of saturated carbon atoms in alkynes. Friedel and Retcofsky note that the methyl resonance in dimethylacetylene is found at higher field than the corresponding shift in both toluene and 2,3-pentadiene, but give no numerical data. The saturated methyl and methylene carbon atoms yield very complicated spectra of weak overlapping multiplets ([3], Fig. 9; [4], Fig. 1) where no exact determination of chemical shifts is possible. Nevertheless these shifts are important in structural analysis [17] and allow to assess the importance of magnetic anisotropy of the triple bond for carbon chemical shifts. Although this bond anisotropy has been estimated as $-1.6 \cdot 10^{-6}$ cm³/mole to $-34.2 \cdot 10^{-6}$ cm³/mole [18] with the most probable values $\Delta\chi = -11.8 \cdot 10^{-6}$ cm³/mole [7] and $\Delta\chi = -16.5 \cdot 10^{-6}$ cm³/mole [8], no exact data are available and the problem of anisotropy effects in carbon-13 spectroscopy is not at all clear [4].

Spin decoupling with a strong perturbing rf field H₂ acting on the hydrogen spins [9] is a powerful method for spectrum simplification, since every carbon atom is represented by a single sharp line with no splitting if

$$|\gamma|H_2 \gg 2\pi|J|; 2\pi|10^6\Delta\delta| \quad (1)$$

where $\Delta\delta$ is the range of the hydrogen chemical shifts and $J = J_{(C^{13}H)}$ are the corresponding coupling constants. Multiplet collapse is accompanied by a two- or threefold increase in peak value and an additional increase in line intensity (and the peak value) is possible as a result of the nuclear Overhauser effect. Using the symbols of Abragam ([10], p. 337) we have

$$\langle I_z \rangle / I_0 = 1 + (\sigma/\rho) (S_0/I_0) \quad (2)$$

where $\langle I_z \rangle$ is the steady state and I_0 the equilibrium magnetization of the carbon-13 nuclei. Since $\sigma/\rho = 1/2$ for dipole-dipole relaxation and $S_0/I_0 = \gamma_H/\gamma_C \cong 4$, an up to threefold increase in line intensity is possible. In benzene an increase of peak value up to 5.5 times has been achieved, but this is not always the case since other relaxation processes [19] interfere, diminishing the σ/ρ ratio. The effect does not depend on scalar spin-spin coupling and strong enhancement is achieved for unsubstituted sp-carbons in 2-octyne (Fig. 1) if the methyl and

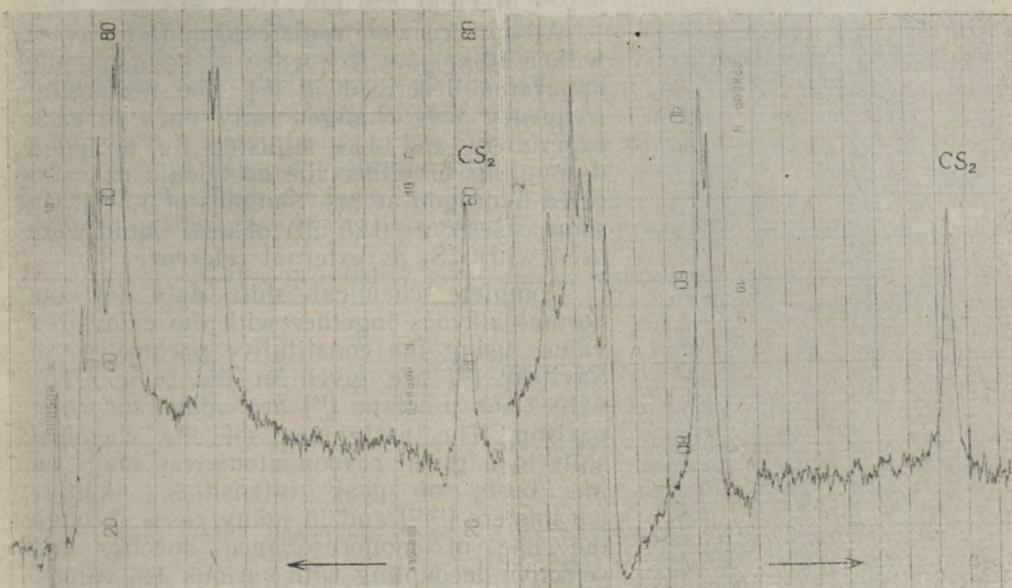


Fig. 1. Fast passage decoupled carbon-13 spectra of octyne-2, registered in two sweep directions.

methylene protons are saturated. For high precision it is advisable to use absorption spectra with not a too strong perturbing rf field [11, 13], but the sensitivity is much less and the ± 0.07 ppm precision is of little use, since acetylenes are particularly susceptible to solvent effects and association. Because of this adiabatic rapid passage [12, 13] was used and the mean shift values for both sweep directions calculated. This technique is simple and allows to work much faster with high sensitivity. The precision is less, only ± 0.5 ppm and relative line intensities are distorted, but the mean values for both sweep directions are unaffected. Since a very strong 250 mG perturbing rf field with an amplitude of 1080 cps was used, the error caused by the deviation of the perturbing frequency from exact resonance $\Delta\omega_2$ is not excessive. If

$$|\gamma|H_2 \gg |\Delta\omega_2|; \quad 2\pi|J| \quad (3)$$

$$\text{then the residual splitting [14, 16] is } J_r = \frac{J\Delta\omega_2}{\gamma H_2}. \quad (4)$$

Since in normal alkynes $\Delta\delta = 1.2$ ppm for the saturated part of the molecule [15] the residual splitting (about 5 cps) is much less than the linewidth $1/\pi T_2^*$. The rf field strength was measured from double resonance spectra where the line splitting is in this case nearly equal to the amplitude of one rotating component of the perturbing rf field [16]. Although a strong Overhauser effect did not allow any splitting of the $\Lambda = 2$ line to be seen, the amplitude $\gamma H_2/2\pi$ could be approximately measured from the splitting of the weak $\Lambda = 0$ line (Fig. 2).

All spectra were registered at 15.1 Mc/sec with a 10 cps/sec frequency sweep using the apparatus described in [13]. The perturbing frequency was changed only once in each experiment and was adjusted for optimum decoupling of either the acetylenic or saturated hydrogen atoms. Samples of 1.5 ml (in some cases only 0.25 ml) of neat liquid were used with CS_2 as external reference.

Complete chemical shift data for the normal alkynes together with the calculated values using the constitutive parameters of Savitsky [17] are given in the table. The values for n-octane [12] are added for comparison. The assignment of the chemical shift to a given carbon atom was made on the basis of peak intensities, additive parameters [12,17] and in many cases through the use of monoresonance spectra and selective decoupling with various $\Delta\omega_2$ values.

The data for the alkynes indicate that quite regular trends exist for the chemical shift values. The chemical shifts of carbon atoms in the higher members conform very well with trends established by earlier members of the series where there is no ambiguity in spectral assignment. It is immediately apparent that the triple bond influences only the shifts of immediate neighbours, the α -carbon atoms, that show a fairly constant diamagnetic shift about 11 to 13 ppm for both methyl and methylene groups. The possible effect on β -carbon atoms is certainly less than 1 ppm if it

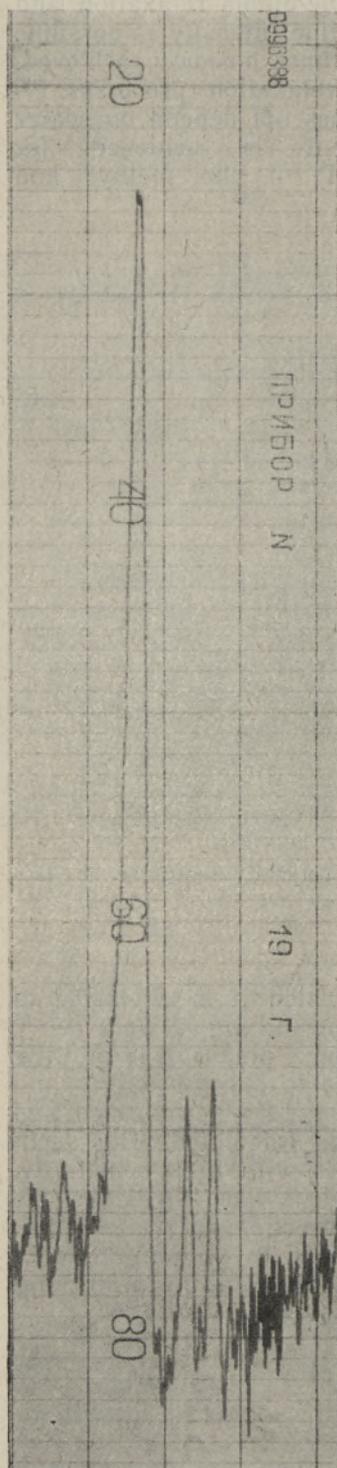


Fig. 2. Selective double resonance carbon-13 absorption spectrum of benzene. The perturbing rf field was attenuated 17 times from the normal value and centered on one carbon-13 satellite line in the proton spectrum. Unsplit $\Lambda = 2$ line on the left, the split $\Lambda = 0$ line on the right.

exists at all and the shifts of β, γ and farther atoms correspond closely to the shifts in similar alkanes. The diamagnetic 11 ppm shift of α -methylene carbon atoms relative to atoms in the same position in paraffins is large. As a result of this shift, in some cases the α -methylene groups absorb in higher field than the methyl groups of the same molecule. If the shift is caused by magnetic anisotropy of the triple bond $\Delta\chi$, then this anisotropy must be even larger than the highest suggested value [18]. This is inconsistent with the small and paramagnetic 0.1 ppm shift of the α -hydrogen atoms in alkynes relative to similar protons in alkenes [15]. The difference of chemical shifts of the two sp-carbon atoms has analytical value. It is 15.2 ± 0.3 ppm in 1-alkynes, 3.4 ± 0.3 ppm in 2-alkynes and 1.6 ± 0.3 ppm in 3-alkynes. These values have significance for higher members of the series only, in the case of butynes and phenylacetylene there are large deviations from these values [3]. The assignment of the sp-carbon shifts in 3-heptyne and 3-octyne is not absolutely certain, though it conforms with the inductive effect and general trend in the series. The selective γ -effect [12] that is important in alkanes, alkenes and some *o*-disubstituted aromatic compounds [20] where it causes an up to 2.5 ppm diamagnetic shift of the fourth carbon atom of a chain may also be operative in acetylenes. The

Carbon-13 chemical shift data for unbranched alkynes

Carbon atoms		Hexyne-1	Hexyne-2	Hexyne-3	Heptyne-1	Heptyne-2	Heptyne-3	Octyne-1	Octyne-2	Octyne-3	Octyne-4	n-Octane ⁴
C ₁	Exptl. ¹	125.1	190.8	178.1	125.1	190.2	178.8	123.5	189.6	177.4	179.8	179.7
	Calcd. ²	125.8	189.4	176.6	125.8	189.4	176.6	125.8	189.4	176.6	176.6	176.6
	Δ ³	-0.7	+1.4	+1.5	-0.7	+0.8	+2.2	-2.3	+0.2	+0.8	+3.2	+3.1
C ₂	Exptl.	109.7	118.8	180.5	109.6	118.3	180.5	108.5	117.7	179.5	171.1	170.7
	Calcd.	110.2	118.7	182.3	110.2	118.7	182.3	110.2	118.7	182.3	169.5	169.5
	Δ	-0.5	+0.1	-1.8	-0.6	-0.4	-1.8	-1.7	-1.0	-2.8	+1.6	+1.2
C ₃	Exptl.	175.1	115.6	112.6	174.8	114.9	114.2	174.1	114.0	112.8	173.3	161.3
	Calcd.	173.8	110.2	110.2	173.8	110.2	110.2	173.8	110.2	110.2	173.8	161.0
	Δ	+1.3	+5.4	+2.4	+1.0	+4.7	+4.0	+0.3	+3.8	+2.6	-0.5	+0.3
C ₄	Exptl.	162.6	172.9	112.6	164.4	174.8	112.3	163.3	174.1	111.5	113.5	164.0
	Calcd.	161.0	173.8	110.2	161.0	173.8	110.2	161.0	173.8	110.2	110.2	161.0
	Δ	+1.6	-0.9	+2.4	+3.4	+1.0	+2.1	+2.3	+0.3	+1.3	+3.3	+3.0
C ₅	Exptl.	171.3	170.9	180.5	161.8	161.3	172.3	163.3	163.0	173.8	113.5	164.0
	Calcd.	169.5	169.5	182.3	161.0	161.0	173.8	161.0	161.0	173.8	110.2	161.0
	Δ	+1.8	+1.4	-1.7	+0.8	+0.3	-1.5	+2.3	+2.0	0.0	+3.3	+3.0
C ₆	Exptl.	179.6	180.4	178.1	170.1	170.7	170.0	160.5	161.1	160.6	173.3	161.3
	Calcd.	176.6	176.6	176.6	169.5	169.5	169.5	161.0	161.0	161.0	173.8	161.0
	Δ	+3.0	+3.8	+1.5	+0.6	+1.2	+0.5	-0.5	+0.1	-0.4	-0.5	+0.3
C ₇	Exptl.				178.5	179.0	179.4	169.1	169.8	169.7	171.1	170.7
	Calcd.				176.6	176.6	176.6	169.5	169.5	169.5	169.5	169.5
	Δ				+1.9	+2.4	+2.8	-0.4	+0.3	+0.2	+1.6	+1.2
C ₈	Exptl.							177.6	178.0	177.9	179.8	179.7
	Calcd.							176.6	176.6	176.6	176.6	176.6
	Δ							+1.0	+1.4	+1.3	+3.2	+3.1

¹ ppm from external CS₂, without corrections for bulk susceptibility, $\delta_{C_6H_6} - \delta_{CS_2} = 65$ ppm.

² calculated with the use of the constitutive parameters of G. B. Savitsky [17].

³ Δ stands for the difference $\delta_{\text{exptl}} - \delta_{\text{calcd}}$.

⁴ D. M. Grant and E. G. Paul [2].

molecular geometry is very different, however, and so the difference in inductive effects of the saturated alkyl groups is considered to be more important in the determination of the chemical shifts of the sp-carbons than such "through space" delocalization effects.

The Overhauser effects provide some insight into the relaxation processes in alkynes. The large increase of line intensity of unsubstituted sp-carbon atoms, even though only more distant hydrogen atoms were saturated, is consistent with the relative insignificance of other relaxation mechanisms for these spins [19], but the very small Overhauser effect of the α -methyl group line (Fig. 1) is puzzling since no very effective additional relaxation mechanisms for sp³-carbon atoms are known.

The differences between calculated [17] and measured chemical shifts are small and show that the Savitsky parameters can well be used in the structural analysis of alkynes. One new constant for the $-\text{C}\equiv$ group, +29 ppm has been added. The equality to the $\equiv\text{C}-$ constant must be purely accidental.

All alkynes were prepared by the usual method of stepwise alkylation of acetylene in liquid ammonia [21] and were purified by fractional distillation through a 40-plate column. The purity was 99.9% as determined by gas-liquid chromatography with the use of a capillary column of 40 m in length and 0.2 mm in diameter coated with triethylene glycol dibutyrate.

REFERENCES

1. Lauterbur P. C., in Nachod F. C., Phillips W. D., ed., *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Academic Press, New York, 1963.
2. Friedel R. A., Reteofsky H. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1300 (1963).
3. Frei K., Bernstein H. J., *J. Chem. Phys.*, **38**, 1216 (1963).
4. Traficante D. D., Maciel G. E., *J. Phys. Chem.*, **69**, 1348 (1965).
5. Stothers J. B., *Quart. Rev.*, **19**, 144 (1965).
6. Липпмаа Э., Оливсон А., Паст Я., *Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук*, **14**, 473 (1965).
7. Pople J. A., Untch K. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4811 (1966).
8. Reddy G. S., Goldstein J. H., *J. Chem. Phys.*, **39**, 3509 (1963).
9. Royden V., *Phys. Rev.*, **96**, 543 (1954).
10. Abragam A., *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford, 1961.
11. Paul E. G., Grant D. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2977 (1964).
12. Grant D. M., Paul E. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2984 (1964).
13. Липпмаа Е., Пехк Т., Паст Я., *Изв. АН ЭССР. Физ., Матем.*, **16**, 345 (1967).
14. Ernst R. R., *J. Chem. Phys.*, **45**, 3845 (1966).
15. Липпмаа Э., Ранг С., Эйзен О., Пускар Ю., *Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук*, **15**, 615 (1966).
16. Anderson W. A., Freeman R., *J. Chem. Phys.*, **37**, 85 (1962).
17. Savitsky G. B., Namikawa K., *J. Phys. Chem.*, **68**, 1956 (1964).
18. Zeil W., Buchert H., *Z. physik. Chem.*, **38**, 47 (1963).
19. Olivson A., Lippmaa E., Past J., *Изв. АН ЭССР. Физ., Матем.*, **16**, 390 (1967).
20. Woolfenden W. R., Grant D. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1496 (1966).
21. Asinger F., Fell B., Steffan J., *Chem. Ber.*, **97**, 1555 (1964).

E. LIPPMAA, S. RANG, O. EISEN, T. PEHK

CARBON-13 CHEMICAL SHIFTS OF NORMAL ALKENES

*E. LIPPMAA, S. RANG, O. EISEN, T. PEHK. SÜSINIK-13 KEEMILISED NIHKED
SIRGE AHELAGA ALKEENIDES*

*Э. ЛИПМАА, С. РАНГ, О. ЭЙЗЕН, Т. ПЕХК. ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ УГЛЕРОДА-13
н-АЛКЕНОВ*

In addition to optical, mainly infrared spectra, proton spectra have been used to study the structure and electronic properties of alkenes [11, 12] and alkanes [13]. Several useful relationships have been found, the spectral patterns of the methyl groups are characteristic of the chain branching and both methyl and methylene patterns are indicative of methylene chain length [13], while the chemical shifts of the unsaturated and α -protons are susceptible to geometric isomerism [11, 12]. But the shift differences are erratic and small, 0.04 to 0.10 ppm only and the most specific difference in spin-spin coupling constants for cis and trans isomers cannot usually be measured from the very complicated spectra. Even double resonance can in this case accomplish only partial simplification of these spectra [14] and it is just impossible to measure the chemical shifts of all different protons in pentenes and more complicated alkenes.

Carbon-13 spectra of unsaturated compounds have been actively investigated. The early results of Holm [1] showed that olefinic carbon nuclei absorb in the same region as aromatic carbons. In the absence of polar substituents the absorption falls into the very crowded region of 44 to 79 ppm from CS_2 . Substituents cause additional shifts and the full range reaches from 38 to 114 ppm [2]. A systematic study of olefins has been reported by Friedel and Retcofsky [3] and using largely these results, it has been shown that for simple hydrocarbons the chemical shift of the unsaturated sp^2 -carbon atoms is a constitutive property that depends on the nearest neighbours only [4]. The chemical shifts of unsaturated carbon atoms in aliphatic compounds can be calculated using the additive parameters of Savitsky [4] with good results but large deviations from additivity occur in alicyclic and especially in rigid unsaturated molecules [6]. Little is known about the chemical shifts of saturated carbon atoms in alkenes. The spectra of these methyl and methylene groups consist of many overlapping lines, placed close together, so that monoresonance spectra of the saturated part of even simple alkenes are usually quite structureless and no determination of chemical shifts is possible ([3], Fig. 2; [6]).

Spin decoupling results in greatly simplified spectra with only one sharp line with many times enhanced peak value for each carbon atom [5-7]. Even if these lines overlap, the doubled line intensity in this case allows exact assignments to be made.

All alkenes were investigated as neat liquids and the experimental conditions were exactly the same as in [5]. As in the case of alkynes, the perturbing frequency was changed in each experiment and was adjusted for maximum decoupling of either the olefinic or saturated hydrogen atoms.

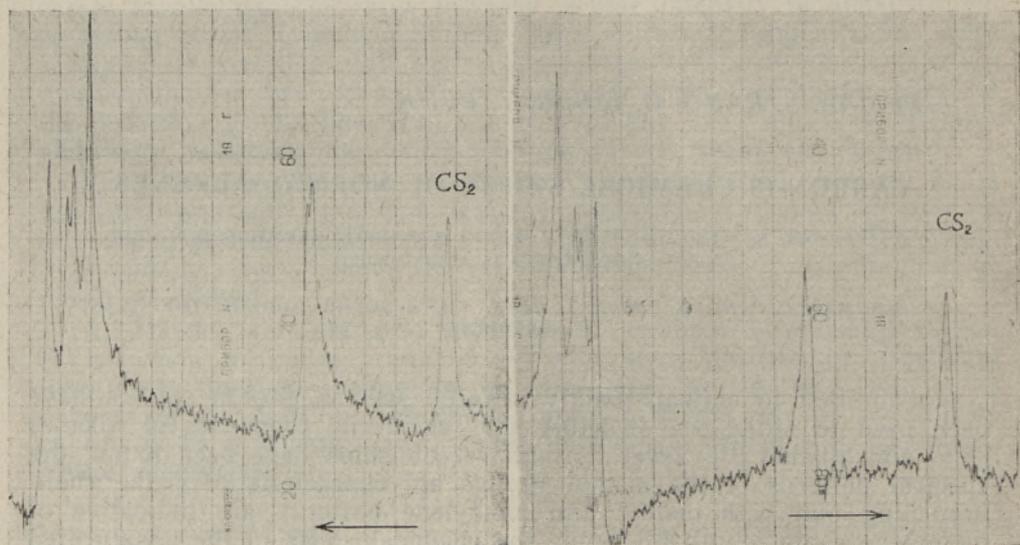


Fig. 1. Fast passage decoupled carbon-13 spectra of trans-octene-3, registered in two sweep directions.

Complete chemical shift data for the alkenes as well as the calculated values [4] and the deviations are given in the table. The assignment of carbon chemical shifts to particular carbon atoms was made on the basis of regular deviations from the corresponding values in similar unsaturated or saturated compounds (n-octane), additive parameters [4, 7], peak intensities and through the use of selective decoupling with various $\Delta\omega_2$ values. The assignment of chemical shifts is not unambiguous for the unsaturated carbon atoms in 3-octenes, where the selective γ -effect [7, 10] may change the relative shift order with respect to 2-octenes. Since this specific effect is clearly absent in 4-octenes where the sp^2 -carbon shifts have quite usual values, the sp^2 -carbon shifts in 3-octenes are assigned to conform with the general trend in this series.

The chemical shift data indicate that both the sp^2 - and sp^3 -carbon shifts fall into the corresponding usual ranges [2]. In the case of asymmetrically placed double bonds in linear molecules, the difference of chemical shifts of the unsaturated carbon atoms has analytical significance. It is 24 ppm in octene-1, 7 ppm in octene-2 and 1.6 ppm in octene-3. There is every reason to expect similar differences in higher alkenes. These differences are practically identical in both cis and trans isomers.

The chemical shifts of saturated carbon atoms show that the double bond influences the shielding of the immediate neighbours only and there is no selective effect on β - or γ -carbon atoms. The shifts of these and other carbon atoms are very close to the corresponding shifts in paraffins. While other carbon chemical shifts can be calculated with

acceptable accuracy, the α -carbon atoms show large and significant deviations of very constant value. The chemical shifts of α -carbon atoms in all cis-trans pairs differ by 5.7 ± 1 ppm and this difference depends neither on the type of the α -carbon atom (methyl or methylene) nor on the position of the double bond in the molecule. The measured shift is larger than the calculated value in all cis-alkenes and smaller than that in all trans-alkenes. These deviations are with one exception much larger than the possible experimental error. In addition to the α -carbons all carbon atoms, both saturated and unsaturated, show in cis-alkenes a small 1 to 2 ppm diamagnetic shift relative to the corresponding atoms in trans-alkenes. This effect has also been noted for sp^2 -carbon atoms in 2-butene [8] and 3-hexene [3]. The reason for this dependence of carbon chemical shifts on geometric isomerism is not clear. In the case of proton spectra of 1,2-substituted ethylenes the magnetic anisotropy of substituents has been suggested as a possible explanation [9], but this is not possible for the symmetrically placed sp^2 -carbon atoms. The

Carbon-13 chemical shift data for unbranched alkenes

Carbon atoms		Octene-1	cis-Octene-2	trans-Octene-2	cis-Octene-3	trans-Octene-3	cis-Octene-4	trans-Octene-4	n-Octane ⁴
C ₁	Exptl. ¹	78.7	180.7	174.7	179.0	179.2	179.4	178.8	179.7
	Calcd. ²	78.7	177.3	177.3	176.6	176.6	176.6	176.6	176.6
	Δ ³	0.0	+3.4	-2.6	+2.4	+2.6	+2.8	+2.2	+3.1
C ₂	Exptl.	54.5	70.0	68.5	173.0	168.3	170.5	169.6	170.7
	Calcd.	55.9	71.6	71.6	170.2	170.2	169.5	169.5	169.5
	Δ	-1.4	-1.6	-3.1	+2.8	-1.9	+1.0	+0.1	+1.2
C ₃	Exptl.	158.7	62.8	61.2	64.4	63.5	164.3	158.0	161.3
	Calcd.	161.7	63.1	63.1	63.1	63.1	161.7	161.7	161.0
	Δ	-3.0	-0.3	-1.9	+1.3	+0.4	+2.6	-3.7	+0.3
C ₄	Exptl.	162.6	167.0	160.2	63.2	61.5	64.4	62.3	164.0
	Calcd.	161.0	161.7	161.7	63.1	63.1	63.1	63.1	161.0
	Δ	+1.6	+5.3	-1.5	-0.1	-1.6	+1.3	-0.8	+3.0
C ₅	Exptl.	162.6	163.9	162.4	166.9	161.5	64.4	62.3	164.0
	Calcd.	161.0	161.0	161.0	161.7	161.7	63.1	63.1	161.0
	Δ	+1.6	+2.9	+1.4	+5.2	-0.2	+1.3	-0.8	+3.0
C ₆	Exptl.	159.9	161.8	160.2	161.5	161.5	164.3	158.0	161.3
	Calcd.	161.0	161.0	161.0	161.0	161.0	161.7	161.7	161.0
	Δ	-1.1	+0.8	-0.8	+0.5	+0.5	+2.6	-3.7	+0.3
C ₇	Exptl.	169.4	170.4	169.5	171.0	170.9	170.5	169.6	170.7
	Calcd.	169.5	169.5	169.5	169.5	169.5	169.5	169.5	169.5
	Δ	-0.1	+0.9	0.0	+1.5	+1.4	+1.0	+0.1	+1.2
C ₈	Exptl.	178.3	179.1	178.2	179.0	179.2	179.4	178.8	179.7
	Calcd.	176.6	176.6	176.6	176.6	176.6	176.6	176.6	176.6
	Δ	+1.7	+2.5	+1.6	+2.4	+2.6	+2.8	+2.2	+3.1

¹ ppm from CS₂, without corrections for bulk susceptibility, $\delta_{C_0H_6} - \delta_{CS_2} = 65$ ppm.

² calculated with the use of the constitutive parameters of G. B. Savitsky [7].

³ Δ stands for the difference $\delta_{\text{exptl}} - \delta_{\text{calcd}}$.

⁴ D. M. Grant and E. G. Paul [7].

magnetic effects must be very small in unsubstituted normal alkenes, since the ≤ 0.05 ppm differences of olefinic, α -methyl and α -methylene proton shifts in cis and trans isomers are nearly two orders of magnitude smaller than in carbon spectra, with opposite signs for α -methyl and α -methylene protons. Steric inhibition of conjugation, as suggested for bulky substituents [14] is quite improbable for the flexible alkyl groups where only hyperconjugation is possible, but some other forms of action through space [7, 10] cannot be entirely discounted. However, since all atoms of the molecule are affected a systematic difference in ΔE suggests itself. The only strong ultraviolet absorption band of normal alkenes is for cis-2-alkenes $\lambda_{\max}^{\text{cis}} = 176.5 \pm 1.5 \text{ m}\mu$ and for trans-2-alkenes $\lambda_{\max}^{\text{trans}} = 179 \pm 1 \text{ m}\mu$ [15, 16]. If the paramagnetic contribution to the chemical shift $\sigma_{\text{p}}^{\text{AA}}$ has in alkenes about the same value as in ethylene [19], then a 1.8 ppm/m μ change in chemical shift values is to be expected and gives the right order of magnitude for the shift differences, although most of these are actually smaller. An analogous analysis of chemical shifts in cyclic ketones gave very similar results where the actual effect was likewise only about a half of the predicted value [17].

With the exception of α -carbon atoms, all calculated shifts [4] agree well with the measured values. The Savitsky parameters can be used to predict the spectra of normal alkenes and the chemical shifts of α -carbon atoms allow the geometric isomers to be recognized.

All alkenes were prepared by selective hydrogenation of alkynes, either with metallic sodium in liquid ammonia to trans-alkenes [18] or in the presence of Lindlar catalyst at room temperature to predominantly cis alkenes. All alkenes were purified by preparative gas-liquid chromatography on AgNO_3 -triethylene glycol columns. The purity was 99.8 per cent (in the case of the unstable cis-4-octene only 75 per cent), as determined by gas-liquid chromatography with the use of a capillary column of 40 m length and 0.2 mm diameter, coated with triethylene glycol dibutyrate.

REFERENCES

1. Holm C. H., J. Chem. Phys., **26**, 707 (1957).
2. Липпмаа Э., Оливсон А., Паст Я., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **14**, 473 (1965).
3. Friedel R. A., Retcofsky H. L., J. Am. Chem. Soc., **85**, 1300 (1963).
4. Savitsky G. B., Namikawa K., J. Phys. Chem., **68**, 1956 (1964).
5. Rang S., Pehk T., Lippmaa E., Eisen O., Изв. АН ЭССР. Хим., Геол. **16**, 346 (1967).
6. Lippmaa E., Pehk T., Past J., Изв. АН ЭССР. Физ., Матем., **16**, 345 (1967).
7. Grant D. M., Paul E. G., J. Am. Chem. Soc., **86**, 2984 (1964).
8. Maciel G. E., J. Chem. Phys., **42**, 2746 (1965).
9. Jackman L. M., Wiley R. H., J. Chem. Soc., 2881 (1960).
10. Woolfenden W. R., Grant D. M., J. Am. Chem. Soc., **88**, 1496 (1966).
11. Липпмаа Э., Ранг С., Эйзен О., Пускар Ю., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **15**, 615 (1966).
12. Stehling F. C., Bartz K. W., Anal. Chem., **38**, 1467 (1966).
13. Bartz K. W., Chamberlain N. F., Anal. Chem., **36**, 2151 (1964).
14. Savitsky G. B., Namikawa K., J. Phys. Chem., **67**, 2754 (1963).
15. Jones L. C., Taylor L. W., Anal. Chem., **27**, 228 (1955).
16. Phillips J. P., Spectra-Structure Correlation, Academic Press, New York, 1964.
17. Savitsky G. B., Namikawa K., Zweifel G., J. Phys. Chem., **69**, 3105 (1965).
18. Campbell K. N., Eby L. T., J. Am. Chem. Soc., **63**, 216 (1941).
19. Pople J. A., Mol. Phys., **7**, 301 (1963/64).

SISUKORD

O. Kirret, I. Ründal, A. Kolk. Põlevkivikerogeeni oksüdeerimisel saadavate dikarbonsüülhapete segu kasutamine polüamiidide sünteesimisel	279
K. Lääts, S. Teng. Geraniooli ja nerooli eraldamis- ja saamiseetodite uurimine. <i>Resüme</i>	291
K. Lääts, S. Teng. Puhaste <i>cis</i> - ja <i>trans</i> -isomeersete nerüül- ja geranüülklooriidi saamise meetodite uurimine. <i>Resüme</i>	298
A. Aarna, P. Christjanson. Kaprolaktaami ja fenoolide molekulaarühenditest. <i>Resüme</i>	305
T. Lesment. <i>n</i> -Okteenide kaksiksideme isomerisatsioon mõnede happeliste katalüsaatorite toimel. <i>Resüme</i>	311
S. Rang, O. Eisen. <i>n</i> -Heptani- <i>n</i> -hepten-1 segude adsorptsiooni tasakaal sünteetilistel tseoliitidel aurufaasis. <i>Resüme</i>	317
V. Viira. Ohesaare puuraugu ordoviitsiumi konodondid. <i>Resüme</i>	329
A. Zõsin. Leningradi põlevkivimaardla peamiste geoloogiliste tootmisparameetrite muutlikkuse analüüs. <i>Resüme</i>	338
V. Maasik, N. Lump, H. Sildvee. Raskusjõuvälja muutuste ja maakoore vertikaallikumiste vahelise korrelatsiooni uurimise võimalustest Eesti NSV territooriumil	339

LÜHIUURIMUSI

H. Palmre. Maaõli tunnustest Paluküla kivimurrus Hiiumaal	344
S. Rang, T. Pehk, E. Lippmaa, O. Eisen. Süsinik-13 keemilised nihked sirge ahelaga alküünides. <i>Resüme</i>	346
E. Lippmaa, S. Rang, O. Eisen, T. Pehk. Süsinik-13 keemilised nihked sirge ahelaga alkeenides. <i>Resüme</i>	351

СОДЕРЖАНИЕ

О. Киррет, И. Рюнда, А. Кольк. Использование смеси дикарбоновых кислот, полученных при окислении керогена сланца, для синтеза полиамидов. <i>Резюме</i>	283
К. Лээтс, С. Тенг. О методах выделения и получения гераниола и нерола	284
К. Лээтс, С. Тенг. Получение чистых <i>цис</i> - и <i>транс</i> -изомеров нерихлорида и геранилхлорида	292
А. Аарна, П. Кристьянсон. О молекулярных соединениях капролактама с некоторыми фенолами	300
Т. Лесмент. Изомеризация двойной связи в <i>n</i> -октенах под действием некоторых кислотных катализаторов	306
С. Ранг, О. Эйзен. Равновесная адсорбция смесей <i>n</i> -гептан- <i>n</i> -гептен-1 в паровой фазе на молекулярных ситах	313
В. Вийра. Ордовикские конодонты из скважины Охесааре	319
А. М. Зысин. Анализ особенностей изменчивости основных геологопромышленных параметров Ленинградского месторождения горючих сланцев	330
В. Маазик, Н. Лумп, Х. Сильдвее. О возможностях изучения корреляций между изменениями поля силы тяжести и вертикальными движениями земной коры на территории Эстонской ССР. <i>Резюме</i>	343

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Х. Пальмре. О признаках нефти в каменоломне Палукюла на острове Хийумаа. <i>Резюме</i>	344
С. Ранг, Т. Пехк, Э. Липпмаа, О. Эйзен. Химические сдвиги углерода-13 <i>n</i> -алкинов. <i>Резюме</i>	346
Э. Липпмаа, С. Ранг, О. Эйзен, Т. Пехк. Химические сдвиги углерода-13 <i>n</i> -алкенов. <i>Резюме</i>	351

CONTENTS * INHALT

O. Kirret, I. Ründal, A. Kolk. Utilisation of dicarboxylic acids obtained by an oxidation of oil-shale kerogens. <i>Summary</i>	283
K. Lääts, S. Teng. Experiments relating to the separation and preparation of geraniol and nerol. <i>Summary</i>	291
K. Lääts, S. Teng. Experiments relating to the preparation of pure <i>cis</i> and <i>trans</i> isomeric neryl and geranyl chlorides. <i>Summary</i>	299
V. Viira. Ordovician conodont succession in the Ohesaare core. <i>Summary</i>	329
A. Zysin. An analysis of the variation of the main geological production parametres of Leningrad oil shale deposits. <i>Summary</i>	338

*

A. Aarna, P. Christjanson. Über die Molekülverbindungen zwischen Caprolactam und Phenolen. <i>Zusammenfassung</i>	305
T. Lesment. Isomerisation der Doppelbindung von <i>n</i> -Oktenen unter der Einwirkung einiger säuriger Katalysatoren. <i>Zusammenfassung</i>	312
S. Rang, O. Eisen. Das Adsorptionsgleichgewicht von Systemen <i>n</i> -Heptan- <i>n</i> -Hepten-1 in der Dampfphase auf synthetischen Zeolithen. <i>Zusammenfassung</i>	318
V. Maasik, N. Lump, H. Sildvee. Möglichkeiten einer Erforschung der Korrelation zwischen Veränderungen des Schwerfeldes und den vertikalen Erdkrustenbewegungen auf dem Territorium der Estnischen SSR. <i>Zusammenfassung</i>	343

KURZMITTEILUNGEN * SHORT COMMUNICATIONS

H. Palmre. Über die Kennzeichen des Erdöls im Steinbruch Paluküla auf der Insel Hiiumaa. <i>Zusammenfassung</i>	344
---	-----

*

S. Rang, T. Pehk, E. Lippmaa, O. Eisen. Carbon-13 chemical shifts of normal alkynes	346
E. Lippmaa, S. Rang, O. Eisen, T. Pehk. Carbon-13 chemical shifts of normal alkenes	351

Peatoimetaja M. Raudsepp

Toimetaja I. Apananski, tehniline toimetaja L. Valentin, korrektorid E. Erm, J. Reier.

Ladumisele antud 2. VIII 1967. Trükkimisele antud 14. X 1967. Staicele Paberivabriku trükipaber nr. 1, 70 × 108/16. Trükipoognaid 5,0 + kleebis + lisa. Tingtrükipoognaid 8,4. Arvestuspoognaid 8,62. Trükiarv 810. MB-06074. Tellimise nr. 5077. H. Heidemanni nim. trükikoda, Tartu, Ülikooli 17/19. II

Сдано в набор 2. VIII 1967. Подписано в печать 14. X 1967. Типогр. бумага № 1. 70×108/16. Бум. ф-ка Стайцелле, Латв. ССР. Печ. л. 5,0+вкл.+прилож. Усл. печ. л. 8,4. Уч.-изд. л. 8,62. Тираж 810 экз. Изд. № 06074. Заказ. № 5077. Типография им. X. Хейдеманны, Тарту, ул. Юликооли, 17/19. II

ILMUNUD KIRJANDUST * НОВЫЕ КНИГИ

БРАНД Дж. и ЭГЛИНТОН Г. Применение спектроскопии в органической химии. Пер. с англ. М., «Мир», 1967. 279 с. — Библиогр. в конце глав.

Геология и математика. Методол., теорет. и орг. вопросы геологии, связанные с применением матем. методов и ЭВМ. Новосибирск, «Наука», [Сиб. отд-ние], 1967. 253 с. (Сиб. отд-ние АН СССР. Ин-т геол. и геофизики). — Библиогр. в конце глав.

Геофизическая аппаратура. [Сб. статей]. Л., «Недра», Ленингр. отд-ние, 1967. (М-во геол. СССР. Особое конструкторское бюро).

Вып. 32. 163 с. — Библиогр. в конце статей.

ДЕГЕНС Э. Т. Геохимия осадочных образований. Пер. с англ. М., «Мир», 1967. 299 с. с илл. — Библиогр. в конце глав.

Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Запада РСФСР. М., «Недра», Ленингр. отд-ние, 1967. (Сев.-Зап. территор. геол. упр.).

7. 232 с. — Библиогр. в конце работ.

МЕЛЬНИКОВ Н. В. Проблемы использования природных ресурсов. Материалы к докладу на майской сессии общего собрания АН СССР (1967 г.). М., 1967. 53 с. (АН СССР).

Многолетние колебания стока и вероятностные методы его расчета. [Сб. статей]. М., Изд-во Моск. ун-та, 1967. 280 с. (Моск. гос. ун-т им. М. В. Ломоносова. Геогр. Фак. Кафедра гидрологии суши). — Библиогр. в конце статей.

Мономеры. Химия и технология СК. [Сб. статей]. Воронеж, Изд-во Воронежского ун-та, 1966. 253 с. (Воронежский гос. ун-т. Науч.-исслед. физ.-хим. ин-т. Труды Проблемной лаборатории химии высокомолекулярных соединений. Вып. 4). — Библиогр. в конце статей.

Новые методы анализа химического состава подземных вод. [Сб. статей]. М., 1967. 168 с. («ВСЕГИНГЕО») — Библиогр. в конце статей.

ПЛЮСНИНА И. И. Инфракрасные спектры силикатов. М., Изд-во Моск. ун-та, 1967. 189 с. — Библиогр. 270 назв.

Приборы для измерения гидрофизических данных и методы их обработки. [Сб. статей]. Киев, «Наукова думка», 1967. 127 с. (АН УССР. Морской гидрофиз. ин-т. Т. 39). — Библиогр. в конце статей.

Приложение некоторых методов математики к интерпретации геофизических данных. [Сб. статей]. Новосибирск, «Наука», Сиб. отд-ние, 1967. 133 с. (АН СССР. Сиб. отд-ние. Ин-т геол. и геофиз.). — Библиогр. в конце статей.

Сапропелевые отложения водоемов Латвийской ССР. Рига, «Зинатне», 1967. 80 с. (АН Латв. ССР. Ин-т химии древесины). — Библиогр. 54 назв.

Современные проблемы физической органической химии. Пер. с англ. М., «Мир», 1967. 559 с. — Библиогр. в конце статей.

СОЛОВЬЕВ С. П. Всесоюзное минералогическое общество и его роль в развитии геологических наук. К 150-летию со дня основания. (1817—1967). Л., «Наука», Ленингр. отд-ние, 1967. 232 с. (АН СССР). Всесоюз. минерал. о-во).

Физико-химическое исследование природных сорбентов и ряда аналитических систем. [Сб. статей]. Саратов, Изд-во Саратов. ун-та, 1966. (Волгогр. гос. пед. ин-т им. А. С. Серафимовича).

Вып. 1. 104 с.

Химические реакции полимеров. [В 2-х т.]. Пер. с англ. М., «Мир», 1967.

Т. 2. 536 с. — Библиогр. в конце глав.

Химия и химическая технология высокомолекулярных соединений. Ташкент, «Фан», 1967. 238 с. (Ташк. текстильный ин-т. Науч. труды. Вып. 2(21)). — Библиогр. в конце статей.

ШУСТОРОВИЧ Е. М. Электронное строение полимерных молекул с кратными связями в основной цепи. М., «Наука», 1967. 111 с. (АН СССР. Ин-т общей и неорган. химии им. Н. С. Курнакова). — Библиогр. 137 назв.

