

Stanisław Berkoźecki

CHLOROWANIE WĘGLA BRUNATNEGO
W ŚRODOWISKU PIĘCIOCHLORKU ANTYMONU

F-44

K-o-280

K-m-255

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem
Profesora dr inż. Aleksandra Wielopolskiego
w Instytucie Chemii Organicznej
Polskiej Akademii Nauk
w latach 1972-1975

Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

O-B.106/76



80000000109655

Warszawa

1975



B Orł 106/76

Promotorowi

Panu Profesorowi dr inż. Aleksandrowi Wielopolskiemu
- podziękowanie za opiekę i pomoc okazywane podczas
wykonywania pracy składa

Autor

Spis treści

s.

| | |
|---|-----|
| I. WSTĘP | |
| II. CEL PRACY | 4 |
| III. CZĘŚĆ OGÓLNA | |
| III.1. Geneza i ogólna charakterystyka węgla brunatnego | 6 |
| III.2. Własności fizykochemiczne węgla brunatnego | 10 |
| III.3. Metody badawcze organicznych paliw stałych | 17 |
| III.3.1. Metody chemiczne badania struktury paliw stałych | 18 |
| III.3.2. Metody analizy strukturalnej | 29 |
| III.3.3. Metody fizyczne badania struktury paliw stałych | 38 |
| IV. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA | 47 |
| IV.1. Przygotowanie i charakterystyka surowca | |
| IV.1.1. Suszenie | 52 |
| IV.1.2. Ekstrakcja | 52 |
| IV.1.3. Charakterystyka surowca | 52 |
| IV.2. Metodyka chlorowania | 58 |
| IV.3. Wstępny rozdział mieszaniny poreakcyjnej | |
| Bilans węgla pierwiastkowego | 60 |
| IV.3.1. Rozdział, identyfikacja i charakterystyka | |
| produktów I, II, III | 64 |
| V. OMÓWIENIE WYNIKÓW | |
| V.1. Bilans i udział węgla pierwiastkowego w produktach | |
| chlorowania węgla | 98 |
| V.2. Bilans i udział chloru w produktach chlorowania | |
| węgla brunatnego | 101 |
| V.3. Bilans azotu | 103 |

| | |
|--|-----|
| V.4. Charakterystyka produktów chlorowania węgla brunatnego | 102 |
| V.5. Porównanie produktu XI z surowcem Kse | 109 |
| V.6. Wpływ czasu składowania węgla brunatnego na wyniki chlorowania | 110 |
| V.7. Bilans antymonu | 111 |
| VI. WNIOSKI | 113 |
| VII. L i t e r a t u r a | 116 |
| VIII. DOKUMENTACJA | |
| Omówienie tablicy 14 | 125 |
| Chromatogramy | 159 |
| Widma masowe | 179 |
| Widma w podczerwieni | 193 |

I. W S T Ę P

Humolity obok sapropelitów są najcenniejszymi gospodarczo organicznymi surowcami energetyczno-chemicznymi. Polska posiada stosunkowo bardzo duże zasoby humolitów w postaci torfu, węgla brunatnych (ok. 7 mld ton) i kamiennych (ok. 100 mld ton) ¹⁾, natomiast ilościowo bardzo ograniczone - ropy naftowej. W tej sytuacji humolity, zwłaszcza węgiel brunatny i kamienny, są stałym obiektem zainteresowania badaczy w zakresach pogłębiania wiedzy o ich własnościach fizykochemicznych oraz poszukiwania metod ich przetwarzania najekonomiczniejszych z punktu widzenia gospodarki narodowej. Rozwój techniczny i wzrost wskaźników demograficznych w świecie przyczyniają się od wielu lat do wzrostu potrzeb energetycznych, surowcowych i potrzeb w zakresie artykułów rolno-spożywczych. W związku z tym węgiel brunatny - traktowany dawniej jako kalorycznie małowartościowe paliwo - zyskał w okresie ostatniego 25-lecia, również i u nas, na znaczeniu przemysłowym. Uwidacznia się to w krajowym wzroście jego wydobycia: od 4,8 mln ton w r. 1950 do około 40 mln ton w r. 1974 ²⁾, a w skali światowej - od około 790 mln ton w r. 1970 do około 841 mln ton w r. 1974 ³⁾. Polska zajmuje obecnie piąte miejsce w świecie jako producent węgla brunatnego i wykorzystuje go w około 90% do wytwarzania energii elektrycznej, przy udziale około 30% tego węgla w jej produkcji. ⁴⁾

Krajowe wydobycie węgla brunatnego nie osiągnęło dotychczas szczytowych możliwości, ponieważ jego wielkość jest w obecnej chwili zależna od zapotrzebowania energetyki.

Duże krajowe zasoby węgla kamiennych nie wpłynęły korzystnie na rozwój przemysłu chemicznej przeróbki węgla brunatnego w takich procesach jak, np.: wytłewanie, zgazowanie, destruktywne uwodarnianie itd., które w CSRS, NRD, RFN czy USA odgrywały od dawna i odgrywają do dziś ważną rolę. Jednym z obiecujących kierunków wykorzystania węgla brunatnego jest jego zastosowanie w rolnictwie. Od dawna znana jest przydatność torfów wysokich, w formie pierwotnej lub przetworzonej, do wzbogacania w humus gleb lekkich. Węgiel brunatny typu ziemistego, choć bardziej zmetamorfizowany niż torf geologicznie młodszy od niego, według wszelkiego prawdopodobieństwa mógłby po odpowiednich przemianach chemicznych również odegrać ważną rolę w gospodarce rolnej. Już obecnie z węgla brunatnego uzyskuje się, np. przez utlenianie, amonowanie, potasowanie, m.in. nawozy amono- i potasohuminianowe ^{5,6)}, a za pomocą bezpośredniego azotowania próbowano uzyskać nawozy azotohuminianowe ^{7,8)}. W Polsce między innymi prowadzone są prace badawcze przez D. Augustyn nad zastosowaniem kwasów huminowych z węgla brunatnego w rolnictwie. ⁹⁾

W Instytucie Chemii Organicznej PAN, w Pracowni Karbochemii przeprowadzono badania nad utleniającym chlorowaniem torfu wysokiego ¹⁰⁾, nad chlorowaniem węgla kamiennych ¹¹⁻¹³⁾ i brunatnych ^{14,15)} oraz utleniającym chlorowaniem ziemistych węgla brunatnych, zakładając, że produkty utleniającego chlorowania węgla brunatnych, bogate w tlen i chlor, powinny wykazać, obok własności regulatorów struktury gleby, własności owado- i grzybobójcze. W badaniach tych stwierdzono ponadto, że chlorowanie i chlorowanie utleniające, oprócz wzbogacenia w chlor i w tlen organicznej substancji tych humolitów, w wyraźny sposób zmie-

niają jej pierwotne własności fizykochemiczne. Ocena przydatności agrotechnicznej, zwłaszcza od strony własności owadobójczych, produktów chlorowania tych humolitów napotykała na trudności. Przyrządzenie ich bowiem w skali laboratoryjnej nie dostarcza dostatecznej ilości dla oceny przydatności w rolnictwie, której określenie wymaga doświadczeń w doniczkach i na poletkach.

Postanowiono więc przeprowadzić badania mające m.in. na celu określenie rodzaju związków występujących w produktach chlorowania ziemistego węgla brunatnego. Stwierdzenie bowiem wśród nich składników o potencjalnej aktywności owadobójczej uzasadniałoby zwiększenie skali doświadczalnej do wymiaru umożliwiającego przyrządzenie niezbędnej ilości dla oceny ich biologicznej aktywności w rolnictwie.

II. CEL PRACY

W kontynuacji wcześniejszych badań wykonanych w Pracowni Karbochemii IChO PAN w tej pracy postawiono sobie za zadanie:

- wyjaśnienie przebiegu chlorowania substancji huminowych ziemistego węgla brunatnego chlorem cząsteczkowym w środowisku pięciochlorku antymonu;
- scharakteryzowanie produktów chlorowania;
- podjęcie próby ustalenia prekursorów, występujących w substancji huminowej węgla brunatnego odpowiedzialnych za utworzenie się poszczególnych składników w produktach chlorowania, i na tej podstawie bliższe scharakteryzowanie struktury substancji huminowej ziemistego węgla brunatnego.

III. CZĘŚĆ OGÓLNA

III.1. GENEZA i OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA WĘGLA BRUNATNEGO

Systematyka geologiczna humolitów, opierająca się na wieku geologicznym utworzenia się określonego złoża węgla, przyjmuje, że 94% światowych zasobów złóż węgla brunatnego powstało w trzeciorzędzie (60 do 1 mln lat temu), a około 3% w okresie jury (155 do 130 mln lat temu). W odróżnieniu, około 64% złóż węgla kamiennego utworzyło się w okresie karbonu (260 do 210 mln lat temu) i około 30% w okresie trzeciorzędu. W Polsce znaczenie przemysłowe mają złoża węgla brunatnego powstałe w okresie trzeciorzędu, zwłaszcza w jego młodszej części zwanej mioce-
nem (22 do 12 mln lat temu), które zalegają w Zagłębiach :
Wschodnio-Łużyckim (Turów), Dolnośląskim, Poznańskim (Konin) i Łódzkim (Bełchatów). Z okresu dolnej jury i kredy występują u nas złoża węgla brunatnego koło Zawiercia, które współcześnie nie posiadają znaczenia przemysłowego.

Prekursorem humolitów była flora, która w tak odległych okresach geologicznych gatunkowo znacznie się pomiędzy sobą różniła. Według dzisiejszych poglądów pierwszym etapem przekształcania się materiału roślinnego w węgle kopalne były ogromne torfowiska. W trzeciorzędzie istniały warunki do ich tworzenia się i odpowiednie warunki wodne do następnego przekształcania się w węgiel brunatny. Proces przemiany obumarłych roślin w węglotwórczy torf był bardzo powolny i odbywał się pod wpływem procesów bio- i fizykochemicznych. Odgrywały tu rolę takie czynniki, jak: dostęp lub brak tlenu, działalność bakterii aerobowych (tlenowców) i anaerobowych (beztlenowców), udział wody, substancji mineralnych itp. Działanie tlenu na szczątki roślinne w warunkach tworzenia się torfu i zwiększanie się

miąższości torfowiska było ograniczone przez nawarstwianie się w torfowisku coraz to nowych ilości szczątkowego materiału roślinnego oraz pokrywania go warstwami wody. Wskutek tego zmniejszała się działalność bakterii aerobowych, natomiast wzmagala się aktywność bakterii anaerobowych. Odbywający się początkowo rozkład materiału roślinnego w warunkach utleniających ustępował miejsca rozkładowi w warunkach coraz uboższych w tlen, w których przeważały procesy redukcyjne.

Procesu utorfienia materiału roślinnego nie można oddzielić od innych form rozkładu obumarłych roślin, zachodzących w przyrodzie. Według Potonié ¹⁶⁾ istnieją cztery formy rozkładu roślin obumarłych : próchnienie, butwienie, utorfienie i gnicie. Przemianom obumarłego materiału roślinnego w torf towarzyszył rozkład poszczególnych składników roślin, lecz z niejednakową szybkością, przy czym odporność ich wzrasta w następującym szeregu: 1) protoplazma, 2) chlorofil, 3) olejki, 4) węglowodany (skrobia i celuloza), 5) lignina, 6) kora z naskórkiem, 7) osłonki nasion, 8) niektóre barwniki, 9) nabłonki liści (kutykule), 10) zarodniki (spory i pyłki kwiatowe), 11) woski, 12) żywice.

Wynikiem procesu utorfienia obumarłego materiału roślinnego był szybki ubytek celulozy i stopniowa przemiana znacznie odporniejszej ligniny między innymi w kwasy rozpuszczalne w wodzie odnajdywane w torfie i w prekursorzy kwasów huminowych i humin. Jeszcze bardziej odporne niż lignina są woski i żywice, które odnajduje się w nieznacznie zmienionej postaci w torfach i węglach brunatnych ¹⁷⁾, p.tabl.1, na s.8.

Tablica 1

Chemiczny skład naturalnych paliw stałych
(procentowa zawartość składników podana przykładowo)

| Substancje chemiczne (wyjściowe) | Drewno % | Torf % | Węgiel brunatny uwęglony | | Produkty procesu uwęglania |
|----------------------------------|--------------|---------------|--------------------------|---------------|-------------------------------------|
| | | | mało | silniej | |
| | | | % | % | |
| Celuloza i pentozany | 65 - | 10 30 | - - | - - | kwasy organ. rozpuszczalne w wodzie |
| Lignina | 30 - - | 15 30 - | 5 60 20 | - 20 70 | kwasy humin. huminy |
| Żywice i woski | 5 - | - 15 | - 15 | - 10 | bituminy |

Procesy biochemiczne i fizykochemiczne, w których rezultacie utworzył się z obumarłych szczątków roślin torf, jak i dalsze procesy zachodzące po nawarstwieniu się materiału mineralnego nazywa się **d i a g e n e z ą**.

Drugi etap uwęglania masy organicznej torfu do węgla kopalnego określa się mianem **m e t a m o r f i z m u**. Zachodzi on pod wpływem ciśnienia, temperatury i czasu w rozumieniu geologicznym. Jest on odpowiedzialny za wytwarzanie się naturalnych stałych paliw organicznych w szeregu: węgiel brunatny - węgiel kamienny - antracyt - grafit. W etapie metamorfizmu postęp w uwęglaniu zachodzi pod wpływem reakcji geochemicznych i geofizycznych, czyli pod działaniem wysokiego ciśnienia wywołanego masą nadkładów mineralnych skał osadowych lub warunków tektonicznych związanych z ruchami górotwórczymi skorupy ziemskiej oraz pod wpływem podwyższonej temperatury.

W procesie przejścia torfu w węgiel kopalny zachodzą wielorakie fizyczne i chemiczne przemiany w układzie koloidu, którym jest organiczna masa torfu. Przede wszystkim postępuje odwodnienie, ubożenie organicznej masy w tlen i wodór oraz wzbogacenie się jej w węgiel pierwiastkowy do 95% w antracycie i 100% w graficie. W procesie tym zachodzą reakcje kondensacji, odwodnienia, odwodornienia, aromatyzacji itp.

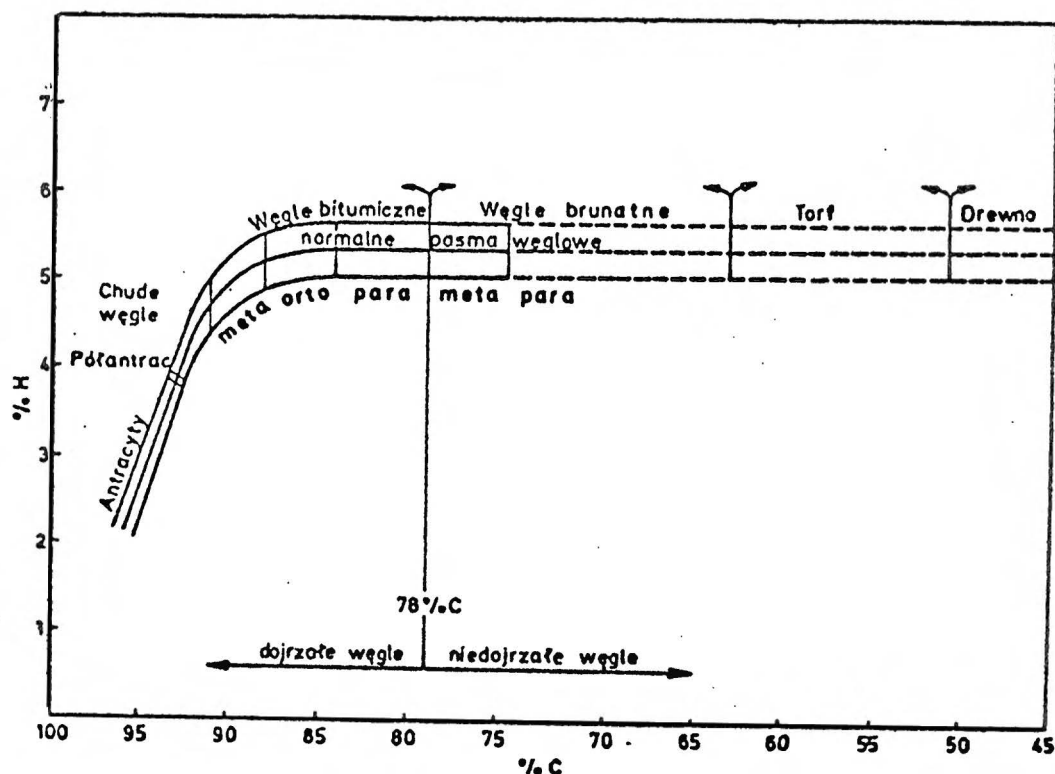
W miarę postępu procesu metamorfizmu zanikają w organicznej masie małych cząsteczkowe składowe o strukturze łańcuchowej, izolowanych pierścieniach aromatycznych itp. i zaznacza się coraz wyższy stopień uporządkowania skondensowanych układów pierścieniowych. Przyjmuje się ogólnie, że złoża węgla brunatnych nie podlegały w procesie metamorfizmu tak drastycznym warunkom ciśnieniowym, temperaturowym i czasowym jak wyżej uwęglone węgle kamienne. Czynniki czasu, choć bardzo istotny, nie może decydująco zaważyć na rezultacie procesu metamorfizmu. Świadczy o tym istnienie w Podmoskiewskim Zagłębiu złóż węgla brunatnego utworzonych w okresie karbonu, to jest 300 mln lat temu. Węgiel ten nie osiągnął, wynikającego z czasu geologicznego, wyższego stopnia uwęglenia, ponieważ nie oddziaływały nań ani wysokie ciśnienie nadkładów skał osadowych, ani ciśnienie tektoniczne, ani też wysoka temperatura.

Współczesny pogląd na genezę złóż węgla brunatnych jest następujący: pramaterią ich była flora, częściowo występująca również w naszej erze w różnych obszarach klimatycznych kuli ziemskiej. Rozkład obumarłego materiału roślinnego w etapie diagenety przebiegał, w odróżnieniu od węgla kamiennych, w warunkach większego oddziaływania tlenu, a proces metamorfizmu w znacznie krótszym czasie geologicznym i w niższej tempera -

turze ($100 \div 180^{\circ}\text{C}$) oraz na obszarach mniejszych ciśnień tektonicznych (metamorfizm dynamiczny) i w innych warunkach stratygraficznych (mniejsze warstwy naćkładu). Wkutek tego węgle brunatne mają strukturę koloidalną, co wiąże się z dużą zawartością wody (ok.60%) w złożu, z ich dużą zwilżalnością, specyficznymi własnościami sorpcyjnymi itp.

III.2. WŁASNOŚCI FIZYKOCHEMICZNE WĘGLA BRUNATNEGO

Węgiel brunatny zajmuje w szeregu uwęglenia humolitów pośrednie miejsce pomiędzy torfem i węglem kamiennym (rys.1).



Rys.1. Systematyka paliw stałych wg C.A.Seylera 18)

Jako mniej zmetamorfizowany niż węgle kamienne, węgiel brunatny wykazuje makroskopowo i mikroskopowo dużą niejednorodność.

W węglu brunatnym występują - zauważalne często nawet nieuzbrojonym okiem - dobrze zachowane pozostałości drewna (ksylity), tkanki niższych roślin węglotwórczych, owoców, nasion, pyłków kwiatowych, liści oraz wtrąceń zwęglonego drewna (fuzytu).

W obrazie mikroskopowym węgla brunatnego zauważalne są luźno ułożone składniki nie mające, w odróżnieniu od węgla kamiennych, spójnej (sprasowanej) struktury warstewkowej. Węgłe brunatne pod względem składu elementarnego, jak i grupowego, są znacznie bardziej złożonym materiałem niż wyżej uwęglone organiczne paliwa stałe.

Klasyfikacja petrograficzna rozróżnia trzy podstawowe grupy węgla brunatnego: lignit (ksylit), węgiel brunatny miękki (ziemisty) i węgiel brunatny twardy. Lignit ma barwę brunatną lub czarną i w dużej mierze zachowaną tkankową strukturę drewna, jak np. w karpach występujących nieraz w pokładach w jednolitym poziomie odpowiadającym ich położeniu w okresie wegetacji.

Węgłe brunatne m i ę k k i e dzieli się na ziemiste i łupkowate. Węgłe brunatne ziemiste są słabo spojone, łatwo się kruszą, mają barwę od żółtej do czarnej i barwią przy dotyku. Węgłe brunatne łupkowate mają przełam uwarstwiony. Na ogół węgłe brunatne miękkie zawierają w złożu do 60% wody, powietrznie suche rozkruszają się, a w przypadku dużej zawartości składników smolistych lub wosku montanowego nadają się do brykietowania.

Węgłe brunatne t w a r d e występują w dwu odmianach: matowej i błyszczącej. Węgłe brunatne matowe mają konsystencję zwięzłą, zbitą, nie kruszą się, przełam ich jest muszłowaty, barwa brunatna, przy dotyku nie barwią. Węgłe brunatne błyszczące mają konsystencję i wygląd zbliżony do węgla kamiennego lub paku, przełam muszłowaty i przeważnie barwę szarą.

Oprócz wymienionych znane są jeszcze specjalne odmiany petrograficzne węgla brunatnego: piropisyty, występujący w kształcie warstw lub soczewek o dużej zawartości wosku montanowego (25 ÷ 60%) i barwie od żółtobiałej do czerwobrunatnej, dysydyl (tzw. węgiel papierowy) o barwie szarej do ciemnobrunatnej, węgle brunatne maziste i węgle brunatne barwiące (brunat kassel-ski). Skład elementarny poszczególnych odmian petrograficznych węgla brunatnego przedstawiono w tablicy 2.

Tablica 2

Skład elementarny węgla brunatnych w %% wag.¹⁹⁾

| Węgle brunatne | C | H | O | S |
|----------------|---------|------------|---------|-----------|
| lignity | 60 ÷ 76 | 5,4 ÷ 4,3 | 32 ÷ 18 | 1,0 ÷ 4,5 |
| ziemiste | 60 ÷ 70 | 4,6 ÷ 7,0 | 30 ÷ 20 | 1,0 ÷ 3,0 |
| matowe | 70 ÷ 75 | 5,0 ÷ 6,5 | 25 ÷ 15 | 1,0 ÷ 3,0 |
| błyszczące | 70 ÷ 80 | 5,0 ÷ 6,5 | 20 ÷ 13 | 1,0 ÷ 3,0 |
| piropisytowe | 70 ÷ 80 | 7,0 ÷ 12,5 | 13 ÷ 8 | 1,0 ÷ 3,0 |

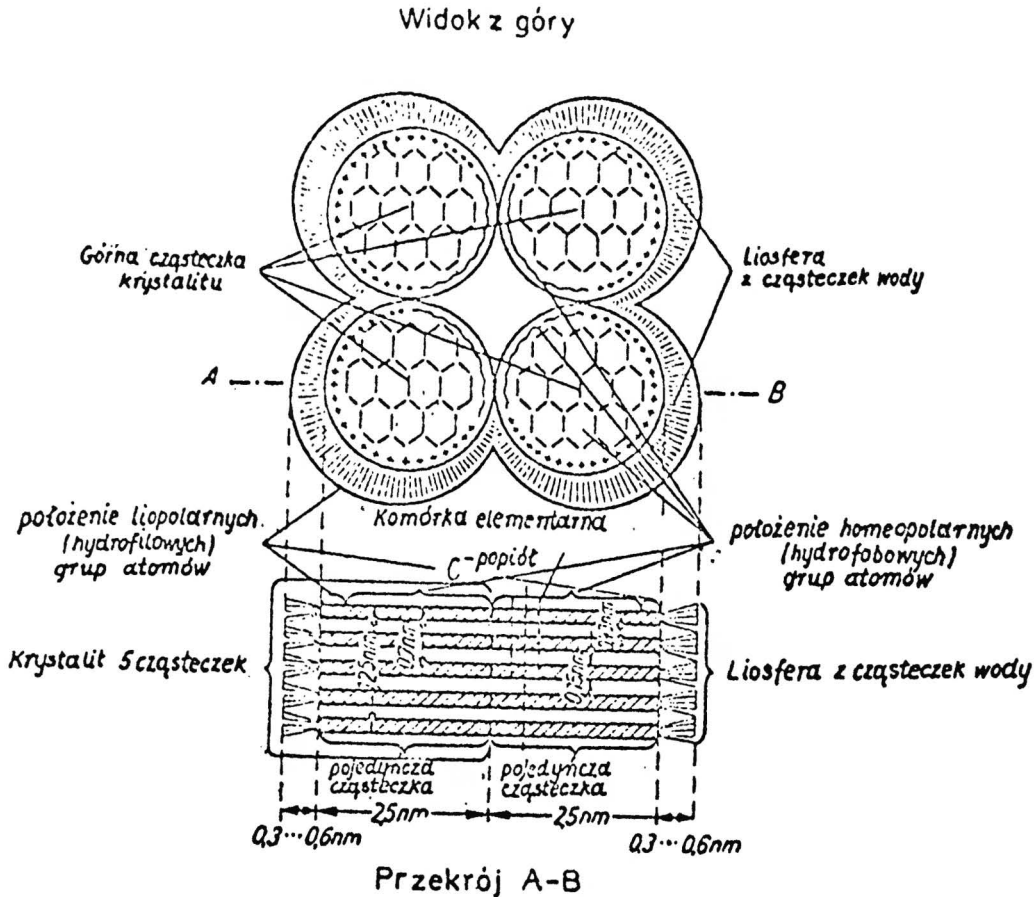
Odmiana petrograficzna i skład chemiczny węgla brunatnego zależy od węglotwórczego materiału roślinnego oraz warunków procesów diagenety i metamorfizmu.

Węgiel brunatny z urobku ma barwę brunatną, ciemniejącą po zetknięciu się z powietrzem na skutek utraty wody oraz zmian w koloidalnych i chemicznych własnościach. Zawiera składniki nieorganiczne: związki mineralne i wodę oraz składniki organiczne: substancje huminowe (huminy i kwasy huminowe) i bitumiczne (woski i żywice), celulozę ligninę i produkty ich wstępnego rozkładu i inne nierozłożone biochemicznie części roślin.

Ogólnie przyjmuje się, że organiczna substancja węgla brunatnego zbudowana jest z makrocząsteczek utrzymujących się w większych skupiskach m.in. za pomocą sił van der Walsa. Z analizy rentgenograficznej wynika, że ma ona budowę krystalitową. Według Agde ²⁰⁾ w strukturze takiego krystalitu o wymiarach $0,8 \div 1,2$ nm i o średnicy około 0,5 nm występuje ponad 20 cząstek kwasów huminowych związanych pomiędzy sobą siłami van der Walsa w micelle (p.rys.2, na s.14). Warstwy kwasów huminowych otoczone są liosferą utworzoną z cząstek wody związanej z nimi siłami dipolowymi; tłumaczy to m.in. dużą zawartość wody (do 60%) w kwasach huminowych znajdujących się w warunkach naturalnych. W warunkach tych kwasy huminowe występują w stanie silnie spęczniałego hydrożelu. Hydrozele te przepajają prawie całkowicie substancję torfową i nadają mało zmetamorfizowanym węglom brunatnym cechy koloidu.

Substancje huminowe decydują o fizykochemicznych własnościach węgla brunatnych. Ich ~~koloidalną~~ wielkocząsteczkowa struktura, niejednorodność chemiczna oraz nierozpuszczalność w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach organicznych uniemożliwiają wyodrębnienie substancji huminowych w czystej postaci. Wskutek tego poznanie ich istoty jest bardzo utrudnione i dotąd nie osiągnięte jednoznacznie.

Substancje huminowe węgla brunatnych zawierają składniki kwaśne, tak zwane kwasy huminowe i huminy; ich udział waha się w szerokich granicach i zależy od stopnia uwęglenia węgla, przy czym ze wzrostem uwęglenia zmniejsza się zawartość kwasów i zwiększa zawartość humin. Kwasy wchodzące w skład substancji huminowych dzieli się na: właściwe kwasy huminowe nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych ani w wodzie, rozpusz-



Rys.2. Schemat przypuszczalnej budowy jednej miceli kwasów huminowych wg Agde 20)

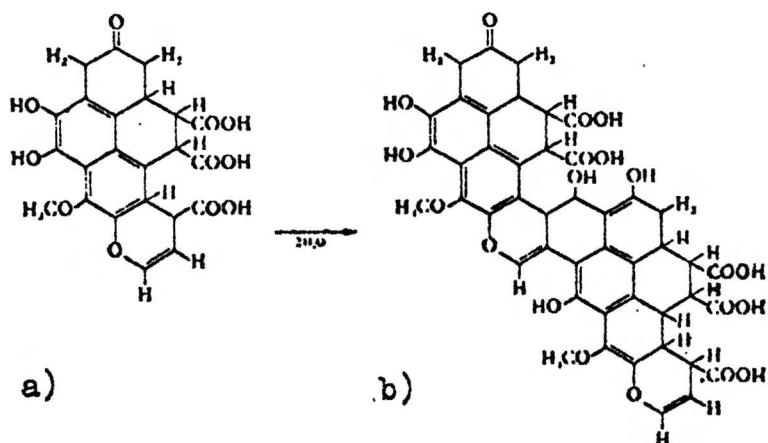
czalne w wodzie kwasy fulwonowe oraz rozpuszczalne w alkoholu lub w acetonie kwasy hymatomelanowe.

Kwasy huminowe, w odróżnieniu od humin, są lepiej scharakteryzowane, ponieważ znacznie łatwiej jest je wydzielić w postaci jednorodnej. Ich skład elementarny waha się w szerokich granicach: $56 \div 70\% \text{ C}$, $3,3 \div 6,2\% \text{ H}$, $\text{N} < 3\%$, $\text{S} < 2\%$, $24 \div 33\% \text{ O}$. 21) Oden 22) określił je jako związki humusowe zdolne do odszczerpienia jonów wodorowych oraz do tworzenia soli z silnymi zasadami. Ich istotną cechą jest to, że są rzeczywistymi kwasami karboksylowymi, zawierającymi również grupy hydroksylowe typu fenolowego, co nadaje im własności koloidalne, hydrofilowe i

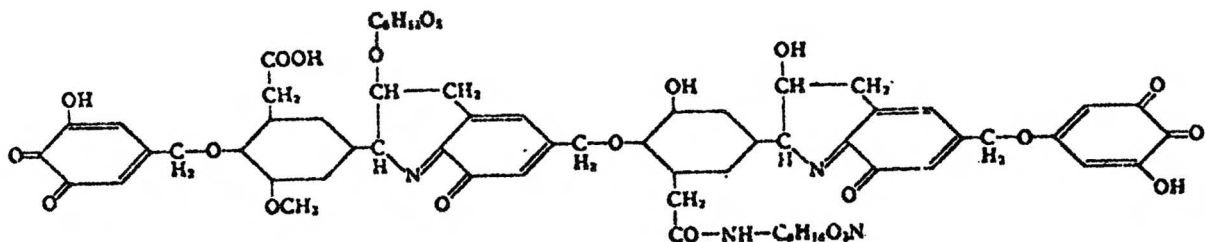
zdolność jonowymienną. Oprócz kwaśnych tlenowych grup funkcyjnych tlen w kwasach huminowych występuje w grupach karbonylowych i metoksyłowych. W średniej jednostce strukturalnej kwasów huminowych występuje ponad 25% atomów tlenu ²³⁾ w reaktywnych grupach funkcyjnych. Średnia masa cząsteczkowa kwasów huminowych waha się od 1000 do 1400; wartość ta zależy w dużej mierze od metody oznaczania. Wskaźniki aromatyczności (f_a) kwasów huminowych, pochodzących z różnych węgla brunatnych wyznaczonych metodą graficzno-densymetryczną, wynoszą od 0,64 do 0,67, a współczynniki kondensacji pierścieniowej ($2 \frac{R-1}{C}$) od 0,21 do 0,24. Stopień kondensacji pierścieniowej średniej jednostki strukturalnej kwasów huminowych jest zatem niewielki, co potwierdzają wyniki analizy rentgenograficznej wykluczające występowanie ugrupowań zawierających więcej niż kilka skondensowanych pierścieni.

W wyniku tych badań zaproponowano szereg modeli dla średniej jednostki strukturalnej kwasów huminowych (rys.3 i 4 na s.16); modele te składają się z nisko skondensowanych układów aromatycznych, hydroaromatycznych i alicyklicznych z krótkimi łańcuchami węglowodorowymi oraz z tlenowych grup funkcyjnych podstawionych zarówno w układach rdzeniowych, jak i łańcuchowych. Jednostki te mogą być połączone ze sobą w większe aglomeraty wiązaniami mostkowymi zawierającymi tlen, siarkę i azot.

W przeciwieństwie do kwasów huminowych huminy charakteryzują się większą zawartością węgla pierwiastkowego (68 ÷ 75%) i mniejszą tlenu (20,4 ÷ 32%) ²⁶⁾. Struktura ich jest w zasadzie podobna do struktury kwasów huminowych pod względem budowy rdzenia węglowodorowego, lecz układy pierścieniowe w huminach są bardziej skondensowane i zawierają w stosunku do węgla



Rys.3. Model cząsteczki: a) kwasów huminowych, b) huminy wg Fuchsa²⁴⁾



Rys.4. Model cząsteczki kwasów huminowych wg Dragunowa²⁵⁾

pierwiastkowego mniej tlenu w ugrupowaniach reaktywnych (rys. 3 b). Są one przypuszczalnie produktami procesu metamorfizmu, m.in. kwasów huminowych, i towarzyszących mu reakcji kondensacji, dekarboksylacji, odwodnienia, odwodornienia, aromatyzacji itp.

Obok substancji huminowych węgle brunatne zawierają mniejszą lub większą ilość bitumu powstałego z wosków i żywic zawartych w węglotwórczym materiale roślinnym. Były one w procesie uwęglenia odporniejsze od innych składników roślin na działanie

czynników bio- i geochemicznych i dlatego też zachowały w dużej mierze pierwotny charakter. Część woskowa zawiera wolne kwasy woskowe i przede wszystkim ich estry z alkoholami woskowymi o $24 \div 30$ atomach C w cząsteczce oraz odpowiadające im ketony. Część żywiczna składa się z kwasów żywicznych, alkoholi żywicznych (rezynoli) i węglowodorów, m.in. politerpenowych. Obok wosków i żywic w bitumie występuje niewielka ilość pochodnych oksykwasów i ich laktonów. Według Kreulena ²⁷⁾ substancja bitumiczna może również powstawać z kwasów huminowych, ponieważ - opierając się na globularno-micelarnym obrazie struktury węgla - stwierdził on podobieństwo elementów strukturalnych substancji bitumicznej do kwasów huminowych i humin. Zgodnie z tym Kreulen przyjmuje, że bitum składa się z micel zdyspergowanych w ochronnej warstwie olejowego środowiska utworzonego z substancji woskowo-żywicznych. W skład jąder tych micel wchodzi kwasy huminowe i huminopodobne substancje, przy czym przejście od fazy olejowej do jądra miceli może być tylko natury fizycznej. Ciągły wzrost wielkości cząsteczek wskazuje na ścisłą zależność między huminami, kwasami huminowymi i bitumem. W konkluzji Kreulen przyjmuje, że własności węgla brunatnych są wypadkową fizykochemicznych własności ich składników grupowych.

III.3. METODY BADAWCZE ORGANICZNYCH PALIW STAŁYCH

Naturę chemiczną paliw stałych bada się różnymi metodami, zarówno klasycznej chemii organicznej, jak i fizycznymi i fizykochemicznymi oraz metodą statystycznej analizy strukturalnej. Dopiero łączna interpretacja wyników uzyskanych różnymi metodami badawczymi umożliwia scharakteryzowanie złożonej organicznej substancji paliw stałych oraz konstruowanie hipotetycznych

modeli jej średnich jednostek strukturalnych. Modele wyprowadzone tą drogą nie odzwierciedlają w sposób rzeczywisty ściśle określonej cząsteczki lub rzeczywistej elementarnej jednostki strukturalnej, lecz są one raczej matematyczno-statystycznie ujętą całością różnorodnych cech własności odpowiedzialnych za specyficzne własności chemiczne i technologiczne poszczególnych paliw w szeregu uwęglenia: od węgla brunatnego do antracytu.

W dotychczasowych badaniach organicznych paliw stałych stwierdzono, że wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia występuje coraz lepsza korelacja pomiędzy oznaczonymi (metodą fizykochemiczną oraz statystyczno-matematyczną analizą strukturalną) cechami tych paliw i wyprowadzonymi na tych podstawach modelami średnich jednostek strukturalnych. W przeglądzie metod badawczych, stosowanych w chemii węgla, zostaną szerzej omówione zwłaszcza te z nich, które miały szczególne znaczenie w pracy eksperymentalnej.

III.3.1 Metody chemiczne badania struktury paliw stałych

A n a l i z a t e c h n i c z n a - umożliwia ustalenie w organicznych paliwach stałych: wilgoci, części lotnych, ciepła spalania i innych własności technologicznych.

A n a l i z a e l e m e n t a r n a - pozwala na ustalenie składu pierwiastkowego organicznych paliw stałych, czyli: węgla, wodoru, azotu, siarki i tlenu. Wyniki jej dają pierwsze wskazówki o strukturze; im niższy od jedności jest stosunek atomowy H/C, tym większy jest udział skondensowanych układów aromatycznych. Na podstawie składu elementarnego i wartości ciepła spalania można także obliczyć wartość opałową węgla.

W tej pracy węgiel i wodór oznaczano metodą Bobrańskiego²⁸⁾, azot - metodą Kjeldahla²⁹⁾; siarki nie oznaczano, gdyż zawartość jej wynosiła poniżej 0,5%; tlen obliczano z różnicy.

A n a l i z a t l e n o w y c h g r u p f u n k c y j n y c h - pozwala na oznaczenie tlenu występującego w węglu w postaci reaktywnej, tzn. w grupach karboksylowych, karbonylowych, hydroksylowych i metoksyłowych, oraz tlenu zwanego niereaktywnym (ugrupowań eterowych i heterocyklicznych), który oblicza się z różnicy między tlenem ogólnym i tlenem reaktywnym.

W tej pracy grupy karboksylowe oznaczano metodą octanową zmodyfikowaną przez Angełową³⁰⁾, grupy karbonyłowe - zmodyfikowaną metodą Romovačkovej i Kesslera³¹⁾, grupy hydroksylowe - metodą Bloma^{32,33)} i grupy metoksyłowe - metodą Klimowej i Zabrodiny^{34,35)} oraz K.Kujawy³⁶⁾.

E k s t r a k c j a węgla kamiennych rozpuszczalnikami organicznymi - odgrywa ważną rolę jako metoda ich rozfrakcjonowania na składniki grupowe, określenia substancji odpowiedzialnych za własności koksownicze itd. Umożliwia ona również uzyskiwanie z węgla użytkowych produktów pośrednich, na przykład ekstrakcja węgla kamiennych zwana ekstrakcją uwodorniającą polega na rozdzieleniu węgla na części: uboższą i bogatszą w wodór. Część bogatsza w wodór przechodzi w warunkach ciśnieniowej ekstrakcji wodorodonorowym rozpuszczalnikiem (tetraliną, uwodornionym olejem antracenenowym) do roztworu i wzbogaca się w wodór pochodzący z rozpuszczalnika. Po oddzieleniu roztworu od stałych składników i destylacyjnym usunięciu rozpuszczalnika ekstrakt (peptyzat) jest tzw.węgłem rafinowanym, gdyż składniki mineralne węgla pozostają w stałej pozostałości poekstrakcyjnej. Może on być przez dalsze uwodornienie przerobiony na tzw.ropę

węglową lub inne materiały. Obszerne dane na ten temat znajdują się w pracach: Krögera ³⁷⁾, van Krevelena ³⁸⁾, Drydena ³⁹⁾, Chorążego ⁴⁰⁾, Rogi i Karabona ⁴¹⁾, Rusina ⁴²⁾ i innych.

Ekstrakcja węgla brunatnych benzenem, benzyną lub mieszaniną benzenu i alkoholu etylowego jest metodą wydzielenia z węgla składników woskowo-żywiczych, tzw. bitumu. Ekstrakcją benzenem lub benzyną ekstrakcyjną uzyskuje się z węgla brunatnych wosk montanowy, a z torfu - wosk torfowy. Procesy te realizowane są w skali przemysłowej w wielu krajach, np. w NRD, ZSRR, RFN. W Polsce, pomimo badań i projektów, realizacja przemysłowa nie doszła do skutku, między innymi z powodu niedostatecznych zasobów wysokobitumicznych węgla brunatnych.

P i r o l i z a , tzw. sucha destylacja lub odgazowanie węgla - polega na jego termicznym rozkładzie bez dostępu powietrza. Ma ona przede wszystkim znaczenie przemysłowe w procesach otrzymywania koksu, półkoksu, wysoko-, średnio- i niskotemperaturowych smół i gazu. Drastyczne warunki tego procesu powodują głębokie przemiany w organicznej substancji węgla, w związku z czym zastosowanie tej metody w bezpośrednich badaniach struktury węgla nie jest przydatne, ma natomiast duże znaczenie w ocenie technologicznych własności węgla kopalnych. Piroliza może być również prowadzona pod zmniejszonym ciśnieniem i wówczas rozkład organicznej substancji węgla może zachodzić w warunkach nie powodujących wtórnych reakcji składników z niej się oddestylowujących. Te pierwotne składniki mogą dostarczać cennych informacji o chemicznym charakterze badanego węgla.

Swann ⁴³⁾ w wyniku suchej destylacji węgla brunatnego (w temperaturze do 350°C i pod ciśnieniem 100 mm Hg) wydzielił 2,6-dwu-t-butyl-4-metylofenol i stwierdził, że związek ten

występował w części związanej z wyżej skondensowanymi układami struktury węgla brunatnego.

R ó ż n i c o w a a n a l i z a termograwimetryczna - polega na pirolizie węgla w inertnej atmosferze. Stosowana w badaniach węgla umożliwia ilościowe pomiary zmian entalpii i odpowiadające jej zmiany masy, wywołane przemianami fizycznymi i chemicznymi pod wpływem temperatury. Spośród licznych termograwimetrycznych badań węgla⁴⁴⁻⁴⁶⁾, prace Pampucha i Rogi⁴⁷⁾ objęły polskie węgle brunatne. Na podstawie uzyskanych wyników badacze ci usystematyzowali organiczne paliwa stałe w szeregu: torf, ziemiste węgle brunatne (mioceny) o 64,3 do 67,8% C, ziemiste węgle brunatne (eoceny) o 68,9 do 71,0 % C, a także poszczególne typy węgla kamiennych i antracyty.

H y d r o l i z a - znajduje zastosowanie do depolimeryzacji oraz do rozdziału węgla na składniki grupowe. Produktami zasadowej hydrolizy węgla kamiennych pod ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze są m.in.: węglowodory parafinowe, fenole o różnej masie cząsteczkowej, kwasy tłuszczowe, alkilowane węglowodory aromatyczne i hydroaromatyczne⁴⁸⁾. Hydroliza z a s a - d o w a węgla brunatnych i młodszych kamiennych pozwala na wydzielenie z nich kwasów huminowych w postaci rozpuszczalnych soli metali alkalicznych. Hydroliza k w a s n a towarzyszy procesowi demineralizacji węgla. W przypadku węgla brunatnego działanie nań 1% roztworem kwasu solnego, w temperaturze otoczenia (20°C) powoduje, obok usunięcia części składników mineralnych, zmiany w jego strukturze (patrz Część dośw., s. 48). Stwierdzono, że im wyższe stężenie kwasu (HCl lub HF) tym większe są te zmiany^{49,50)}.

Depolimeryzacja - organicznej substancji węgla, tzw. reduktywna, jest przydatną metodą w badaniach struktury węgla. Między innymi zachodzi ona pod wpływem działania na węgiel metalicznym sodem w ciekłym amoniaku, powodując rozrywanie mostków eterowych i tioeterowych łączących skupiska skondensowanych pierścieni aromatycznych.⁵¹⁾ Depolimeryzację węgla prowadzi się również w obecności katalizatorów typu Friedel-Craftsa. I tak, w wyniku działania na węgiel kamienny trójfluorkiem boru w obecności fenolu w środowisku rozpuszczalnika organicznego Herédy i in.⁵²⁾ stwierdzili w produktach reakcji obecność rodników etylowego i izopropylowego oraz wydzielili 4,4'-dihydroksydwufenylometan. W zbliżonych warunkach Ouchi i Brooks⁵³⁾ wydzielili z węgla kamiennego 9-(4-metoksy-fenyl)-ksanten, 2-(4-metoksy-fenyl)-ksanten, ksanton oraz 2-(4-metoksy-fenyl)-benzofuran, a Imuta i Ouchi⁵⁴⁾ depolimeryzując w tych warunkach węgiel brunatny wydzielili: 2-(2-metoksy-fenyl)-benzofuran, 9-(2-metoksy-fenyl)-ksanten, 2-(4-metoksy-fenyl)-benzofuran, 9-(4-metoksy-fenyl)-ksanten i 4,4'-dwumetoksydwubenzyl.

Utlenianie - jest stosowane od dawna jako metoda badania węgla. W zależności od zamierzonego celu stosuje się różne czynniki utleniające i różne warunki reakcji. Utlenianie węgla kamiennych i brunatnych kwasem azotowym, tlenem z powietrza i innymi utleniaczami w podwyższonej temperaturze i pod ciśnieniem atmosferycznym powoduje głównie przemianę części ich huminowych składników do regenerowanych kwasów huminowych⁵⁶⁻⁵⁹⁾. Utlenianie tlenem cząsteczkowym w środowisku alkalicznym lub kwasem azotowym, w warunkach podwyższonej

temperatury i zwiększonego ciśnienia, prowadzi do rozpuszczalnych w kwaśnych roztworach wodnych aromatycznych kwasów wielokarboksylowych, kwasu szczawiowego, monokarboksylowych kwasów alifatycznych, dwutlenku węgla, a w przypadku utleniania kwasem azotowym również związków nitrowych (m.in. kwas pikrynowy). Najwięcej informacji o reaktywności i strukturze organicznych paliw stałych uzyskuje się utleniając je nadmanganianem potasowym w środowisku alkalicznym w temp. około 100°C. W ten sposób Sałbut ⁵⁵⁾ wykazał ścisłą zależność pomiędzy stopniem kondensacji pierścieniowej ($2 \frac{R-1}{C}$) i współczynnikiem aromatyczności (f_a) paliw stałych w szeregu: torf - sadza - grafit, a wydajnością produktów i udziałem w nich poszczególnych kwasów benzenokarboksylowych.

C h l o r o w c o w a n i e organicznych paliw stałych - Bevan i Cross ⁶⁰⁾ pierwsi przeprowadzili chlorowanie celulozy, ligniny, torfu i węgla kennelskiego stwierdzając genetyczne pokrewieństwo w strukturach tych materiałów oraz wykazali głębokie przemiany, którym ulegają składniki roślinne w procesie uwęglania. Późniejsze prace, poświęcone chlorowcowaniu organicznych paliw stałych, prowadzono w celu wyjaśnienia ich reaktywności z chlorowcem i ich chemicznej struktury oraz zbadania możliwości bezpośredniej przemiany węgla kopalnych i torfu w użyteczne chlorowcopochodne.

Jako środki halogenujące stosuje się fluor, chlor, brom, jod, trójfluorek chloru, fluorek kobaltowy, chlorek siarczyny itp., w różnych temperaturach i w różnych układach: humolit - odczynnik chlorowcujący, humolit - odczynnik - woda, woda, ~~woda~~, wodne roztwory zasad, organiczne rozpuszczalniki, kwas

solny - nadtlenek wodoru, sole stopione (np. chlorek żelazowy, pięciochlorek antymonu) itp.

Chlorowcowanie węgla kopalnych bezpośrednio chlorowcami w przypadku chloru, bromu i jodu przebiega stosunkowo łagodnie, natomiast w przypadku fluoru reakcja jest gwałtowna i może spowodować nawet zapłon węgla. W zależności od warunków i odczynników fluorujących (fluor cząsteczkowy, fluorek kobaltowy, trójfluorek chloru) powstają obok prostych związków perfluorowych (np. czterofluorometan i sześćfluoroetan) substancje oleiste zawierające do 72% fluoru oraz substancje o zewnętrznych cechach żywic i wosków⁶¹⁻⁶⁵). Trudności w kontrolowaniu gwałtownego przebiegu procesu i głęboka destrukcja organicznej substancji humolitów są powodem, że fluorowanie nie jest przydatne ani w badaniach strukturalnych, ani do uzyskiwania tą drogą użytecznych produktów.

F. Fischer⁶⁶) bromował węgiel kamienny na sucho ciekłym bromem w celu oznaczenia jego stopnia nienasyceń; praktycznie jednak bromowanie⁶⁷⁻⁷¹) i jodowanie⁷²) prowadzi się w rozpuszczalnikach organicznych. Ubocznym produktem chlorowcowania jest zawsze chlorowcowodór, przy czym istnieje ścisła współzależność pomiędzy ilością tworzącego się chlorowcowodoru i warunkami reakcji. Zwiększenie temperatury i przedłużenie czasu reakcji powoduje wzrost ilości tworzącego się chlorowcowodoru, pomimo że ilość przyłączonego chlorowca (bromu, chloru) po przejściu pewnego maksimum przeważnie maleje. Przyczyną tego jest reakcja odchlorowcowywania się organicznej substancji węgla przy podwyższaniu temperatury i przedłużaniu czasu reakcji.

Działanie chlorem lub bromem na węgle brunatne w polu ultradźwięków ^{73,74)} zwiększa szybkość reakcji 170-krotnie w przypadku bromu i 2,5-krotnie w przypadku chloru. Wskazuje to, że rozwinięcie powierzchni węgla wpływa zasadniczo na szybkość reakcji, zwłaszcza w przypadku bromu, który z powodu 2-krotnie większej cząsteczki od chloru trudniej przenika w kapilarny układ węgla. Oporność w przenikaniu bromu w mikrokapilarny układ węgla wykazała również Kujawa-Bukat ⁷⁵⁾ na zdjęciach, wykonanych w mikroskopie scanningowym, węgla brunatnego i jego produktów bromowania. W pracy tej autorka stwierdziła również, że w środowisku czterochloru węgla największy udział ma reakcja substytucji bromu oraz że podstawienie kieruje się przede wszystkim do węgla α w stosunku do tlenu eterowego powodując rozrywanie się tych wiązań mostkowych.

Chlor jest dogodnym odczynnikiem w badaniach fizykochemicznej natury humolitów, ponieważ ma większą od bromu i jodu zdolność przenikania i reagowania z organiczną substancją węgli oraz reaguje z nią łagodniej niż fluor.

Przebieg chlorowania na sucho węgla kamiennych ^{11,12,76-84)} i brunatnych ^{14,85)} chlorem cząsteczkowym zależy od stopnia uwęglenia, temperatury i czasu trwania procesu. Produkty chlorowania węgla zawierają w zależności od warunków procesu od 40 do 50% chloru i są przeważnie lepiej rozpuszczalne w organicznych rozpuszczalnikach oraz znacznie lepiej w wodnych roztworach zasad niż surowiec, zwłaszcza węgiel brunatny.

Węgla kamienne ^{13,86-90)} i brunatne ^{91,92)} chlorowano chlorem cząsteczkowym w zawieszynie wodnej lub w rozpuszczalniku organicznym. Chlorowanie w środowisku wodnym chlorem cząsteczkowym, obok podstawiania się chloru do organicznej sub -

stancji węgla, powoduje jej wzbogacenie się w tlenowe grupy funkcyjne oraz zwiększoną rozpuszczalność w wodnych roztworach zasad i rozpuszczalnikach organicznych.

Chlorowanie chlorem cząsteczkowym węgla w zawieszynie, w wodnych roztworach zasad (KOH) wobec dwutlenku manganu jest raczej procesem utleniania niż chlorowania, ponieważ głównym produktem reakcji jest mieszanina kwasów benzenokarboksyłowych zawierająca poniżej 3% chloru ⁹³⁾.

Pinchin ⁹⁴⁾ w celu stwierdzenia: które z poszczególnych układów organicznej substancji węgla są podatne na reakcję z chlorem, działał na węgle kamienne chlorkiem siarczku wobec nadtlenu benzoilu, zakładając, że chlor w tych warunkach powinien podstawiać się przede wszystkim do reszt alifatycznych, natomiast bez katalizatora - do układów aromatycznych. W wyniku tych badań Pinchin stwierdził, że chlor podstawiał się zarówno w bocznych łańcuchach alifatycznych, jak i w pierścieniach aromatycznych, oraz że brak kierującego działania katalizatora nadtlenkowego pochodzi z zawartych w węglu związków mineralnych i nadtlenków, które katalizują i jedną, i drugą reakcją.

Podobny cel miały badania Givena ⁹⁵⁾ i Cunninghama ⁹⁶⁾, którzy zastosowali N-bromoimid kwasu bursztynowego ⁹⁵⁾, selektywnie halogenujący układy alifatyczne i powodujący podstawienie bromu nawet w obecności podwójnych wiązań, oraz roztwór bromu w lodowatym kwasie octowym z dodatkiem jodu ⁹⁶⁾ kierującym podstawieniem do układów aromatycznych. Wyniki wypadły negatywnie, ponieważ bez względu na warunki i odczynniki chlorowujące przyłączała się niewybiórczo jednakowa ilość chlorowca.

Sposób przyłączenia się chlorowca do poszczególnych układów organicznej substancji węgla określano kolejnymi hydrolizami produktów chlorowcowania ⁹⁷⁾: w pierwszym etapie 10% wodnym roztworem octanu potasowego w temperaturze wrzenia w celu odszczepienia chlorowca związanego z układami alifatycznymi, w drugim - 10% wodnym roztworem wodorotlenku sodowego w celu odszczepienia chlorowca związanego z układami alifatycznymi i alicyklicznymi. Niehydrolizujący w 10% ługu sodowym chlorowiec przyjmuje się jako związany z układami aromatycznymi.

Weiler ⁹⁸⁾ uzyskał rozkład organicznej substancji węgla kamiennego do czterochlorku węgla, sześciochloroetanu i sześciochlorobenzenu, chlorując go chlorem cząsteczkowym w środowisku pięciochlorku antymonu w temperaturze 200°C. Stały produkt chlorowania zawierał 85% węgla pierwiastkowego pochodzącego z surowca i 50% chloru. Produkt ten przyjął jako produkt chlorowania najbardziej skondensowanej części węgla.

Szenbor i inni ^{92,99,100)} prowadzili rozpoznawcze chlorowanie ukraińskiego węgla brunatnego chlorem cząsteczkowym w środowisku pięciochlorku antymonu, a następnie produkt reakcji dochlorowywali pięciochlorkiem antymonu w rurach Cariusa. W stałym produkcie reakcji o masie cząsteczkowej 470 ÷ 760 i zawierającym około 60% chloru oznaczyli udział węgla pierwiastkowego pochodzącego z surowca i z tej wartości wyznaczyli aromatyczność badanego węgla na 42% ⁹²⁾.

Elektrochemiczne (anodowe) chlorowanie węgla kamiennego daje produkty o charakterze kwasów chlorohuminowych o zawartości chloru do 34% ¹⁰¹⁾.

Badania Kunga ¹⁰²⁾ miały bardziej praktyczny aspekt. Chlorował on węgiel kamienny chlorem cząsteczkowym w środowisku

chlorku żelazowego w temperaturze $300 \div 500^{\circ}\text{C}$ i uzyskał jego konwersję w 86% do czterochlorku węgla. Liczne prace poświęcono badaniom wpływu zawartości chloru na własności koksownicze węgla. I tak, np. Nowikow ¹⁰³⁾ i Barash ¹⁰⁴⁾ stwierdzili, że już zawartość 1,5% chloru obniża wydajność lotnych składników i dobry węgiel koksowy traci zdolności koksownicze.

W dostępnych publikacjach produkty chlorowania węgla kamiennych i brunatnych charakteryzowane są jako całość lub jako szerokie frakcje ekstraktów uzyskanych rozpuszczalnikami organicznymi. Charakterystyka ta ograniczała się przeważnie do składu elementarnego oraz wyników analiz spektroskopowych, głównie w podczerwieni, dotyczyły zatem uśrednionych własności związków wchodzących w skład produktów chlorowania, a nie poszczególnych składników. Z tego punktu widzenia najciekawsze badania wykonały Tumurina i Kożewina ¹⁰⁵⁾. Rozdzieliły one ekstrakt acetonowy chlorowanego węgla sapropelowego za pomocą chromatografii kolumnowej na szereg frakcji i analizowały je w podczerwieni stwierdzając, że w miarę elucji kolejnych frakcji zwiększa się zawartość składników coraz bogatszych w układy aromatyczne.

Reasumując, w wyniku chlorowcowania węgla kamiennych i brunatnych wyjaśniono następujące fakty :

- Głębszy rozkład organicznej substancji węgla pod wpływem działania chlorowców uzyskuje się w temperaturach powyżej 100°C . (z wyjątkiem fluorowania).
- Przebieg chlorowcowania zależy od rozwinięcia powierzchni węgla i od stopnia jego uwęglenia.
- Zastosowanie selektywnie działających odczynników chlorowcowających i katalizatorów nie ma wpływu na ukierunkowanie chlo-

rowca do poszczególnych układów występujących w organicznej substancji węgla. Przymuszczalnie przyczyną tego jest katalizujące działanie zawartych w węglu substancji mineralnych i organicznych nadtlenków.

- Chlorowcowanie zmniejsza koksownicze własności węgla koksowych.
- Zwiększanie się rozpuszczalności węgla brunatnych w wodnych roztworach zasad i rozpuszczalnikach organicznych, zwłaszcza polarnych, jest m.in. spowodowane rozrywaniem, w wyniku ich chlorowcowania, mostków eterowych łączących skupiska skondensowanych układów pierścieniowych.
- Chlorowanie pięciochlorkiem antymonu węgla brunatnego w temperaturze 325°C , graniczącej z początkiem jego termicznego rozkładu, powoduje oderwanie układów peryferyjnych związanych z występującymi w nich skondensowanymi układami pierścieniowymi.
- Analizy produktów chlorowcowania węgla kamiennych i brunatnych ograniczały się do określenia ich uśrednionych cech, a nie identyfikowania indywidualów chemicznych wchodzących w ich skład, z wyjątkiem badań produktów fluorolizy i głębokiej chlorolizy węgla kamiennego w pięciochlorku antymonu i chloru żelazowym.

III.3.2. Metody analizy strukturalnej

Metoda graficzno-densymetryczna van Krevelena ¹⁰⁶⁾ wykorzystuje skład elementarny, zawartość tlenowych grup funkcyjnych, niektóre własności fizyczne, jak np. gęstość, współczynnik załamania światła, objętość molową, atomową itp., do określenia podstawowych parametrów strukturalnych organicznej substancji węgla, czyli współczynnika aromatyczności (f_a) i stopnia kon -

densacji pierścieniowej ($2 \frac{R-1}{C}$). W metodzie tej liczbę pierścieni przypadającą na atom węgla pierwiastkowego oblicza się ze stosunku atomowego węgla do wodoru na podstawie następujących równań bilansowych wodoru:

$$\text{dla węglowodorów nasyconych (parafinowych)} \quad H = 2C + 2 \quad (1)$$

$$\text{dla nasyconych węglowodorów pierścieniowych} \quad H = 2C + 2 - 2R \quad (2)$$

gdzie:

H, C - liczba atomów w cząsteczce badanego związku

R - liczba pierścieni.

Zależność (2) wynika ze zmniejszenia się liczby atomów wodoru o dwa przy każdym zamknięciu się pierścienia. Aromatyzacja pierścieni powoduje zmniejszenie się liczby atomów wodoru w cząsteczce o jeden atom na każdy atom węgla aromatycznego (C_a)

$$H = (2C + 2 - 2R) - C_a \quad (3)$$

Po przekształceniu równanie (3) przyjmuje postać :

$$2 \frac{R-1}{C} = 2 - \left(\frac{C_a}{C} + \frac{H}{C} \right) \quad (4)$$

Wyrażenie $2 \frac{R-1}{C}$ określa się jako wskaźnik kondensacji pierścieniowej, a stosunek atomów węgla aromatycznego do ogólnej liczby atomów węgla - aromatycznością albo wskaźnikiem aromatyczności (f_a)

$$f_a = \frac{C_a}{C} \quad (5)$$

Zatem podstawowe równanie (4) można przedstawić w postaci :

$$f_a = 2 - \left(\frac{H}{C} + 2 \frac{R-1}{C} \right) \quad (6)$$

Wskaźnik f_a dla związków alifatycznych ma wartość zerową, wartość jego rośnie w miarę wzrostu udziału węgla aromatycznego w cząsteczce i dla związków czysto aromatycznych równa się jedności.

Wskaźnik kondensacji pierścieniowej przyjmuje wartość zerową dla związków jednopierścieniowych ($R = 1$), a dla układów o nieskończonej liczbie skondensowanych pierścieni, np. dla grafitu ($R = \infty, C = \infty$), równa się jedności.

Dla obliczenia wskaźników równania (4) wykorzystuje się addytywne funkcje molowe, np. objętość molową (V_M), molowe ciepło spalania (Q_M), współczynnik załamania światła w powiązaniu z refrakcją molową (R_M) i inne. Funkcje addytywne wyraża równanie :

$$MF = C \varphi_C + H \varphi_H + O \varphi_O + \dots \sum X_i \varphi_{X_i} \quad (7)$$

gdzie:

MF - addytywna funkcja molowa

M - masa cząsteczkowa

C, H, O - liczba atomów odpowiedniego pierwiastka w cząsteczce

X_i - liczba współczynników strukturalnych i-tego rodzaju na średnią jednostkę strukturalną

$\varphi_C, \varphi_H, \dots, \varphi_X$ - udziały atomów i współczynników strukturalnych w funkcji addytywnej, których wartości liczbowe wyznacza się z substancji modelowych.

Ze względu na to, że masa cząsteczkowa węgla nie jest znana, wprowadza się do obliczeń pojęcie jego zredukowanej masy cząsteczkowej M_C , wyrażającej stosunek masy cząsteczkowej do jednego gramoatomu węgla :

$$M_C = \frac{M}{C} \quad (8)$$

Wartość M_C wynika z zawartości wagowej pierwiastka C w węglu:

$$C_W = \frac{12,01 \cdot 100 \cdot C}{M} \quad (9)$$

gdzie:

C - liczba atomów węgla

C_W - zawartość C w % wag.

a więc
$$M_C = \frac{M}{C} = \frac{1201}{C_W} \quad (10)$$

Dla grafitu $M_C = 12,01$, gdyż $C_W = 100\%$ wag.

Dzieląc równanie (7) przez liczbę atomów węgla w średniej jednostce strukturalnej otrzymuje się je w postaci zredukowa-

nej :

$$\frac{M}{C} F = \varphi_C + \frac{H}{C} \varphi_H + \frac{O}{C} \varphi_O + \dots + \frac{X}{C} \varphi_X \quad (11)$$

Równanie (11) jest równocenne z równaniem (12) obejmującym wszystkie podstawowe rodzaje atomów w organicznej substancji węgla :

$$M_C = A_C + A_H \frac{H}{C} + A_O \frac{O}{C} + A_N \frac{N}{C} + A_S \frac{S}{C} \quad (12)$$

gdzie:

A - masa atomowa odpowiednich pierwiastków

C, H, O, N, S - liczba atomów pierwiastków wynikająca z podzielenia zawartości procentowej danego pierwiastka w węglu przez jego masę atomową.

Wyrażając równanie (12) za pomocą objętości molowej (V_M) :

$$V_M = \frac{M}{d} \quad (13)$$

gdzie:

d - gęstość badanej substancji

otrzymuje się zredukowaną postać równania (12), która wyraża objętość molową przypadającą na gramoatom węgla :

$$\frac{M_C}{d} = V_C + V_H \frac{H}{C} + V_O \frac{O}{C} + V_N \frac{N}{C} + V_S \frac{S}{C} - V_R \frac{R}{C} \quad (14)$$

gdzie:

$V_C, V_H \dots$ - objętości atomowe pierwiastków

V_R - molowa kontrakcja objętości wywołana przez czynniki strukturalne

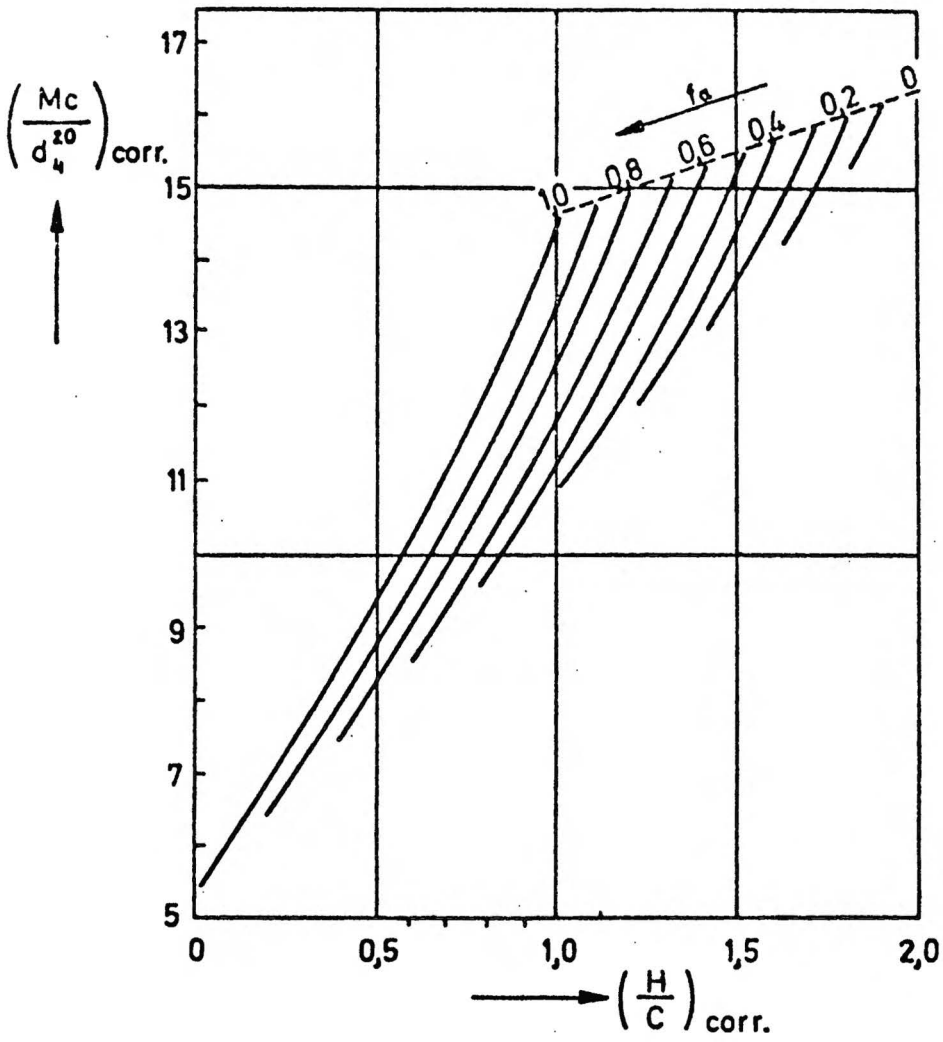
R - liczba pierścieni.

Na podstawie obliczeń przeprowadzonych dla dużej liczby różnorodnych, wzorcowych węglowodorów aromatycznych van Krevelen stwierdził, że ich objętości molowe, przypadające na gramoatom węgla (M_C/d), są dla związków o jednakowej aromatyczności funkcją liniową stosunku atomowego wodoru do węgla (H/C). Zależność ta, wyrażona graficznie (rys.5, s.34), stanowi podstawę graficzno-densymetrycznej metody wyznaczania wskaźnika aromatyczności węgla. Przedstawiony diagram, kilkakrotnie korygowany przez autora^{107,108}), pozwala na dość dokładne wyznaczanie wskaźnika aromatyczności na podstawie gęstości i składu elementarnego. Węgiel kopalny zawiera jednak oprócz węgla pierwiastkowego i wodoru także inne pierwiastki, głównie tlen, azot i siarkę, w związku z czym dla wyznaczenia wskaźnika aromatyczności konieczne jest wprowadzenie poprawek do wartości M_C/d i H/C , wynikających z zawartości tlenowych grup funkcyjnych, azotu i siarki :

$$\left(\frac{M_C}{d}\right)_{\text{corr}} = \left(\frac{M_C}{d}\right)_{\text{exp}} + \sum K \quad (15)$$

$$\left(\frac{H}{C}\right)_{\text{corr}} = \left(\frac{H}{C}\right)_{\text{exp}} + \sum L \quad (16)$$

Wchodzące w skład poprawek wyrażenia K i L oraz potrzebne do ich obliczania objętości głównych ugrupowań funkcyjnych tlenu, azotu i siarki przedstawiają tablice 3 i 4 na stronie 35.



Rys.5 Diagram do wyznaczania wskaźnika aromatyczności (f_a) wg van Krevelena 106)

Tablica 3

Niektóre wyrażenia na poprawki K i L dla tlenu, azotu i siarki według van Krevelena 106)

| Atom | Grupa funkcyjna | Poprawka K dla wzoru $(M_G/d)_{corr}$ | Poprawka L dla wzoru $(H/C)_{corr}$ |
|------|---|---|-------------------------------------|
| O | -OH | $-V_O(-OH) \cdot \frac{O_{-OH}}{C}$ | nie ma |
| | -O- | $-V_O(-O-) \cdot \frac{O_{-O-}}{C}$ | nie ma |
| | -C=O chinon | $(V_H - V_O(-C=O)) \cdot \frac{O_{-C=O}}{C}$ | $\frac{O_{-C=O}}{C}$ |
| | -COOH | $(\frac{3}{2} V_H - V_O(-COOH)) \cdot \frac{O_{-COOH}}{C}$ | $\frac{O_{-COOH}}{C}$ |
| N | $\begin{matrix} & N \\ & // \\ & N \end{matrix}$ hetero | $-V_N(\begin{matrix} & N \\ & // \\ & N \end{matrix}) \cdot \frac{N_{\begin{matrix} & N \\ & // \\ & N \end{matrix}}}{C}$ | nie ma |
| S | -S- | $-V_S(-S-) \cdot \frac{S_{-S-}}{C}$ | nie ma |
| Cl | -Cl | $(V_H - V_{Cl}(-Cl)) \cdot \frac{Cl_{-Cl}}{C}$ | $\frac{Cl_{-Cl}}{C}$ |

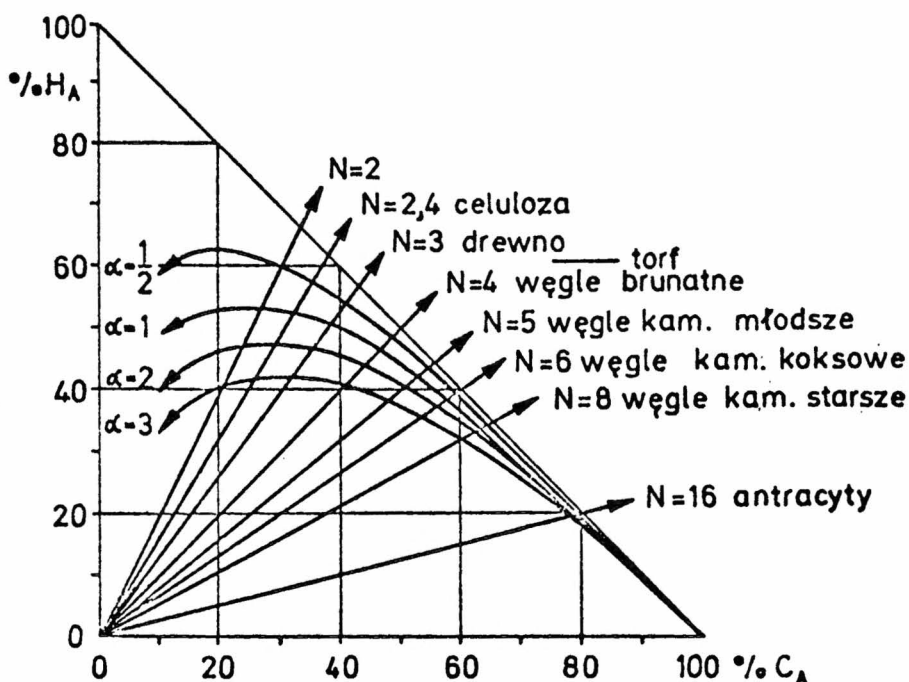
Tablica 4

Objętości atomowe w zależności od charakteru grup funkcyjnych według van Krevelena 106)

| Atom | Grupa funkcyjna | Objętość V_i (cm ³) | Poprawka obliczona z objętości molowej : |
|------|---|-----------------------------------|--|
| H | | 3,1 | - |
| O | -OH-fenol | ~ 1 | podstawionych fenoli |
| | -O- | 6 | eterów |
| | -C=O chinon | 2 | antrachinonu |
| | -COOH | 1 | kwasów alkilowych |
| N | $\begin{matrix} & N \\ & // \\ & N \end{matrix}$ hetero | 8 | podstawionych pirydyn |
| S | -S- | 13 | siarczków alkilowych |
| | $\begin{matrix} & S \\ & // \\ & S \end{matrix}$ hetero | 13 | tionaftenu |
| Cl | -Cl | 13,2 | - |

Metoda statystyczna Jurkiewicza i Zielińskiego^{109,110)} polega na obliczeniu ze składu elementarnego matematycznego modelu dla średniego monomeru węglowego i zawartej w nim liczby pierścieni aromatycznych. Obliczenia te przeprowadza się zakładając, że zawartość węgla, wodoru i tlenu wyrażona w procentach atomowych wynosi 100%, tzn. $C_A + H_A + O_A = 100$. (Autorzy przy tym założeniu pominięli udziały atomowe azotu i siarki.)

Wyrażone w ten sposób dane analizy elementarnej, nanie- sione na układ prostokątny trójskładnikowy (rys.6) wykazują istnienie pęku regularnych krzywych uwęglenia, począwszy od celulozy poprzez torfy, węgle brunatne, kamienne, antracyty do grafitu.



Rys.6 Paliwa stałe o różnym stopniu uwęglenia w układzie C_A, H_A wg Jurkiewicza i Zielińskiego¹⁰⁹⁾

Autorzy stwierdzili, że przy zachowaniu czterowartościowości węgla dość charakterystyczną wielkością dla skondensowanych

układów aromatycznych jest liczba atomów węgla przypadająca na jeden atom wodoru. Cząsteczkę dowolnego węglowodoru o wzorze C_nH_m można przedstawić ogólnym wzorem $C_{\underline{N}}H_4$, gdzie liczba atomów wodoru jest stała i wynosi 4. Wskaźnik \underline{N} określa zastępczo liczbę atomów węgla w cząsteczce i w istocie wyraża on stopień nasycenia węglowodoru wodorem albo stopień jego uwęglenia. Wynika stąd zależność :

$$\frac{n}{m} = \frac{\underline{N}}{4}, \text{ a więc } \underline{N} = \frac{4n}{m} \quad (17)$$

gdzie:

n - liczba atomów węgla, m - liczba atomów wodoru.

Wskaźnik \underline{N} można również obliczyć wprost z wyników analizy elementarnej:

$$\underline{N} = \frac{4C_A}{H_A} \text{ lub } \underline{N} = \frac{C_w}{3H_w} \quad (18)$$

gdzie:

A - procent atomowy, w - procent wagowy.

Porównując naturalne produkty uwęglenia z przyjętym modelem szeregiem tak zwanych plastrów heksagonalnych (skondensowanych układów aromatycznych) i przyjmując w modelowym produkcie kondensacji różne ilości tlenu (α) przypadające na jedną cząsteczkę, autorzy ustalili ogólny wzór dla szeregów homologicznych w odniesieniu do węgla :

$$\frac{C_3}{8} \underline{N}^2 \quad \frac{H_3}{2} \underline{N} \quad O_\alpha \quad (19)$$

Wskaźnik α wyraża w tym wzorze stopień utlenienia dla danego homologicznego szeregu plastrów heksagonalnych i oblicza się go z równania:

$$\alpha = \frac{6C_A \cdot O_A}{(H_A)^2} \quad (20)$$

Znając wyniki analizy elementarnej i korzystając ze wzoru (19)

można wyprowadzić matematyczną jednostkę monomeru węglowego nazwaną przez autorów średnim monomerem węglowym. Zakładając ponadto podobieństwo naturalnych produktów uwęglenia do skondensowanych węglowodorów aromatycznych, można również obliczyć liczbę pierścieni aromatycznych w średnim monomerze węglowym. Dla układów aromatycznych o wzorze ogólnym C_nH_m liczbę pierścieni wyraża równanie:

$$B = \frac{n - m + 2}{2} \quad (21)$$

Podstawiając odpowiednie wskaźniki sumarycznego wzoru (19) otrzymuje się równanie pozwalające na obliczenie ilości pierścieni skondensowanych w średnim monomerze węglowym :

$$B = \frac{3N^2 - 12N + 16}{16} \quad (22)$$

III.3.3. Metody fizyczne badania struktury paliw stałych

Gęstość - jest istotną własnością paliw stałych i jej znajomość jest niezbędna do obliczania parametrów strukturalnych metodą van Krevelena. Oznacza się ją metodą piknometryczną przy użyciu helu, metanolu, wody, benzenu i heksanu. Najbardziej zbliżone do rzeczywistych są wartości oznaczone w helu; pomiar jest jednak dość skomplikowany i wymaga stosowania specjalnej aparatury, w związku z czym w praktyce jako cieczy piknometryczne najczęściej stosuje się metanol lub wodę.

Rentgenografia - odgrywa bardzo znaczną rolę w badaniu ultrastruktury węgla. Dzięki niej określono modele strukturalne: w latach czterdziestych Riley¹¹¹⁾ i w latach pięćdziesiątych - Hirsch¹¹²⁾, przyjmując dla węgla kamiennego budowę turbostratyczno-laminarną o określonej średnicy, tak zwane krystality. Rentgenograficzne pomiary skupień aroma -

tycznych wykazują również dużą zgodność z obecnymi poglądami na ultrastrukturę węgla.

M i k r o s k o p i a - jest niezastąpionym narzędziem w badaniach petrograficznych oraz w badaniach powierzchni węgla. W przypadku badań powierzchni węgla duże usługi oddaje elektrowy mikroskop scanningowy. Badania petrograficzne węgla prowadzi się w świetle przechodzącym lub odbitym analizując przekroje węgla lub cienkie szlify.

M e t o d y s p e k t r o s k o p o w e - stosuje się coraz powszechniej w badaniach węgla. Wyniki badań w podczerwieni, w ultrafiolecie, spektroskopii masowej, magnetycznym rezonansie jądrowym oraz elektronowym rezonansie paramagnetycznym dają cenne informacje o pierwotnej strukturze węgla bez jej uprzedniego naruszenia i pozwalają na pomijanie przybliżeń stosowanych w metodach analiz statystycznych. Są one również dogodne, ponieważ stosuje się miligramowe naważki, a wykonywanie badań jest krótkotrwałe.

Spektroskopia w p o d c z e r w i e n i - została po raz pierwszy zastosowana w badaniach węgla przez Cannona i Sutherlanda ¹¹³⁾. Potwierdziła ona występowanie w węglach tlenowych grup funkcyjnych oraz umożliwiła ich ilościową ocenę ^{114,115)}. Za pomocą spektroskopii w podczerwieni Brown ¹¹⁶⁾ pierwszy określił ilościowy udział aromatycznych, alicyklicznych i alifatycznych układów węglowodorowych w węglach i ich ekstraktach. Obliczona tą metodą aromatyczność węgla w szeregu uwęglenia 79 ÷ 92% C była zgodna z wartościami wyznaczonymi metodą magnetycznego rezonansu jądrowego przez Richarda i Yorke'a ¹¹⁷⁾. Zastosowanie spektroskopii w podczerwieni w badaniach węgla

wyczerpująco opracowali: Kendall 118), Czuchajowski 119,120), Rentrop 121), Durie 122,123) i inni.

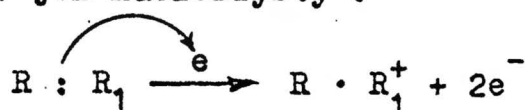
Spektroskopia w nadfiolecie - odgrywa w badaniach węgla mniejszą rolę; różnorodność absorbujących, charakterystycznych dla poszczególnych układów grup powoduje, że wąskie pasma ich absorpcji zachodzą na siebie dając szerokie pasmo trudne do jednoznacznej interpretacji. Udało się jednak tą drogą 124-127) wyznaczyć współzależność pomiędzy współczynnikiem absorpcji i udziałem układów aromatycznych w strukturze węgla przez porównanie widm ekstraktów węglowych z modelowymi związkami organicznymi.

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego - ma duże znaczenie dla strukturalnych badań paliw stałych. Na podstawie porównawczych badań na modelowych substancjach aromatycznych i węglach obliczono inkre -
menty służące do charakteryzowania atomów wodoru związanych z poszczególnymi rodzajami węgla pierwiastkowego. Umożliwiło to wyznaczenie aromatyczności pochodnych węgli, zwłaszcza uzyskiwanych z nich smół 128-130) i ekstraktów 131-133), jak również określenie ilości wodoru w układach aromatycznych, grupach metylowych i metylenowych w strukturach mostkowych lub alifatycznych.

Elektronowy rezonans paramagnetyczny - pozwolił na stwierdzenie ilości wolnych rodników w węglu kamiennym rzędu 1 na 1000 ÷ 5000 atomów węgla pierwiastkowego. Ilość ich zależy od stopnia uwęglenia i środowiska, w którym prowadzi się analizę (powietrze lub próżnia) 134). Metodę tę stosuje się m.in. do badania przebiegu procesów karbonizacji 134), utleniania 135), ekstrakcji węgla typowymi

rozpuszczalnikami ¹³⁶⁾, do badania kompleksów tlenowych powstających na powierzchni węgla ¹³⁷⁾ itp.

S p e k t r o s k o p i a m a s o w a - Zasada działania spektroskopu masowego polega na bombardowaniu cząsteczki badanej substancji wiązką elektronów, które przeważnie mają energię 70 eV. W najprostszym przypadku z cząsteczki zostaje wybity jeden elektron i w ten sposób powstaje rodnikowy jon molekularny, tzw. jon macierzysty :



Wiele z tych jonów macierzystych rozpada się dalej, tworząc rodnik i dodatnio naładowany fragment, tzw. jon fragmentacyjny, który może się nadal rozpadać na jeszcze mniejsze fragmenty. Rozdział tych fragmentów zachodzi w polu magnetycznym (aparaty o pojedynczym ogniskowaniu) lub w polu elektrycznym i magnetycznym (aparaty o podwójnym ogniskowaniu) i polega na różnicy stosunku m/e (m - masa cząsteczkowa, e - ładunek). Rozdzielona wiązka jonów wpada współosiowo do kolektora, ulega wzmocnieniu i ilościowo zostaje zapisana na papierze czułym na nadfiolet. Otrzymane w ten sposób widma przedstawiają względne stężenia dodatnio naładowanych fragmentów, uporządkowanych według wzrastającej masy, i są trudne do zinterpretowania, dlatego przedstawia się je w postaci tablic lub wykresów. Najintensywniejszemu pasmu w widmie (tzw. pasmu podstawowemu) przypisuje się wartość 100, a natężenie pozostałych pasm wraz z pasmem macierzystym wyraża się w procentowej zależności od pasma głównego. Dla interpretacji widm szczególne znaczenie mają: jon molekularny, jony wielokrotne, jony metastabilne i jony izotopowe. Pierwszemu z nich odpowiada pasmo o najwyższej

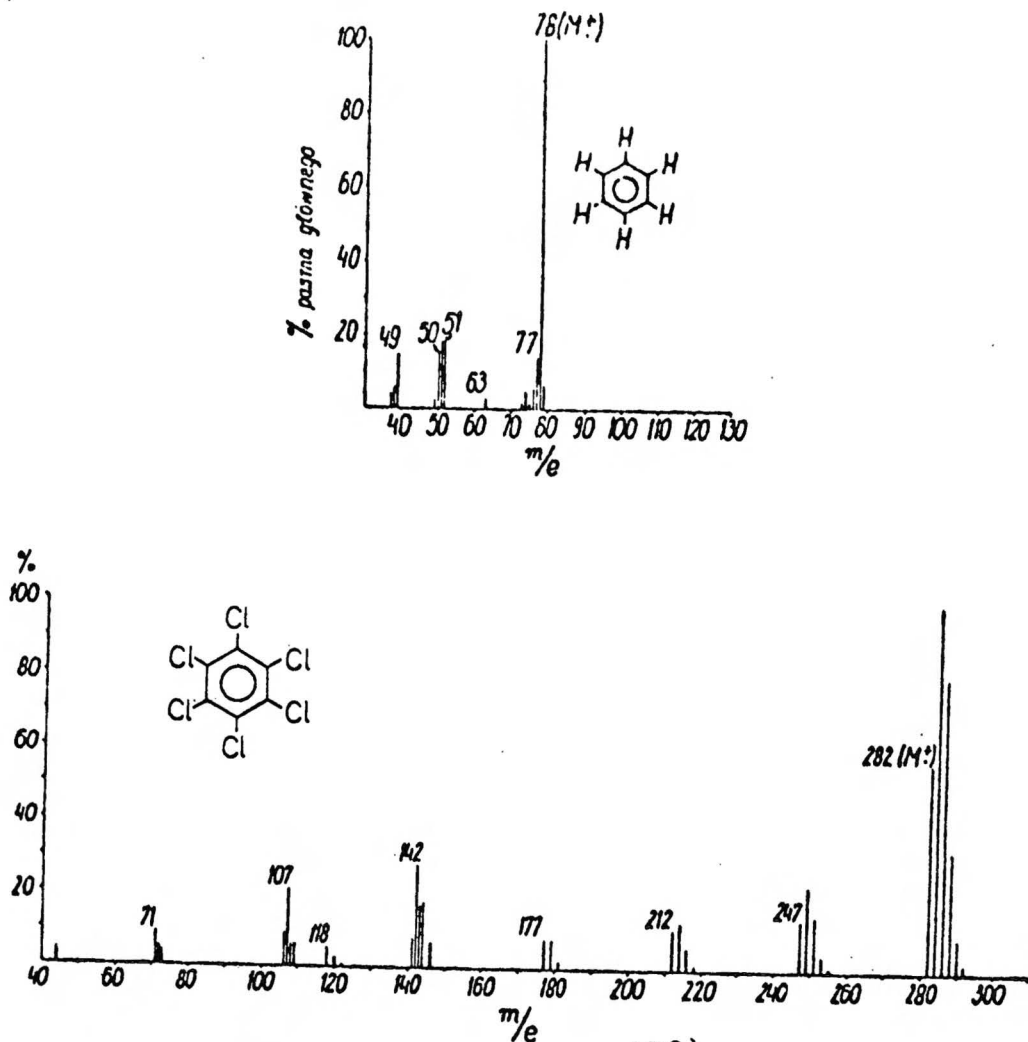
liczbie masowej po odrzuceniu pasm izotopowych. Prawidłowe ustalenie tego pasma ma bardzo duże znaczenie, ponieważ określa ono masę cząsteczkową badanego związku z dokładnością do najbliższej liczby całkowitej. Pasma jonów wielokrotnych w widmie bardzo często mają wartości ułamkowe: $m/2e$, $m/3e$ itd., ponieważ powstają przez wybicie z cząsteczki więcej niż jednego elektronu.

Szerokie pasmo o małym natężeniu, o pozornej masie m^x (m^x wyraża się wzorem: $m^x = (m_2)^2 / m_1$), odpowiada jonom metastabilnym, które powstają wówczas, gdy jon o masie m_1 rozpada się na fragmenty w przyspieszającej części spektrometru w pobliżu szczeliny wyjściowej i ulega dyspersji w polu magnetycznym jako masa m_2 . Pasma jonu metastabilnego wskazuje, że jon o masie m_1 utracił obojętny fragment (np.: N_2 , CO , CH_4 , C_2H_2) dając jon o masie m_2 . Pasma jonów izotopowych występują w widmie, ponieważ pierwiastki są przeważnie mieszaniną dwóch lub kilku izotopów (tabl.5, na s.43). W związku z tym cząsteczki zawierające izotopy cięższe od najbardziej rozpowszechnionego rozpadają się na jony izotopowe o masie: $M+1$, $M+2$, $M+3$ itd.

Natężenie jonów izotopowych wynosi od kilku procent natężenia jonu molekularnego i wówczas stosunek m/e jest większy o jedną, dwie lub kilka jednostek. Przykładowo, jeśli związek zawiera 1 atom węgla, wówczas 1,08% wszystkich cząsteczek będzie zawierało atom ^{13}C , dając pasmo $M+1$ o natężeniu 1,08% pasma molekularnego, a znajdujące się w cząsteczce atomy 2H dadzą dodatkowy wkład do pasma $M+1$. Jeśli natomiast związek zawiera np. 1 atom siarki, powstałe pasmo $M+2$ będzie miało natężenie około 4,4% pasma molekularnego.

| Pierwiastki | Rozpowszechnienie w %% *) | | |
|---|---------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Węgiel | ^{12}C 100 | ^{13}C 1,08 | |
| Wodór | ^1H 100 | ^2H 0,016 | |
| Azot | ^{14}N 100 | ^{15}N 0,38 | |
| Tlen | ^{16}O 100 | ^{17}O 0,04 | ^{18}O 0,20 |
| Fluor | ^{19}F 100 | | |
| Krzem | ^{28}Si 100 | ^{29}Si 5,10 | ^{30}Si 3,35 |
| Fosfor | ^{31}P 100 | | |
| Siarka | ^{32}S 100 | ^{33}S 0,78 | ^{34}S 4,40 |
| Chlor | ^{35}Cl 100 | ^{37}Cl 32,5 | |
| Brom | ^{79}Br 100 | ^{81}Br 78,0 | |
| Jod | ^{127}J 100 | | |
| *) Obliczono przyjmując rozpowszechnienie podstawowego izotopu = 100% | | | |

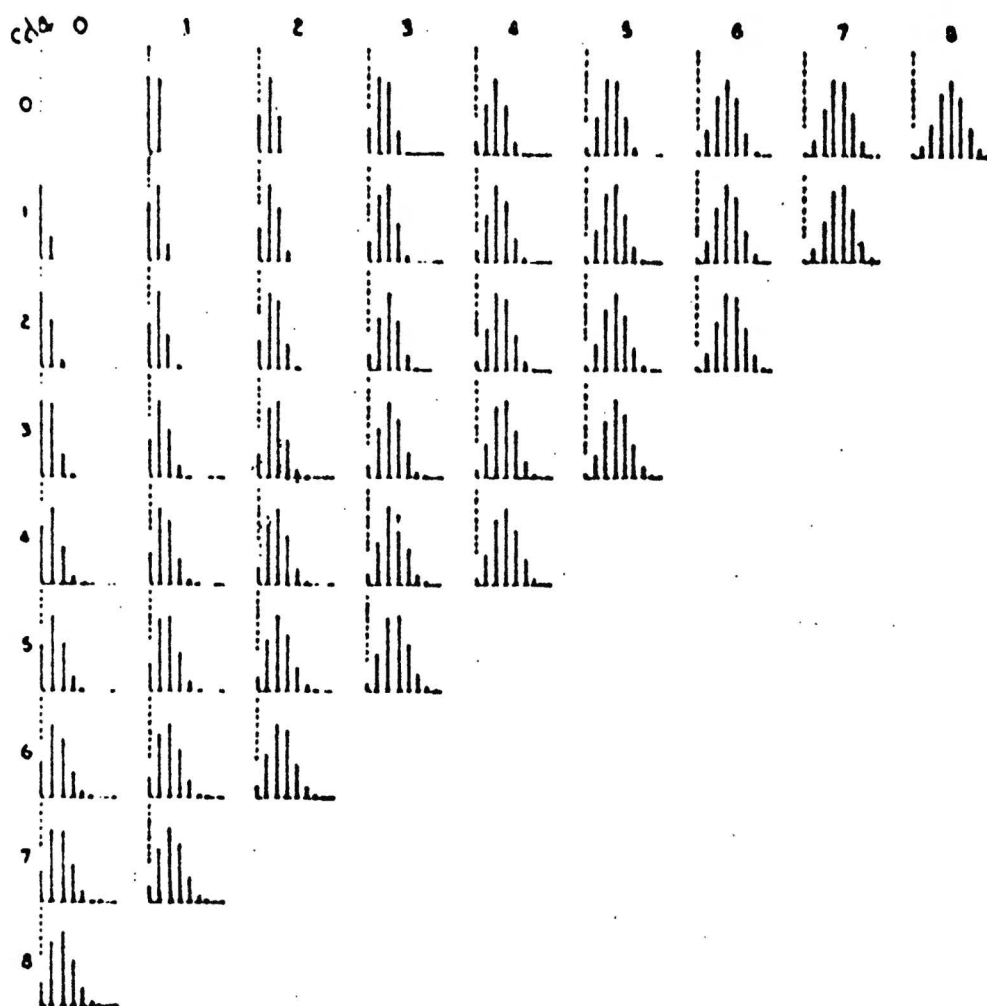
Chlor i brom są mieszaniną dwóch izotopów występujących w przyrodzie w stosunku 3:1 w przypadku chloru i około 1:1 w przypadku bromu. Wskutek tego widma masowe związków składających się z węgla i chloru lub bromu mają zupełnie innych charakter niż widma masowe odpowiadających im związków węglowodorowych (rys.7, na s.44), ponieważ eliminacja chloru z cząsteczki lub jonu powoduje powstawanie nowego jonu o masie mniejszej o 35 jednostek (dla bromu 79 jednostek) i o różnej intensywności pasm izotopowych.



Rys.7. Widma masowe: a) benzenu 139)
b) sześciochlorobenzenu 140)

Związki perchlorowe dają jony fragmentacyjne, które są zaznaczone na widmie masowym jako wiązki multipletów oddalonych od siebie o 35 jednostek. Znajomość intensywności pasm izotopowych w takim multiplemie ma bardzo duże znaczenie dla interpretacji widma, gdyż pozwala na wyznaczenie liczby atomów chloru w określonym fragmencie (rys.8, na s.45)

O ile widma związków perchlorowanych pozwalają łatwiej ustalić ich wzory sumaryczne niż związków węglowodorowych, o tyle jednoznaczne ustalenie ich struktury jest sprawą znacznie



Rys.8 Stosunki natężeń jonów izotopowych zawierających różne ilości atomów chloru i bromu w cząsteczce 141)

trudniejszą. Wynika to z niemożliwości wykorzystywania dla perchlorowanych związków przez analogię mechanizmów fragmentacji odpowiadających im związków węglowodorowych, a ponadto opracowania literaturowe dotyczące tej klasy związków są bardzo nieliczne 142,143).

Opracowanie widma masowego bardzo złożonej struktury węgli nie zostało na razie uwieńczone sukcesem. Dlatego metodę tę stosuje się w chemii węgla przeważnie w badaniach smół 144), paków 145), ekstraktów 146-148) i produktów uzyskanych z pro-

cesów karbonizacji 149), utleniania 150,151) itp. Coraz większe zastosowanie tej metody polega głównie na możliwości wyznaczenia w bardzo krótkim czasie masy cząsteczkowej z dokładnością do dwóch, trzech miejsc po przecinku (spektroskopia masowa wysokiej rozdzielczości) i często do szybkiego określenia struktury badanego związku.

Bardzo użytecznym narzędziem, stosowanym w tej pracy, był spektroskop masowy sprzężony z chromatografem gazowym umożliwiający analizowanie wieloskładnikowych mieszanin.

IV. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

We wstępnych badaniach nad chlorowaniem ziemistych węgla brunatnych chlorem cząsteczkowym w środowisku ciekłego pięciochloru antymonu stwierdzono, że uzyskuje się różnorodne produkty o bardzo złożonym składzie. Stwierdzono również, że na przebieg reakcji chlorowania i wydajność poszczególnych produktów mają duży wpływ: sposób przygotowania węgla do reakcji i czasokres jego przechowywania (p.s.110), im jest dłuższy, tym mniejsza jest wydajność produktów. Stwierdzono ponadto, że demineralizacja węgla brunatnego zmienia pierwotny charakter chemiczny substancji huminowych, co wykazano na podstawie niżej przytoczonych badań.

Świeżo pobrany z odkrywki węgiel, zawierający około 55% wagi wody, odwodniono traktując benzenem w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną zaopatrzoną w nasadkę azeotropową, a następnie poddano go :

- a) bezpośredniej ekstrakcji mieszaniną benzen-etanol (azeotrop o t_w 68,2°C i stosunku objętościowym rozpuszczalników 7:3);
- b) ekstrakcji po uprzedniej demineralizacji 1n roztworem kwasu solnego;
- c) ponownej ekstrakcji po uprzedniej ekstrakcji i demineralizacji, p.rys.9 i tabl.6 i 7.

Ekstrakt z węgla odwodnionego (symbol: ExKs), uzyskany w ilości 10,5% w przeliczeniu na odwodniony surowiec, ma charakter typowo alifatyczny ($at H/at C = 1,63$); ekstrakt z węgla odwodnionego i demineralizowanego (symbol: ExKd) uzyskany w ilości 23,5% wagi w stosunku do surowca ma charakter przejściowy ($at H/at C = 1,37$); ekstrakt z węgla odwodnionego, ekstrahowanego i demineralizowanego (symbol: ExKsed) uzyskany w ilo-

ści 12,5% wag w stosunku do surowca ma charakter typowy dla substancji pokrewnych składnikom huminowym (at H/at C = 1,06).

W związku z tym do badań użyto świeżego, własnoręcznie pobranego węgla z odkrywki Kazimierz w Zagłębiu Konińskim, węgiel po odwodnieniu ekstrahowano, lecz nie demineralizowano.

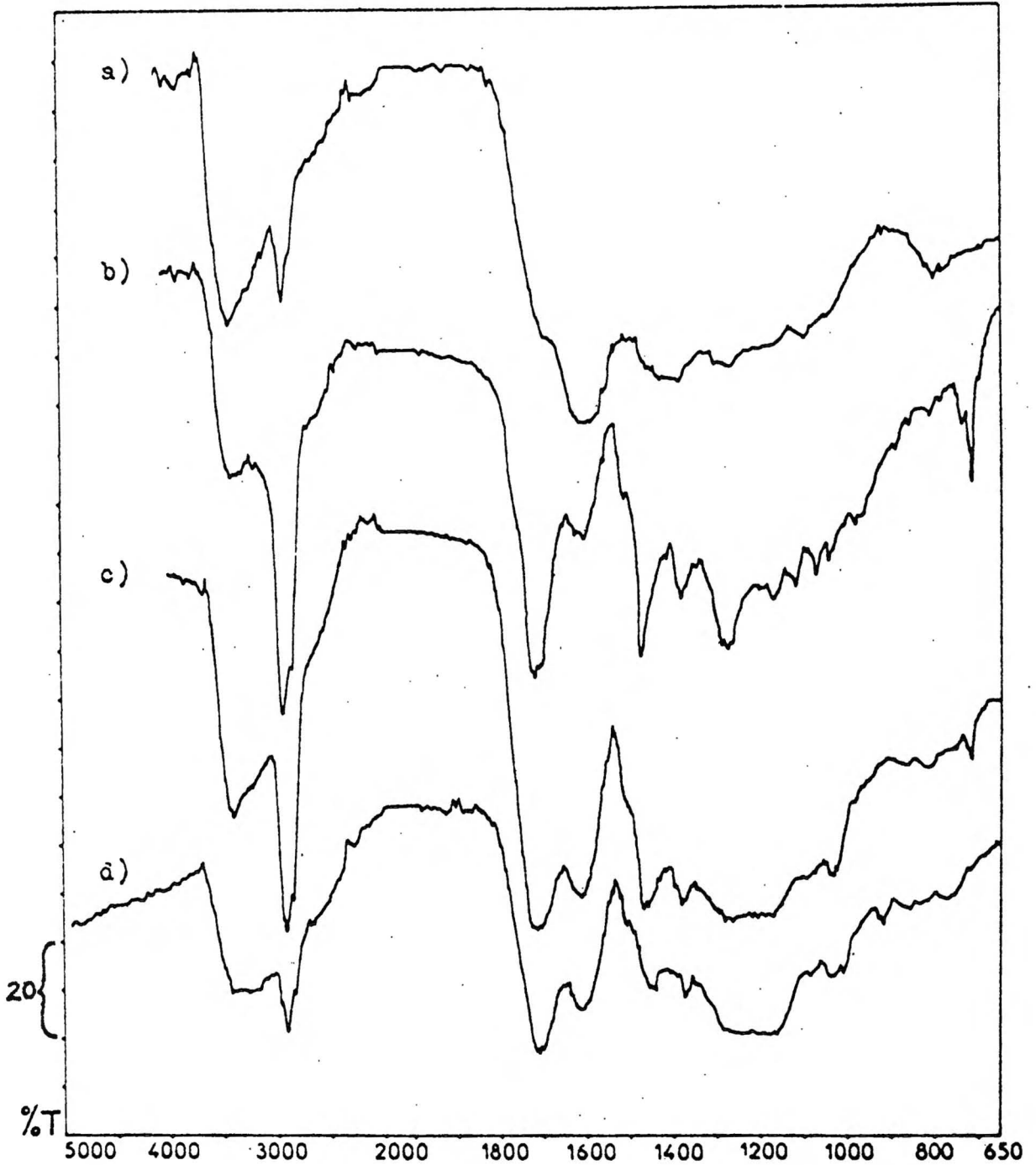
Skład elementarny ekstraktów (por.s.19) przedstawiono w tabl.6, wyniki analizy w podczerwieni w wypraskach z bromkiem potasowym (stężenie węgla w stosunku do KBr 0,5% wag) na rys.9 i w tabl.7.

Tablica 6

Skład elementarny i stosunki atomowe ekstraktów

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|----|-------------------|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|--------|--------|
| Lp | Symbol substancji | Wydajność w % wag | a W | a A | b C | b H | b N | b O z różn | H C | O C |
| 1 | ExKs | 10,5 | 0,0 | 0,6 | 76,92 | 10,49 | 0,24 | 12,35 | 1,63 | 0,12 |
| 2 | ExKd | 23,1 | 0,0 | 0,0 | 71,23 | 8,19 | 0,30 | 20,28 | 1,38 | 0,22 |
| 3 | ExKsed | 12,8 | 0,0 | 1,7 | 63,67 | 6,33 | | 30,00 | 1,18 | 0,36 |

Rysunek 9. Widma w podczerwieni na s.50
 Tablica 7 na s.51



Rys.9. Widma w podczerwieni:

- a) węgla surowego - Ks
- b) ekstraktu z węgla surowego - ExKs
- c) ekstraktu z węgla demineralizowanego - ExKd
- d) ekstraktu z węgla ekstrahowanego i demineralizowanego - ExKsed

Tablica 7

Pasma i intensywności absorpcji ekstraktów
w podczerwieni

| Lp | Symbol substancji | Liczba falowa w cm^{-1} |
|----|-------------------|--|
| 1 | ExKs | 3400(m), 2950(s), 2850(s), 1710(s), 1600(m), 1510(s h), 1475(s), 1380(w), 1275(m), 715(m) |
| 2 | ExKd | 3400(s), 2950(v s), 2850(s), 1720(v s b), 1610(s b), 1510(s h) 1470(m), 1380(w), 710(w), 1300-1160(v s b) |
| 3 | ExKsed | 3400(m b), 2900(s), 2850(s), 1610(m), 1450(m), 1380(w), 1300-1160(v s b) |

(s) - silne; (m) - średnie; (w) - słabe;
(s h) - garb; (v) - bardzo; (b) - szerokie

IV.1. PRZYGOTOWANIE I CHARAKTERYSTYKA SUROWCA

IV.1.1. S u s z e n i e

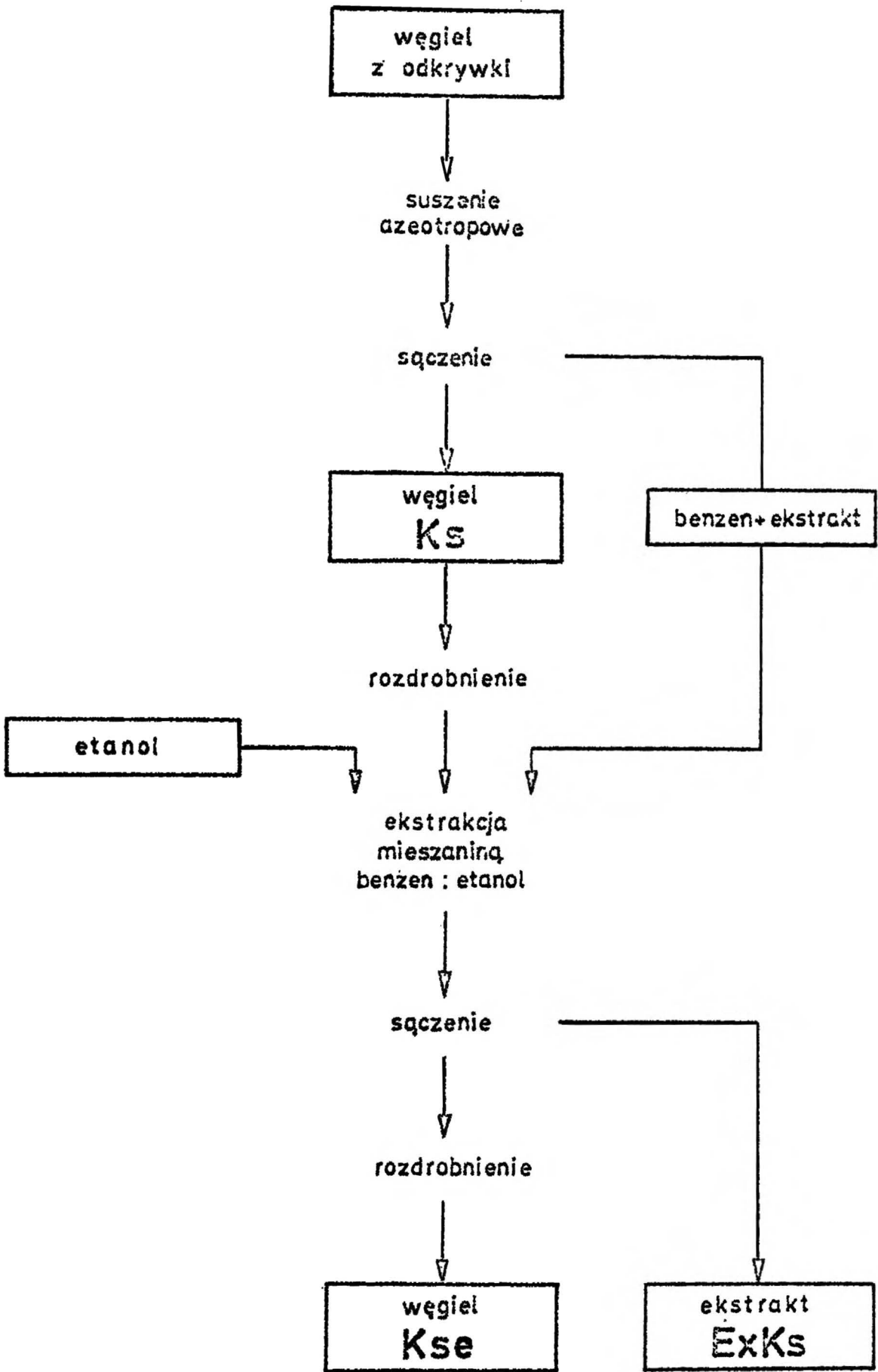
Ziemisty węgiel brunatny z odkrywki Kazimierz w Zagłębiu Konińskim rozdrobniono po około 48 godz. od chwili pobrania i po rozdrobieniu umieszczano w 6 litr. reaktorze zaopatrzonym w mieszadło, nasadkę azeotropową z chłodnicą zwrotną, płaszcz grzejny i zadawano 3 litr. benzenu. Zawartość reaktora utrzymywano w temperaturze wrzenia do czasu zaprzestania wydzielania się wody w nasadce. Roztwór benzenowy odsączano i odwodniony węgiel^(ewakuowano) do stałej masy pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 80°C. Z roztworu oddestylowywano benzen i pozostałość łączono z wydzielonym w następnym etapie ekstraktem benzenowo-alkoholowym.

IV.1.2. E k s t r a k c j a

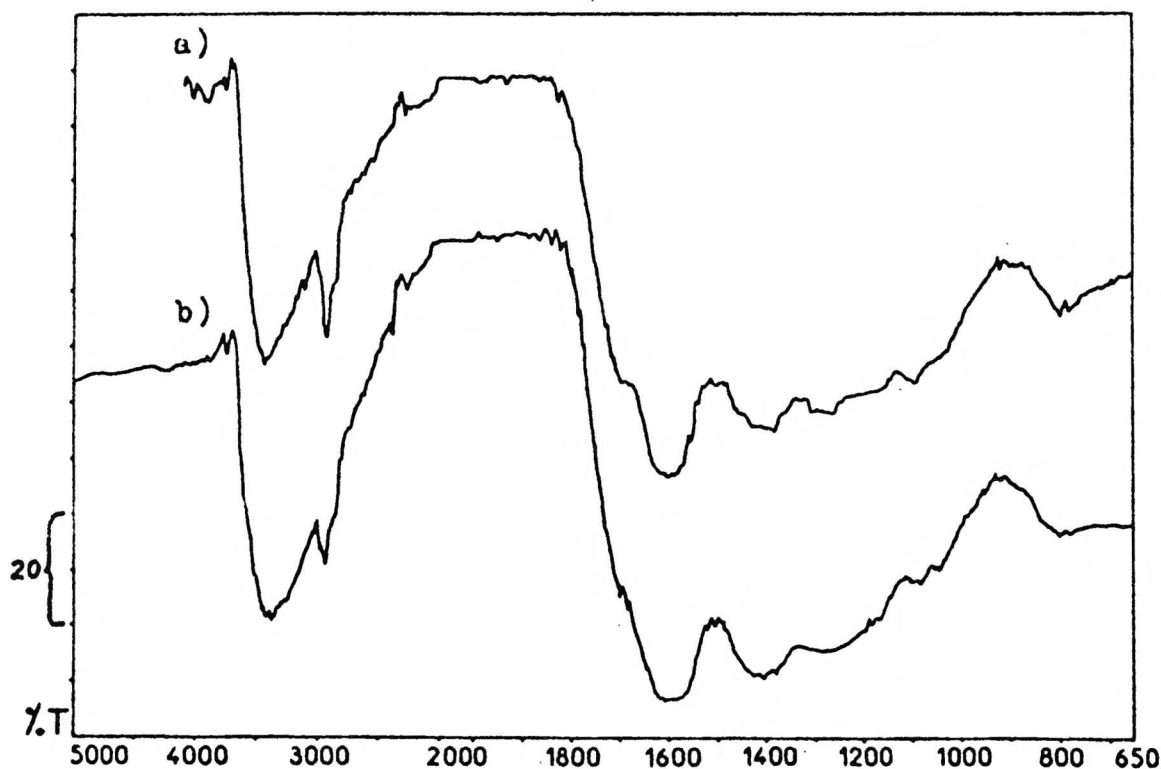
Suchy węgiel rozdrabniano w młynie wibracyjnym w atmosferze azotu do ziarna poniżej 0,1 mm, umieszczano w wyżej wymienionym reaktorze i ekstrahowano mieszaniną benzenu i alkoholu etylowego (7:3). Co kilka godzin roztwór z nad węglą syfonowano i ekstrakcję kontynuowano aż do uzyskania jasnosłomkowego zabarwienia roztworu. Z ekstraktu po oddestylowaniu rozpuszczalników uzyskiwano bitum (symbol: ExKs) w ilości 10,5% wag. Wyekstrahowany węgiel (Kse) przed chlorowaniem suszono w temp. 80°C do stałej masy pod zmniejszonym ciśnieniem przez 20 godz. (rys.10),

IV.1.3. Charakterystyka surowca

Skład elementarny węgla Ks i Kse przedstawiono w tabl.8, (s.54), zawartość funkcyjnych grup tlenowych w tablicach 9-11, widma w podczerwieni na rys.11 (s.54) oraz wynik różnicowej



Rys.10 Schemat przygotowania surowca.



Rys.11. Widma w podczerwieni:
 a) węgla surowego - Ks
 b) węgla surowego ekstrahowanego - Kse

Tablica 8

Węgiel Ks i Kse - skład elementarny i stosunki atomowe

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|----|---------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------------------|--------|--------|
| Lp | Produkt | A ^a | W ^a | O ^b | H ^b | N ^b | O ^b z różn. | H C | O C |
| 1 | Ks | 9,92 | 6,04 | 70,82 | 6,77 | 0,67 | 21,74 | 1,13 | 0,23 |
| 2 | Kse | 11,14 | 0,0 | 64,64 | 5,80 | 0,69 | 28,87 | 1,07 | 0,33 |

analizy termograficznej węgla Kse na rys.19 (na s.94) i w tablicy 24 (na s.92).Naważkę 140 mg węgla Kse w naczynku po - miarowym odgazowywano przez 4 godz. w temperaturze pokojowej pod zmniejszonym ciśnieniem (10^{-6} Tr), następnie przepłukiwano argonem przez 12 godz., po czym ogrzewano w atmosferze argonu

z szybkością $9^{\circ}/\text{min}$ w zakresie temperatur $100 \div 900^{\circ}\text{C}$. Substancją odniesienia był tlenek glinowy. Ten sposób przygotowania próbki miał na celu usunięcie zaabsorbowanego tlenu i zabezpieczenie jej przed dostępem tlenu z powietrza w procesie pirolizy.

Gęstość rzeczywistą węgla niezbędną do wyznaczenia parametrów strukturalnych metodą van Krevelena oznaczano w wodzie metodą zmodyfikowaną przez Sałbuta ¹⁵²⁾. Wartość średnią obliczano z trzech równoległych pomiarów (tabl.20, kol.11,s.90). Współczynniki aromatyczności (f_a) i kondensacji pierścieniowej ($2 \frac{R-1}{C}$), wyznaczone metodą graficzno-densymetryczną wg van Krevelena, przedstawiono w tabl.20, kol.16 i 17. Średnią jednostkę strukturalną węgla Kse wyznaczono metodą Jurkiewicza i Zielińskiego na podstawie wyników analizy elementarnej i stosunków atomowych (tabl.26,s.96). Udziały atomowe węgla C_A^x , wodoru H_A i tlenu O_A obliczano w taki sposób, aby ich suma wynosiła 100%. W wartości C_A^x uwzględniono poprawkę na azot wg Sałbuta ¹⁵²⁾: $C_A^x = C_A + N_A$. Wyniki zestawiono w tabl.26,Lp 1 oraz w tabl.27,Lp 1 (s.97) wraz z wyznaczonymi metodą van Krevelena.

Wydzielenie z węgla brunatnego bitumu spowodowało zwiększenie się tlenu ogólnego w pozostałości, zwłaszcza niereaktywnego (tabl.9,kol.7,s.56), przypuszczalnie na skutek usunięcia pewnej ilości węglowodorów typu alifatycznego (m.in.politerpenów). Świadczy o tym wynik analizy w podczerwieni, zwłaszcza zmniejszenie się intensywności absorpcji alifatycznych grup (CH_x), p.rys.11,s.54, $2960-2840 \text{ cm}^{-1}$, i stosunku atomowego $H/C = 1,13$ w węglu surowym (Ks) do $H/C = 1,07$ w węglu ekstrahowanym (Kse). Ponadto usunięcie bitumu spowodowało zmniejszenie się liczby reaktywnych grup tlenowych w pozostałej części organicznej substancji węgla.

Tablica 9

Udział procentowy tlenu w grupach funkcyjnych

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | Σ |
|----|---------|------------------------|----------------------|------------------------------------|----------------------|------------------------------------|--------------------|
| Lp | Produkt | % COOH ^b | % OH ^b | % OCH ₃ ^b | % CO ^b | % O _{nr} ^{*)} | O _{całk.} |
| 1 | Ks | 2,41 | 5,12 | 0,50 | 2,04 | 11,67 | 21,74 |
| 2 | Kse | 1,91 | 5,22 | 3,13 ^{**)} | 2,17 | 16,41 | 28,81 |

*) tzw, tlen niereaktywny; **) etoksyl z C₂H₅OH (p.s.56)

Duży udział tlenu w grupach metoksyłowych w porównaniu z węglem Ks został spowodowany przypuszczalnie oznaczeniem w warunkach analizy etoksylu, pochodzącego z zaadsorbowanego przez węgiel alkoholu etylowego (tabl.9, kol.5). Potwierdza to zmniejszenie się tej wartości w wyniku demineralizacji lub ewakuacji węgla pod zmniejszonym ciśnieniem 10⁻⁶Tr w temperaturze otoczenia, przy czym w tych warunkach jedynym lotnym produktem odgazowania był alkohol etylowy. Tlen w grupach karboksylowych, hydroksylowych i karbonylowych nie uległ większym zmianom, analogicznie - zawartość azotu. Porównanie widm w podczerwieni węgla Ks i Kse (rys.11 na s.54) nie wykazuje różnicy w układach huminowych, jedynie zmniejszenie się zawartości składników o charakterze alifatycznym, ^(co potwierdza) mniejsza intensywność absorpcji odpowiadającym drganiom rozciągającym grup (CH_x) (2960-2840 cm⁻¹). Wyniki różnicowej analizy termicznej oraz parametry strukturalne węgla Kse omówiono na s.109.

Tablica 10

Udział procentowy tlenu w grupach funkcyjnych
na 100% tlenu ogólnego

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---------|------------------------|----------------------|------------------------------------|----------------------|-------------------------|
| Lp | Produkt | % COOH ^b | % OH ^b | % OCH ₃ ^b | % CO ^b | % ^b nr *) |
| 1 | Ks | 11,13 | 23,56 | 2,28 | 9,38 | 53,65 |
| 2 | Kse | 6,72 | 18,08 | 11,36 ^{**)} | 7,52 | 56,32 |
| *) tzw.tlen niereaktywny; **) etoksyl z C ₂ H ₅ OH (p.s.56) | | | | | | |

Tablica 11

Tlen w grupach funkcyjnych wyrażony w atomach na 100 atomów
C (Lp 1,2) i procentowy udział ich w stosunku do 100 atomów
tlenu całkowitego (Lp 1a i 2a)

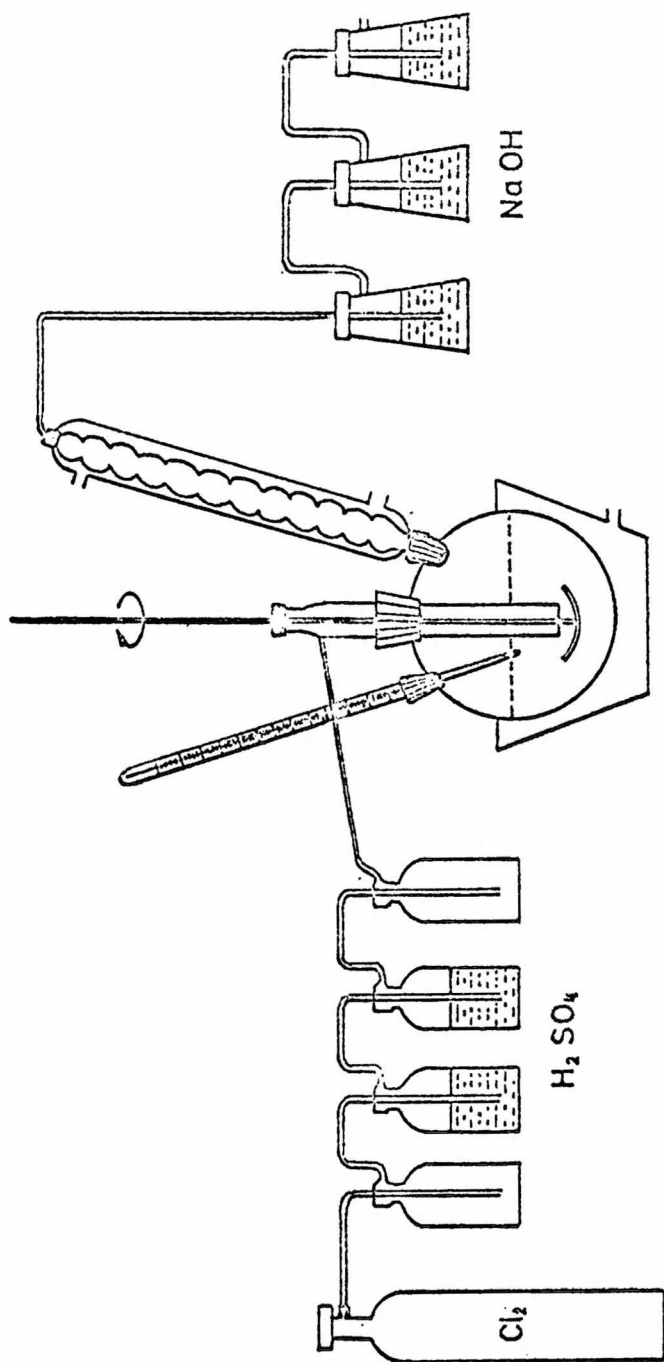
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---------|---------------------|-------------------|---------------------------------|-------------------|--|---------------------------------|
| Lp | Produkt | O ^o COOH | O ^o OH | O ^o OCH ₃ | O ^o CO | O ^o _{nr} ^{*)} | O ^o _{całk.} |
| 1 | Ks | 2,6 | 5,4 | 0,5 | 2,2 | 12,4 | 23,1 |
| 2 | Kse | 2,3 | 6,1 | 3,6 ^{**)} | 2,9 | 18,7 | 33,6 |
| 1a | Ks | 11,09 | 23,54 | 2,30 | 9,36 | 53,71 | 100,0 |
| 2a | Kse | 6,73 | 18,09 | 10,85 | 8,73 | 55,60 | 100,0 |
| *) tzw.tlen niereaktywny; **) etoksyl z C ₂ H ₅ OH (p.s.56) | | | | | | | |

IV.2. METODYKA CHLOROWANIA

W serii wstępnych chlorowań przyjęto jako najodpowiedniejsze następujące warunki:

- stosunek węgla do $\text{SbCl}_5 = 1:8$, ponieważ zapewniał on jednorodność i właściwą konsystencję mieszaniny reakcyjnej;
- przepływ chloru z szybkością ok. 60 ml/min, ponieważ umożliwiała ona równomierny przebieg reakcji i utrzymanie w czasie procesu stałej temperatury na poziomie 130°C ;
- czas 30 godzin, ponieważ produkty reakcji dopiero wówczas składały się wyłącznie z wyczerpująco schlorowanych składników, co wpłynęło na zmniejszenie ich liczby w mieszaninie poreakcyjnej. Stwierdzono przy tym, że w ciągu 16 godz. następuje ^{całkowite wiązanie} ~~przereagowanie~~ chloru. Po upływie tego czasu chlor pojawia się w płuczkach absorbujących. Po 16 a nawet 24 godzinach w produktach reakcji występowały niedochlorowane związki, m.in. cztero- i pięciochloroetan, pochodne trój-, cztero- i pięciochlorobenzenu;
- temperaturę 130°C wybrano, ponieważ jest niższa od temperatury rozkładu węgla brunatnego i pięciochlorku antymonu, zapewniając jego ciekłą konsystencję oraz umożliwiając jednocześnie regenerowanie się pięciochlorku antymonu z trójchlorku antymonu pod wpływem działania chloru.

Chlorowanie prowadzono w aparaturze szklanej (rys.12, na s.59) składającej się z 1 litr. szklanego reaktora zaopatrzonego w mieszadło, chłodnicę zwrotną i termometr, z łaźni olejowej z regulacją temperatury, płuczek ze stężonym kwasem siarkowym i płuczek absorpcyjnych ze stężonym roztworem wodorotlenku sodowego.

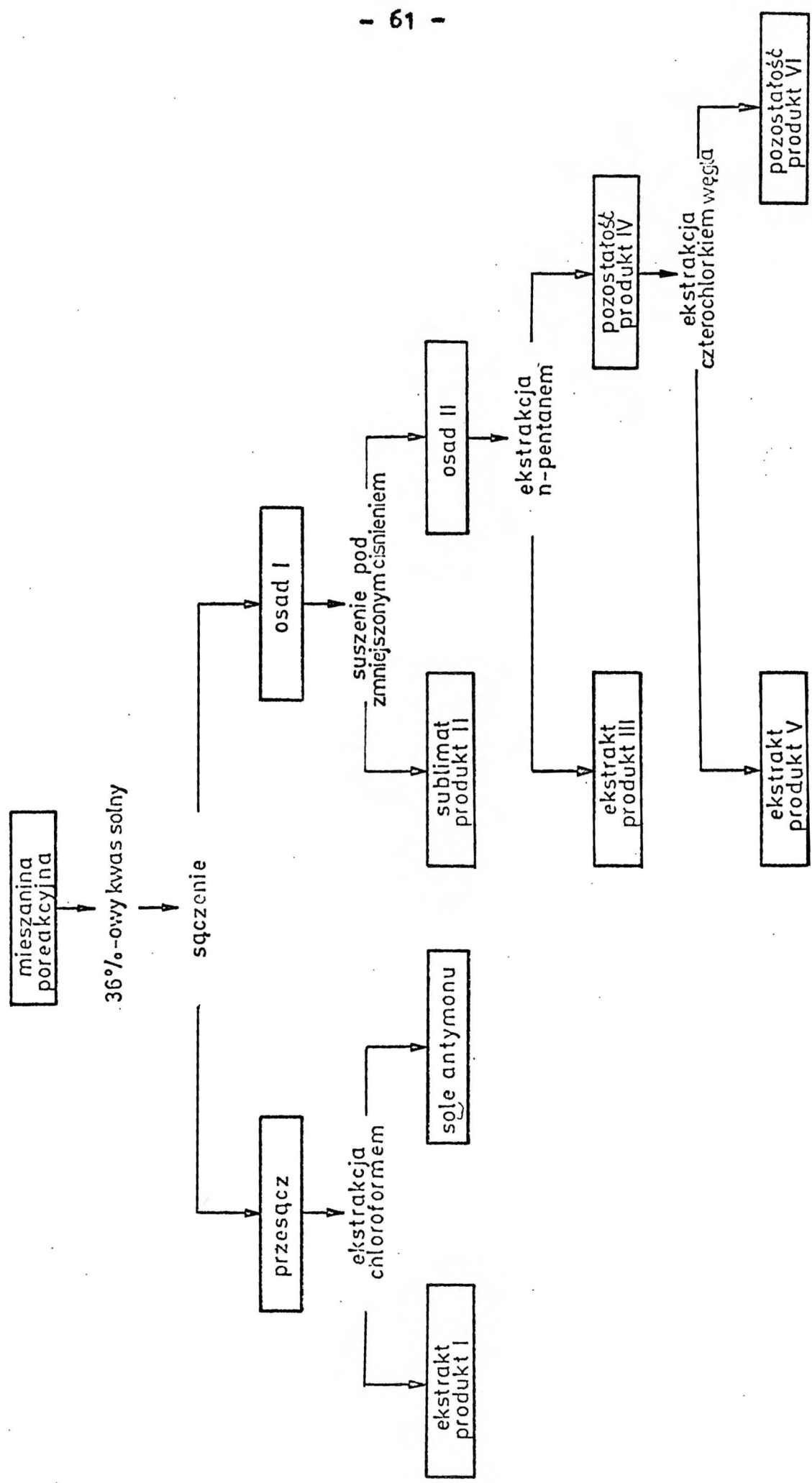


Rys.12 Schemat aparatury do chlorowania

120 g węgla bezwodnego i pozbawionego bitumu umieszczano w reaktorze i następnie wkraplano z rozdzielacza małymi porcjami 1000 g (428 ml) pięciochlorku antymonu. Jego zetknięcie się z węglem powodowało gwałtowną reakcję wywołującą samoistny wzrost temperatury mieszaniny reakcyjnej do 150°C i wydziela nie się białych dymów. Po wprowadzeniu przewidzianej ilości pięciochlorku antymonu, zawartość reaktora szybko gęstniała, co utrudniało jej mieszanie. Po obniżeniu się temperatury do około 100°C włączano łagodne ogrzewanie. Powolny wzrost temperatury mieszaniny reakcyjnej zapobiegał wypienieniu się jej przez chłodnicę zwrotną, co się zdarzało przy szybkim ogrzewaniu. Po osiągnięciu temperatury 130°C rozpoczynano wprowadzanie gazowego chloru, przy czym po upływie około 1 godziny zmniejszała się gęstość mieszaniny, co umożliwiało jej mieszanie. Po 16 godzinach pojawiał się w chłodnicy chlor, który wraz z innymi lotnymi produktami reakcji absorbowano w płuczkach zawierających stężony roztwór wodorotlenku sodowego.

IV.3. WSTĘPNY ROZDZIAŁ MIESZANINY POREAKCYJNEJ I BILANS WĘGLA PIERWIASTKOWEGO

Dla uniknięcia przegrzania mieszaninę poreakcyjną wprowadzano małymi porcjami do silnie mieszanego 36% kwasu solnego (6 litr. w 10 litr. zlewce). Po odstaniu się mieszaniny (24 godziny) sączono ją przez lejek Schotta G-3. Przesącz o barwie ciemnopomarańczowej zawierał związki organiczne, które wydzielono, wraz z solami antymonu, ekstrakcją chloroformem w temperaturze otoczenia. Ekstrakt chloroformowy oznaczono symbolami: I^{1,2,3} (rys.13, na s.61; tabl.12, na s.63).



Rys.13 Schemat rozdziatu mieszaniny porea kcyjnej.

Mazisty osad na sączku przenoszono do eksykatora i wstępnie suszono w temperaturze otoczenia pod zmniejszonym ciśnieniem nad wodorotlenkiem sodowym ~~w obecności wodorotlenku sodowego~~. W czasie tej operacji sublimowały się lotne substancje organiczne, które wychwytywano w naczyniach podłączonych do eksykatora i chłodzonych mieszaniną stałego dwutlenku węgla i acetonu. Kondensat ten oznaczono symbolami II^{1,2,3} (rys.13, s.61; tabl.12, Lp 2). Wstępnie odwodnioną pozostałość przenoszono z eksykatora do 2 litr. kolby zaopatrzonej w mieszadło i nasadkę azeotropową z chłodnicą zwrotną. Dodawano n-pentan i przy stałym mieszaniu utrzymywano zawartość kolby w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika do czasu zaprzestania wydzielania się wody w nasadce azeotropowej i w postaci rosy na wewnętrznych ściankach kolby. Roztwór pentanowy dekantowano co pewien czas, następnie rozpuszczalnik oddestylowywano i zwracano z powrotem do kolby.

Bezwodną stałą mieszaninę produktów chlorowania umieszczano następnie w gilzie ze spieku szklanego G-3 i ekstrahowano ^(n-pentanem) w soxhlecie. Ekstrakcję przerywano po pojawieniu się w odcieku ciemnopomarańczowego osadu, ponieważ jego składniki utrudniały dalszy rozdział ekstraktu. Uzyskane n-pentanowe ekstrakty w postaci oleistej ciemnopomarańczowej cieczy, zawierającej krystaliczne substancje stałe oznaczono symbolami III^{1,2,3} (rys. 13, tabl.12, Lp 3), a stałą pozostałość o barwie ciemnobrunatnej - symbolami IV^{1,2,3} (rys.13, tabl.12, Lp 4, s.63).

Wszystkie użyte w procesie naczynia spłukiwano acetonem i po wysuszeniu tego roztworu acetonowego oraz oddestylowaniu się rozpuszczalnika, pozostałość oznaczono symbolami Ac^{1,2,3} (tabl.12, Lp 5, s.63).

Tablica 12

Produkty chlorowania węgla, wydajności, skład elementarny w % wag i procentowy udział węgla pierwiastkowego

| 1 | 2 | 3 | | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---------|------------------|---------------|---------|----------------|----------------|----------------|-----------------|--------------------------|---------------|-------|
| | | masa produktu | | | | | | | | |
| Lp | Produkt | w cz.wag. | w % wag | A ^a | C ^a | H ^a | Cl ^a | O ^a z różn | % udział C | |
| 1 | I ¹ | 6,625 | 2,05 | | | 23,94 | 1,84 | 48,81 | | 2,25 |
| 2 | II ¹ | 0,313 | 0,10 | | | | | | | 0,01 |
| 3 | III ¹ | 22,730 | 7,04 | | | 25,52 | 0,82 | 63,46 | 10,20 | 8,36 |
| 4 | IV ¹ | 289,100 | 89,58 | 2,12 | 20,19 | 2,64 | 38,00 | 37,05 | | 84,07 |
| 5 | As ¹ | 3,970 | 1,23 | 8,00 | 31,72 | 2,46 | 30,40 | 37,42 | | 1,81 |
| S u m a | | 322,738 | 100,00 | | | | | | | 96,50 |
| 1 | I ² | 8,462 | 2,83 | | | 15,51 | 2,30 | 46,59 | | 1,89 |
| 2 | II ² | 0,734 | 0,24 | | | | | | | 0,03 |
| 3 | III ² | 22,950 | 7,67 | | | 25,45 | 0,87 | 63,31 | 10,31 | 8,41 |
| 4 | IV ² | 260,700 | 87,08 | 0,59 | 21,14 | 2,92 | 37,56 | 38,38 | | 78,92 |
| 5 | As ² | 6,550 | 2,18 | 4,50 | 25,17 | 1,99 | 36,28 | 32,06 | | 2,38 |
| S u m a | | 299,396 | 100,00 | | | | | | | 91,63 |
| 1 | I ³ | 21,416 | 6,51 | | | 16,32 | 3,01 | 45,68 | | 5,03 |
| 2 | II ³ | 0,040 | 0,01 | | | | | | | 0,01 |
| 3 | III ³ | 28,740 | 8,74 | | | 24,66 | 1,16 | 58,81 | 14,87 | 10,21 |
| 4 | IV ³ | 275,100 | 83,66 | 1,80 | 19,53 | 1,55 | 39,89 | 37,23 | | 77,60 |
| 5 | As ³ | 3,550 | 1,08 | 6,50 | 28,77 | 1,68 | 34,20 | 28,85 | | 1,47 |
| S u m a | | 328,846 | 100,00 | | | | | | | 94,31 |

Porównanie trzech kolejnych chlorowań wskazuje, że wyniki różnią się między sobą nieznacznie (tabl.12, kol.4). Pewne różnice, występujące w wydajnościach poszczególnych produktów w ich składzie elementarnym oraz udziale w nich węgla pierwiastkowego, spowodowane są trudnością w zachowaniu ściśle tego samego przebiegu procesu w poszczególnych doświadczeniach.

Chlorowanie węgla brunatnego w opisanych warunkach powoduje prawie trzykrotny wzrost masy w stosunku do masy surowca, a ilość zawartego w nim węgla pierwiastkowego jest mniejsza od ilości wprowadzonej z surowcem od 3,5 do 8,3%. Świadczy to, że

dobór rozpuszczalników do rozdziału mieszaniny po chlorowaniu węgla został dokonany właściwie. Wiadomo bowiem z danych literaturowych ¹⁰⁰⁾ i spostrzeżeń własnych, że pierwotne produkty chlorowania węgla skłonne są do chemicznego i fizycznego wiązania rozpuszczalników stosowanych do ich rozdziału takich, jak benzen, chloroform. Wstępne badania wykazały, że np. bezpośrednio traktowanie mieszaniny poreakcyjnej chloroformem - korzystne z punktu widzenia wydzielenia z niej chlorków antymonu i zachowania warunków bezwodnych (zabezpieczenie przed hydrolizą pierwotnych produktów chlorowania) - powodowało od 10% do 20% przyrost węgla pierwiastkowego w stosunku do ilości wprowadzonej z surowcem.

Popiół oznaczano tylko w stałych produktach i dlatego wyniki oznaczeń podano w wartościach bezwodnych (tabl.12, s.63). Węgiel i wodór oznaczano metodą Bobrańskiego ²⁸⁾, chlor - metodą argentometryczno-potencjometryczną, po mineralizacji, wg Schönigera ¹⁵³⁾, Azotu ani siarki nie oznaczano. Tlen obliczano z różnicy, jako sumę O + N + S.

Najwięcej chloru: od 58 do 63%, zawiera produkt III^{1,2,3}. Produkt I^{1,2,3} zawiera od 43 do 48% chloru; najmniej chloru zawiera produkt IV^{1,2,3} - od 37 do 39%. Produkty IV^{1,2,3} i Ac^{1,2,3} są substancjami stałymi, a produkty: I^{1,2,3}, II^{1,2,3} i III^{1,2,3} są oleistymi cieczami zawierającymi składniki krystalizujące.

IV.3.1. Rozdział, identyfikacja i charakterystyka produktów I, II, III

W produktach I, II i III występowały składniki o małej cząsteczkowej strukturze. Do ich rozdziału ^(i identyfikacji) zastosowano, obok podziałowej chromatografii kolumnowej, chromatografię gazową

i spektroskopię masową. Identyfikację lub bliższą charakterystykę wyodrębnionych związków przeprowadzono na podstawie : wyników analizy elementarnej, temperatury topnienia, analizy w podczerwieni i spektroskopii masowej.

Wykryte i wydzielone z produktów I, II i III indywidua chemiczne oznaczono kolejnymi numerami od 1 do 62. Numery te powtarzają się przy omawianiu poszczególnych produktów i wydzielonych z nich frakcji, ponieważ odpowiadające im związki występują przeważnie w kilku produktach i nieraz w kilku wydzielonych z nich frakcjach. Kolejne numery związków pokrywają się z oznaczeniami liczbowymi odpowiadających im pików na poszczególnych chromatogramach.

Chromatografię gazową przeprowadzano chromatografem gazowym firmy Giede, typ GChF 18.3, używając kolumny o długości 2 m i $\phi_w = 4$ mm, wypełnionej silanizowanym chromosorbem G z naniesioną fazą ciekłą 3% E301 (guma silikonowa). Analizy wykonywano w układzie programowanej temperatury $6^\circ\text{C}/\text{min}$, w zakresie temp. $50 \div 250^\circ\text{C}$, przy temperaturach: odparownika 160°C i detektora 260°C . Po osiągnięciu temperatury 250°C analizę prowadzono jeszcze przez czas od 10 do 15 min, w warunkach izotermicznych. Chromatogramy przedstawiono na rys. od 21 do 75, s.159.

Po opracowaniu warunków rozdziału i oznaczeniu liczby głównych składników w produktach lub ich frakcjach przeprowadzono ich analizę jakościową w spektrometrze masowym LKB-9000A o zdolności rozdzielczej $600 \div 900$, który był sprzężony z chromatografem gazowym (wypełnienie kolumn jak wyżej).

W interpretacji widm masowych korzystano ze wzoru na "stopień nienasycenia" w cząsteczce ¹⁵⁴) :

$$S_n = \frac{2 + (2 \times IV) + (1 \times III) - (1 \times I)}{2} \quad (23)$$

gdzie:

S_n - stopień nienasycenia, to jest liczba wiązań podwójnych w cząsteczce, przy czym przyjęto, że pierścień aromatyczny równoważy się z jednym wiązaniem podwójnym;

IV - liczba atomów czterowiązalnych;

III - liczba atomów trójwiązalnych;

I - liczba atomów jednowiązalnych.

P r o d u k t I. Jakościowa analiza wykazała, że obok składników organicznych występują w nim rozpuszczalne w chloroformie sole antymonu. Składniki organiczne wydzielono drogą destylacji (50°C , 10^{-3} Tr). Stałej, podestylacyjnej pozostałości o barwie ciemnożółtej, składającej się prawie wyłącznie z substancji mineralnych, nie analizowano. Destylat był żółtawą oleistą cieczą. Produkt I przed rozdzieleniem i uzyskany z niego destylat zanalizowano za pomocą chromatografii gazowej. Oba chromatogramy (rys. 21) były identyczne. Świadczy to, że zawarte w nim składniki organiczne nie uległy w czasie destylacji przemianom. Analiza w spektrometrze masowym sprzężonym z chromatografem gazowym wykazała, że organiczna część produktu I jest mieszaniną ponad ośmiu związków (tabl.14, nry 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 i 8 - p.s.72).

P r o d u k t II stanowi mieszaninę wody i oleistej cieczy, z której wytrącały się stałe składniki. Po wydzieleniu części organicznej chloroformem, wysuszeniu chloroformowego roztworu i odpędzeniu rozpuszczalnika pozostałość zanalizowano za pomocą gazowej chromatografii (rys.22) i spektrometru masowego. Analiza wykazała występowanie w produkcie II dwóch związków (tabl.14, nry 5 i 7).

Pr o d u k t III był oleistą cieczą o barwie jasnopomarańczowej z zawieszonymi w niej kryształami. Po odsączeniu uzyskano 0,66 g krystalicznej substancji. Otrzymane kryształy rozdzielono drogą sublimacji uzyskując jako sublimat sześciochlorobenzen (tabl.14, nr 11) i pozostałość, z której przez wielokrotną krystalizację w benzenie uzyskano czterochlorochinon (tabl.14, nr 57). Związki te zidentyfikowano na podstawie temperatury topnienia (C_6Cl_6 - $226^{\circ}C$, ozn. $t_t = 226^{\circ}C$, $C_6O_2Cl_4$ - $290^{\circ}C$, ozn. $t_t = 290^{\circ}C$) oraz widm w podczerwieni (rys.120,116) zgodnych z nr 4880 i 950 w katalogu 155).

Część ciekłą (chromatogram rys.23) otrzymaną w ilości 20,25 g, po wydzieleniu substancji krystalicznych, rozdzielono na kolumnie 100x5 cm, wypełnionej 800 g żelu krzemionkowego 100 ÷ 200 mesh, aktywowanego przez 5 godzin w temp. $120^{\circ}C$. Jako eluenty zastosowano: n-pentan, n-pentan ze wzrastającą zawartością benzenu, benzen, benzen ze wzrastającą zawartością eteru etylowego, eter etylowy i aceton (tabl.13, na s.68). Przy szybkości wycieku 120 kropli na minutę zbierano 500 ml frakcje.

Próbki z poszczególnych frakcji rozpuszczano w benzenie i analizowano za pomocą chromatografu gazowego, spektrometru masowego i innych metod, które omówiono w dokumentacji (s.124).

Tablica 13

Wydajność i bilans frakcji uzyskanych
z rozdziału produktu III

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------------------------------------|------------------|------------------------|-------------------|---------|
| Nr frakcji | Objętość frakcji | E l u e n t | Wydajność frakcji | |
| | w litr. | | w g | w % wag |
| 1 | 1 | n-pentan | 1,6074 | 7,94 |
| 2 | | | 1,1695 | 5,78 |
| 3 | | | 0,8328 | 4,11 |
| 4 | | | 0,7052 | 3,48 |
| 5 | | | 0,5102 | 2,52 |
| 6 | | | 0,2546 | 1,26 |
| 7 | | | 0,1811 | 0,89 |
| S u m a | | | 5,2608 | 25,98 |
| 8 | 0,5 | n-pentan-benzen 9:1 | 0,1137 | 0,56 |
| 19 | | | 0,0669 | 0,33 |
| 10 | | | 1,1905 | 5,88 |
| 11 | | | 1,1871 | 5,86 |
| 12 | | | 0,7298 | 3,60 |
| 13 | | | 0,2526 | 1,25 |
| 14 | | | 0,2023 | 1,00 |
| 15 | | | 0,2133 | 1,05 |
| 16 | | | 0,0925 | 0,46 |
| S u m a frakcji nr 8÷16=19,97% wag | | | 9,3095 | 45,95 |
| 17 | 0,5 | n-pentan:benzen 8:2 | 0,0821 | 0,41 |
| 18 | | | 0,1234 | 0,61 |
| 19 | | | 0,2611 | 1,29 |
| 20 | | | 0,3655 | 1,81 |
| 21 | | | 0,2874 | 1,42 |
| 22 | | | 0,2791 | 1,38 |
| 23 | | | 0,2542 | 1,25 |
| S u m a frakcji nr 17÷23=8,17% wag | | | 10,9623 | 54,12 |

c.d.tablicy 13 na s.69

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|-----|----------------------------|---------|--------|
| 24 | | | 0,3218 | 1,59 |
| 25 | | | 0,3643 | 1,80 |
| 26 | | | 0,2745 | 1,36 |
| 27 | 0,5 | n-pentan:benzen 6:4 | 0,2958 | 1,46 |
| 28 | | | 0,3187 | 1,57 |
| 29 | | | 0,3470 | 1,71 |
| 30 | | | 0,2640 | 1,30 |
| 31 | | | 0,2508 | 1,23 |
| 32 | | | 0,1353 | 0,67 |
| S u m a frakcji nr 24÷32 = 12,69% _{wag} | | | 13,5345 | 66,81 |
| 33 | 0,5 | n-pentan: benzen 2:8 | 0,1487 | 0,73 |
| 34 | | | 0,4507 | 2,23 |
| 35 | | | 0,3024 | 1,49 |
| 36 | | | 0,2034 | 1,02 |
| 37 | | | 0,1435 | 0,71 |
| 38 | | | 0,1166 | 0,57 |
| 39 | | | 0,0964 | 0,48 |
| S u m a frakcji nr 33÷39 = 7,23% _{wag} | | | 14,9962 | 77,04 |
| 40 | 0,5 | benzen | 0,1914 | 0,95 |
| 41 | | | 0,1627 | 0,80 |
| 42 | | | 0,1546 | 0,76 |
| 43 | | | 0,1351 | 0,66 |
| 44 | | | 0,1089 | 0,53 |
| 45 | | | 0,1082 | 0,53 |
| S u m a frakcji nr 40÷45 = 4,23% _{wag} | | | 15,8571 | 78,27 |
| 46 | 0,8 | benzen:eter etylowy 9:1 | 0,1545 | 0,75 |
| 47 | 0,8 | | 0,1872 | 0,92 |
| 48 | 0,3 | | 3,1422 | 15,52 |
| 49 | 0,5 | | 0,8195 | 4,05 |
| 50 | 0,5 | | 0,4368 | 2,25 |
| S u m a frakcji nr 46÷50 = 23,50% _{wag} | | | 20,5973 | 101,75 |
| 51 | 0,5 | benzen:eter etylowy 7:3 | 0,4824 | 2,38 |
| 52 | | | 0,3760 | 1,85 |
| S u m a frakcji nr 51 i 54 = 4,23% _{wag} | | | 21,4557 | 105,98 |

c.d.tablicy 13 na s.70

o.d.tablicy 13

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------------------------------------|-----|--------------|---------|--------|
| 53 | 0,5 | eter etylowy | 0,1633 | 0,81 |
| 54 | | | 0,1861 | 0,92 |
| S u m a frakcji 53÷54 = 1,73 % wag | | | 21,8051 | 107,71 |
| 55 | 1,0 | aceton | 0,5173 | 2,55 |
| R a z e m frakcje od nr 1 do 55 | | | 22,3224 | 110,26 |

W wyniku rozdziału produktu III uzyskano 55 frakcji. Bilans masy wykazał 10,3% przyrost (tabl.13,s.68). Jest on przypuszczalnie spowodowany pozostawaniem w poszczególnych frakcjach pewnej ilości rozpuszczalnika.

W chromatogramach frakcji od nr 27 do 55 (rys.50-73) pojawiły się piki obcych substancji (oznaczone literami:a,b,c,...), których obecności nie stwierdzono na chromatogramie produktu III (rys.23) przed rozdziałem na kolumnie. Na podstawie wyników spektroskopii masowej stwierdzono, że substancje odpowiadające tym pikom składają się wyłącznie z węgla i wodoru, np.: pik g - $C_{13}H_{20}$ (m.cz.176); pik h - $C_{13}H_{20}$ (m.cz.176); pik j - $C_{12}H_{16}$ (m.cz.160). Przypuszcza się, że substancje te zostały wprowadzone w procesie rozdziału chromatograficznego jako śladowe zanieczyszczenia rozpuszczalników, których w sumie użyto 30 litr. Pochodzenie z produktu III tych węglowodorów wykluczają warunki chlorowania, w których wszystkie produkty powstające z węgla zawierają chlor. Obecność tych substancji mogła się również przyczynić do przyrostu masy frakcji wydzielonych z produktu III.

Związkom, występującym we frakcjach wydzielonych z produktu III, przypisano określone struktury, ponieważ fragmentacja w ich widmach masowych była jednoznaczna i w wielu przy-

padkach poparta innymi badaniami (temp.topnienia, spektroskopia w podczerwieni i nadfiolecie). W wyniku tych badan zidentyfikowano 25 związków (p.tabl.14, s.72): (nr 1) czterochloroetylen, (nr2) 1,1,2,2-czterochloroetan, (nr 3) pięciochloroetan, (nr 5) sześciochloroetan, (nr 9) pięciochloropropen, (nr 23) pięciochloropropan, (nr 4) chlorek kwasu 1,1,2-trójchloropropionowego, (nr 16) trójchloropropanon, (nr 6) chlorek kwasu 1,1,1,2-czterochloropropionowego, (nr 13) 1,1,2,2,3,3-sześciochloropropan, (nr 14) 1,1,1,2,2,3,3-siedmiochloropropan, (nr 37) czterochlorobuten, (nr 18) 1,1,2,4,4-pięciochlorobuten-2, (nr 20) 1,1,1,2,4,4-sześciochlorobuten-2, (nr 19, 24, 26) trzy dalsze izomery sześciochlorobutenów, (nr 17) sześciochlorocyklopenten-1-on-3 lub -on-4, (nr 8) chlorek pięciochlorobutadieno-1,3-karbonylo-5, (nr 10) ośmiochlorocyklopentan, (nr 15) pięciochlorofenol, (nr 11) sześciochlorobenzen, (nr 57) czterochlorochinon, (nr 28) sześciochlorocykloheksen-2-dion-1,4, (nr 27) ośmiochlorocykloheksen-1-on-3.

25 wyżej wymienionych związków, występujących we frakcjach od 1 do 55 zidentyfikowano na podstawie temperatury topnienia, widm w podczerwieni i nadfiolecie oraz jednoznacznej fragmentacji w widmach masowych (p.tabl.14, na s.72). Dla 37 związków oznaczano jedynie wzory sumaryczne, ponieważ związki te przeważnie występowały w nikłej ilości i miały bardzo zbliżone własności fizykochemiczne, co utrudniało ich rozdział. Pomimo oznaczenia temperatury topnienia niektórych z nich oraz wykonania analiz w podczerwieni i w nadfiolecie, związków tych nie udało się zidentyfikować z powodu braku substancji modelowych i danych literaturowych

Tablica 14

Związki wydzielone z produktu III

Numerы związków zgodne z oznaczeniem pików na chromatogramach kolejnych frakcji

| 1 Numer związku | 2 Wzór su- maryczny | 3 Masa cząst. | 4 N A Z W A | 5 Metody identyfikacyjne : | | |
|-----------------------|---------------------------|---------------------|--|---------------------------------|-----------------------------|----------------|
| | | | | 6 Widmo masowe nr rys. | 7 Widmo IR nr rys. | 8 inne |
| 1 | C_2Cl_4 | 164 | eterochloroetylen | + | - | - +) |
| 2 | $C_2H_2Cl_4$ | 166 | 1,1,2,2-eterochloroetan | + | - | - |
| 3 | C_2HCl_5 | 200 | pięciochloroetan | + | - | - |
| 4 | $C_3H_2OCl_4$ | 194 | chlorok kwasu 1,1,2-trójchloro- propionowego | 76 | - | - |
| 5 | C_2Cl_6 | 234 | sześciochloroetan | 78 | 114 | t _t |
| 6 | C_3HOCl_5 | 228 | chlorok kwasu 1,1,1,2-eterochloro- propionowego | + | - | - |
| 7 | $C_5O_2Cl_4$ | 232 | niezidentyfikowany | 82 | 122 | UV |
| 8 | C_5OCl_6 | 286 | chlorok pięciochlorobutadienu-1,3- karbonyl-5 | 94 | 115 | UV |
| 9 | C_3HCl_5 | 212 | pięciochloropropen | 79 | - | - |
| 10 | C_5Cl_8 | 340 | ośmiochlorocyklopenten | 104 | 119 | t _t |
| 11 | C_6Cl_6 | 282 | sześciochlorobenzon | 92 | 120 | t _t |
| 12 | C_8Cl_8 | 376 | niezidentyfikowany | 108 | - | - |
| 13 | $C_3H_2Cl_6$ | 248 | 1,1,2,2,3,3-sześciochloropropan | 81 | - | - |
| 14 | C_3HCl_7 | 282 | 1,1,1,2,2,3,3-siedmiochloropropan | 91 | - | - |
| 15 | C_6HOCl_5 | 264 | pięciochlorofenol | 90 | 121 | - |
| 16 | $C_3H_3OCl_3$ | 170 | trójchloropropanon | + | - | - |
| 17 | C_5OCl_6 | 286 | sześciochlorocyklopenten-1-on-3 lub -4 | 93 | - | - |
| 18 | $C_4H_3Cl_5$ | 226 | 1,1,2,4,4-pięciochlorobuten-2 | 80 | - | - |
| 19 | $C_4H_2Cl_6$ | 260 | dześciochlorobuten | 89 | - | - |
| 20 | $C_4H_2Cl_6$ | 260 | 1,1,1,2,4,4-sześciochlorobuten-2 | 87 | - | - |
| 21 | $C_5H_3OCl_7$ | 308 | niezidentyfikowany | 99 | - | - |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|----|--------------------|-----|-------------------------------------|-----|-----|----------------|
| 22 | $C_5H_2Cl_8$ | 342 | niezidentyfikowany | + | - | - |
| 23 | $C_3H_3Cl_5$ | 214 | piplochloropropan | 77 | - | - |
| 24 | $C_4H_2Cl_6$ | 260 | sześciochlorobuten | 86 | - | - |
| 25 | C_6HOCl_7 | 334 | niezidentyfikowany | + | - | - |
| 26 | $C_4H_2Cl_6$ | 260 | sześciochlorobuten | 88 | - | - |
| 27 | C_6OCl_8 | 368 | ośmiochlorocykloheksen-1-on-3 | 106 | 118 | t _t |
| 28 | $C_6O_2Cl_6$ | 314 | sześciochlorocykloheksen-2-dion-1,4 | 100 | 117 | t _t |
| 29 | $C_6O_2Cl_8$ | 384 | niezidentyfikowany | 109 | - | - |
| 30 | C_8OCl_8 | 392 | niezidentyfikowany | 110 | - | - |
| 31 | $C_9O_3Cl_8$ | 436 | niezidentyfikowany | + | - | - |
| 32 | $C_9O_2Cl_{10}$ | 490 | niezidentyfikowany | + | - | - |
| 33 | C_9OCl_6 | 334 | niezidentyfikowany | 102 | - | - |
| 34 | $C_5O_2Cl_6$ | 302 | niezidentyfikowany | 93 | - | - |
| 35 | C_6HOCl_7 | 334 | niezidentyfikowany | 101 | - | - |
| 36 | $C_8O_2Cl_8$ | 408 | niezidentyfikowany | 111 | 124 | - |
| 37 | $C_4H_4Cl_4$ | 192 | czterochlorobuten | + | - | - |
| 38 | C_6OCl_6 | 298 | niezidentyfikowany | 97 | - | - |
| 39 | C_6HOCl_6 | 300 | niezidentyfikowany | + | - | - |
| 40 | $C_8O_2Cl_6$ | 338 | niezidentyfikowany | + | - | - |
| 41 | C_9HOCl_7 | 370 | niezidentyfikowany | + | - | - |
| 42 | $C_{12}O_4Cl_{18}$ | 488 | niezidentyfikowany | + | - | - |
| 43 | $C_7O_2Cl_6$ | 326 | niezidentyfikowany | + | - | - |
| 44 | $C_{10}O_2Cl_{10}$ | 502 | niezidentyfikowany | 113 | - | - |
| 45 | C_5HOCl_5 | 252 | niezidentyfikowany | 85 | - | - |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|----|------------------|-----|--------------------|-----|-----|----|
| 46 | $C_6H_3O_2Cl_5$ | 282 | niesidentyfikowany | + | - | - |
| 47 | $C_8HO_2Cl_7$ | 374 | niesidentyfikowany | 107 | - | - |
| 48 | $C_9O_2Cl_8$ | 420 | niesidentyfikowany | + | - | - |
| 49 | $C_{11}O_3Cl_8$ | 460 | niesidentyfikowany | + | - | - |
| 50 | C_7HOCl_7 | 346 | niesidentyfikowany | 105 | - | - |
| 51 | $C_6HO_2Cl_5$ | 280 | niesidentyfikowany | + | - | - |
| 52 | $C_6H_2O_2Cl_6$ | 316 | niesidentyfikowany | + | - | - |
| 53 | $C_{12}HO_2Cl_9$ | 492 | niesidentyfikowany | 112 | - | - |
| 54 | $C_5O_3Cl_4$ | 248 | niesidentyfikowany | + | - | - |
| 55 | $C_8O_3Cl_6$ | 354 | niesidentyfikowany | + | - | - |
| 56 | $C_5O_2Cl_4$ | 232 | niesidentyfikowany | 83 | 123 | UV |
| 57 | $C_6O_2Cl_4$ | 244 | osterochlorochinon | 84 | 116 | - |
| 58 | $C_8O_2Cl_6$ | 338 | niesidentyfikowany | 103 | - | - |
| 59 | $C_7O_4Cl_4$ | 288 | niesidentyfikowany | 95 | - | - |
| 60 | $C_7O_4Cl_4$ | 288 | niesidentyfikowany | 96 | 125 | - |
| 61 | $C_8H_2O_4Cl_4$ | 302 | niesidentyfikowany | + | - | - |
| 62 | $C_9HO_2Cl_7$ | 386 | niesidentyfikowany | + | - | - |

*) symbol + oznacza, iż widno wykonano, lecz nie umieszczono w dokumentacji, ponieważ widna zawierały sygnały pochodzące co najmniej od dwóch związków
 symbol - oznacza, że tej metody identyfikacji nie zastosowano

P r o d u k t IV. Udział produktu IV wśród innych produktów reakcji wynosił od 84% do 90% wag, a udział w nim węgla pierwiastkowego, wprowadzonego do reakcji z surowcem, od 78 do 84 % wag. Jest to substancja stała o barwie ciemnobrunatnej i odznaczająca się wyjątkowo wysoką wartością stosunków atomowych: $H/C = 1,56$; $\frac{H+Cl}{C} = 2,20$; $O/C = 1,41$ (tabl.15, Lp 1), p. s.76. Dalszy przerób produktu IV na produkty V i VI powoduje 31,13% ubytek masy. Wskazywałoby to, że wyżej wymienione, wysokie wartości stosunków atomowych należałoby przypisać pewnej zawartości fizycznie związanej wody i chlorowodoru. Widmo w podczerwieni (rys.14 a, na s.77) wskazuje, że produkt ten ma strukturę huminową. Świadczy o tym brak absorpcji w zakresie $2940 \div 2860 \text{ cm}^{-1}$, odpowiadającej drganiom rozciągającym grup (CH_x); absorpcja ta występuje ze znaczną intensywnością w widmie surowca (rys.11 b, na s.54), ponadto - intensywna absorpcja karbonylu grupy karboksylowej (ok. 1730 cm^{-1}), intensywna absorpcja odpowiadająca drganiom C-C struktury aromatycznej (1620 cm^{-1}) i nakładająca się na nią absorpcja niearomatycznych wiązań podwójnych i pierścieni utworzonych przez wiązania wodorowe grup karboksylowych i hydroksylowych z chinonami.

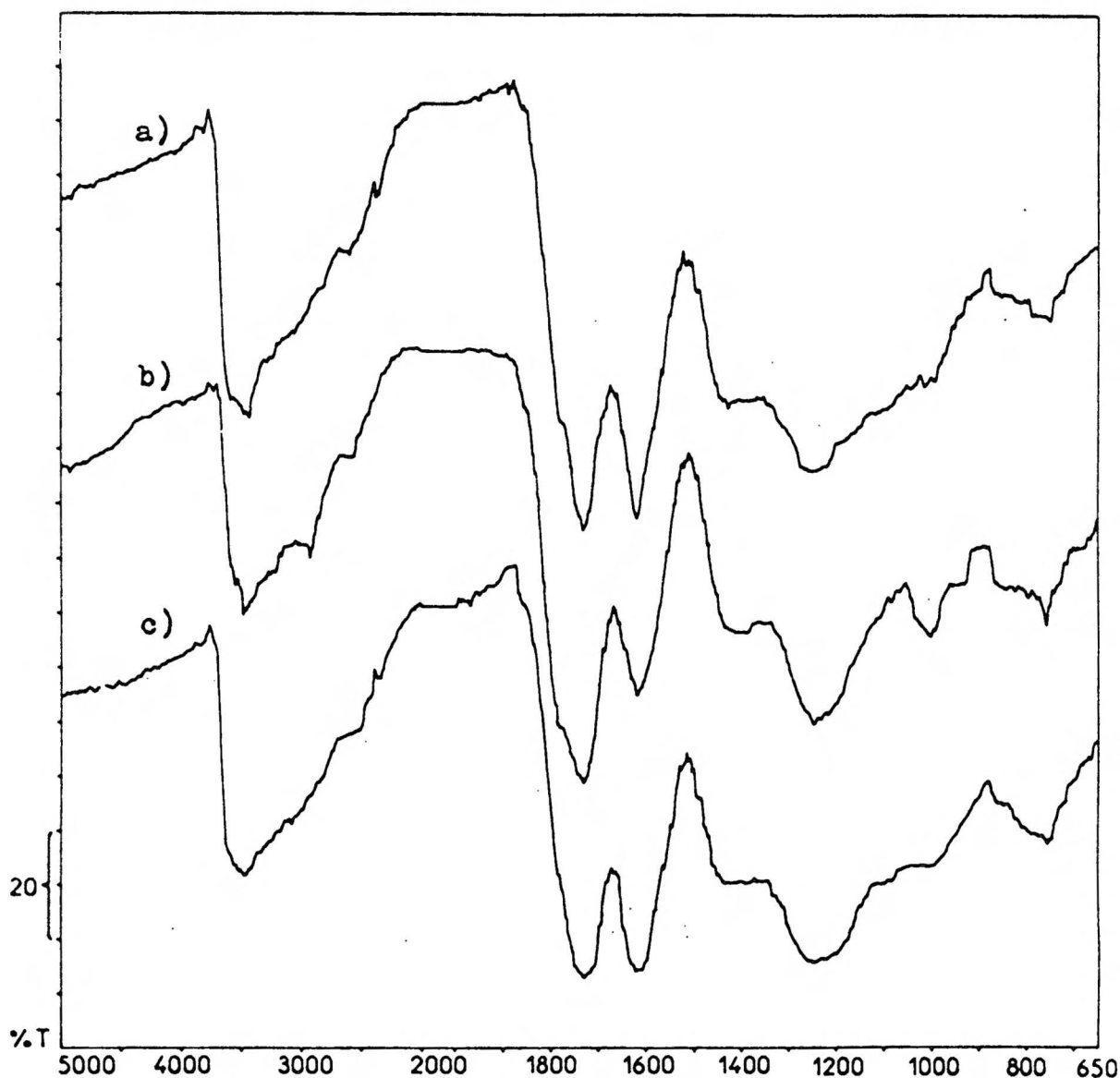
Dla dokładniejszego scharakteryzowania produktu IV rozdzielono go na ekstrakt benzenowy (8 %wag), chloroformowy (30 % wag) i pozostałość. Niestety, bilans węgla pierwiastkowego w produktach ekstrakcji wykazał 10% przyrost, co świadczy : albo o silnej adsorpcji tych rozpuszczalników, albo o ich reakcji ze składnikami produktu IV. Reakcja taka jest możliwa, ponieważ w produkcie IV w wyniku dalszego przerobu stwierdzono występowanie związków antymonu, które mogły katalizować reakcje

T A B L I C A 15

PRODUKTY IV, V, VI - skład elementarny, wydajności wagowe, stosunki atomowe i bilans węgla pierwiastkowego

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | |
|--------|----|--------|--------|------|-------|------|-------|------|-------|------|------|------|-------|------|------|--------|-------|
| | | | | | | | | | | | | | | | | | Lp |
| 1 | IV | 289,10 | 100,00 | 1,22 | 20,44 | 2,67 | 38,46 | | 38,43 | 1,56 | 0,64 | 2,20 | | 1,41 | 84,1 | 100,00 | |
| 2 | V | 15,81 | 5,47 | 0,00 | 26,25 | 0,80 | 50,48 | 0,18 | 22,29 | 0,36 | 0,65 | 1,01 | 0,006 | 0,64 | 6,0 | 7,06 | |
| 3 | VI | 183,30 | 63,40 | 2,75 | 26,17 | 1,52 | 37,82 | 0,39 | 34,10 | 0,69 | 0,49 | 1,18 | 0,010 | 0,98 | 67,2 | 79,30 | |
| Razem | | 192,11 | 68,87 | | | | | | | | | | | | | | |
| V i VI | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | 73,2 | 86,36 |

*) procentowy udział węgla pierwiastkowego w produkcie IV przyjęto = 100 %



Rys.14. Widma w podczerwieni produktów

Krzywa a) - produkt IV
Krzywa b) - produkt V
Krzywa c) - produkt VI

arylowania lub alkilowania, powodujące przyrost węgla pierwiastkowego. Dlatego zaniechano stosowania tych rozpuszczalników. Nieco gorzej ekstrahującym rozpuszczalnikiem, lecz nie powodującym przyrostu węgla pierwiastkowego, jest czterochlorek węgla. Produkt IV ekstrahowano więc czterochlorkiem węgla w aparacie Soxhleta. Podczas ekstrakcji wydzielają się chlorowódór i woda. W roztworze ekstrakcyjnym stwierdzono obecność związków antymonu, które usunięto przez wielokrotne przemywa-

nie stężonym kwasem solnym. Roztwór pozbawiony związków antymonu suszono i po oddestylowaniu się czterochloru węgla uzyskano $\sqrt{\text{z wydajnością } 5,47 \% \text{ wag ; ekstrakt}}$ oznaczono ^(go) symbolem V, a pozostałość poekstrakcyjną - symbolem VI.

Bilans produktów V i VI wykazał ubytek masy: 31,13 % i odpowiednio 13,64 % węgla pierwiastkowego w stosunku do produktu IV (tabl.15, kol.4 i 17, na s.76). Ubytek masy przypisano usunięciu z produktu IV wody i związków antymonu oraz odszczepieniu się podczas ekstrakcji chloru w postaci chlorowodoru. Pomimo kilkakrotnego powtarzania ekstrakcji stwierdzono każdorazowo ubytek węgla pierwiastkowego, co ewentualnie można tłumaczyć przejściem kompleksów antymono-organicznych do roztworu kwasu solnego. Przypuszczenia tego w toku pracy nie potwierdzono.

P r o d u k t V jest substancją stałą o barwie ciemnopomarańczowej, podobną do osadu wydzielającego się pod koniec ekstrakcji n-pentanem osadu II (rys.13, na s.61). Charakteryzuje się on dużą zawartością chloru oraz małą zawartością wodoru i flenu: stosunki atomowe $H/C = 0,36$; $Cl/C = 0,65$; $H+Cl/C = 1,01$; $O/C = 0,64$ (patrz tabl.15, Lp 2, na s.76).

Widmo w podczerwieni (rys.14 b, na s.77) wykazuje bardzo słabą absorpcję (przebieg) alifatycznych grup (CH_x) ($2940 \div 2860 \text{ cm}^{-1}$), bardzo intensywną absorpcję karbonylu grup karboksylowych (1730 cm^{-1}) i związaną z nią absorpcję hydroksylu grup karboksylowych (ok. 3500 cm^{-1}) oraz intensywną absorpcję odpowiadającą drganiom rozciągającym C-Cl (około 760 cm^{-1}). Z uwagi na przebieg w zakresie około 1790 cm^{-1} nie można wykluczyć obecności grupy karbonylowej chloru kwasowego. Widmo to jest w zarysie bardzo podobne do widma w poczerwieni produktu VI (rys.14 c, na s.77), które z kolei jest dość typowe dla kwasów huminowych węgla brunatnego.

Masa cząsteczkowa, oznaczona metodą izopiesticzną polegającą na pomiarze zmian prężności par benzenowego roztworu produktu V w warunkach izotermicznych, wyniosła średnio z dwu pomiarów:

produkty: V^1 m.cz. = 671; V^2 m.cz. = 508; V^3 m.cz. = 684.

Wartości te należy traktować jako orientacyjne, ponieważ substancja rozpuszczała się w benzenie niecałkowicie. Dotyczą one zatem części rozpuszczalnej w benzenie.

Na podstawie wyników hydrolizy w temperaturze 95°C , w wodnym 10% roztworze octanu potasowego i następnie wodnym 10% roztworze wodorotlenku sodowego, stwierdzono, że na 100 atomów węgla pierwiastkowego przypada 32,0 atomy chloru związanego z węglami alifatycznymi, 20,0 - z alicyklicznymi i 13,0 - z aromatycznymi (tabl.16).

Tablica 16

Udział w produkcie V chloru alifatycznego, alicyklicznego i aromatycznego

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|----|---------------------------------|-------------------|---------------------|-------------------|---------------------|
| Lp | C h l o r | Cl _{al.} | Cl _{alic.} | Cl _{ar.} | Cl _{całk.} |
| 1 | Chlor hydrolizujący w % wag | 49,31 | 30,69 | 20,00 | 100,00 |
| 2 | Chlor w produkcie V w % wag | 24,89 | 15,49 | 10,09 | 50,48 |
| 3 | Chlor w atomach na 100 atomów C | 32,14 | 20,00 | 13,03 | 65,17 |

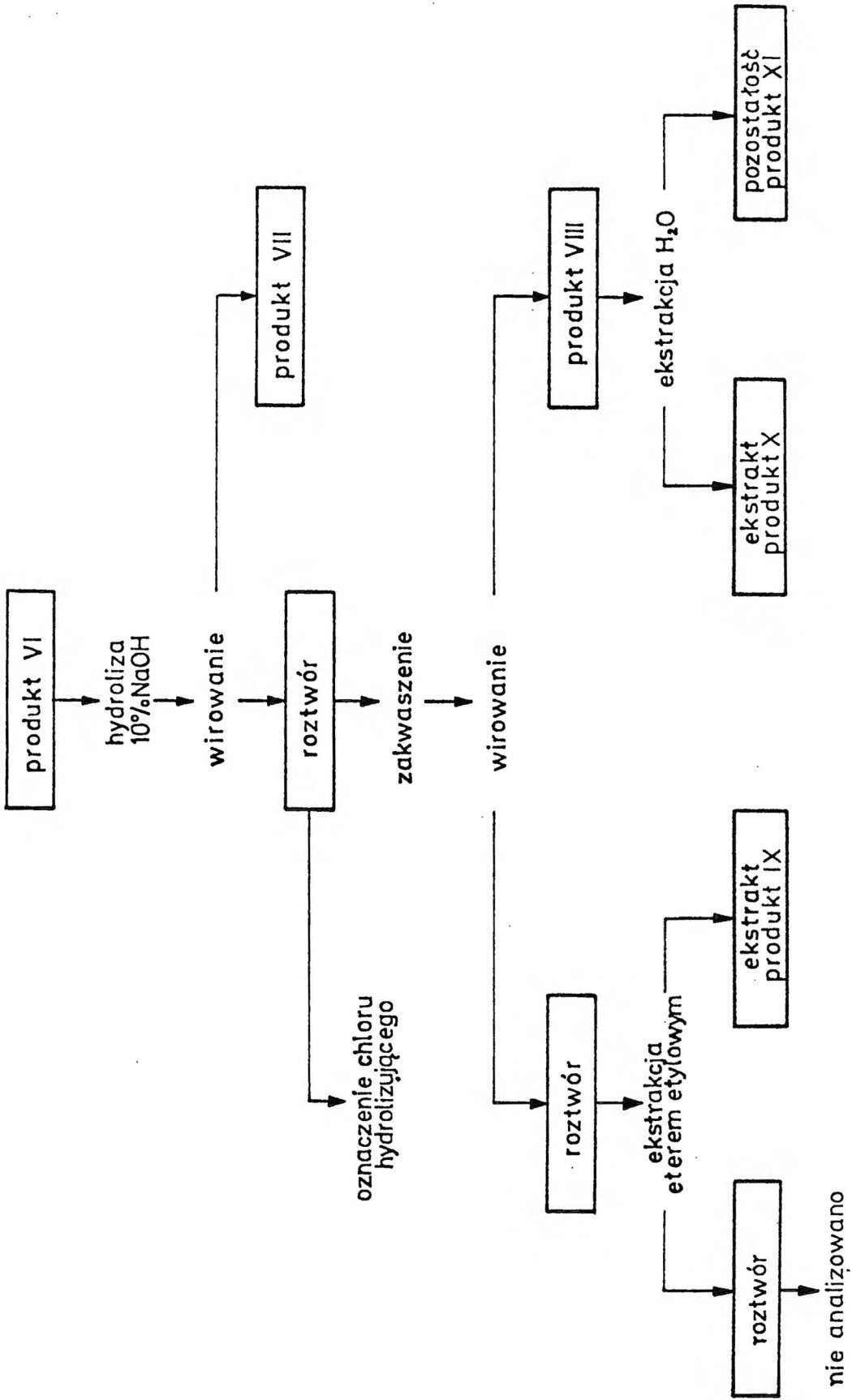
Rozdział chloru, średnia masa cząsteczkowa 678, stosunki atomowe i widmo w podczerwieni wskazują, że produkt V ma znacznie bardziej złożoną strukturę niż składniki produktu III i charakterem odpowiada typowym substancjom huminowym, zwłaszcza kwa-

som chlorohuminowym. Wzoru sumarycznego ani hipotetycznej średniej jednostki strukturalnej nie wyprowadzono z powodu braku jednoznacznej korelacji pomiędzy wynikami analizy elementarnej i średnią masą cząsteczkową.

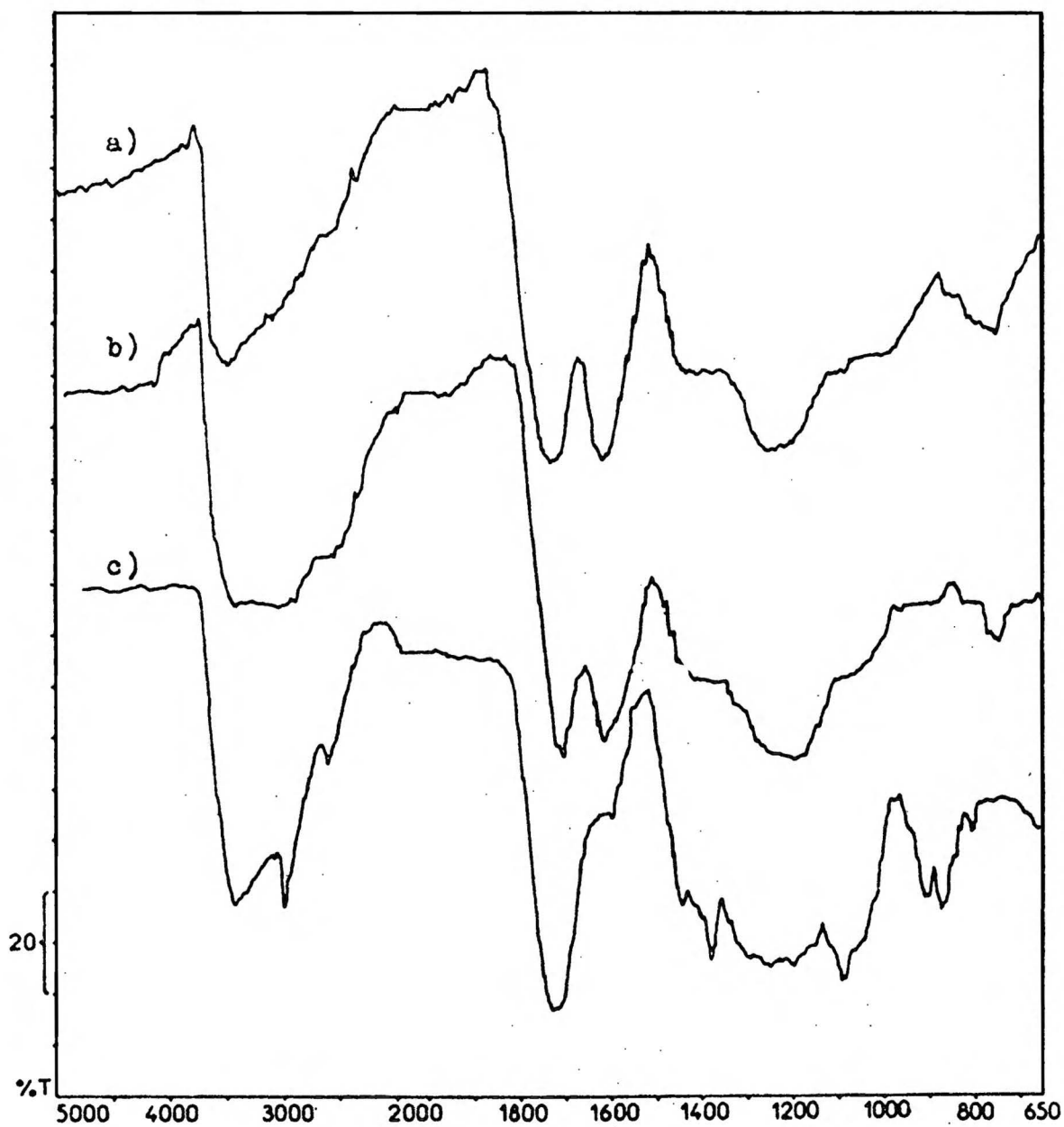
P r o d u k t VI jest stałą pozostałością po ekstrakcji czterochlorkiem węgla produktu IV, uzyskaną z wydajnością 63,40%^{wag} (tabl.15, Lp.3, na s.76). Po usunięciu resztek rozpuszczalni - ka drogą ewakuacji w temperaturze otoczenia, miał on barwę ciemnobrunatną. W porównaniu z produktem IV zawiera on więcej węgla pierwiastkowego, mniej wodoru, chloru i tlenu, a w porównaniu z produktem V ma znacznie wyższy stosunek atomowy : H/C, H+Cl/C i O/C, znacznie zaś niższy Cl/C (tabl.15, Lp.3). Produkt VI zawiera ponad 95 % wag masy azotu wprowadzonego do reakcji z surowca.

Widmo w podczerwieni produktu VI różni się od widma produktu V brakiem absorpcji alifatycznych grup (CH_x) ($2940 \div 2860 \text{ cm}^{-1}$), mniej intensywną absorpcją karbonylu grup karboksylowych (1730 cm^{-1}), posiada prawie jednakową intensywność absorpcji C-C pierścieni aromatycznych (1620 cm^{-1}) oraz hydroksylu grup karboksylowych (ok. 3500 cm^{-1}). Absorpcja w zakresie $1300 \div 1180 \text{ cm}^{-1}$ jest analogiczna z absorpcją w podczerwieni wydzielonego z niej produktu VIII (rys.16 b, na s.82).

Dla wyznaczenia parametrów strukturalnych produktu VI poddano go hydrolizie (patrz schemat na rys.15, s.81) w celu usunięcia chloru związanego z układami alifatycznymi i alicyklicznymi i jego wymiany na grupy wodorotlenowe, karboksylowe i karbonylowe, między innymi według następujących schematów :



Rys.15 Schemat hydrolizy produktu VI .

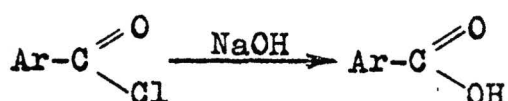
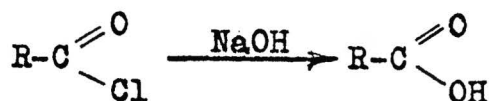
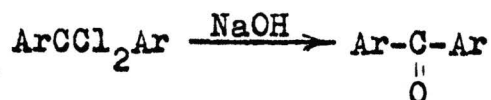
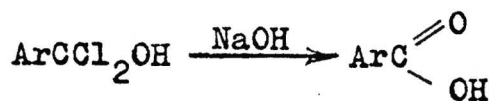
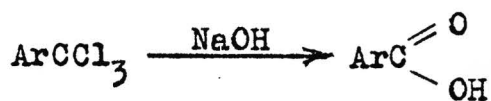


Rys.16. Widma w podczerwieni produktów

Krzywa a) - produkt VI

Krzywa b) - produkt VIII

Krzywa c) - produkt IX



30 g naważki hydrolizowano w 1 litrowej kolbie z 750 ml 10% wodorotlenku sodowego, w temp. 100°C, przez 10 godz., w atmosferze azotu, który - wprowadzany przez bełkotkę - zapewniał mieszanie zawiesiny. Po hydrolizie i ostudzeniu mieszaniny po reakcyjnej w atmosferze azotu nierozpuszczalną część odwirowywano. W stałej pozostałości (symbol VII), po przemyciu wodą do obojętnego odczynu i wysuszeniu do stałej masy, oznaczono węgiel pierwiastkowy (tabl. 17, Lp 1, s. 84). Ponieważ jego udział wynosił 2,66 %, a pozostałą część stanowiły składniki mineralne, produktu VII dalej nie analizowano.

Odwirowany roztwór i wodę z przemycia produktu VII przenoszono do kolby miarowej i oznaczano w określonej objętości odzszepiony hydrolitycznie chlor metodą argentometryczną (tabl. 17, Lp 4, kol. 12). Jego ilość w stosunku do wprowadzonej z produktem VI wyniosła 80,1 % wag. Pozostały roztwór zakwaszono do pH około 5 kwasem solnym (1:1) i odstawiono na 24 godz., po czym roztwór znad osadu dekantowano i wytrącony osad odwirowywano. Stałą pozostałość suszono nad wodorotlenkiem sodowym w

Tablica 17

Skład elementarny, bilanse masy węgla pierwiastkowego i chloru w produktach hydrolizy produktu VI

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | | 12 |
|----|-----------------------------|-----------|---------------------|----------------|-------------------|----------------|-----------------|----------------|--------------------------|-----------|-------|-------|
| Lp | Produkt | masa g | bilans masy % | A ^a | C ^b | H ^b | Cl ^b | N ^b | O ^b z róż. | bilans *) | | |
| | | | | | | | | | | C | Cl | |
| | | | | | | | | | | p | | |
| | | | | | | | | | | % wag | % wag | |
| 1 | VII | 7,68 | 21,13 | | 2,64 ^a | | | | | | 2,66 | |
| 2 | VIII | 12,90 | 43,00 | 2,97 | 46,96 | 2,76 | 12,84 | 0,69 | 36,75 | 76,29 | 14,63 | |
| 3 | IX ^{**}) | 2,35 | 7,83 | 0,0 | 42,73 | 5,40 | 17,59 | | 34,28 | 13,14 | 3,74 | |
| 4 | chlor hydroli- zujący | 8,89 | 29,50 | | | | | | | | | 80,07 |
| 5 | R a z e m | 31,78 | 104,46 | | | | | | | 92,09 | 98,44 | |

*) bilans w odniesieniu do produktu VI ; **) substancja ciekła, przysyżta za bezpopiołow

eksykatorze pod zmniejszonym ciśnieniem przez około 6 dni. Po wysuszeniu i rozdrobnieniu osad umieszczono na lejku Schotta i przemywano 1% roztworem kwasu solnego, a następnie niewielką ilością wody destylowanej dla usunięcia chlorku sodowego. Po tej operacji osad ponownie suszono w eksykatorze nad wodorotlenkiem sodowym (ok.3 dni) do stałej masy i oznaczono symbolem VIII.

Produkt VIII o barwie ciemnobrunatnej uzyskano z wydajnością 43,00 % wag. Zawiera on 76,29 % węgla pierwiastkowego w stosunku do produktu VI (tabl.17, Lp 2, kol.11) i charakteryzuje się dużą zawartością węgla (46,96 % wag), tlenu (36,75 % wag, O/C = 0,59), małą zawartością chloru (12,84 % wag, Cl/C = 0,09) i wodoru (2,76 % , H/C = 0,7; H+Cl/C = 0,79) - patrz tablice 17 i 18 Lp 2, na s.85.

Tablica 18

Skład elementarny produktów hydrolizy wyrażony w atomach na 100 at/C i w stosunkach atomowych

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|----|---------|-------|------|-----|------|---------------|----------------|--------------------|---------------|---------------|
| Lp | Produkt | H | Cl | N | O | $\frac{H}{C}$ | $\frac{Cl}{C}$ | $\frac{H + Cl}{C}$ | $\frac{N}{C}$ | $\frac{O}{C}$ |
| 1 | VI | 69,2 | 49,0 | 1,4 | 97,9 | 0,69 | 0,49 | 1,18 | 0,01 | 0,98 |
| 2 | VIII | 70,1 | 9,3 | 1,3 | 58,8 | 0,70 | 0,09 | 0,79 | 0,01 | 0,59 |
| 3 | IX | 150,7 | 15,7 | | 60,3 | 1,51 | 0,16 | 1,67 | | 0,60 |

Z analizy tlenowych grup funkcyjnych w produkcie VIII (tabl.22, Lp 1, s. 90) wynika, że na 100 at/C przypada: 59 atomów tlenu, z których 28 występuje w grupach karboksylowych, 3 - w wodorotlenowych, 5 - w karbonylowych oraz 23 atomy w układach niereaktywnych. Na podstawie tych informacji i widma podczerwieni (rys.16 b, s.82) przypisano temu produktowi strukturę kwasów chlorohuminowych. Dalsza charakterystyka tego produktu na s.87 .

Wodny roztwór po wydzieleniu produktu VIII wyekstrahowano eterem etylowym. Roztwór eterowy wysuszono ($MgSO_4$) i po oddestylowaniu rozpuszczalnika ekstrakt - uzyskany z wydajnością 7,8 % wag (w stosunku do produktu VI) - oznaczono symbolem IX. Produkt IX jest cieczą o gęstej konsystencji i ciemno-brunatnej barwie, o dużej zawartości wodoru ($H/C = 1,51$), większej niż w produkcie VIII zawartości chloru ($Cl/C = 0,16$) i prawie jednakowej zawartości tlenu ($O/C = 0,60$), patrz tabl. 18 Lp 3, j.w. Duża wartość stosunku $H/C = 1,51$ oraz absorpcja w podczerwieni (rys.16 c, s.82) wskazują, że produkt IX jest mieszaniną, w której w przewodzie występują składniki o strukturze alifatycznych i alicyklicznych grup CH_2 (ok. 3000 cm^{-1})

oraz absorpcji odpowiadającej drganiom szkieletowym C-C w pierścieniu alicyklicznym (910 cm^{-1}). O występowaniu w produkcie IX również składników o strukturze aromatycznej świadczy absorpcja w podczerwieni zaznaczająca się jako przegięcie w zakresie 1600 cm^{-1} (drgania C-C w pierścieniu aromatycznym) i absorpcja o małej intensywności w zakresie około 820 cm^{-1} (podstawniki w ^(izolowanym) pierścieniu aromatycznym). Duża zawartość tlenu 34,28 % wag i zaznaczająca się w widmie w podczerwieni intensywna absorpcja karbonylu grup karboksylowych (1720 cm^{-1}) i wodorotlenowych (ok. 3500 cm^{-1}) wskazują na znaczny udział w strukturze produktu IX grup karboksylowych.

Na podstawie powyższych danych produkt IX określono jako mieszaninę kwasów wielokarboksylowych posiadających przeważnie rdzenie alicykliczne i niewiele rdzeni aromatycznych. Produktu tego dalej nie badano.

W wyniku hydrolizy produktu VI uległo hydrolitycznemu odszczępieniu 80,07 % wag chloru (tabl.17, Lp 4, kol.2, na s.84), a pozostały chlor (19,93 % wag) jest związany z węglami układów aromatycznych w produktach VIII i IX. Niedobór 1,56% w bilansie chloru może wynikać z nieoznaczenia go w produkcie VII, lecz ogólnie mieści się w granicach błędu doświadczalnego - p.tabl.17, Lp 5, kol.12. W produkcie VIII na 100 atomów węgla pierwiastkowego przypada 9, a w produkcie IX - 16 atomów chloru związanego z układami aromatycznymi.

Bilans węgla pierwiastkowego w produktach hydrolizy wykazuje niedobór 7,91% (tabl.17, Lp 5, kol.11), który wynika z częściowej dekarboksylacji produktów VIII i IX w czasie wykwaszenia i suszenia oraz pewnej straty substancji organicznych w kwaśnym wodnym roztworze pohydrolitycznym. Upřednie doświad-

czenia własne wykazały, że wydzielanie związków typu kwasów huminowych i dalsza ich obróbka zawsze powodują częściową dekarboksylację.

Dla dokładniejszego scharakteryzowania produktu VIII podjęto próbę wyznaczenia jego parametrów strukturalnych metodą graficzną van Krevelena oraz metodą Jurkiewicza i Zielińskiego. Podczas oznaczania gęstości napotkano na pewne trudności, ponieważ produkt VIII jest częściowo rozpuszczalny w wodzie i prawie całkowicie - w metanolu. W związku z planowanym oznaczeniem gęstości w wodzie poddano go wyczerpującej ekstrakcji wodą w aparacie Soxhleta do bezbarwności odcieku, aby uzyskać tę część osadu, która w wodzie się nie rozpuszcza. Otrzymany z wydajnością 21,20 % wag ekstrakt oznaczono symbolem X, a nierozpuszczalną pozostałość - z wydajnością 74,07 % wag - oznaczono symbolem XI (wydajności liczone w stosunku do produktu VIII) - patrz tabl.19, Lp 2 i 3 na s.88.

Bilans produktów ekstrakcji wykazuje ubytek 4,74 % masy i 4,4 % węgla pierwiastkowego w przeliczeniu na produkt VIII ; chlor bilansuje się (1,23 % niedoboru), co wskazuje, że chlor w produkcie VIII jest stabilnie podstawiony w układach aromatycznych. Ubytek masy i węgla pierwiastkowego pochodzi m.in. z reakcji dekarboksylacji, o czym świadczy bilans grup karboksylowych - ubytek 4,24 / wag (p.tabl.23, s. 91).

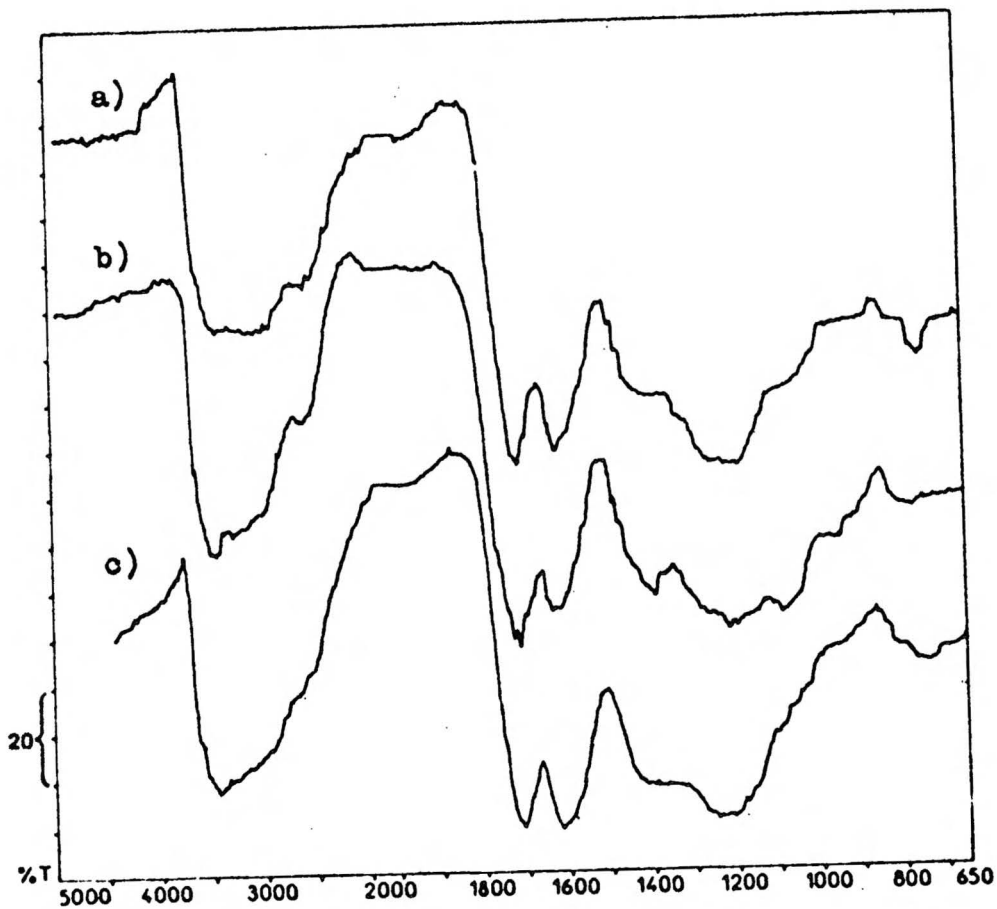
P r o d u k t X jest to substancja o barwie jasnobrunatnej i charakteryzuje się wysoką wartością stosunku atomowego $O/C = 0,70$ i niższą niż w produkcie VIII wartością stosunku atomowego $H+Cl/C = 0,74$ (tabl.19, Lp 2). Tlen występuje głównie w grupach karboksylowych (60,50 % wag) i karbonylowych (14,95 % wag - p.tabl.21 - oraz jako tlen niereaktywny (23,21 % wag).

PRODUKTY VIII, X, XI Skład elementarny produktów, stosunki atomowe, wydajność i bilanse węgla pierwiastkowego i chloru

| Lp | Produkt | A ^a | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | masa | | 17 | 18 |
|----|-----------------|----------------|---|-------|------|-------|------|-------|------|------|------|------|------|-------|----------------|----------------|--------|----|
| | | | | | | | | | | | | | | | W ^a | C ^b | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | VIII | 2,97 | | 46,96 | 2,76 | 12,84 | 0,69 | 36,75 | 0,70 | 0,09 | 0,79 | 0,01 | 0,59 | 24,51 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | |
| 2 | X | 11,86 | | 43,54 | 2,35 | 12,67 | 0,63 | 40,81 | 0,64 | 0,10 | 0,74 | 0,01 | 0,70 | 5,20 | 21,20 | 17,87 | 19,82 | |
| 3 | XI | 2,04 | | 48,48 | 2,06 | 13,01 | 0,63 | 35,49 | 0,50 | 0,09 | 0,59 | 0,01 | 0,55 | 18,15 | 74,07 | 77,66 | 78,95 | |
| 4 | Razem X i XI | | | | | | | | | | | | | 23,35 | 95,27 | 95,53 | 98,77 | |

*) procentowy udział węgla pierwiastkowego i chloru w produkcie VIII przyjęto = 100 %

Widmo w podczerwieni (rys.17 b) wskazuje, że produkt X ma strukturę typową dla kwasów chlorohuminowych i w porównaniu z widmem w podczerwieni produktu VIII charakteryzuje się silniejszą absorpcją karbonylu grup karboksylowych (1730 cm^{-1}) i odpowiadających im grup hydroksylowych (ok. 3500 cm^{-1}), co potwierdza się w wyniku analizy tlenowych grup funkcyjnych (tabl.20 i 21 Lp 2 na s.90).



Rys.17. Widma w podczerwieni produktów

- Krzywa a) - produkt VIII
- Krzywa b) - produkt X
- Krzywa c) - produkt XI

Tablica 20

Produkty VIII,X,XI - Udział tlenu w grupach funkcyjnych w % wag

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|----|---------|--------------------------------|------------------------------|---|------------------------------|------------------------------|--------------------|
| Lp | PRODUKT | O ^b _{COOH} | O ^b _{OH} | O ^b _{OCH₃} | O ^b _{CO} | O ^b _{nr} | O _{całk.} |
| 1 | VIII | 17,55 | 1,60 | 0,07 | 3,36 | 14,17 | 36,75 |
| 2 | X | 24,69 | 0,24 | 0,31 | 6,10 | 9,47 | 40,81 |
| 3 | XI | 15,45 | 1,46 | 0,03 | 2,79 | 15,76 | 35,49 |

Tablica 21

Produkty VIII,X,XI - Udział procentowy tlenu w grupach funkcyjnych na 100% tlenu całkowitego

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|----|---------|--------------------------------|------------------------------|---|------------------------------|------------------------------|
| Lp | PRODUKT | O ^b _{COOH} | O ^b _{OH} | O ^b _{OCH₃} | O ^b _{CO} | O ^b _{nr} |
| 1 | VIII | 47,76 | 4,35 | 0,20 | 3,14 | 48,55 |
| 2 | X | 60,50 | 0,58 | 0,76 | 14,95 | 23,21 |
| 3 | XI | 43,53 | 4,11 | 0,08 | 7,86 | 44,41 |

Tablica 22

Produkty VIII,X,XI - Tlen w grupach funkcyjnych wyrażony w atomach na 100 atomów C

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|----|---------|-------------------|-----------------|------------------------------|-----------------|-----------------|--------------------|
| Lp | PRODUKT | O _{COOH} | O _{OH} | O _{OCH₃} | O _{CO} | O _{nr} | O _{całk.} |
| 1 | VIII | 28,1 | 2,6 | 0,1 | 5,4 | 22,7 | 58,9 |
| 2 | X | 42,4 | 0,4 | 0,5 | 10,5 | 16,7 | 70,5 |
| 3 | XI | 23,8 | 2,3 | 0,1 | 4,3 | 24,5 | 55,0 |

Różnicowa analiza termiczna (rys.18, tabl.24,Lp 2) wykazuje duży ubytek masy wynoszący 62 % wag w przeliczeniu na substancję bezwodną i bezpopiołową, zwłaszcza w zakresie drugiego efektu egzotermicznego (350°C), przypuszczalnie spowodowany wydzielaniem się związanego organicznie chloru w postaci chlo-

Tablica 23

Produkty VIII,X,XI - Bilans grup karboksylowych

| 1 | 2 | 3 |
|---------------------------|---------------|-------------------|
| Lp | P R O D U K T | COOH w % % wag |
| 1 | VIII | 100 |
| 2 | X | 29,93 |
| 3 | XI | 65,76 |
| R a z e m produkty X i XI | | 95,76 |

rowodoru. Produkt X zaliczono również do grupy kwasów chloro-
huminowych o bardzo dużej zawartości tlenu w grupach karboksy-
lowych (42,4 at na 100 at/C) i karbonylowych (10,5 at na 100
at/C) i mniejszej tlenu niereaktywnego (16,7 at na 100 at/C)
niż w produkcie VIII. Produkt ten jest trudno rozpuszczalny
w rozpuszczalnikach węglowodorowych, a w roztworze wodnym ma
własności pieniające.

P r o d u k t XI ma postać stałą, barwę prawie czarną i cha-
rakteryzuje się w porównaniu z produktami VIII i X najmniejszą
wartością stosunków atomowych: $\frac{H + Cl}{C} = 0,59$ i $\frac{O}{C} = 0,55$
(tabl.19, Lp 3, s,88). Udział tlenu w grupach funkcyjnych jest
prawie taki sam, jak w produkcie VIII, również jego widmo w
podczerwieni (rys.17 c,s.89) jest niemal identyczne z widmem
produktu VIII. Różnicowa analiza termograwimetryczna wykazała,
że pomimo podobnego kształtu krzywej termoróżnicowej (DTA) cał-
kowita strata masy, wynosząca 28 % wag, jest mniejsza niż w
przypadku produktu VIII, (68 % wag). Na podstawie tych danych
produktowi XI przypisano charakter kwasów chlorohuminowych o
strukturze wysoko skondensowanej i najbardziej uporządkowanej
pośród pozostałych produktów.

Dla dokładniejszego scharakteryzowania produktu XI wyznaczono jego parametry strukturalne. Gęstość rzeczywistą oznaczono w wodzie w takich samych warunkach, jak gęstość surowca Kse (s.55). W obliczeniach parametrów strukturalnych metodą van Krevelena oraz Jurkiewicza i Zielińskiego, chlor przyjęto jako wodór. Wyniki obliczeń metodą van Krevelena przedstawiono w tabelicy 25, Lp 2 (s.95), a Jurkiewicza i Zielińskiego w tabl.26, Lp 2 (s.96) i zestawiono je w celach porównawczych w tabl.27, Lp 2 (s.97). Omówienie wyników różnicowej analizy termogravimetrycznej i parametrów strukturalnych znajduje się na s.107.

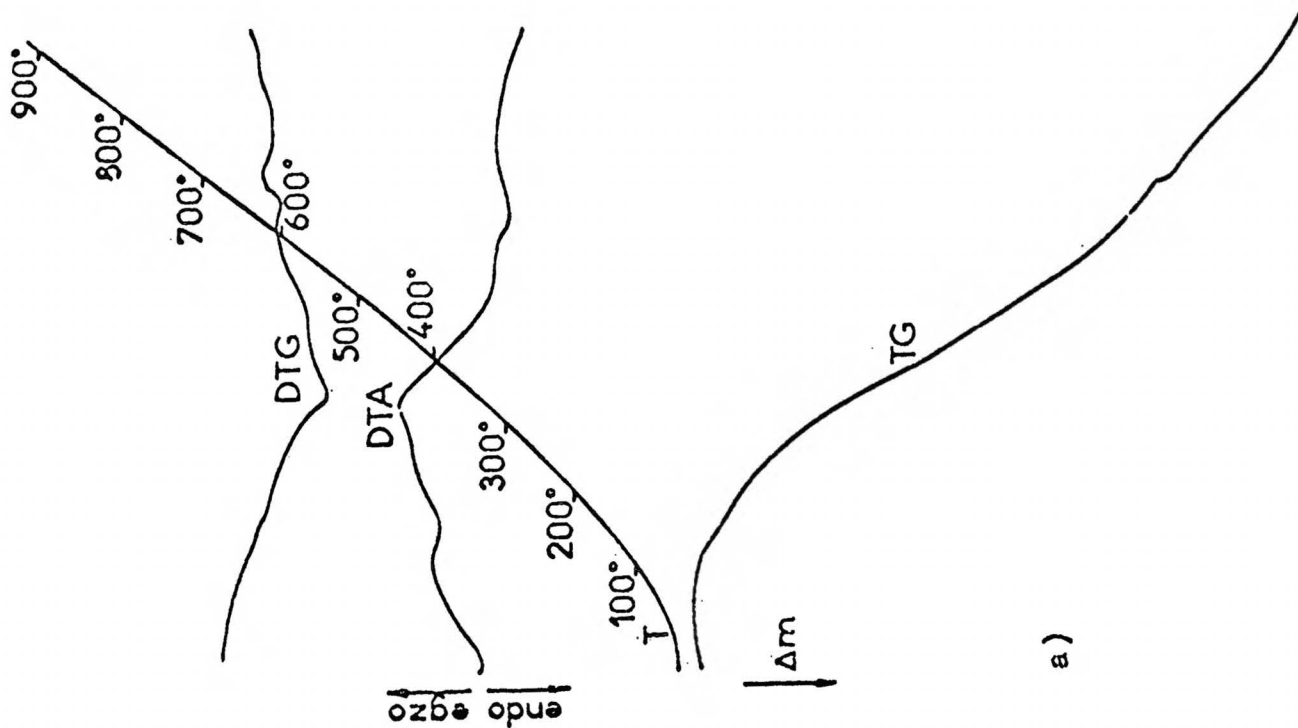
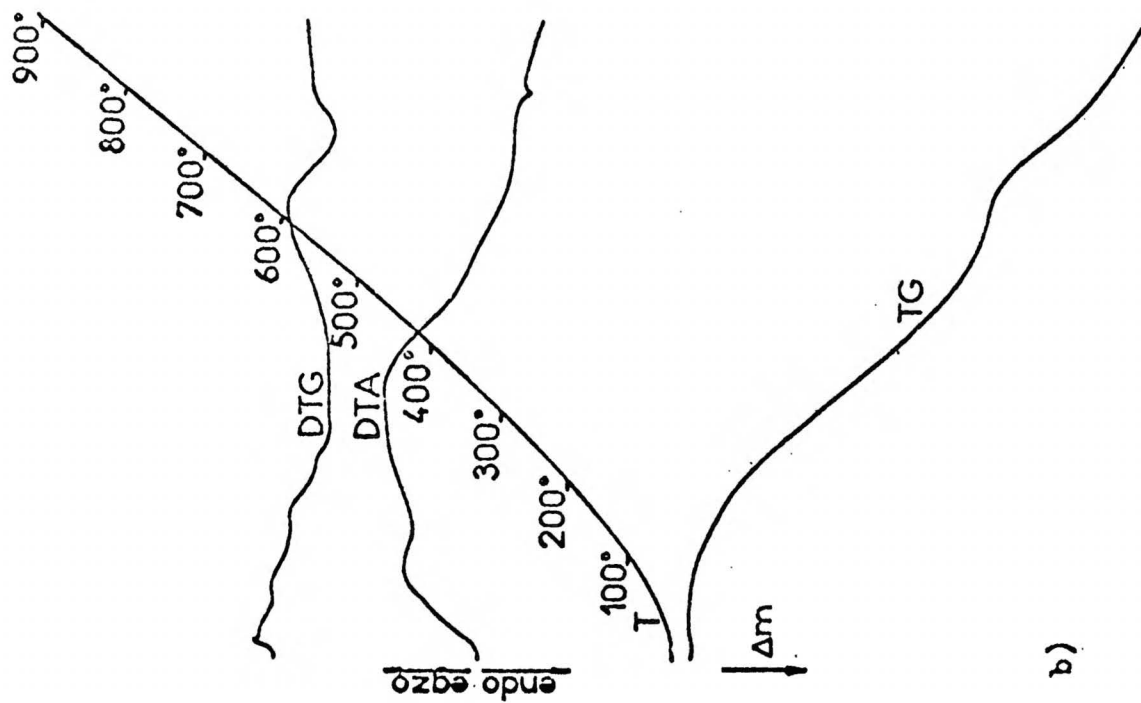
Tablica 24

Wyniki różnicowej analizy termogravimetrycznej surowca Kse i produktów VIII, X, XI - Temperatury maksymalnych efektów cieplnych na krzywej DTA

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|----|---------|--------------------|-----|-----|-----|--------------------|-----|-----|---------------------|
| Lp | PRODUKT | EFEKTY CIEPLNE | | | | | | | Ubytek masy w % wag |
| | | Endotermiczne w °C | | | | Egzotermiczne w °C | | | |
| | | I | II | III | IV | I | II | III | |
| 1 | Kse | 165 | 460 | 680 | | 280 | 840 | | 55 |
| 2 | VIII | 150 | 515 | 610 | | 100 | 330 | 750 | 68 |
| 3 | X | 150 | 820 | | | 90 | 350 | | 50 (62)* |
| 4 | XI | 130 | 420 | 595 | 720 | 80 | 290 | 610 | 28 |

* w przeliczeniu na substancję bezpopiołą

Derywatogramy produktów X i VIII przedstawiono na rys. 18 (s.93), a produktów Kse i XI na rys.19 (s.94). Krzywa TG - oznacza stratę masy próbki; T - wzrost temperatury; DTA - krzywą różnicową, która przedstawia efekty cieplne zachodzące w próbce podczas ogrzewania.



Rys. 18 . Derywotografy produktów: a) VIII b) IX

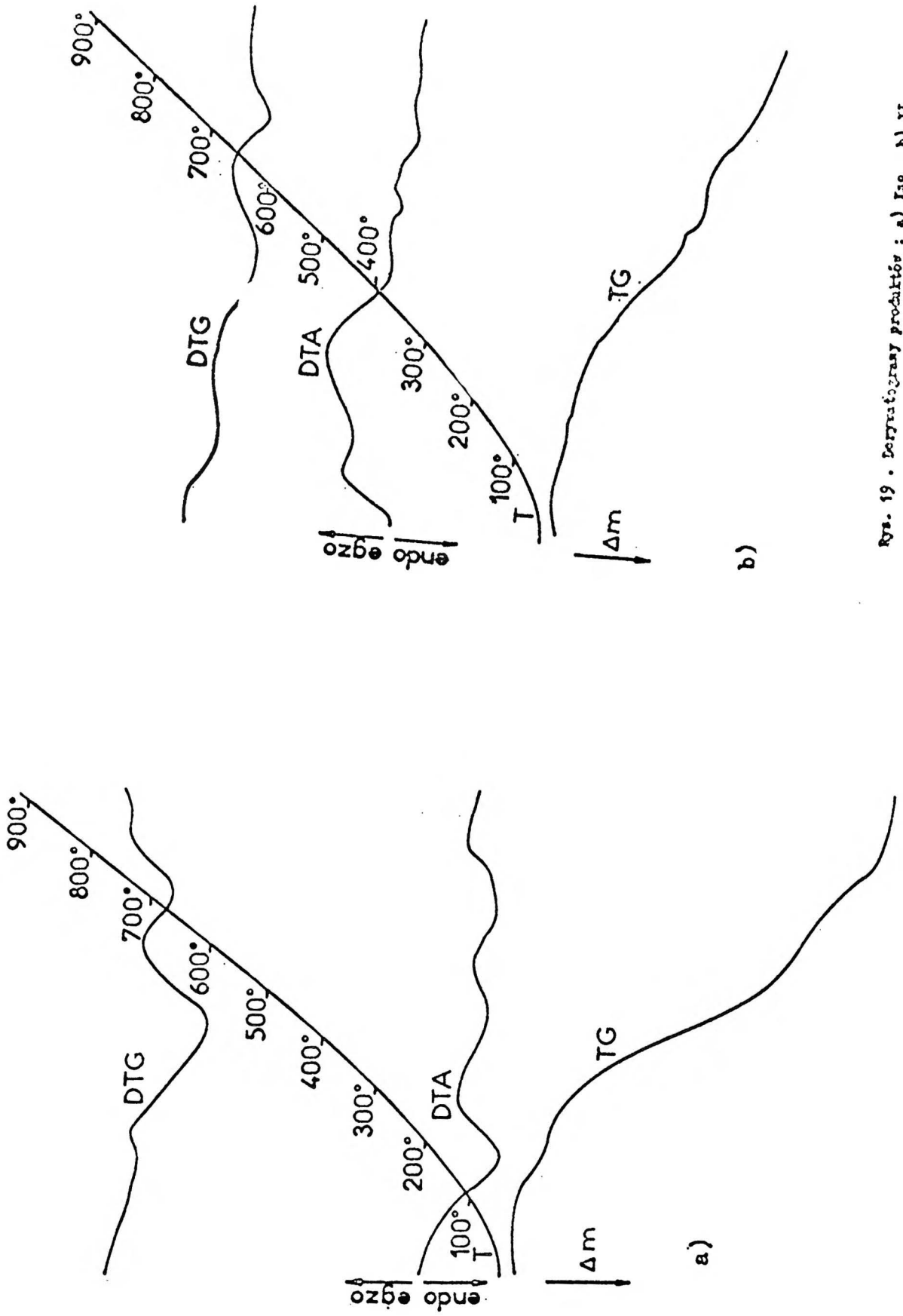


Fig. 19. Termogravimetry production : a) Lso b) II

T a b l i o a 25

Parametry strukturalne surowca Kse i produktu XI obliczone graficzno-densymetryczną metodą VAN KREVELENA

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |
|----|---------|---------------|-----------------|---------------|----------------------|----------------------|--------------------|--------------------------|--------------------|----------------------|--------|------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------|
| Lp | Produkt | $\frac{H}{C}$ | $\frac{O_1}{O}$ | $\frac{N}{O}$ | $\frac{O_{całk}}{C}$ | $\frac{O_{COOH}}{C}$ | $\frac{O_{OH}}{C}$ | $\frac{O_{OCH_3}}{C}$ *) | $\frac{O_{CO}}{C}$ | $\frac{d_{20}}{d_4}$ | M_C | $\left(\frac{M_C}{d}\right)^{exp}$ | $\left(\frac{M_C}{d}\right)^{corr}$ | $\left(\frac{H}{C}\right)_{corr}$ | $\left(\frac{r}{a}\right)_{graf}$ | $\frac{R-1}{2 C}$ |
| 1 | Kse | 1,07 | | 0,009 | 0,34 | 0,023 | 0,061 | 0,223 | 0,022 | 1,467 | 18,579 | 12,670 | 11,32 | 1,122 | 0,40 | 0,48 |
| 2 | XI | 0,50 | 0,09 | 0,010 | 0,55 | 0,240 | 0,020 | 0,240 | 0,040 | 1,721 | 24,606 | 14,298 | 12,74 | 0,874 | 0,94 | 0,19 |

*) dotyczy sumy tlenu w grupach OCH_3 i tlenu nieaktywnego

T a b l i c a 26

Parametry strukturalne surowca Kse i produktu XI obliczone metodą JURKIEWICZA I ZIELIŃSKIEGO

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | | 9 | 10 | 1.1 | 12 |
|----|---------|-----------|-------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|--|-------|-----------------------------|------------------|---|--|
| | | | | | | 8 | 8 | | | | |
| Lp | Produkt | C_A^* | H_A^* | O_A | $\left(\frac{4C_A^*}{H_A^*} \right)$ | średni monomer węglowy $\frac{C H O}{n m c}$ | | $\frac{6 C_A^* O_A}{H_A^2}$ | wartość liczbowa | liczba pierścieni aromatycznych $B = \frac{n-m+2}{2}$ | współczynnik kondens. pierścien. $\frac{B-1}{2 C}$ |
| | | % atomowe | $n = \frac{2}{8} \frac{H}{C}$ | $\alpha = \frac{3}{2} \frac{H}{C}$ | | | | | | | |
| 1 | Kse | 41,49 | 44,29 | 14,22 | 3,75 | 5,27 | 5,63 | 1,80 | 97,67 | 0,82 | 0,07 |
| 2 | XI | 47,00 | 27,60 | 25,40 | 6,80 | 17,34 | 10,20 | 12,76 | 422,44 | 4,50 | 0,40 |

$$O_A^* = O_A + H_A \quad ; \quad H_A^* = H_A + Cl_A$$

Tablice 27

Monomery węgla i produktu XI

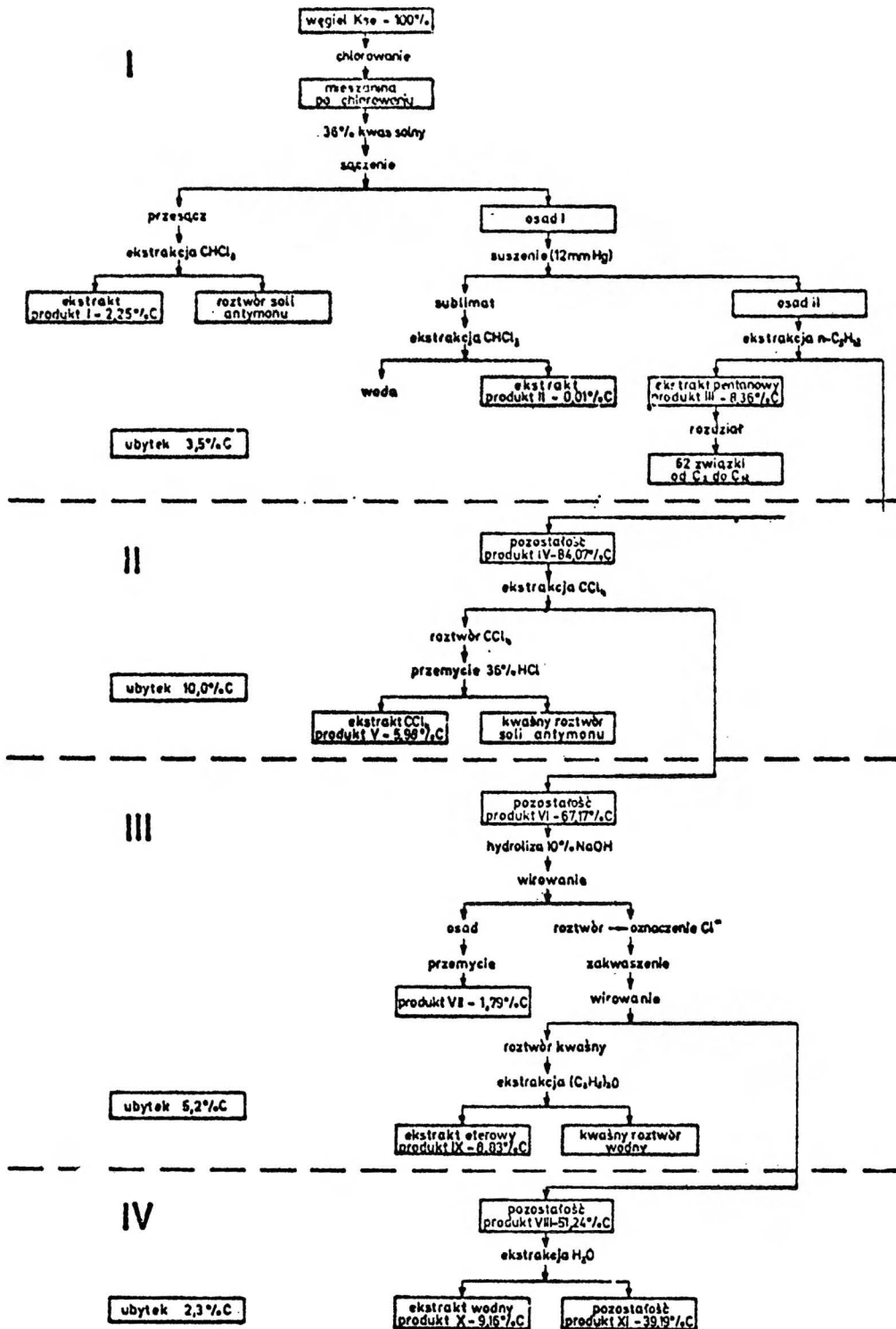
| Lp | Material węglowy | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | Parametry strukturalne | | | |
|---------|------------------------|---------------|--------------------|-------------------------|-----|--------------------------|---------------------|-------------------------------|------------------|------------------------|--|------------------------|--|
| | | | | | | | | | | VAN KREVELEN | | JURKIEWICZ I ZIELIŃSKI | |
| Produkt | $\frac{b}{c}$ % wag | $\frac{f}{a}$ | $\frac{(R-1)}{2C}$ | $\frac{C_H O}{13 14 5}$ | x | $\frac{C_H O}{13 14 5}$ | Wartość liczbowa | $B' = \frac{nx - mx + 2x}{2}$ | $\frac{B'-1}{2}$ | $\frac{C'}{C}$ | | | |
| 1 | Kse | 64,64 | 0,40 | 0,48 | 2,5 | $\frac{C_H O}{13 14 5}$ | 250 | 2,0 | 0,15 | | | | |
| 2 | XI | 48,48 | 0,94 | 0,19 | 2,5 | $\frac{C_H O}{43 26 32}$ | 1054 | 11,0 | 0,47 | | | | |

V. O M Ó W I E N I E W Y N I K Ó W

V.1 Bilans i udział węgla pierwiastkowego w produktach chlorowania węgla

W etapie I rozdziału mieszaniny po chlorowaniu węgla uzyskano cztery produkty: I, II, III i IV (rys.20, na s.99), zawierające 94,7% węgla pierwiastkowego i pozostałość (zebraną z naczyń użytych do reakcji) - symbol Ac¹ - zawierającą 1,8% węgla pierwiastkowego pierwotnie znajdującego się w surowcu. Ogólna strata węgla pierwiastkowego wynosi zatem 3,5%. Niedobór ten był przypuszczalnie spowodowany utratą lotnych produktów chlorowania - nie kondensujących się w chłodnicy chloratora - oraz niecałkowitym wydzieleniem substancji organicznych z kwaśnego przesączu. Nie precyzując bliżej, jakie mogły to być związki, można przypuszczać, że wobec ich dużej lotności lub rozpuszczalności w wodnym roztworze kwasu solnego, prekursorem ich powinny były być małocząsteczkowe układy, peryferyjnie związane ze skondensowaną składową huminowej substancji węgla brunatnego, które uległy w procesie chlorolitycznemu odszczepieniu.

Produkt IV rozdzielono w II etapie przez ekstrakcję czterochlorkiem węgla na produkty V i VI. W wyniku tego rozdziału i oczyszczenia obu produktów utracono 10% węgla pierwiastkowego zawartego pierwotnie w surowcu. Ubytek ten wystąpił w trzech kolejno powtarzanych doświadczeniach. Ten znaczny niedobór można zatem jedynie wytłumaczyć przejściem do kwaśnego wodnego roztworu organicznych kompleksów antymonu w trakcie przemywania roztworu czterochlorku węgla dla usunięcia nieorganicznych związków.



Rys. 20 . Rozdział mieszaniny poreakcyjnej z uwzględnieniem udziału %C w produktach reakcji.

W etapie III produkt VI poddano hydrolizie zasadowej (rys. 15, na s.81) i otrzymano produkty VII, VIII i IX oraz chlorek sodowy. W bilansie węgla pierwiastkowego stwierdzono niedobór 5,2%, który przypisuje się przede wszystkim procesowi dekarboksylacji produktów VIII i IX, jak również pozostaniem rozpuszczalnych w kwaśnym roztworze pohydrolitycznych związków organicznych, które nie zostały całkowicie wydzielone ekstrakcją eterem etylowym. Ubytku grup karboksylowych nie oznaczono ilościowo z powodu dużej zawartości chloru w produkcie VI (40 atomów na 100 atomów C), uniemożliwiającą ilościową analizę grup karboksylowych.

W etapie IV rozdzielono produkt VIII na rozpuszczalny w wodzie produkt X i nierozpuszczalną pozostałość - produkt XI. Ubytek węgla pierwiastkowego wyniósł 2,3%. Około 6% udział miała w tym reakcja dekarboksylacji.

Niedobór węgla pierwiastkowego we wszystkich produktach wynosi 22% w odniesieniu do węgla pierwotnego wprowadzonego w surowcu.

Przy rozpatrywaniu strat węgla pierwiastkowego w poszczególnych etapach bardzo złożonego przerobu mieszaniny uzyskanej z chlorowania węgla brunatnego, należy zwrócić uwagę na błędy wynikające z oznaczeń analitycznych. Większość otrzymanych substancji przeważnie zawierała dużą ilość chloru i nieraz związki antymonu, które powodowały perturbacje w analizach elementarnych. Nie można również pominąć strat wynikających z operowania dość dużymi ilościami produktów. W końcowej interpretacji wyników tych badań przyjęto, że strata węgla pierwiastkowego w I etapie przerobu równoważy się z węglem pierwiastkowym wchodzącym w skład małowcząsteczkowych układów peryferyjnych, w II etapie - z węglem pierwiastkowym pochodzącym ze średnio

skondensowanych, w III i IV etapie - z wysoko skondensowanych układów występujących w strukturze huminowej substancji węgla brunatnego.

Stosowanie we wstępnym przerobie produktów chlorowania węgla brunatnego: benzenu, chloroformu i acetonu (często stosowanych przez innych badaczy) powoduje przyrosty od 10 do 20% wag w bilansie węgla pierwiastkowego.

V.2. Bilans i udział chloru w produktach chlorowania węgla brunatnego

Całkowitego bilansu chloru, związanego z organiczną substancją węgla, nie można było przeprowadzić, ponieważ w pierwotnych produktach reakcji - zwłaszcza w produkcie IV - występował on również w postaci fizycznie zaadsorbowanego chlorowodoru oraz w solach antymonu. Poczynając natomiast od produktu VI, zawierającego 37,08% Cl^b, chlor bilansował się w granicach błędów doświadczalnych (niedobór ok. 1,2%, tabl. 17, kol. 12 na s. 84 i tabl. 19, kol. 18, na s. 88).

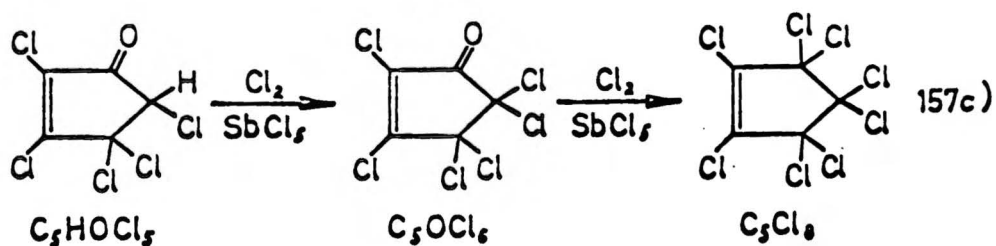
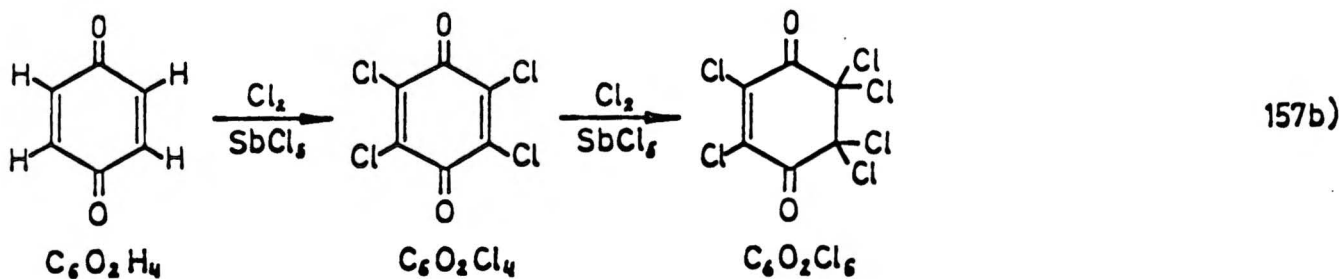
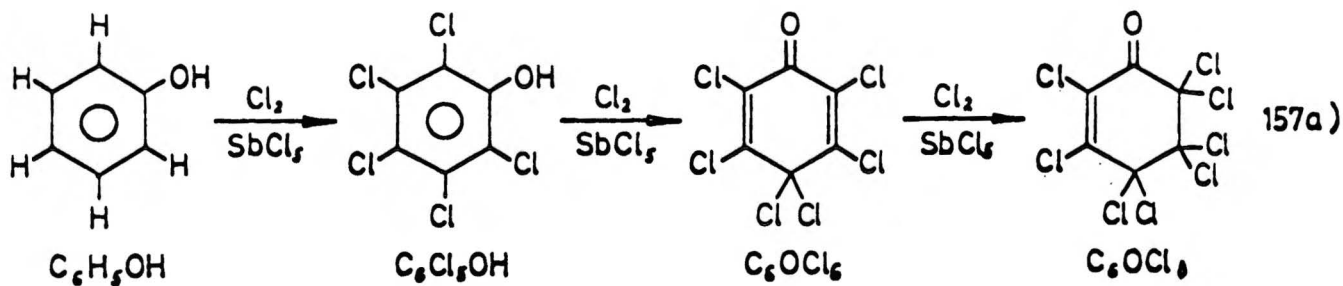
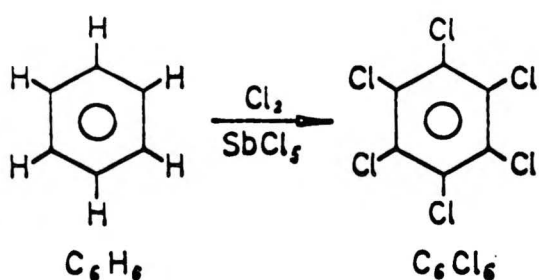
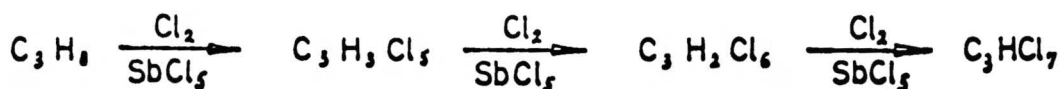
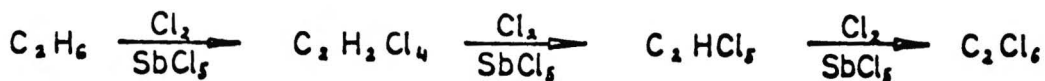
V.3. Bilans azotu

W produktach I, II, III azot nie występował. W produkcie IV azotu nie oznaczano (produkt pośredni), natomiast po dalszym jego przerobie stwierdzono, że 95,3% azotu wprowadzonego z surowcem znajduje się w produkcie VI i 3,9% w produkcie V (razem 99,2%). Po hydrolizie produktu VI 72,1% azotu wprowadzonego z surowcem odnaleziono w produkcie VIII. W wyniku ekstrakcji wodą produktu VIII 12,6% azotu odnaleziono w ekstrakcie (produkt X) i 49,45% w pozostałości (produkt XI) w stosunku do azotu wprowadzonego z surowcem.

V.4. Charakterystyka produktów chlorowania węgla brunatnego

P r o d u k t y I, II i III według wszelkiego prawdopodobieństwa powstały w reakcji chlorolitycznego odszczepienia układów peryferyjnych związanych z układami skondensowanych pierścieni aromatycznych lub hydroaromatycznych (lub jednych i drugich), znajdujących się w huminowej substancji węgla brunatnego. Znaczną część z wydzielonych małowcząsteczkowych związków stanowią wysokochlorowane alifatyczne, nasycone i nienasycone, alicykliczne i aromatyczne związki zawierające od 2 do 12 atomów węgla, chlor i wodór oraz chlor, wodór i tlen. Wśród zidentyfikowanych związków (tabl.14, s.72) znajdowały się : chloropochodne etanu, propanu, butanu, pentanu, cyklopentanu, benzenu, cykloheksanu, fenolu, chinonu, związki o analogicznej liczbie atomów węgla zawierających tlen w karbonylowych grupach, w karbonylowych grupach chlorków kwasowych, w kwaśnych grupach hydroksylowych (fenolowych) oraz związki występujące w nieznaczej ilości zawierające od 8 do 12 atomów węgla, przypuszczalnie o strukturach skondensowanych układów pierścieniowych. Część z zidentyfikowanych związków - produktów chlorowania oderwanych pierwotnych fragmentów huminowej części węgla brunatnego - mogła ulegać w stosunkowo drastycznych warunkach reakcji dalszym przemianom, między innymi: degradacji, wzajemnej reakcji między sobą, odchlorowodorowaniu do związków, które odnaleziono w mieszaninie poreakcyjnej, według schematów przykładowo podanych na s.103, wskazujących, że liczba prekursorów mogła być znacznie mniejsza od liczby ich chloropochodnych, odnalezionych w produktach I, II i III.

Schematy syntezy niektórych zidentyfikowanych związków.



P r o d u k t IV (produkt pośredni) był mieszaniną skondensowanej części chlorowanej węgla oraz chlorowodoru, wody i soli antymonu.

P r o d u k t V jest rozpuszczalną w czterochlorku węgla częścią produktu IV i zawiera 26,25% węgla pierwiastkowego i 50,48% chloru (tabl.15, s.76). Chlor w tym produkcie występuje: w 24,89% jako chlor alifatyczny, w 15,49% jako alicykliczny i 10,09% jako aromatyczny. Na 100 atomów węgla pierwiastkowego przypadają w nim: 32 atomy chloru alifatycznego, 20 alicyklicznego i 13 aromatycznego (tabl.16, s.79). Taki rozkład chloru i stosunki atomowe: $H/C = 0,36$ i $Cl/C = 0,65$, oraz stosunkowo mała zawartość tlenu (22,29%) wskazują na udział w strukturze tego produktu znacznej ilości układów alifatycznych i alicyklicznych i w mniejszej ilości - aromatycznych. Potwierdza to absorpcja w podczerwieni (rys.14b,s.77), przegięcie ok. 2940 cm^{-1} odpowiadające absorpcji grup (CH_x) i ok. 1620 cm^{-1} odpowiadające drganiom C-C w pierścieniu aromatycznym. Silna absorpcja w zakresie 1730 cm^{-1} i związana z nią absorpcja w zakresie ok. 3500 cm^{-1} wskazują na duży udział w tym produkcie grup karboksylowych, a przegięcie występujące ok. 1790 cm^{-1} nie wyklucza obecności chlorku kwasowego. Całkowita rozpuszczalność w acetonie, chloroformie, w czterochlorku węgla oraz w dużej mierze w benzenie świadczą - łącznie z oznaczoną wartością średniej masy cząsteczkowej 678 (orientacyjny wzór sumaryczny $C_{15}H_5Cl_{10}O_9$) - że produkt ten ma zapewne strukturę o pośrednim stopniu kondensacji pierścieniowej, dość typową dla kwasów huminowych (absorpcja w podczerwieni w zakresach $3500, 1730, 1620, 1250\text{ cm}^{-1}$).

P r o d u k t VI (produkt pośredni) był mieszaniną składników o strukturze najbardziej złożonej z dotychczasowych. Zawierał on 79,3% węgla pierwiastkowego i 95,3% azotu wprowadzonego z surowcem oraz 37,8% chloru (tabl.15, Lp 3, s.76); widmo w podczerwieni rys.14c (na s.77). Produkt VI poddano hydrolicznemu rozkładowi zasadowemu uzyskując trzy produkty VII, VIII i IX.

P r o d u k t VII zawiera w przewodzie sole mineralne i 1,79% węgla pierwiastkowego w stosunku do surowca (rys.20,s.99). Produktu tego dalej nie analizowano.

P r o d u k t VIII (produkt pośredni) był głównym produktem hydrolizy i zawierał 46,96% węgla pierwiastkowego, 12,84% chloru związanego z układami aromatycznymi i 36,75% tlenu (tabl.17, s.84). Na podstawie małej wartości stosunku $H/C = 0,7$; $Cl/C = 0,09$; $H+Cl/C = 0,79$ oraz widma w podczerwieni (rys.16b, na s.82), charakterystycznego dla substancji huminowych produkt VIII określono jako kwasy chlorohuminowe o wysokim stopniu skondensowania pierścieniowego. Analiza tlenowych grup funkcyjnych wykazała, że na 100 atomów węgla przypada 59 atomów tlenu, z których 28 występuje w grupach karboksylowych, 3 w wodorotlenowych, 5 w karbonylowych i 23 w układach niereaktywnych (tabl.22, Lp1,s.90). Wyniki różnicowej analizy termogravimetrycznej potwierdziły skondensowaną strukturę tego produktu. Bardzo słaby efekt endotermiczny w zakresie temp.około $215^{\circ}C$ odpowiada odgazowaniu substancji lotnych, silny efekt egzotermiczny w temperaturze ok. $280^{\circ}C$ - odejściu organicznie związanego chloru w postaci chlorowodoru i reakcjom polikondensacji. Efektowi temu towarzyszy duży ubytek masy, przy ogólnym ubytku ok.68% (tabl.24,s.92 i rys.18a,s.93). Produkt VIII

- częściowo rozpuszczalny w wodzie i całkowicie w metanolu - przed przystąpieniem do oznaczania gęstości niezbędnej do wyznaczenia parametrów strukturalnych metodą van Krevelena był poddany wyczerpującej ekstrakcji wodą. Otrzymano ekstrakt wodny - symbol X i pozostałość - symbol XI.

P r o d u k t IX jest rozpuszczalny w wodnym kwaśnym roztworze; wyekstrahowano go eterem etylowym. Zawiera 42,73% węgla, 5,40% wodoru i 17,59% chloru (więcej niż w produkcie VIII); zawartość tlenu jest prawie taka sama, jak w produkcie VIII (tabl.17, Lp 3, s.84). Na podstawie widma w podczerwieni (rys.16c, s.82), charakteryzującego się silną absorpcją alifatycznych i alicyklicznych grup CH_2 (ok. 3000 cm^{-1}) i intensywną absorpcją karbonylu z grup karboksylowych (1730 cm^{-1}), oraz stosunków atomowych: $\text{H/C} = 1,51$ i $\text{O/C} = 0,60$ (tabl.18, Lp 3, s.85) - produkt ten określono jako mieszaninę kwasów wielokarboksylowych o strukturze w przewodzie alicyklicznej i alifatycznej z pewnym udziałem układów aromatycznych (przebieg w widmie w podczerwieni ok. 1580 cm^{-1}).

P r o d u k t X (ekstrakt wodny produktu VIII) zawiera: 43,54% węgla, 2,35% wodoru, 12,67% chloru, 40,81% tlenu i 11,86% popiołu (tabl.19, s.88). Na 100 atomów węgla przypada 70,5 atomu tlenu, z których 42,4 znajduje się w grupach karboksylowych, 10,5 w grupach karbonylowych i 16,7 w układach nieaktywnych (tabl.22, s.90). Duży udział tlenu w grupach karboksylowych potwierdza się w bardzo silnej absorpcji w podczerwieni w zakresie ok. 1730 cm^{-1} i ok. 3500 cm^{-1} , odpowiadającej absorpcji hydroksylu grup karboksylowych. Swym charakterem widmo w podczerwieni (rys.17b, s.89) nie różni się od widma pro-

duktu VIII (rys.17a, s.89). Różnicowa analiza termogravimetryczna (wykazała) nieco niższy niż w przypadku produktu VIII (68%) ubytek masy równy około 62%^b. Na podstawie tych danych i stosunków atomowych: $H/C = 0,64$; $Cl/C = 0,1$; $H+Cl/C = 0,74$ i $O/C = 0,70$, (tabl.19,s.88) - produktowi X przypisano strukturę kwasów chlorohuminowych o większej zawartości grup karboksylowych i mniejszej tlenu w układach niereaktywnych w porównaniu z produktem VIII. Produkt ten jest trudno rozpuszczalny w rozpuszczalnikach węglowodorowych, a w roztworze wodnym ma własności pieniające.

P r o d u k t XI jest to część produktu VIII nierozpuszczalna w wodzie, posiada największą zawartość węgla 48,48%, mniejszą zawartość wodoru 2,06% ($H/C = 0,50$) i tlenu 35,49% ($O/C = 0,55$) - p.tabl.19, s.88 - w porównaniu z produktami VIII i IX, natomiast zawartość chloru jest prawie taka sama ($Cl/C = 0,09$). Na 100 atomów węgla przypada 55,0 atomów tlenu, 23,8 w grupach karboksylowych, 4,3 w grupach karbonylowych i 24,5 w układach niereaktywnych (tabl.22,s.90). Widmo w podczerwieni (rys.17c,s.89) jest prawie identyczne z widmem produktu VIII (rys.17a). Różnicowa analiza termogravimetryczna wykazała (tabl. 24, s.92), że pomimo podobnego kształtu krzywych DTA produktów VIII i XI ubytki mas są różne, 68% dla produktu VIII i 28% dla produktu XI. Dane te, jak również widmo w podczerwieni i stosunki atomowe, pozwalają na stwierdzenie, że produkt XI stanowi kwasy chlorohuminowe o znacznie większym stopniu skondensowania pierścieniawego niż w produkcie VIII.

Dla obliczenia stopnia kondensacji pierścieniowej i współczynnika aromatyczności produktu XI zastosowano metodę van Krevelena oraz Jurkiewicza i Zielińskiego. Gęstość produktu XI ,

niezbędną do obliczeń w metodzie van Krevelena, oznaczono w wodzie tą samą metodą co dla surowca Kse (s.55), wartość jej oraz obliczony współczynnik kondensacji pierścieniowej ($2 \frac{R-1}{C}$) i współczynnik aromatyczności (f_a) podano w tabl.25, Lp 2, kol.11, 16, 17 na s.95. Mała wartość współczynnika kondensacji pierścieniowej (0,19) nie jest zgodna z wynikami innych analiz, ponieważ jest przypuszczalnie obarczona pewnym błędem. Błąd ten mógł być spowodowany tym, że metoda van Krevelena opracowana została przede wszystkim dla węgla kamiennych, w których ilość tlenu jest przeważnie znacznie niższa (max.do 13%). Zawartość tlenu w produkcie XI jest kilkakrotnie razy większa (35,49%) i występuje on głównie w grupach karboksylowych. ^{Błąd ten)} \sqrt{s} spowodowany jest zapewne zbyt wysokimi wartościami obliczonych poprawek i w konsekwencji wartość f_a wyznaczona z wykresu jest za wysoka, a wartość współczynnika kondensacji pierścieniowej obliczona ze wzoru jest zbyt niska. Znacznie lepszą korelację z wynikami innych analiz uzyskano stosując statystyczno-matematyczną metodę Jurkiewicza i Zielińskiego. Metodą tą wyznaczono sumaryczny wzór i liczbę pierścieni średniego monomeru węglowego. Z danych tych obliczono także współczynnik kondensacji pierścieniowej (tabl.26, Lp 2, kol.7,8,9,12 na s.96).

Do dalszych rozważań użyto modelu 2,5-krotnie powiększonego (tabl.27, Lp 2, kol.7 na s.97), gdyż - jak stwierdził Sałbut ¹⁵²⁾ - przy tym powiększeniu występuje najlepsza zgodność wskaźników kondensacji pierścieniowej wyznaczonych obiema metodami. Otrzymany w ten sposób model o wzorze sumarycznym $C_{43}H_{26}O_{32}$ posiada masę cząsteczkową 1054 i 31 stopni nienasylenia. W strukturze tego monomeru występuje 11 pierścieni o

współczynnika kondensacji pierścieniowej 0,47. Wzór cząsteczkowy modelu, duży współczynnik kondensacji pierścieniowej i duży stopień nienasycenia potwierdzają, że produkt XI ma wysoko skondensowaną strukturę z dużym udziałem tlenu w układach niereaktywnych. Tlenⁿ⁾ reaktywny natomiast występuje głównie w grupach karboksylowych i karbonylowych. Produkt XI określono zatem jako kwasy chlorohuminowe (powstałe z) najbardziej skondensowanej części huminowej węgla brunatnego; udział w nim pierwotnego węgla pierwiastkowego wynosi 40% (39,79%).

V.5. Porównanie produktu XI z surowcem Kse

W porównaniu produktu XI i surowca Kse wykorzystano przede wszystkim modele ich średnich monomerów obliczonych metodą Jurkiewicza i Zielińskiego. Rozpatrywano modele 2,5-krotnie powiększone (tabl.26, kol.6-10, na s.96). Wartości wyników analizy strukturalnej nie można uznać za całkowicie obiektywne, ponieważ obarczają je błędy wynikające z dużej zawartości tlenu, zarówno w surowcu i tym bardziej w produkcie XI; wiążą się z tym wyższe wartości poprawek, stosowanych w obliczeniach parametrów strukturalnych, niemniej jednak jako wartości porównawcze wykazują one jednoznacznie, że produkt XI (pochodzi) ze rdzeniowej części huminowej substancji węgla brunatnego, pozbawionej układów peryferyjnych. Współczynnik aromatyczności (f_a) produktu XI jest znacznie większy niż surowca Kse (obliczone metodą van Krevelena), liczba pierścieni B' w średnim monomerze jest prawie sześciokrotnie większa, a współczynnik kondensacji pierścieniowej ponad trzykrotnie. Również wzór sumaryczny średniego monomeru produktu XI ($C_{43}H_{26}O_{32}$) jest ponad

trzykrotnie większy niż surowca ($C_{13}H_{14}O_5$).

Rozpatrując wyniki różnicowej analizy termograwimetrycznej (tabl.24 na s.82 i rys.19 na s.94) bez wglębianie się w szczegółowe omawianie efektów cieplnych - gdyż ich interpretacja jest utrudniona wobec braku danych dotyczących analiz produktów lotnych niemożliwych do uzyskania w układzie derywatografu węgierskiego - można ogólnie stwierdzić, że w procesie pirolizy tego produktu przeważają, w porównaniu z surowcem Kse, efekty egzotermiczne, zwłaszcza w zakresie temp. $290^{\circ}C$ związane z wydzielaniem się organicznie związanego chloru w postaci chlorowodoru oraz rozpoczynającymi się procesami polikondensacji.

Porównanie ubytku masy w surowcu (55%) i w produkcie XI (28%) wskazuje, że produkt XI został na skutek przeprowadzonej reakcji pozbawiony układów warunkujących tworzenie się części lotnych, między innymi labilnie związanych układów peryferyjnych.

V.6. Wpływ czasu składowania węgla brunatnego na wyniki chlorowania

W serii wstępnych chlorowań stwierdzono, że ten sam węgiel brunatny, chlorowany w kilka dni po pobraniu z kopalni, przereagowywał z chlorem z czterokrotnie większą wydajnością produktów I, II i III (tzw. małowcząsteczkowych) niż ten sam węgiel po upływie trzech lat składowania w zamkniętym naczyniu. Analiza chromatograficzna (rys.74 i 75) wykazuje, że czas składowania nie ma wpływu na rodzaj końcowych produktów chlorowania huminowej substancji węgla brunatnego. Dłuższy okres składowania węgla, nawet w zamkniętych naczyniach,

zmniejsza jego podatność na chlorolityczny rozkład. Przyczyną tego jest prawdopodobnie utleniająca przemiana huminowej substancji węgla brunatnego, a w szczególności utlenianie się układów alifatycznych, o czym świadczy dwukrotny wzrost grup karboksylowych w surowcu po trzyletnim składowaniu w porównaniu z węglem świeżo pobranym z kopalni.

V.7. Bilans antymonu

Ilość antymonu wprowadzonego do reakcji w postaci pięciochlorku antymonu oznaczano z przeliczenia jego gęstości $d = 2,336 \text{ g/cm}^3$ i objętości. Do poszczególnych doświadczeń używano 428 ml pięciochlorku antymonu, co odpowiadało 1000 g i tę ilość przyjmowano za 100%.

Antymon oznaczano po reakcji w przesączu połączonym z kwaśnym roztworem otrzymanym z przemywania roztworu produktu V w czterochlorku węgla (rys.20, s.99). Oba roztwory w ilości ok.8 litr. zagęszczano do objętości 1 litr.(kolba miarowa), z tej objętości pobierano 10 ml, rozcieńczano do objętości 200 ml (kolba miarowa) i w tym roztworze antymon oznaczano metodą bromianometryczną, tak jak w stopie żoźyskowym ¹⁵⁸). Do zlewki zawierającej 10 ml badanej próbki o zawartości antymonu ok.0,2 g dodawano 100 ml HCl (1:3) i następnie 0,1 g KBr i 0,5 g NaHSO₃ (lub odpowiednią ilość mililitrów roztworu NaHSO₃). Roztwór doprowadzano do wrzenia i odparowywano go do objętości 60 ÷ 65 ml. Po rozcieńczeniu 120 ml wody destylowanej i ogrzaniu do temp.70°C dodawano 1 ÷ 3 krople 0,1% roztworu oranżu metylowego i miareczkowano 0,1 n KBrO₃ aż do zaniku zabarwienia. Zawartość antymonu obliczano według wzoru:

$$x = V \cdot n \cdot 0,06088 \cdot 10 \cdot 200$$

gdzie:

V - objętość zużytego roztworu KBrO_3

n - normalność roztworu KBrO_3

0,06088 - miligramorównoważnik antymonu (g)

Odzysk antymonu w stosunku do ilości wprowadzonego do reakcji wyniósł w trzech przeprowadzonych doświadczeniach :

99,29% ; 97,53% ; 98,68%.

VI. W N I O S K I

Analiza wyników pozwala na sformułowanie następujących wniosków.

1. Chlorowanie w ustalonych warunkach jest wartościową metodą umożliwiającą bezpośrednie wyjaśnienie wielu zagadnień związanych z naturą chemiczną węgla brunatnego.
2. Powtarzalne wyniki w opisanych warunkach reakcji uzyskuje się w przypadku stosowania surowca świeżo pobranego z kopalni.
3. Składowanie surowca, nawet w szczelnie zamkniętych naczyniach, obniża wielokrotnie jego podatność na rozkład chlorolityczny.
4. Niedemineralizowana huminowa substancja węgla brunatnego, świeżo pobranego z kopalni, ulega w ustalonych warunkach chlorowania rozkładowi na trzy typy produktów.
5. Pierwszy typ produktów jest mieszaniną ponad 62 związków o strukturze małocząsteczkowej, które świadczą o występowaniu w strukturze huminowej substancji węgla brunatnego, typu ziemistego, luźno związanych układów etylowych, propylowych, w mniejszej ilości butylowych, w znacznej ilości fenylowych, monohydroksyfenylowych i 1,4-benzochinonylowych oraz układów dwupierścieniowych od C_8 do C_{12} .
6. Drugi typ produktów to chloropochodne wywodzące się z części huminowej substancji węgla brunatnego o średnim stopniu kondensacji pierścieniowej, zawierającej do 15

atomów węgla pierwiastkowego w monomerze, o średniej masie cząsteczkowej około 340 i strukturze aromatycznej oraz hydroaromatycznej z podstawnikami alkilowymi, z funkcyjnymi grupami tlenowymi i tlenem heterocyklicznym.

7. Trzeci typ produktów to chloropochodne wywodzące się z części huminowej substancji węgla brunatnego o najwyższym stopniu kondensacji pierścieniowej i wysokim wskaźniku aromatyczności, której średni monomer zawiera ok. 43 atomów węgla pierwiastkowego.
8. Produkty chlorowania wywodzą się z trzech strukturalnych ugrupowań huminowej substancji węgla brunatnego występujących: w części nieskondensowanej, luźno związanej z układami rdzeniowymi, zawierającej 14% węgla pierwiastkowego; w części o małym stopniu kondensacji pierścieniowej, zawierającej 16% węgla pierwiastkowego; w części wysokoskondensowanej, zawierającej 70% węgla pierwiastkowego, z czego 40% występuje w skondensowanych układach pierścieniowych.
9. Azot nie występuje w nieskondensowanej części huminowej substancji węgla brunatnego, występuje natomiast w ilości 3,9% w części o małym stopniu kondensacji pierścieniowej i w 95,3% w części o najwyższym stopniu kondensacji pierścieniowej.
10. Tlen występujący w produktach chlorowania huminowej substancji węgla brunatnego, typu ziemistego, oraz w produktach ich dalszego przerobu tylko częściowo pochodzi z surowca. Większość tlenu została wprowadzona drogą hydro-

litycznej wymiany chloru na grupy karboksylowe, karbonylowe i hydroksylowe.

11. Produkty chlorowania części huminowej substancji węgla brunatnego o średnim i dużym stopniu kondensacji pierścieniowej reagują z benzenem, chloroformem i acetonem, czyli z rozpuszczalnikami często stosowanymi do rozdzielania produktów chlorowania węgla. Dotychczasowe dane literaturowe nie uwzględniały tego faktu.
12. Żaden spośród zidentyfikowanych związków nie jest stosowany jako substancja owado- lub grzybobójcza, lecz niektóre z nich (C_6Cl_6 , C_6Cl_5OH , $C_6O_2Cl_4$) są półproduktami służącymi do syntez tych substancji. 160)

VII. L i t e r a t u r a

1. Mały słownik chemii praktycznej, WP, Warszawa 1975, 444,446.
2. Mały rocznik statystyczny, GUS, Warszawa 1975, 94.
3. Coal Trade, 1975, nr 5.
4. Informacja Ministerstwa Górnictwa i Energetyki.
5. Kucharienko T., Sb.Naucz.Trud. UChIN, 37, 46 /1964/.
6. Idem, 48, 461 /1969/.
7. Chimie Industrie, 94, 2, 104 /1965/.
8. Wachowska H., Praca doktorska, Uniwersytet im.A.Mickiewicza, Poznań 1970.
9. Augustyn D., Roga B., Koks-Smoła-Gaz, 13, 94, 124 /1968/.
10. Nowacki J., Wielopolski A., Wiad.Chem., 21, 372 /1967/.
11. Wielopolski A., Świerkot J., Kątcza M., Bull.Acad.Polon.Sci., Ser.sci.chim., 13, 129 /1965/.
12. Idem, 13, 135 /1965/.
13. Wielopolski A., Świerkot J., Kutkiewicz K., Freiburger Forschungshefte, A 429, 57 /1968/.
14. Wielopolski A., Bimer J., Wiad.Chem., 23, 535 /1969/.
15. Wielopolski A., Berłozęcki S., Streszczenie Komunikatów, Zjazd Naukowy PTCh, Warszawa 1971, 164.
16. Roga B., Wnękowska L., Innatowicz A., Chemia węgla, PWT, Warszawa 1955, 31.
17. Idem, 32.
18. Breger J.A., Organic Geochemistry. Praca zbiorowa pod red. J.A.Bregera, Pergamon Press, New York 1963, rozdz.3, rys.18.
19. Op.cit.poz.1, 445.

20. Rammler E., Alberti H.J., Technologie u. Chemie der Braunkohl^everwertung VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1962, 51.
21. Kowalski J., Rosiński S., Chemia i technologia węgla brunatnego, PWN, Warszawa 1957, t.I, 110.
22. Lissner A., Thau A., Die Chemie der Braunkohle, VEB Verlag, Haale /Saale/ 1956, 88.
23. Fuchs W., Brennstoff-Chemie, 11, 332 /1930/.
24. Fuchs W., Angew.Chemie, 44, 111 /1931/.
25. Kononowa M.M., Substancje organiczne gleby, PWRiL, Warszawa 1968, 42.
26. Op.cit.poz.21, t.I, 111.
27. Op.cit.poz.20, 39.
28. Bobrański B., Analiza ilościowa związków organicznych, PWN, Warszawa 1956.
29. Roga B., Wnękowska L., Analiza węgla i koksu, WNT, Warszawa 1964, 152.
30. Angełowa G., BAN Izw.Inst.Obszcz.Nieorg.chim. i org.chim., 8, 181 /1961/.
31. Romovačková H., Kessler M.F., Výsledky Báňského Výzkumu, 5, 219 /1961/.
32. Blom L., Analytical Methods in Coal Chemistry, Eindhoven Holland 1960, 30,78.
33. Blom L., Edelhausen L., Krevelen D.W., Fuel, 36, 135 /1957/.
34. Klimowa W.A., Zabrodina K.S., Izv.AN SSSR OChN, 1961, nr 12, 2234.
35. Klimowa W.A., Zabrodina K.S., Žurn.Analit.Chim., 18, 109 /1963/.
36. Kujawa-Bukat K., Praca doktorska, IChO PAN, Warszawa 1971, 56.
37. Kröger C., Erdöl u. Kohle, 9, 441, 516, 620, 839 /1956/.

38. van Krevelen D.W., Coal, Elsevier Publ.Co, Amsterdam-London-N.York-Princeton 1961, 171.
39. Lowry H.H., Chemistry of Coal Utilization. John Wiley a. Sons.Inc.,New York-London 1963, 232.
40. Chorąży M., Chemia i technika, PWN, Warszawa 1950, t.VIII,7.
41. Roga B., Karabon B., Wiad.Chem., 11, 649 /1957/.
42. Rusin E., Prac.nauk.Inst.Chem. i Technol.Nafyty, P.Wr.nr 18 Wrocław 1973.
43. Swann P.D., Harris J.A., Siemon S.R., Evans D.G., Fuel, 52, 154 /1973/.
44. Paulik F., Weltner M., Acta chim.Acad.Sci.Hung.,16,159 /1958/.
45. Kröger C., Kacpers M.M., Erdöl u. Kohle, 15, 1185 /1962/.
46. Heilpern S., Koks-Smoła-Gaz, 17, 1,65 /1972/.
47. Pampuch R., Roga B., Prace GIG, Kom., 183 /1956/.
48. Parker F.G., Fugassi J.P., Howard H.C., Ind.Eng.Chem., 47, 1586 /1955/.
49. Kuczyński W., Andrzejak A., Roczniki Chem.,34, 1191 /1960/.
50. Kuczyński W., Andrzejak A., Fuel,40, 203 /1961/.
51. Lazarow L., Angełowa G., Fuel, 47, 333 /1968/.
52. Herédy L.A., Kostyc A.E., Neuworth M.B., Fuel, 43, 414/1964/.
53. Ouchi K., Brooks J.P., Fuel, 46, 367 /1967/.
54. Imuta K., Ouchi K., Fuel, 52, 174 /1973/.
55. Sałbut P.D., Wielopolski A., Roczniki Chem., 44, 585 /1970/.
56. Kucharienko T.A., Lubimowa S.Ł., Szalapin A.N.,Izw.AN SSSR, OTN, 1956, nr 12, 133.
57. Ahmed M.D., Kinney C.R., J.Am.Chem.Soc., 72, 559 /1950/.
58. Kinney C.R., Friedman L.D., J.Am.Chem.Soc., 74, 57 /1952/.
59. Polansky T.S., Kinney C.R., Fuel, 31, 409 /1952/.

60. Bevan E.J., Cross C.F., Chem.News, 44, 185 /1881/, cyt. wg
H. Lowry, Chem. of Coal Utilization, J.Wiley
a. Sons, New York 1945, vol.I, 337.
61. Ruff O., Keim R., Z.Anorg.Chemie, 192, 249 /1930/.
62. Leban P., Damiens A., Compt.rend.,191, 939 /1930/.
63. Ruff O., Bretschneider O., Ebert R., Z.Anorg.Chemie, 217,
1 /1934/.
64. Simons J.A., Block L.P., J.Chem.Soc., 61, 2962 /1939/.
65. Farenden P.J., Pritchard E., Proc. of the Conf. on Science
in the Use of Coal /Sheffield/, A-52, Inst.
of Fuel, London 1958.
66. Fischer F., Z.Angew.Chem., 12, 564, 764, 787 /1899/.
67. Macrae J.C., Oxtoby R., Fuel, 44, 409 /1965/.
68. Fuchs W., Brennstoff-Chem., 9, 348 /1928/.
69. Weiler J.F., Fuel, 14, 190 /1935/.
70. Kujawa-Bukat K., Wielopolski A., Koks-Smoła-Gaz, 18, 114,
136 /1973/.
71. Cunningham A.C., Ladner W.R., Wheatley R., Wyss W.F., Fuel,
45, 61 /1966/.
72. Wheeler R.V., Stopes M., Fuel, 2, 83 /1923/.
73. Łosiew R.J., Elpiner J.E., Melnikowa A.N., Dokł.AN SSSR,
114, 372 /1957/.
74. Ammosow J.J., Łosiew R.J., Worobliewa N.S., Trudy Inst.Gor.
Iskop. AN SSSR, 8, 121 /1959/.
75. Op.cit.poz.36, 128.
76. Marsch A., Mc Culloch A., Parrish E., J.Soc.Chem.Ind., 48,
167 T /1929/.
77. Eccles A., Mc Culloch A., ibid., 49, 377 T, 383 T /1930/.
78. Eccles A., Kay H., Mc Culloch A., ibid., 51, 49 T /1932/.
79. Kay H., Mc Culloch A., ibid., 51, 186 /1932/.

80. Idem, 52, 47 /1933/.
81. Pinchin F.J., Fuel, 37, 293 /1958/.
82. Macrae J.C., Oxtoby R., Fuel, 44, 395 /1965/.
83. Thomson G.H., Progress in Coal Science, London 1950, 276.
84. Op.cit.poz.39, 270.
85. Reinau Z., Z.Angew.Chem., 39, 557 /1926/.
86. Roy M.M., Brennstoff-Chem., 46, 407 /1965/.
87. Łosiew B.I., Worobiewa N.S., Zimakowa J.A., Chim.Tiechnoł.
Topliw i Masieł, 7, 26 /1961/.
88. Ammosow I.I., Łosiew B.I., Ninin W.K., Ammosowa J.M.,
Tr.Inst.Gor.Isk., 8, 131 /1959/.
89. Łosiew B.I., Worobiewa N.S., Ninin W.K., Zimakowa J.A.,
Ž.prikł.chim., 32, nr 10, 2300 /1959/.
90. Kröger C., Pennings J., Brennstoff-Chem., 48, 355 /1967/.
91. Krietow A.J., Sawin M.I., Szenbor M.J., Liew I.J., Ukr.
Chim.Ž., 18, 305 /1952/.
92. Szenbor M.J., Krietow A.J., Sawin M.I., ibid. 21, 636 /1955/.
93. Jütner B., Brennstoff-Chem., 44, 206 /1963/.
94. Pinchin F.J., Fuel, 38, 147 /1959/.
95. Given P.H., Peover M.E., Wyss W.F., Fuel, 44, 425 /1965/.
96. Op.cit.poz.71.
97. Kröger C., Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen
nr 1142. Westdeutscher Verl.Köln u. Opladen,
1963, 35.
98. Weiler J.F., J.Am.Chem.Soc., 58, 1112 /1936/.
99. Szenbor M.J., Krietow A.J., Sawin M.I., Ukr.Chim.Ž., 22, 546
/1956/.
100. Sawin M.J., Szenbor M.J., ~~Sawin M.I.~~ ibid., 21, 754 /1955/.
101. Gabiermann B.G., Diebyszko A.P., Omarowa Z.K., Chim.Twierd.
Top., 1972, nr 6, 105.

102. Kung F.E., Fuel, 43, 225 /1964/.
103. Nowikow W.N., Gurewicz B.S., Tołstow L.K., Kotelenecz M.S.,
Koks i Chimija, 2, 4 /1966/.
104. Barash M., J.Soc.Chem.Ind., 48, 174 /1929/.
105. Tumurina W.W., Kożewina Ł.P., Chim.Twierd.Top., 1971, nr 2,
60.
106. van Krevelen D.W., Coal, Elsevier, Amsterdam 1961.
107. van Krevelen D.W., Chermin H.A., Fuel, 33, 338 /1954/.
108. van Krevelen D.W., Chermin H.A., Schuyer J., Fuel, 36, 313
/1957/.
109. Jurkiewicz J., Rosiński S., Karbochemia, PWN, Warszawa 1968,
37.
110. Jurkiewicz J., Zieliński H., Prace IMH, 7, 302 /1955/.
111. Riley D.P., Proc.Conf.Ultrafine Structure of Coal and Cokes,
London 1944, BCRA, s.232, cyt.wg poz.109,30.
112. Hirsch P.B., Proc.Roy.Soc., 226A, 143 /1954/.
113. Cannon C.G., Sutherland G.B., Trans.Faraday Soc., 41, 279
/1945/.
114. Ruiter E., Tschamler H., Brennstoff-Chem., 47, 52 /1966/.
115. Oelert H.H., Hemmer E.A., Erdöl u.Kohle, 23, 87 /1970/.
116. Brown J.K., J.Chem.Soc., 1955, 744, 752.
117. Richards R.E., York W.R., J.Chem.Soc., 1960, 24, 89.
118. Kendall D.N., Applied Infrared Spectroscopy, Reinhold Publ.
Co,N.York 1966.
119. Czuchajowski L., Erndt A., Pietrzycki W., Wiad.Chem., 23,
530, /1969/.
120. Czuchajowski L., Erndt A., Roczniki Chem., 43, 1451 /1969/.
121. Rentrop K.H., Eckardt H., VIIth Intern.Conf.on Coal Science,
Praha 1968.
122. Durie R.A., Shewczyk J., Sternhell S., Fuel, 39, 99 /1960/.
123. Durie R.A., Sternhell S., Austr.J.Chem., 12, 205 /1959/.

124. Friedel R.A., Nature, 179, 1237 /1957/.
125. Friedel R.A., Quesier J.A., Fuel, 38, 369 /1959/.
126. Tschamler H., Ruiter E., Brennstoff-Chem.,39, 362 /1958/.
127. Ergun S., Mc Cartney J.T., Walline R.E., Fuel,40, 109 /1961/.
128. Brown J.K., Ladner W.R., Sheppard N., Fuel,39, 79 /1960/.
129. Bartle K.D., Smith J.A., Fuel, 44, 109 /1965/.
130. Idem, 46, 29 /1967/.
131. Oth J.F., Tschamler H., Brennstoff-Chem., 43, 177 /1962/.
132. Oelert H.H., Z.Analyt.Chem., 231, 105 /1967/.
133. Oelert H.H., Brennstoff-Chem., 48, 362 /1967/.
134. Smidt J., van Krevelen D.W., Fuel, 38, 355 /1959/.
135. Ruiter D., Tschamler H., Brennstoff-Chem., 42, 290 /1961/.
136. Yokokawa C., Fuel, 47, 273 /1968/.
137. Werycho M., Zesz.Nauk.Wyższ.Szkoły Pedagog. w Opolu, 1970,
nr XII, 63.
138. Silverstein R.M., Basster G.C., Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych, PWN, Warszawa 1970, 16.
139. API 44 Selected Mass Spectral Data, American Petroleum Institute Research Project 44 1966, t.I, nr 175.
140. Cornu A., Massot R., Compilation of Mass Spectral Data 1966, nr 102A2.
141. Beynon J.H., Saunders R.A., Williams A.E., The Mass Spectra of Organic Molecules, Amsterdam 1968, 375.
142. Haque R., Biros F.J., Mass Spectrometry, NMR Spectroscopy in Pesticide Chemistry, New York-London 1974.
143. Patai S., The Chemistry of Carbon-Halogen Bond, John Wiley a. Sons, London-New York-Sydney-Toronto 1973, 917.
144. Sharkey A.G., Schultz J.L., Friedel R.A., Fuel,41, 359 /1962/.
145. Idem, 44, 55 /1965/.
146. Ibid. Carbon, 4, 365 /1966/.

147. Ibid., Fuel, 40, 423 /1961/.
148. Lawrientiew W.G., Łapan A.P., Połjakowa A.A., Chim.Twierd. Top., 1975, nr 3, 144.
149. Sharkey A.G., Shultz J.L., Friedel R.A., US Dep.Interior Bur.Mines, Rep.Invest., 6318, 1963.
150. Jekaterinina Ł.P., Motowiłowa Ł.W., Anbriejew S.G., Dubowik W.I., Kucharienko T.A., Chim.Twierd.Top., 1975, nr 2, 20.
151. Pokrowskaja Ł.S., Kazakow J.I., ibid., 1975, nr 1, 66.
152. Sałbut P.D., Praca doktorska, IChO PAN Warszawa 1968, 38.
153. Schöniger W., Mikrochim.Acta, 1955, 123.
154. Op.cit.poz.138, 19.
155. Kartoteka - Documentation of Molecular Spectroscopy /DMS/, Verlag Chemie-Weinheim, 1973.
156. Kalendarz Chemiczny, 1954, t.I, s.1275.
157. Beilstein's Handbuch der Organischen Chemie :
 - a/ 6.194, 7.144 I 96, 7.52 II 56
 - b/ 7.572, 7.574, 7.575 II 546
 - c/ 7.49 II 55, 7.50 II 55, 5.62.
158. Minczewski J., Marczenko Z., Chemia analityczna, PWN, Warszawa 1965, 470.
159. Pouchert Ch.J., The Aldrich Library of Infrared Spectra 1970 by Aldrich Chemical Company INC.
160. Wegler R., Chemie der Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfungsmittel, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1970.

VIII. DOKUMENTACJA

Omówienie tablicy 14

U w a g i o g ó l n e

Z cząsteczek perchlorowanych łatwo eliminują się atomy chlorowca lub chlorowcowodoru, w związku z tym w widmach masowych tych związków często brakuje jonu molekularnego i wówczas ostatnim zarejestrowanym jonem jest fragment M^+-X lub M^+-HX (X-chlorowiec).

W pracy tej nie podano widm masowych tych związków, których rozdział metodą chromatografii gazowej ze względu na zbliżone własności fizykochemiczne sprawiał trudności. Wskutek "ogonowania" lub superpozycji pików chromatograficznych występowały w widmach masowych sygnały pochodzące ze związku poprzedzającego lub następującego.

W wielu przypadkach ustalono sygnały głównego składnika i na tej podstawie podano jego skład elementarny oraz masę cząsteczkową. Na podstawie widma masowego ustalenie składu elementarnego analizowanych związków polegało na określeniu masy cząsteczkowej i liczby atomów chloru, węgla, wodoru i tlenu. Na podstawie fragmentacji można było stwierdzić obecność tlenu lub wodoru i określić liczbę tych atomów w badanym związku, co pozwalało na ustalenie składu elementarnego cząsteczek.

W omawianiu fragmentacji analizowanych związków dla jonów występujących jako multiplety podawano tylko sygnał pierwszego jonu izotopowego. Uproszczenie to wpływa na większą przejrzystość wywodów. Jedynie w przypadku jonu molekularnego podawano $\frac{m}{e}$ dla wszystkich sygnałów w multiplecie.

Z w i ą z e k nr 1

Jon molekularny występuje jako multiplet o $\frac{m}{e}$ 164, 166, 168, 170 i zawiera 4 atomy chloru. Fragmentacja $\frac{m}{e}$ 164 - $C_2Cl_4^+$; 129 - $C_2Cl_3^+$; 59 - C_2Cl^+ ; 47 - CCl^+ i jeden stopień nienasylenia wskazują, że jest to czterochloroetylen (C_2Cl_4). Widma nie podano, ponieważ występowały w nim sygnały pochodzące z fragmentacji czterochloroetanu: $\frac{m}{e}$ 131 - $C_2H_2Cl_3^+$; 96 - $C_2H_2Cl_2^+$; 83 - $CHCl_2^+$.

Z w i ą z e k nr 2

Jon molekularny, zarejestrowany jako ostatni jon parzysty, występuje jako multiplet o $\frac{m}{e}$ 166, 168, 170, 172, 174 i zawiera 4 atomy chloru. Dalsza fragmentacja wykazała, że związek zawiera dwa atomy wodoru. Skład elementarny jonu $M^+ - C_2H_2Cl_4$ i zerowy stopień nienasylenia wskazują, że jest to chloropochodna etanu. Widma w pracy nie podano, ponieważ występowały w nim sygnały pochodzące z fragmentacji innego związku. W widmie głównego składnika istotnymi fragmentami są: $\frac{m}{e}$ 166 - $C_2H_2Cl_4^+$; 131 - $C_2H_2Cl_3^+$; 96 - $C_2H_2Cl_2^+$; 83 - $CHCl_2^+$ (podstawowy). Brak fragmentów o $\frac{m}{e}$ 117, 119, 121, odpowiadających jonowi CCl_3^+ , wyklucza ugrupowanie $CH_2Cl-CCl_3$ i na tej podstawie związek nr 2 określono jako 1,1,2,2-czterochloroetan.

Z w i ą z e k nr 3

Jon molekularny występuje jako multiplet o $\frac{m}{e}$ 200, 202, 204, 208 i zawiera 5 atomów chloru, 2 atomy węgla i 1 atom wodoru. Na podstawie składu elementarnego jonu $M^+ - C_2HCl_5$ i zerowego nienasylenia związek nr 3 określono jako pięciochloroetan. Widma nie podano, ponieważ występowały w nim sygnały

pochodzące z innego związku. W widmie głównego składnika istotnymi fragmentami są: $\frac{m}{e}$ 200 - $C_2HCl_5^+$; 165 - $C_2HCl_4^+$; 130 - $C_2HCl_3^+$.

Z w i ą z e k nr 4

W widmie masowym (rys. 76) brakuje jonu molekularnego. Ostatni zarejestrowany jon M^+-Cl ($\frac{m}{e}$ 159, 161, 163) zawiera 3 atomy chloru. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 2 atomy wodoru i 1 atom tlenu. Skład elementarny ^{jonu} o $\frac{m}{e}$ 159 - $C_3H_2OCl_3$ o jednym stopniu nienasycenia i brak jonu molekularnego wskazują na układ łańcuchowy (wzór sumaryczny związek $C_3H_2OCl_4$). Istotnymi fragmentami w widmie są: $\frac{m}{e}$ 159 - C_3H_2OCl 143 - $C_3H_2Cl_3^+$; 131 - $C_2H_2Cl_3^+$; 111 - $C_2HOCl_2^+$; 96 - $C_2H_2Cl_2^+$ (podstawowy); 89 - $C_3H_2OCl^+$; 83 - $CHCl_2^+$; 76 - C_2HOCl^+ ; 61 - C_2HCl^+ ; 47 - CCl^+ . Parzyste jony o $\frac{m}{e}$ 96 i 76 powstały z rozpadu połączonego z przegrupowaniem. Eliminacja najpierw Cl^+ a następnie cząsteczki CO z jonu M^+ wskazuje, że związek ten jest chlorkiem kwasowym. Brak jonu o $\frac{m}{e}$ 117 - CCl_3^+ wyklucza izomer z grupą $-CCl_3$. Na podstawie tych rozważań przyjęto, że związek nr 4 jest zapewne chlorkiem kwasu 1,1,2-trójchloropropionowego

Z w i ą z e k nr 5

Związek ten wydzielono przez krystalizację z produktu III z frakcji 1 w postaci chromatograficznie jednorodnej. Jego $t_t = 186 \div 187^\circ C$ ¹⁵⁶) (zatopiona kapilara), widmo w podczerwieni (Katalog ¹⁵⁵) nr 23405) (rys. 114) i widmo masowe ¹⁴⁰) (rys. 78) są zgodne z danymi literaturowymi, a więc związek nr 5 jest to sześćchloroetan (C_2Cl_6).

Z w i ą z e k nr 6

Jon molekularny jest ostatnim jonem parzystym zarejestrowanym jako multiplet o $\frac{m}{e}$ 228, 230, 232, 234 i zawiera 5 atomów

chloru. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 1 atom wodoru i 1 atom tlenu. Skład elementarny jonu M^+ o $\frac{m}{e}$ 228 - C_3HOCl_5 wskazuje na układ łańcuchowy o jednym stopniu nienasylenia. Widma nie podano, ponieważ występowały w nim sygnały pochodzące z innego związku. W widmie głównego składnika istotnymi fragmentami są: $\frac{m}{e}$ 228 - $C_3HOCl_5^+$; 193 - $C_3HOCl_4^+$; 165 - $C_2HCl_4^+$; 130 - $C_2HCl_3^+$; 117 - CCl_3^+ . Eliminacja najpierw Cl^+ a następnie cząsteczki CO z jonu M^+ świadczy, że związek ten jest chlorkiem kwasowym, a fragment o $\frac{m}{e}$ 117 - CCl_3 wskazuje na występujące ugrupowanie $-CCl_3$. Powyższe dane pozwalają określić związek nr 6 jako chlorek kwasu 1,1,1,2-czterochloropropionowego.

Z w i ą z e k nr 7

Związek ten wydzielono w postaci chromatograficznie jednorodnej w wyniku destylacji ($50^\circ C$, $10^{-2} Tr$) frakcji 25 produktu III. Widmo w podczerwieni (rys.122) wykazywało m.in.intensywną absorpcję w zakresie 1740 i 1780 cm^{-1} , którą można przypisać różnie podstawionym grupom karbonylowym (pasmo 1780 cm^{-1} może również występować jako nadton), i intensywną absorpcję w zakresie 1580 cm^{-1} odpowiadającą drganiom rozciągającym $C=C$. W widmie masowym (rys. 82) jon molekularny (o $\frac{m}{e}$ 232, 234, 236, 238) zawiera 4 atomy chloru. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi jeszcze 2 atomy tlenu. Skład elementarny jonu M^+ - $C_5O_2Cl_4$, cztery stopnie nienasylenia i intensywny jon molekularny wskazują na strukturę pierścieniową. Istotne fragmenty w widmie to: $\frac{m}{e}$ 232 - $C_5O_2Cl_4^+$; 204 - $C_4OCl_4^+$; 197 - $C_5O_2Cl_3^+$; 176 - $C_3Cl_4^+$; 169 - $C_4OCl_3^+$; 141 - $C_3Cl_3^+$; 122 - $C_3OCl_2^+$; 110 - $C_2OCl_2^+$; 106 - $C_3Cl_2^+$; 103 - $C_3O_2Cl^+$; 94 - $C_2Cl_2^+$; 87 - C_3OCl^+ (podstawowy); 82 - CCl_2^+ ; 71 - C_3Cl^+ ; 59 - C_2Cl^+ ; 47 - CCl^+ .

Dwukrotna eliminacja z jonu molekularnego cząsteczki CO wskazuje na obecność dwóch grup karbonylowych, wyklucza ugrupowanie chlorku kwasowego i budowę łańcuchową, jak również występowanie tlenu w pierścieniu sześciocząłkowym. Analiza fragmentacji pozwala przypuszczać, że strukturą tą może być czterochlorocyklopenten-2-dion-1,4 lub czterochlorocyklopenten-1-dion-3,4. Widmo wykonane w ultrafiolecie: $\lambda_{\max}(\text{C}_6\text{H}_{14}) - 213, 218 \text{ nm}$, $\epsilon = 5730$ 60500, potwierdziło sprzężony układ występujący w strukturze tego związku. Dane te jednak nie są wystarczające do jednoznacznego wyboru jednej z tych dwóch struktur.

Z w i ą z e k nr 8

Związek ten wydzielono w postaci chromatograficznie jednorodnej przez destylację (50°C , 10^{-2}Tr) połączonych frakcji 10 i 11 produktu III. Widmo w podczerwieni (rys. 115) charakteryzuje się intensywną absorpcją karbonylu (1785 cm^{-1}) chlorku kwasowego i intensywną absorpcją w zakresie 1600 cm^{-1} odpowiadającą podwójnym wiązaniom $\text{C}=\text{C}$ w łańcuchu alifatycznym.

W widmie masowym (rys. 94) jon molekularny o bardzo małej intensywności ($\frac{m}{e}$ 286, 288, 290, 292, 294) zawiera 6 atomów chloru. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 1 atom tlenu. Skład elementarny jonu molekularnego o $\frac{m}{e}$ 286 - C_5OCl_6 , trzy stopnie nienasycenia i mała intensywność jonu M^+ wskazują raczej na strukturę łańcuchową, lecz nie wykluczają pierścieniowej. Istotnymi fragmentami w widmie są: $\frac{m}{e}$ 286 - C_5OCl_6^+ ; 251 - C_5OCl_5^+ (podstawowy); 223 - C_4Cl_5^+ ; 216 - C_5OCl_4^+ ; 188 - C_4Cl_4^+ ; 181 - C_5OCl_3^+ ; 153 - C_4Cl_3^+ ; 118 - C_4Cl_2^+ ; 87 - C_3OCl^+ ; 83 - C_4Cl^+ ; 71 - C_3Cl^+ ; 47 - CCl^+ . Eliminacja z jonu M^+ najpierw Cl^+ , a następnie cząsteczki CO potwierdza budowę łańcuchową chlorku kwasowego. Dane te, a także ciekły stan skupienia oraz ostry zapach

pozwoiliły na określenie tego związku jako chlorku pięciochloro-
butadieno-1,3-karbonylo-5.

Z w i ą z e k nr 9

Jon molekularny (rys. 79) występuje jako multiplet o $\frac{m}{e}$
212, 214, 216, 218, 220 i zawiera 5 atomów chloru. Dalsza frag-
mentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 1 atom wodoru.
Skład elementarny jonu M^+ - C_3HCl_5 i jeden stopień nienasycenia
wskazują na budowę łańcuchową. Istotnymi fragmentami w widmie
są: $\frac{m}{e}$ 212 - $C_3HCl_5^+$; 177 - $C_3HCl_4^+$ (podstawowy), 141 - $C_3Cl_3^+$;
117 - CCl_3^+ ; 107 - $C_3HCl_2^+$; 83 - $CHCl_2^+$. Analiza fragmentacji po-
zwala na stwierdzenie, że związek nr 9 to jeden z izomerów pię-
ciochloropropenu.

Z w i ą z e k nr 10

Związek ten wydzielono w wyniku destylacji ($50^\circ C, 10^{-2} Tr$)
z frakcji^{2/} produktu III w postaci chromatograficznie jednorodnej
Oznaczona $t_t = 35 \div 38^\circ C$ jest zgodna z t_t ośmioclorocyklo-
pentenu podaną w literaturze¹⁵⁷⁾, widmo w podczerwieni (rys.119
jest również zgodne z widmem nr 56E Katalogu¹⁵⁹⁾ dla ośmioclo-
rocyklopentenu. W widmie masowym (rys. 104) jon molekularny
($\frac{m}{e}$ 340, 342, 344, 346, 348, 350, 352) zawiera 8 atomów chloru
i 5 atomów węgla. Skład elementarny jonu M^+ - C_5Cl_8 i dalsza
fragmentacja, polegająca na ciągłej eliminacji Cl^\cdot charaktery-
stycznej dla perchlorowanych związków cyklicznych oraz dwa sto-
pnie nienasycenia, potwierdzają strukturę ośmioclorocyklopent-
tenu (C_5Cl_8).

Z w i ą z e k nr 11

Związek wydzielono przez krystalizację z produktu III i
następnie przez sublimację otrzymano go w postaci chromatogra-

ficznie jednorodnej. Oznaczona $t_g = 226^\circ\text{C}$ (zatopiona kapilara) jest zgodna z danymi literaturowymi dla sześciochlorobenzenu¹⁵⁶, jak również widmo masowe (rys.92) jest zgodne z widmem masowym sześciochlorobenzenu nr 102A2 w Katalogu¹⁴⁰). Także i widmo w podczerwieni (rys.120) jest identyczne z widmem nr 480 w Katalogu¹⁵⁵) dla sześciochlorobenzenu, a więc związek nr 11 to sześciochlorobenzen (C_6Cl_6).

Z w i ą z e k nr 12

W widmie masowym (rys.108) bardzo intensywny jon molekularny występuje jako multiplet ($\frac{m}{e}$ 376, 378, 380, 382, 384, 386) zawiera 8 atomów chloru. Fragmentacja wykazuje brak atomów tlenu i wodoru. Skład elementarny jonu $\text{M}^+ - \text{C}_8\text{Cl}_8$, pięć stopni nienasylenia i intensywny jon molekularny wskazują na strukturę aromatyczną. Istotnymi fragmentami w widmie są: $\frac{m}{e}$ 376 - C_8Cl_8^+ ; 341 - C_8Cl_7^+ ; 306 - C_8Cl_6^+ ; 271 - C_8Cl_5^+ ; 236 - C_8Cl_4^+ ; 201 - C_8Cl_3^+ ; 166 - C_8Cl_2^+ ; 96 - C_8^+ oraz $\frac{m}{2e}$ 188 i 153 (188 z 376 i 153 z 306). Kolejna eliminacja Cl^\cdot z cząsteczki oraz występowanie jonów podwójnie naładowanych potwierdzają aromatyczną strukturę pierścieniową. Analiza widma masowego nie wystarcza do jednoznacznego określenia struktur tego związku.

Z w i ą z e k nr 13

W widmie masowym (rys.81) brakuje jonu molekularnego, ostatni zarejestrowany jon $\text{M}-\text{Cl}^\cdot$ o $\frac{m}{e}$ 213 zawiera 5 atomów chloru. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 2 atomy wodoru. Skład elementarny jonu o $\frac{m}{e}$ 213 - $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_5$ (wzór sumaryczny związku $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_6$) i zerowe nienasylenie pozwalają na stwierdzenie struktury alifatycznej. W widmie istotnymi fragmentami są: $\frac{m}{e}$ 213 - $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_5^+$; 117 - C_3HCl_4^+ ; 165 - C_2HCl_4^+

143 - $C_3H_2Cl_3^+$; 130 - $C_2HCl_3^+$ (podstawowy); 83 - $CHCl_2^+$. Brak w widmie masowym fragmentu o $\frac{m}{e}$ 117 - CCl_3^+ wyklucza izomer z grupą $-CCl_3$. Dane te pozwalają na określenie związku nr 13 jako 1,1,2,2,3,3-sześciochloropropan.

Z w i ą z e k nr 14

W widmie masowym (rys.91) brakuje jonu molekularnego, ostatni zarejestrowany jon $M-Cl^{\bullet}$ o $\frac{m}{e}$ 247 zawiera 6 atomów chloru. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 1 atom wodoru. Skład elementarny jonu o $\frac{m}{e}$ 247 - C_3HCl_6 (wzór sumaryczny związku C_3HCl_7) i zerowe nienasycenie pozwalają na stwierdzenie struktury alifatycznej. W widmie istotnymi fragmentami są: $\frac{m}{e}$ 247 - $C_3HCl_6^+$; 212 - $C_3HCl_5^+$; 199 - $C_2Cl_5^+$; 177 - $C_3HCl_4^+$; 164 - $C_2Cl_4^+$ (podstawowy); 130 - $C_2HCl_3^+$; 117 - CCl_3^+ ; 83 - $CHCl_2^+$. Dostyć intensywny jon o $\frac{m}{e}$ 83 - $CHCl_2^+$, świadczący o występowaniu ugrupowania $-CHCl_2$, i zerowe nienasycenie pozwalają na określenie związku nr 14 jako 1,1,1,2,2,3,3-siedmiochloropropan.

Z w i ą z e k nr 15

Związek ten wydzielono drogą destylacji ($50^{\circ}C$, $10^{-2}Tr$) z frakcji 23 produktu III w postaci chromatograficznie jednorodnej. Widmo masowe (rys.90) i widmo w podczerwieni (rys.121) są identyczne z widmami masowym i w podczerwieni substancji (tj. pięciochlorofenolu) wzorcowej, więc związek nr 15 to pięciochlorofenol (C_6Cl_5OH).

Z w i ą z e k nr 16

W widmie masowym tego związku nie występuje jon molekularny, ostatni zarejestrowany jon $M-Cl^{\bullet}$ o $\frac{m}{e}$ 125 zawiera 2 atomy chloru. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład cząsteczki wchodzi 1 atom tlenu i 3 atomy wodoru. Skład elementarny jonu

o $\frac{m}{e}$ 125 - $C_3H_3OCl_2$ (wzór sumaryczny związku $C_3H_3OCl_3$) i jeden stopień nienasycenia wskazują na budowę łańcuchową. Widma nie podano, ponieważ występują w nim sygnały pochodzące z rozpuszczalnika. W widmie głównego składnika istotnymi fragmentami są: $\frac{m}{e}$ 125 - $C_3H_3OCl_2^+$; 89 - $C_3H_2OCl^+$; 77 - $C_2H_2OCl^+$. Brak eliminacji cząsteczki CO po eliminacji Cl^+ wyklucza ugrupowanie chlorku kwasowego. Na podstawie tych danych i jednego stopnia nienasycenia, przyjęto, że związek nr 16 to jeden z możliwych izomerów trójchloropropanonu.

Z w i ą z e k nr 17

W widmie masowym (rys. 93) jon molekularny ($\frac{m}{e}$ 286, 288, 290, 292, 294) zawiera 6 atomów chloru. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 1 atom tlenu. Skład elementarny jonu M^+ - C_5OCl_6 , znaczna jego intensywność i trzy stopnie nienasycenia wskazują raczej na budowę pierścieniową, nie łańcuchową. W widmie istotnymi składnikami są: $\frac{m}{e}$ 286 - $C_5OCl_6^+$; 258 - $C_4Cl_6^+$; 251 - $C_5OCl_5^+$; 223 - $C_4Cl_5^+$; 216 - $C_5OCl_4^+$; 188 - $C_4Cl_4^+$ (podstawowy), 181 - $C_5OCl_3^+$; 153 - $C_4Cl_3^+$; 118 - $C_4Cl_2^+$; 94 - $C_2Cl_2^+$; 83 - C_4Cl^+ ; 71 - C_3Cl^+ ; 47 - CCl^+ . Wydawałoby się, że związek ten jest izomeryczny ze związkiem nr 8 (któremu przypisano strukturę chlorku kwasowego), lecz ma on inną intensywność poszczególnych fragmentów i eliminacja cząsteczki CO następuje w pierwszej kolejności, co wyklucza w tym związku ugrupowanie chlorku kwasowego. Dość intensywny jon molekularny potwierdzałby strukturę pierścieniową. Na podstawie fragmentacji można również wykluczyć tlen w pierścieniu sześciocłonowym (piranowym), ponieważ wówczas eliminacja cząsteczki CO w pierwszej kolejności byłaby mało prawdopodobna. Na

tej podstawie związkowi nr 17 przypisano następujące możliwe struktury: sześciochlorocyklopenten-1-on-3 lub -on-4.

Z w i ą z e k nr 18

W widmie masowym (rys. 80) jon molekularny ($\frac{m}{e}$ 226, 228, 230, 232) zawiera 5 atomów chloru. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 3 atomy wodoru. Skład elementarny jonu M^+ - $C_4H_3Cl_5$ i jeden stopień nienasycenia wskazują raczej na budowę łańcuchową. W widmie istotnymi fragmentami są: $\frac{m}{e}$ 226 - $C_4H_3Cl_5^+$; 191 - $C_4H_3Cl_4^+$; 179 - $C_3H_3Cl_4^+$ (podstawowy); 165 - $C_2HCl_4^+$; 155 - $C_4H_2Cl_3^+$; 144 - $C_3H_3Cl_3^+$; 130 - C_2HCl_3 ; 109 - $C_3H_3Cl_2$; 97 - $C_2H_3Cl_2^+$; 83 - $CHCl_2^+$. Brak w widmie sygnału odpowiadającego jonowi o $\frac{m}{e}$ 117 - CCl_3^+ wyklucza ugrupowanie $-CCl_3$ oraz jeden stopień nienasycenia pozwalają na określenie związku nr 18 jako 1,1,2,4,4-pięciochlorobuten-2 lub -buten-1.

Z w i ą z e k nr 19

W widmie masowym brak jonu molekularnego, ostatnim zarejestrowanym jonem jest jon $M-Cl^+$ ($\frac{m}{e}$ 225, 227, 229, 231, 233) zawierający 5 atomów chloru. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 2 atomy wodoru. Skład elementarny jonu o $\frac{m}{e}$ 225 - $C_4H_2Cl_5$ (wzór sumaryczny związku $C_4H_2Cl_6$), jeden stopień nienasycenia i brak jonu molekularnego wskazują na budowę łańcuchową. W widmie istotnymi fragmentami są: $\frac{m}{e}$ 225 - $C_4H_2Cl_5^+$; 178 - $C_3H_2Cl_4^+$; 164 - $C_2Cl_4^+$; 143 - $C_3H_2Cl_3^+$; 117 - CCl_3^+ ; 83 - $CHCl_2^+$ (podstawowy). Analiza fragmentacji nie umożliwia jednoznaczego wyboru jednego z kilku możliwych izomerów sześciochlorobutenu-2 lub -butenu-1, pozwala jedynie na stwierdzenie obecności w związku nr 19 grupy $-CHCl_2$.

Z w i ą z e k nr 20

W widmie masowym (rys.87) jon molekularny ($\frac{m}{e}$ 260, 262, 264, 266, 268) zawiera 6 atomów chloru. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 2 atomy wodoru. Skład elementarny jonu M^+ - $C_4H_2Cl_6$ i jeden stopień nienasycenia wskazują na budowę łańcuchową. W widmie istotnymi fragmentami są:

$\frac{m}{e}$ 260 - $C_4H_2Cl_6^+$; 259 - $C_4HCl_6^+$; 225 - $C_4H_2Cl_5^+$; 213 - $C_3H_2Cl_5^+$; 199 - $C_2Cl_5^+$; 177 - $C_3HCl_4^+$; 164 - $C_2Cl_4^+$; 131 - $C_2H_2Cl_3^+$; 117 - CCl_3^+ ; 83 - $CHCl_2^+$ (podstawowy). Występujące w widmie intensywne jony o $\frac{m}{e}$ 117 - CCl_3^+ i 83 - $CHCl_2^+$, świadczące o występowaniu ugrupowań $-CCl_3$ i $-CHCl_2$ oraz analiza fragmentacji pozwoliły na określenie związku nr 20 jako 1,1,1,2,4,4-sześciochlorobutenu-2.

Z w i ą z e k nr 21

W widmie masowym (rys.99) mało intensywny jon molekularny ($\frac{m}{e}$ 308, 310, 312, 314) zawiera 7 atomów chloru. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 3 atomy wodoru. Skład elementarny jonu M^+ - $C_5H_3Cl_7$, jego mała intensywność i jeden stopień nienasycenia wskazują na budowę łańcuchową. W widmie istotnymi fragmentami są: $\frac{m}{e}$ 308 - $C_5H_3Cl_7^+$; 261 - $C_4H_2Cl_5^+$; 177 - $C_3HCl_4^+$ (podstawowy), 164 - $C_2Cl_4^+$; 143 - $C_3H_2Cl_3^+$; 131 - $C_2HCl_3^+$; 117 - CCl_3^+ ; 83 - $CHCl_2^+$. Występujące jony o $\frac{m}{e}$ 117 - CCl_3^+ i 83 - $CHCl_2^+$ świadczą o występowaniu w tym związku grup $-CCl_3$ i $-CHCl_2$. Na podstawie tych danych nie można jednoznacznie określić struktury związku nr 21, przypuszczalnie może to być jeden z izomerów siedmiochloropentenu z grupami $-CCl_3$ i $-CHCl_2$.

Z w i ą z e k nr 22

W widmie masowym jon molekularny zarejestrowany jako ostatni jon parzysty ($\frac{m}{e}$ 342, 344, 346, 348, 350) zawiera 8 atomów chloru. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 2 atomy wodoru, a więc jego skład elementarny $C_5H_2Cl_8$. Widma nie podano, ponieważ występowały w nim sygnały innego związku. W widmie głównego składnika istotnymi fragmentami są: $\frac{m}{e}$ 342 - $C_5H_2Cl_8^+$; 307 - $C_5H_2Cl_7^+$; 237 - $C_5H_2Cl_5^+$; 225 - $C_4H_2Cl_5^+$; 177 - $C_3HCl_4^+$ (podstawowy), 164 - $C_2Cl_4^+$; 143 - $C_3H_2Cl_3^+$; 131 - $C_2H_2Cl_3^+$; 117 - CCl_3^+ ; 83 - $CHCl_2^+$. Bardzo mało intensywny jon molekularny, jeden stopień nienasycenia i obecność jonów o $\frac{m}{e}$ 117 - CCl_3^+ i 83 - $CHCl_2^+$ pozwalają przypuszczać, że może to być jeden z izomerów ośmiochloropentenu zawierający grupy $-CCl_3$ i $-CHCl_2$. Dane te jednak są nie wystarczające do jednoznacznego określenia związku nr 22.

Z w i ą z e k nr 23

W widmie masowym (rys. 77) brak jonu molekularnego, ostatni zarejestrowany ^(jon) $M-Cl^+$ ($\frac{m}{e}$ 179, 181, 183, 185) zawiera 4 atomy chloru. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 3 atomy wodoru. Skład elementarny jonu o $\frac{m}{e}$ 179 - $C_3H_3Cl_4^+$ (wzór sumaryczny związku $C_3H_3Cl_5$) i zerowe nienasycenie wskazują, że powinna to być pięciochloropochodna propanu. W widmie istotnymi fragmentami są: $\frac{m}{e}$ 179 - $C_3H_3Cl_4^+$; 143 - $C_3H_2Cl_3^+$; 131 - $C_2HCl_3^+$; 96 - $C_2H_2Cl_2^+$ (podstawowy); 82 - CCl_2^+ . Parzyste jony o $\frac{m}{e}$ 96 i 82 powstały w wyniku rozpadu połączonego z przegrupowaniem. Brak w widmie jonu o $\frac{m}{e}$ 117 - CCl_3^+ wyklucza ugrupowanie $-CCl_3$. Dane te pozwalają na określenie związku nr 23 jako 1,1,2,3,3-pięciochloropropan.

Z w i ą z e k nr 24

W widmie masowym (rys.86) jon molekularny ($\frac{m}{e}$ 260, 262, 264, 266) zawiera 6 atomów chloru. Dalsza fragmentacja wskazuje że w skład związku wchodzi 2 atomy wodoru. Skład elementarny jonu M^+ - $C_4H_2Cl_6$, jeden stopień nienasycenia i mało intensywny jon molekularny wskazują na strukturę łańcuchową. W widmie istotnymi fragmentami są: $\frac{m}{e}$ 260 - $C_4H_2Cl_6^+$; 225 - $C_4H_2Cl_5^+$; 213 - $C_3H_2Cl_5^+$; 178 - $C_3H_2Cl_4^+$; 165 - $C_2HCl_4^+$; 143 - $C_3H_2Cl_5^+$; 130 - $C_2HCl_3^+$; 83 - $CHCl_2^+$ (podstawowy). Występowanie intensywnego jonu o $\frac{m}{e}$ 83 - $CHCl_2^+$ wskazuje na ugrupowanie $-CHCl_2$. Dane te nie są jednak wystarczające do jednoznacznego określenia związku 24, może to być jeden z izomerów sześciochlorobutenu- β lub -1 z grupą $-CHCl_2$.

Z w i ą z e k nr 25

(molekularny)

W widmie masowym ostatnim zarejestrowanym jonem jest jon ($\frac{m}{e}$ 334, 336, 338, 340, 342) zawierający 7 atomów chloru. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 1 atom wodoru i 1 atom tlenu. Skład elementarny jonu M^+ - C_6HOCl_7 , trzy stopnie nienasycenia i dosyć intensywny jon molekularny wskazują raczej na budowę pierścieniową, lecz nie wykluczają łańcuchowej. Widma nie podano, ponieważ występowały w nim sygnały innego związku. W widmie głównego składnika istotnymi fragmentami są: $\frac{m}{e}$ 334 - $C_6HOCl_7^+$; 299 - $C_6HOCl_6^+$; 271 - $C_5HOCl_6^+$; 264 - $C_6HOCl_5^+$; 251 - $C_5OCl_5^+$; 229 - $C_6HOCl_4^+$ (podstawowy); 166 - $C_5HCl_3^+$; 143 - $C_6HCl_2^+$. Analiza fragmentacji nie umożliwiła jednoznacznego określenia struktury związku nr 25.

Z w i ą z e k nr 26

W widmie masowym (rys. 88) jon molekularny ($\frac{m}{e}$ 260, 262, 264, 266, 268, 270) zawiera 6 atomów chloru. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 2 atomy wodoru. Skład elementarny jonu M^+ - $C_4H_2Cl_6^+$, jeden stopień nienasycenia i ma-
ło intensywny jon molekularny wskazują na budowę łańcuchową. W widmie istotnymi fragmentami są: $\frac{m}{e}$ 260 - $C_4H_2Cl_6^+$; 259 - $C_4HCl_6^+$; 247 - $C_3HCl_6^+$; 225 - $C_4H_2Cl_5^+$; 212 - $C_3HCl_5^+$; 189 - $C_4HCl_4^+$; 177 - $C_3HCl_4^+$; 165 - $C_2HCl_4^+$; 155 - $C_2H_2Cl_3^+$; 130 - $C_2HCl_3^+$; 119 - $C_4HCl_2^+$; 107 - $C_3HCl_2^+$; 83 - $CHCl_2^+$ (podstawowy); 60 - C_2HCl^+ . Wydaje się, że związek 26 jest jednym z izomerów sześciochlorobutenu. Wprawdzie analiza fragmentacji nie pozwoliła na jednoznaczne określenie struktury związku nr 26, lecz można sądzić, że jest to sześciochlorobuten-2(lub -1) z grupą $-CHCl_2$.

Z w i ą z e k nr 27

Związek ten wydzielono w postaci chromatograficznie jednorodnej przez destylację połączonych frakcji 10 i 11 produktu III, a następnie przez krystalizację. Oznaczona $t_t = 88 \div 89^\circ C$ była zgodna z literaturą¹⁵⁷⁾ oznaczoną dla ośmiochlorocykloheksenu-1-on-3, a także widmo w podczerwieni (rys. 118) było identyczne z widmem w podczerwieni dla ośmiochlorocykloheksenu-1-on-3 (nr 6879 Katalogu¹⁵⁵⁾). Widmo masowe (rys. 106) również potwierdza tę strukturę. Skład elementarny jonu molekularnego o $\frac{m}{e}$ 368 - C_6OCl_8 , trzy stopnie nienasycenia i tlen występujący w grupie karbonylowej świadczą, że związek nr 27 to ośmiochlorocykloheksen-1-on-3.

Z w i ą z e k nr 28

Związek ten wydzielono w chromatograficznie jednorodnej postaci drogą krystalizacji z frakcji 13 produktu III. Oznaczona $t_g = 89^\circ\text{C}$ jest zgodna z danymi literaturowymi ¹⁵⁷) dla sześciochlorocykloheksenu-2-dion-1,4. Widmo w podczerwieni (rys.117) m.in.wykazywało intensywną absorpcję grupy karbonylowej w zakresie 1740 cm^{-1} i intensywną absorpcję w zakresie 1585 cm^{-1} odpowiadającą drganiom rozciągającym $\text{C}=\text{C}$ (obniżenie absorpcji prawdopodobnie wskutek sprzężenia z grupą karbonylową). Skład elementarny $\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_6$ ustalony na podstawie widma masowego (rys.100) i analiza fragmentacji: $\frac{m}{e}$ 314 - $\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_6^+$; 279 - $\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_5^+$ (podstawowy); 244 - $\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4^+$; 216 - C_5OCl_4^+ ; 209 - $\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4^+$; 188 - C_4Cl_4^+ ; 181 - C_5OCl_3^+ ; 157 - C_3OCl_3^+ ; 129 - C_2Cl_3^+ ; 122 - C_3OCl_2^+ ; 94 - C_2Cl_2^+ ; 87 - C_3OCl^+ ; 83 - C_4Cl^+ ; 59 - C_2Cl^+ ; 47 - CCl^+ , w której po dwukrotnej eliminacji Cl^+ tworzy się fragment o $\frac{m}{e}$ 244 - $\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4^+$ o fragmentacji bardzo zbliżonej do fragmentacji związku nr 57 zidentyfikowanego jako czterochlorochinon - potwierdziły, że związek nr 28 to sześciochlorocykloheksen-2-dion-1,4.

Z w i ą z e k nr 29

W widmie masowym (rys.109) brak jonu molekularnego, ostatni zarejestrowany jon M-Cl^+ ($\frac{m}{e}$ 349, 351, 353, 355, 357) zawiera 7 atomów chloru. Dalsza fragmentacja sugeruje, że w skład związku wchodzi 2 atomy tlenu. Skład elementarny jonu o $\frac{m}{e}$ 349 - $\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_7^+$ (wzór sumaryczny związku $\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_8$), trzy stopnie nienasycenia i brak jonu molekularnego wskazują na budowę łańcuchową, lecz nie wykluczają pierścieniowej. W widmie istotnymi fragmentami są: $\frac{m}{e}$ 349 - $\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_7^+$; 321 - C_5OCl_7^+ ; 279 -

- $C_6O_2Cl_5^+$; 267 - $C_5O_2Cl_5^+$; 251 - $C_5OCl_5^+$; 239 - $C_4OCl_5^+$; 223 - $C_4Cl_5^+$; 188 - $C_4Cl_4^+$; 153 - $C_4Cl_3^+$; 117 - CCl_3^+ (podstawowy); 87 - C_3OCl^+ ; 83 - C_4Cl^+ ; 63 - $COCl^+$; 47 - CCl^+ . Analiza fragmentacji nie wystarcza do określenia struktury tego związku w którym przypuszczalnie występuje grupa $-CCl_3$ i grupy karbo-nylowe.

Z w i ą z e k nr 30

W widmie masowym (rys.110) jon molekularny ($\frac{m}{e}$ 392, 394, 396, 398 400) zawiera 8 atomów chloru. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 1 atom tlenu. Skład elementarny jonu M^+ - C_8OCl_8 o pięciu stopniach nienasycenia. W widmie istotnymi fragmentami są : $\frac{m}{e}$ 392 - $C_8OCl_8^+$; 357 - $C_8OCl_7^+$ (podstawowy), 322 - $C_8OCl_6^+$; 287 - $C_8OCl_5^+$; 259 - $C_7Cl_5^+$; 252 - $C_8OCl_4^+$; 235 - $C_5Cl_5^+$; 224 - $C_7Cl_4^+$; 189 - $C_7Cl_5^+$; 154 - $C_7Cl_2^+$; 141 - $C_3Cl_3^+$; 119 - C_7Cl^+ ; 87 - C_3OCl^+ ; 84 - C_7^+ . Charakterystyczna fragmentacja począwszy od jonu $\frac{m}{e}$ 259 - $C_7Cl_5^+$, polegająca na ciągłej eliminacji Cl^+ i dająca w wyniku jon $\frac{m}{e}$ 84 - C_7^+ wskazuje na obecność w strukturze związku nr 30 pierścienia benzenowego. Dane te jednak nie wystarczają do jednoznacznego określenia struktury tego związku.

Z w i ą z e k nr 31

W widmie masowym jon molekularny ($\frac{m}{e}$ 350, 352, 354, 356) zawiera 6 atomów chloru. Dalsza fragmentacja wskazuje, że ^wskład związku wchodzi 2 atomy tlenu. Skład elementarny jonu M^+ - $C_9O_2Cl_6$ i siedem stopni nienasycenia wskazują na budowę pierścieniową. W widmie głównego składnika istotnymi fragmentami są: $\frac{m}{e}$ 350 - $C_9O_2Cl_6^+$; 315 - $C_9O_2Cl_5^+$; 287 - $C_8OCl_5^+$; 259 - $C_7Cl_5^+$; 224 - $C_7Cl_4^+$; Widma nie podano, ponieważ występowały w nim sygnały innego związku. Analiza fragmentacji, wysoki

stopień nienasycenia ($n = 7$) i intensywny jon molekularny pozwalają na stwierdzenie, że w cząsteczce występuje układ skondensowanych pierścieni. Dane te nie są jednak wystarczające do jednoznacznego określenia struktury związku nr 31.

Z w i ą z e k nr 32

W widmie masowym ostatni zarejestrowany jon parzysty ($\frac{m}{e}$ 490, 492, 494, 496) zawiera 10 atomów chloru, można go uznać za jon molekularny. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 2 atomy tlenu. Skład elementarny jonu $M^+ - C_9O_2Cl_{10}$ i pięć stopni nienasycenia sugerują raczej strukturę pierścieniową. Widma nie podano, ponieważ występowały w nim sygnały innego związku. W widmie głównego składnika istotnymi fragmentami są: $\frac{m}{e}$ 490 - $C_9O_2Cl_{10}^+$; 455 - $C_9O_2Cl_9^+$; 427 - $C_8OCl_9^+$; 420 - $C_9O_2Cl_8^+$; 399 - $C_7Cl_9^+$; 385 - $C_9O_2Cl_7^+$; 357 - $C_8OCl_7^+$; 322 - $C_8OCl_6^+$; 271 - $C_8Cl_5^+$; 259 - $C_7Cl_5^+$; 201 - $C_8Cl_3^+$; 166 - $C_8Cl_2^+$; 154 - $C_7Cl_2^+$; 131 - C_8Cl^+ ; 119 - C_7Cl^+ ; 107 - C_6Cl^+ ; 96 - C_8^+ ; 84 - C_7^+ ; 63 - $COCl^+$; 47 - CCl^+ . Analiza fragmentacji nie pozwalała na jednoznaczne określenie struktury związku nr 32, można jedynie przypuszczać, że struktura tego związku jest pierścieniowa, o czym świadczą pięć stopni nienasycenia i jony, które powstają jedynie w wyniku fragmentacji skondensowanych układów pierścieniowych, jony o $\frac{m}{e}$ 96 - C_8^+ i $\frac{m}{e}$ 84 - C_7^+ .

Z w i ą z e k nr 33

W widmie masowym (rys.102) jon molekularny ($\frac{m}{e}$ 334, 336, 338, 340, 342) zawiera 6 atomów chloru. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 1 atom tlenu. Skład elementarny jonu $M^+ - C_9OCl_6$, siedem stopni nienasycenia i bardzo

intensywny jon molekularny sugerują strukturę aromatyczną. W widmie istotnymi fragmentami są : $\frac{m}{e}$ 334 - $C_9OCl_6^+$; 299 - $C_9OCl_5^+$; 271 - $C_8Cl_5^+$; 236 - $C_8Cl_4^+$; 201 - $C_8Cl_3^+$; 166 - $C_8Cl_2^+$; 131 - C_8Cl^+ ; 96 - C_8^+ . Charakterystyczna fragmentacja, począwszy od jonu $\frac{m}{e}$ 271 - $C_8Cl_5^+$ polegająca na ciągłej eliminacji Cl^+ i dająca w wyniku jon $\frac{m}{e}$ 96 - C_8^+ , który powstaje tylko w wyniku fragmentacji skondensowanych układów pierścieniowych, siedem stopni nienasycenia i intensywny jon molekularny sugerują, że może to być sześciochloroinden-1-on-3. Brak danych literaturo- wych nie pozwala na potwierdzenie proponowanej struktury.

Z w i ą z e k nr 34

W widmie masowym (rys.98) jon molekularny ($\frac{m}{e}$ 302, 304, 306, 308) zawiera 6 atomów chloru. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 2 atomy tlenu. Skład elementarny jonu M^+ - $C_5O_2Cl_6^+$, trzy stopnie nienasycenia i bardzo mało intensywny jon molekularny sugerują raczej budowę łańcuchową, lecz nie wykluczają pierścieniowej. W widmie istotnymi fragmentami są : $\frac{m}{e}$ 302 - $C_5O_2Cl_6^+$; 267 - $C_5O_2Cl_5^+$; 239 - $C_4OCl_5^+$; 232 - $C_5O_2Cl_4^+$; 211 - $C_3Cl_5^+$; 185 - $C_4O_2Cl_3^+$ (podstawowy); 176 - $C_3Cl_4^+$; 157 - $C_3OCl_3^+$; 141 - $C_3Cl_3^+$; 129 - $C_2Cl_3^+$; 117 - CCl_3^+ ; 94 - $C_2Cl_2^+$; 87 - C_3OCl^+ ; 47 - CCl^+ . Analiza fragmentacji nie wystarcza do określenia struktury związku nr 34.

Z w i ą z e k nr 35

W widmie masowym (rys.101) jon molekularny ($\frac{m}{e}$ 334, 336, 338, 340, 342) zawiera 7 atomów chloru. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 1 atom wodoru i 1 atom tlenu. Skład elementarny jonu M^+ - C_6HOCl_7 o trzech stopniach nienasycenia. Istotnymi fragmentami są : $\frac{m}{e}$ 334 - $C_6HOCl_7^+$;

299 - $C_6HOCl_6^+$; 271 - $C_6HCl_6^+$; 264 - $C_6HOCl_5^+$; 251 - $C_5OCl_5^+$;
 223 - $C_4OCl_5^+$; 216 - $C_5OCl_4^+$; 201 - $C_5HCl_4^+$; 188 - $C_4Cl_3^+$; 153
 $C_4Cl_3^+$; 141 - $C_3Cl_3^+$; 131 - $C_6HCl_2^+$; 118 - $C_4Cl_2^+$; 96 - C_5HCl^+ ;
 83 - $CHCl_2^+$ (podstawowy). Analiza fragmentacji nie wystarcza do
 określenia struktury związku nr 35.

Z w i ą z e k nr 36

Związek ten otrzymano w chromatograficznie jednorodnej postaci przez destylację frakcji 16 produktu III. Widmo w podczerwieni (rys.124) wykazywało intensywną absorpcję w zakresie 1820 i 1770 cm^{-1} odpowiadającym absorpcji grup karbonylowych (nie wyklucza się ugrupowania chlorku kwasowego) oraz absorpcję w zakresie 1620 i 1605 cm^{-1} odpowiadającym drganiom rozciągającym sprzężonych $C=C$. W widmie masowym (rys.111) jon molekularny ($\frac{m}{e}$ 408, 410, 412, 414, 416) zawiera 8 atomów chloru. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 2 atomy tlenu. Skład elementarny jonu M^+ - $C_8O_2Cl_8$ o pięciu stopniach nienasycenia. W widmie istotnymi fragmentami są: $\frac{m}{e}$ 408 - $C_8O_2Cl_8^+$; 373 - $C_8O_2Cl_7^+$ (podstawowy); 345 - $C_7OCl_7^+$; 338 - $C_8O_2Cl_6^+$; 317 - $C_6Cl_7^+$; 303 - $C_8O_2Cl_5^+$; 291 - $C_7O_2Cl_5^+$; 275 - $C_7OCl_5^+$; 259 - $C_7Cl_5^+$; 247 - $C_6Cl_5^+$; 235 - $C_5Cl_5^+$; 223 - $C_4Cl_5^+$; 212 - $C_6Cl_4^+$; 189 - $C_7Cl_3^+$; 165 - $C_5Cl_3^+$; 153 - $C_4Cl_3^+$; 129 - $C_2Cl_3^+$; 87 - C_3OCl^+ ; 63 - $COCl^+$. Analiza fragmentacji potwierdza występowanie ugrupowania chlorku kwasowego (jon $\frac{m}{e}$ 63 - $COCl^+$) łącznie z pięcioma stopniami nasycenia sugeruje strukturę pierścieniową, lecz nie aromatyczną. Dane te jednak nie wystarczają do jednoznacznego określenia struktury związku 36.

Z w i ą z e k nr 37

W widmie masowym brak jonu molekularnego, ostatni zarejestrowany jon $M-Cl^+$ ($\frac{m}{e}$ 157, 159, 161) zawiera 3 atomy chloru. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 4 atomy wodoru. Skład elementarny jonu $\frac{m}{e}$ 157 - $C_4H_4Cl_3^+$ (wzór sumaryczny związku $C_4H_4Cl_4$), jeden stopień nienasycenia i brak jonu molekularnego sugerują budowę łańcuchową. Widma masowego nie podano, ponieważ występowały w nim sygnały innego związku. W widmie głównego składnika istotnymi fragmentami są: $\frac{m}{e}$ 157 - $C_4H_4Cl_3^+$; 144 - $C_3H_3Cl_3^+$; 121 - $C_4H_3Cl_2^+$; 109 - $C_3H_3Cl_2^+$; 85 - $C_4H_2Cl^+$. Dane te wskazują, że jest to jeden z możliwych izomerów czterochlorobutenu-2 lub -1, lecz nie są wystarczające do jednoznacznego określenia struktury związku nr 37.

Z w i ą z e k nr 38

W widmie masowym (rys.97) jon molekularny ($\frac{m}{e}$ 298, 300, 302, 304, 306) zawiera 6 atomów chloru. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 1 atom tlenu. Skład elementarny jonu $M^+ - C_6OCl_6$ i cztery stopnie nienasycenia sugerują strukturę pierścieniową. Istotnymi fragmentami są: $\frac{m}{e}$ 298 - C_6OCl_6 ; 263 - $C_6OCl_5^+$ (podstawowy); 235 - $C_5Cl_5^+$; 165 - $C_5Cl_3^+$; 141 - $C_3Cl_3^+$; 130 - $C_5Cl_2^+$; 130 - $C_5Cl_2^+$; 95 - C_5Cl^+ ; 87 - C_3OCl^+ ; 48 - C_4Cl^+ ; 71 - C_3Cl^+ ; 60 - C_5^+ . Pochodzenie sygnału $\frac{m}{e}$ 201 nie jest znane. Analiza fragmentacji nie wystarcza do określenia struktury związku nr 38.

Z w i ą z e k nr 39

W widmie masowym ostatni zarejestrowany jon parzysty ($\frac{m}{e}$ 300, 302, 304, 306) zawiera 6 atomów chloru i można go uznać za jon molekularny. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w

skład związku wchodzi 2 atomy wodoru i 1 atom tlenu. Skład elementarny jonu M^+ - $C_6H_2OCl_6$ o trzech stopniach nienasycenia.

Widma nie podano z powodu występowania w nim sygnałów innego związku. W widmie głównego składnika istotne fragmenty to :

$\frac{m}{e}$ 300 - $C_6H_2OCl_6^+$; 265 - $C_6H_2OCl_5^+$ (podstawowy); 237 - $C_2H_2Cl_5^+$
201 - $C_5HCl_4^+$; 167 - $C_5H_2Cl_3^+$; 132 - $C_5H_2Cl_2^+$; dane te jednak nie wystarczają do określenia struktury związku nr 39.

Z w i ą z e k nr 40

W widmie masowym ostatni zarejestrowany jon parzysty ($\frac{m}{e}$ 338, 340, 342, 344, 346) zawiera 6 atomów chloru. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 2 atomy tlenu. Skład elementarny jonu M^+ - $C_8O_2Cl_6$ i sześć stopni nienasycenia sugerują strukturę pierścieniową. Widma nie podano z powodu występowania w nim sygnałów innego związku. W widmie głównego składnika istotne fragmenty to : $\frac{m}{e}$ 338 - $C_8O_2Cl_6^+$; 303 - $C_8O_2Cl_5^+$ (podstawowy); 275 - $C_7OCl_5^+$; 259 - $C_7Cl_5^+$; 247 - $C_6Cl_5^+$; 212 - $C_6Cl_4^+$; 177 - $C_6Cl_3^+$; 165 - $C_5Cl_3^+$; 118 - $C_4Cl_2^+$; 87 - C_3OCl^+ . Analiza fragmentacji nie wystarcza do określenia struktury związku nr 40.

Z w i ą z e k nr 41

W widmie masowym jon molekularny ($\frac{m}{e}$ 370, 372, 374, 376, 378) zawiera 7 atomów chloru. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 1 atom wodoru i 1 atom tlenu. Skład elementarny jonu M^+ - C_9HOCl_7 o pięciu stopniach nienasycenia. Widma nie podano z powodu występowania w nim sygnałów innego związku. W widmie głównego składnika istotnymi fragmentami są:
 $\frac{m}{e}$ 370 - $C_9HOCl_7^+$; 335 - $C_9HOCl_6^+$ (podstawowy); 300 - $C_9HOCl_5^+$;

272 - $C_8HCl_5^+$; 265 - $C_9HOCl_5^+$; 237 - $C_8HCl_4^+$; 202 - $C_8HCl_3^+$;
167 - $C_8HCl_2^+$; 132 - C_8HCl^+ ; 97 - C_8H^+ . Charakterystyczna
fragmentacja jonu $\frac{m}{e}$ 272 - $C_8HCl_5^+$, polegająca na ciągłej e-
liminacji Cl^{\bullet} i prowadząca do jonu $\frac{m}{e}$ 97 - C_8H^+ , wskazuje na
skondensowany układ pierścieniowy w strukturze tego związku.
Dane te jednak nie są wystarczające do określenia jednozna-
cznie struktury związku nr 41.

Z w i ą z e k nr 42

W widmie masowym ostatni zarejestrowany jon parzysty
($\frac{m}{e}$ 488, 490, 492, 494, 496, 498) zawiera 8 atomów chloru i
można go uznać za jon molekularny. Dalsza fragmentacja wska-
zuje, że w skład związku wchodzi 4 atomy tlenu. Skład elemen-
tarny jonu M^+ - $C_{12}O_4Cl_8$ o dziewięciu stopniach nienasycenia.
Widma nie podano ze względu na obecność sygnałów innego zwią-
zku. W widmie głównego składnika istotnymi fragmentami są :
 $\frac{m}{e}$ 488 - $C_{12}O_4Cl_8^+$; 444 - $C_{11}O_2Cl_8^+$; 409 - $C_{11}O_2Cl_7^+$; 397 -
 $C_{10}O_2Cl_7^+$; 381 - $C_{10}OCl_7^+$; 362 - $C_{10}O_2Cl_6^+$; 334 - $C_9OCl_6^+$;
327 - $C_{10}O_2Cl_5^+$; 299 - $C_9OCl_5^+$; 283 - $C_9Cl_5^+$; 271 - $C_8Cl_5^+$;
236 - $C_8Cl_4^+$; 201 - $C_8Cl_3^+$; 177 - $C_6Cl_3^+$; 166 - $C_8Cl_2^+$; 142 -
 $C_6Cl_2^+$; 119 - C_7Cl^+ ; 97 - C_8^+ ; 87 - C_3OCl^+ (podstawowy) ;
63 - $COCl^+$; 44 - CO_2 . Eliminacja w pierwszej kolejności czą-
steczki CO_2 wskazuje na układ bezwodnikowy, a występowanie
dosyć intensywnego fragmentu o $\frac{m}{e}$ 63 - $COCl^+$ może świadczyć
także o obecności ugrupowania chlorku kwasowego. Występowanie
jonu $\frac{m}{e}$ 96 - C_8^+ świadczy o skondensowanym układzie pier-
ścieniowym w strukturze tego związku. Dane te nie są jednak
wystarczające do jednoznacznego określenia struktury zwią-
zku nr 42.

Z w i ą z e k nr 43

W widmie masowym ostatni zarejestrowany jon parzysty ($\frac{m}{e}$ 326, 328, 330, 332) zawiera 6 atomów chloru i można go uznać za jon molekularny. Dalsza fragmentacja wskazuje, że związek zawiera 2 atomy tlenu. Skład elementarny jonu M^+ - $C_7O_2Cl_6$ o pięciu stopniach nienasycenia. Widma nie podano z powodu występowania sygnałów innego związku. W widmie głównego składnika istotnymi fragmentami są: $\frac{m}{e}$ 326 - $C_7O_2Cl_6^+$; 291 - $C_7O_2Cl_5^+$; 263 - $C_6OCl_5^+$; 235 - $C_5Cl_5^+$; 200 - $C_5Cl_4^+$; dane te są nie wystarczające do określenia struktury związku nr 43.

Z w i ą z e k nr 44

W widmie masowym (rys.113) jon molekularny ($\frac{m}{e}$ 502, 504, 506, 508, 510, 512) zawiera 10 atomów chloru. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 2 atomy tlenu. Skład elementarny jonu M^+ - $C_{10}O_2Cl_{10}$ o sześciu stopniach nienasycenia. Istotnymi fragmentami są: $\frac{m}{e}$ 502 - $C_{10}O_2Cl_{10}^+$; 467 - $C_{10}O_2Cl_9^+$; 432 - $C_{10}O_2Cl_8^+$; 420 - $C_9O_2Cl_8^+$; 397 - $C_{10}O_2Cl_7^+$; 385 - $C_9O_2Cl_7^+$; 360 - $C_9OCl_7^+$; 350 - $C_9O_2Cl_6^+$; 322 - $C_8OCl_6^+$; 303 - $C_8O_2Cl_5^+$ (podstawowy); 275 - $C_7OCl_5^+$; 259 - $C_7Cl_5^+$; 247 - $C_6Cl_5^+$; 240 - $C_7OCl_4^+$; 212 - $C_6Cl_4^+$; 189 - $C_7Cl_3^+$; 177 - $C_6Cl_3^+$; 154 - $C_7Cl_2^+$; 142 - $C_6Cl_2^+$; 131 - C_8Cl^+ ; 119 - C_7Cl^+ ; 107 - C_6Cl^+ ; 84 - C_7^+ ; 95 - C_5Cl^+ ; 47 - CCl^+ . Charakterystyczny przebieg fragmentacji, w której wyniku intensywność jonów (poza jonem $\frac{m}{e}$ 303 - $C_8O_2Cl_5^+$) nie przekracza 20%, świadczy o tym, że fragment ten stanowi podstawową część struktury związku nr 44. Struktura ta musi być układem skondensowanych pierścieni ze względu na występowanie jonu

$\frac{m}{e}$ 84 - C_7^+ . Dane te nie są jednak wystarczające do określenia jednoznacznie struktury związku nr 44.

Z w i ą z e k nr 45

W widmie masowym (rys.85) jon molekularny ($\frac{m}{e}$ 252, 254, 256) zawiera 5 atomów chloru. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 1 atom wodoru i 1 atom tlenu. Skład elementarny jonu M^+ - C_5HOCl_5 , trzy stopnie nienasycenia i małe intensywne jony molekularne sugerują strukturę łańcuchową, lecz nie wykluczają pierścieniowej. W widmie istotnymi fragmentami są: $\frac{m}{e}$ 252 - $C_5HOCl_5^+$; 224 - $C_4HCl_5^+$; 217 - $C_5HOCl_4^+$ (podstawowy); 189 - $C_4HCl_4^+$; 182 - $C_5HOCl_3^+$; 154 - $C_4HCl_3^+$; 147 - $C_5HOCl_2^+$; 119 - $C_4HCl_2^+$; 94 - $C_2Cl_2^+$; 84 - C_4HCl^+ ; 49 - C_4H^+ . Na podstawie fragmentacji można wykluczyć strukturę łańcuchową ze względu na dość trwały układ C_4 , występujący m.in. w jonach $\frac{m}{e}$ 84 i 89, oraz na eliminację z jonu M^+ cząsteczki CO, co wskazuje na strukturę pierścieniową. Dane te jednak nie wystarczają, aby jednoznacznie określić strukturę przypuszczalnie jednego z izomerów pięciochlorocyklopentenonu.

Z w i ą z e k nr 46

W widmie masowym brak jonu molekularnego, ostatni zarejestrowany jon ($\frac{m}{e}$ 247, 249, 251) zawiera 4 atomy chloru. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 3 atomy wodoru i 2 atomy tlenu. Skład elementarny jonu $\frac{m}{e}$ 247 - $C_6H_3O_2Cl_4$ (wzór sumaryczny związku $C_6H_3O_2Cl_5$), trzy stopnie nienasycenia i brak jonu molekularnego sugerują raczej budowę łańcuchową. Widma nie podano z powodu występowania w nim sygnałów innego związku. W widmie głównego składnika istotnymi

fragmentami są : $\frac{m}{e}$ 247 - $C_6H_3O_2Cl_4^+$; 212 - $C_6H_3O_2Cl_3^+$; 165 - $C_6H_3O_2Cl_2^+$; 137 - $C_4H_3OCl_2^+$; 109 - $C_3H_3Cl_2^+$; 102 - $C_4H_3OCl^+$; 73 - $C_3H_2Cl^+$. Na podstawie fragmentacji wykluczyć można występowanie w tej strukturze ugrupowania chlorku kwasowego ze względu na brak jonu $\frac{m}{e}$ 63 - $COCl^+$ i na brak eliminacji CO z jonu M^+-Cl^+ , dane te jednak nie wystarczają do określenia struktury związku nr 46.

Z w i ą z e k nr 47

W widmie masowym (rys.107) jon molekularny ($\frac{m}{e}$ 374, 376, 378, 380, 382) zawiera 7 atomów chloru. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 1 atom wodoru i 2 atomy tlenu. Skład elementarny jonu $M^+ - C_8HO_2Cl_7$, pięć stopni nienasycenia i dosyć intensywny jon molekularny wskazują na budowę pierścieniową. Istotnymi fragmentami są : $\frac{m}{e}$ 374 - $C_8HO_2Cl_7^+$; 339 - $C_8HO_2Cl_6^+$ (podstawowy) ; 311 - $C_7HOCl_6^+$; 283 - $C_6HCl_6^+$; 269 - $C_8HO_2Cl_4^+$; 248 - $C_6HCl_3^+$; 241 - $C_7HOCl_4^+$; 225 - $C_7HCl_4^+$; 213 - $C_6HCl_4^+$; 189 - $C_7Cl_3^+$; 178 - $C_6Cl_3^+$; 165 - $C_5Cl_3^+$; 153 - $C_4Cl_3^+$; 123 - $C_3HOCl_2^+$; 107 - $C_3HCl_2^+$; 87 - C_3OCl^+ ; 63 - $COCl^+$; 60 - C_5^+ . Fragmentacja tego związku wykazuje duże podobieństwo do fragmentacji związku nr 36, co pozwala na przypuszczenie, iż związek ten jest izomerem związku nr 36 zawierającym 1 atom wodoru niepodstawiony atomem chloru.

Z w i ą z e k nr 48

W widmie masowym ostatni zarejestrowany jon parzysty ($\frac{m}{e}$ 420, 422, 424, 426, 428) zawiera 8 atomów chloru i można go uważać, iż jest to jon molekularny. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 2 atomy tlenu. Skład elementarny jonu $M^+ - C_9O_2Cl_8$ o sześciu stopniach nienasycenia.

Widma nie podano, ponieważ występowały w nim sygnały innego związku. W widmie głównego składnika istotnymi fragmentami są: $\frac{m}{e}$ 420 - $C_9O_2Cl_8^+$; 285 - $C_9O_2Cl_7^+$; 350 - $C_9O_2Cl_6^+$; 303 - $C_8O_2Cl_5^+$ (podstawowy); 275 - $C_7OCl_5^+$; 259 - $C_7Cl_5^+$; 247 - $C_6Cl_5^+$; 240 - $C_7OCl_4^+$; 212 - $C_6Cl_4^+$; 177 - $C_6Cl_3^+$; 142 - $C_6Cl_2^+$; 107 - C_6Cl^+ ; 72 - C_6^+ . Regularne występowanie układu C_6^+ , począwszy od jonu $\frac{m}{e}$ 247, wskazuje na strukturę pierścieniową związku. Jon $\frac{m}{e}$ 72 - C_6^+ może powstać tylko ze skondensowanych układów pierścieniowych. Dane te jednak nie wystarczają do jednoznacznego określenia struktury związku 48.

Z w i ą z e k nr 49

W widmie masowym ostatni zarejestrowany jon parzysty ($\frac{m}{e}$ 460, 462, 464, 466, 468) zawiera 8 atomów chloru i można go przyjąć za jon molekularny. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 3 atomy tlenu. Skład elementarny jonu M^+ - $C_{11}O_3Cl_8$ o ośmiu stopniach nienasycenia. Widma nie podano z powodu występowania w widmie sygnałów innego związku. W widmie głównego składnika istotnymi fragmentami są: $\frac{m}{e}$ 460 - $C_{11}O_3Cl_8^+$; 425 - $C_{11}O_2Cl_7^+$ (podstawowy); 397 - $C_{10}O_2Cl_7^+$; 390 - $C_{11}O_3Cl_6^+$; 362 - $C_{10}O_2Cl_6^+$; 334 - $C_9OCl_6^+$; 327 - $C_{10}O_2Cl_5^+$; 299 - $C_9OCl_5^+$; 271 - $C_8Cl_5^+$; 236 - $C_8Cl_4^+$; 201 - $C_8Cl_3^+$; 189 - $C_7Cl_3^+$; 177 - $C_6Cl_3^+$; 166 - $C_8Cl_2^+$; 154 - $C_7Cl_2^+$; 119 - C_7Cl^+ ; 96 - C_8^+ ; 87 - C_3OCl^+ ; 63 - $COCl^+$; 47 - CCl^+ . Na podstawie fragmentacji można wykluczyć ugrupowanie bezwodnikowe (brak eliminacji cząsteczki CO_2), natomiast obecność jonu $\frac{m}{e}$ 63 - $COCl^+$ i eliminacja cząsteczki CO z jonu M^+ - Cl^+ mogą świadczyć o ugrupowaniu chlorku kwasowego. Występowanie jonu $\frac{m}{e}$ 96 - C_8^+ świadczy o skondensowanej strukturze pierścienio-

wej tego związku. Dane te jednak nie są wystarczające do jednoznacznego określenia struktury związku nr 49.

Z w i ą z e k nr 50

W widmie masowym (rys.105) jon molekularny ($\frac{m}{e}$ 346, 348, 350, 352) zawiera 7 atomów chloru. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 1 atom wodoru i 1 atom tlenu. Skład elementarny jonu M^+ - C_7HOCl_7 o czterech stopniach nienasyce-
niasylenia. Istotnymi fragmentami są: $\frac{m}{e}$ 345 - $C_7HOCl_7^+$; 311 - $C_7HOCl_6^+$; 276 - $C_7HOCl_5^+$; 263 - $C_6OCl_5^+$ (podstawowy); 248 - $C_6HCl_5^+$; 235 - $C_5Cl_5^+$; 213 - $C_6HCl_4^+$; 178 - $C_6HCl_3^+$; 143 - $C_6HCl_2^+$; 108 - C_6HCl^+ ; 87 - C_3OCl^+ ; 73 - C_6H^+ . Występowanie we fragmentacji jonów zawierających trwały układ C_6H świadczy o obecności w strukturze tego związku pierścienia benzenowego. Dane te jednak nie wystarczają do jednoznacznego określenia struktury związku nr 50.

Z w i ą z e k nr 51

W widmie masowym ostatni zarejestrowany jon parzysty ($\frac{m}{e}$ 280, 282, 284, 286) zawiera 5 atomów chloru i można go uważać za jon molekularny. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 1 atom wodoru i 2 atomy tlenu. Skład elementarny jonu M^+ - $C_6HO_2Cl_5$ o czterech stopniach nienasyce-
niasylenia. Widma nie podano, ponieważ występowały w nim sygnały pochodzące z innego związku. W widmie głównego składnika istotnymi fragmentami są : $\frac{m}{e}$ 280 - $C_6HO_2Cl_5^+$; 245 - $C_6HO_2Cl_4^+$ (podstawowy); 210 - $C_6HO_2Cl_3^+$; 177 - $C_6HO_2Cl_2^+$; 123 - $C_3HOCl_2^+$; 87 - C_3OCl^+ . Analiza fragmentacji nie wystarcza do określenia struktury związku nr 51.

Z w i ą z e k nr 52

W widmie masowym związku brak jonu molekularnego, ostatni zarejestrowany jon M^+-Cl ($\frac{m}{e}$ 281,283,285) zawiera 5 atomów chloru. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 2 atomy wodoru i 2 atomy tlenu. Skład elementarny jonu o $\frac{m}{e}$ 281 - $C_6H_2O_2Cl_5$ (wzór sumaryczny związku $C_6H_2O_2Cl_6$), trzy stopnie nienasylenia i brak jonu molekularnego wskazują na strukturę łańcuchową. Widma nie podano, ponieważ występowały sygnały innego związku. W widmie głównego składnika istotnymi fragmentami są: $\frac{m}{e}$ 281 - $C_6H_2O_2Cl_5^+$; 246 - $C_6H_2O_2Cl_4^+$; 225 - $C_4H_2Cl_5^+$; 211 - $C_6H_2O_2Cl_3^+$; 199 - $C_5H_2O_2Cl_3^+$ (podstawowy); 183 - $C_5H_2OCl_3^+$; 171 - $C_4H_2OCl_3^+$; 155 - $C_4H_2Cl_3^+$; 143 - $C_3H_2Cl_3^+$; 117 - CCl_3^+ ; 73 - $C_3H_2Cl^+$. Obecność jonu $\frac{m}{e}$ 117 - CCl_3^+ i brak jonu molekularnego wskazują na budowę łańcuchową. Trzykrotna eliminacja Cl^* z jonu M^+ , a następnie dwukrotna eliminacja cząsteczki CO wykluczają ugrupowanie chlorku kwasowego i wskazują na występowanie grup karbonylowych na sąsiednich węglach w łańcuchu. Dane te jednak nie wystarczają do jednoznacznego określenia struktury związku nr 52.

Z w i ą z e k nr 53

W widmie masowym (rys.112) jon molekularny ($\frac{m}{e}$ 492, 494, 496, 498, 500) zawiera 7 atomów chloru. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 1 atom wodoru i 2 atomy tlenu. Skład elementarny jonu $M^+ - C_{12}HO_2Cl_9$ i osiem stopni nienasylenia wskazuje strukturę pierścieniową. Istotnymi fragmentami są: $\frac{m}{e}$ 492 - $C_{12}HO_2Cl_9^+$; 457 - $C_{12}HO_2Cl_8^+$; 421 - $C_{12}O_2Cl_7^+$; 374 - $C_{11}O_2Cl_6^+$ (podstawowy); 346 - $C_{10}OCl_6^+$; 339 - $C_{11}O_2Cl_5^+$; 318 - $C_9Cl_6^+$; 283 - $C_9Cl_5^+$; 248 - $C_9Cl_4^+$; 213 -

$-C_9Cl_3^+$; 178 - $C_9Cl_2^+$; 143 - C_9Cl^+ ; 108 - C_9^+ . (Jony podwójnie naładowane 142,5 z 285; 143,5 z 287; 144,5 z 289.) Analiza fragmentacji wskazuje na występowanie w strukturze tego związku układu skondensowanych pierścieni aromatycznych ze względu na trwały układ C_9 i występowanie jonów podwójnie naładowanych. Dane te jednak nie wystarczają do jednoznacznego określenia struktury związku nr 53.

Z w i ą z e k nr 54

W widmie masowym ostatni zarejestrowany jon parzysty ($\frac{m}{e}$ 248, 250, 252, 254) zawiera 4 atomy chloru i można go uznać za jon molekularny. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 3 atomy tlenu. Skład elementarny jonu M^+ - $C_5O_3Cl_4$ o czterech stopniach nienasycenia. Widma nie podane, ponieważ występowały w nim sygnały innego związku. W widmie głównego składnika istotnymi fragmentami są : $\frac{m}{e}$ 248 - $C_5O_3Cl_4^+$; 213 - $C_5O_3Cl_3^+$; 178 - $C_5O_3Cl_2^+$; 164 - $C_2Cl_4^+$; 157 - $C_3OCl_3^+$; 129 - $C_2Cl_3^+$; 122 - $C_3OCl_2^+$; 110 - $C_2OCl_2^+$; 94 - $C_2Cl_2^+$; 87 - C_3OCl^+ (podstawowy); 56 - $C_2O_2^+$. Analiza fragmentacji nie wystarcza do określenia struktury związku nr 54.

Z w i ą z e k nr 55

W widmie masowym ostatni zarejestrowany jon parzysty ($\frac{m}{e}$ 354, 356, 358, 360) zawiera 6 atomów chloru i można go uznać za jon molekularny. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 3 atomy tlenu. Skład elementarny jonu M^+ - $C_8O_3Cl_6$ o sześciu stopniach nienasycenia. Widma nie podane, ponieważ występowały w nim sygnały innego związku. W widmie głównego składnika istotnymi fragmentami są : $\frac{m}{e}$ 354 - $C_8O_3Cl_6^+$; 319 - $C_8O_3Cl_5^+$; 291 - $C_7O_2Cl_5^+$; 275 - $C_7OCl_5^+$;

263 - $C_6OCl_5^+$ (podstawowy); 247 - $C_6Cl_5^+$; 228 - $C_6OCl_4^+$; 200 - $C_5Cl_4^+$; 165 - $C_5Cl_3^+$; 130 - $C_5Cl_2^+$; 95 - C_5Cl^+ ; 87 - C_3OCl^+ . Analiza fragmentacji nie wystarcza do określenia struktury tego związku, pozwala jedynie wykluczyć układ bezwodnikowy (brak eliminacji cząsteczki CO_2 z jonu M^+).

Z w i ą z e k nr 56

Związek ten otrzymano w chromatograficznie jednorodnej postaci w wyniku destylacji ($50^\circ C$, 10^{-2} Tr) połączonych frakcji 28 i 29 produktu III. Widmo w podczerwieni (rys.123) wykazywało m.in. intensywną absorpcję grupy karbonylowej (1760 cm^{-1}) intensywną absorpcję w zakresie 1595 cm^{-1} odpowiadającą drganiom rozciągającym $C=C$ (obniżenie prawdopodobnie na skutek sprzężenia z grupą karbonylową) i intensywną absorpcję w zakresie 1505 cm^{-1} odpowiadającą drganiom $C-C$ w pierścieniu aromatycznym. Widmo w nadfiolecie, $\lambda_{\max}(C_6H_{14}) - 218, 265, 271\text{ nm}$; $\epsilon = 44900, 83800, 73900$, potwierdzało występujący w strukturze układ sprzężony. W widmie masowym (rys.83) jon molekularny ($\frac{m}{e}$ 232, 234, 236, 238) zawiera 4 atomy chloru, a dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 2 atomy tlenu. Skład elementarny jonu $M^+ - C_5O_2Cl_4$, cztery stopnie nienasyceń i intensywny jon molekularny wskazują strukturę pierścieniową. Istotne fragmenty w widmie to: $\frac{m}{e}$ 232 - $C_5O_2Cl_4^+$; 204 - $C_4OCl_4^+$; 197 - $C_5O_2Cl_3^+$; 176 - $C_3Cl_4^+$; 169 - $C_4OCl_3^+$; 141 - $C_3Cl_3^+$ (podstawowy); 118 - $C_4Cl_2^+$; 106 - $C_3Cl_2^+$; 71 - C_3Cl^+ . Fragmentacja związku nr 56 jest bardzo zbliżona do fragmentacji związku nr 7, p.rys.82. Eliminacja z jonu M^+ dwukrotnie cząsteczki CO wyklucza ugrupowanie chlorku kwasowego i jednocześnie potwierdza strukturę pierścieniową. Uwzględniając wyniki analizy w podczerwieni i nadfiolecie, spośród kilku możli-

wych struktur, związkowi nr 56 można przypisać strukturę czterochloropochodnej γ -pironu. Nie można jednak wykluczyć struktury czterochlorocyklopentenu-1-dionu-3,4 zaproponowanej dla związku nr 7. Dane te nie są wystarczające do jednoznacznego określenia struktury związku nr 56.

Z w i ą z e k nr 57

Związek ten wydzielono w wyniku krystalizacji produktu III w postaci chromatograficznie jednorodnej. Oznaczona $t_t = 290^\circ\text{C}$ jest zgodna z podaną w literaturze temperaturą topnienia dla czterochlorochinonu ¹⁵⁶⁾, a widmo w podczerwieni (rys. 116) jest zgodne z widmem w podczerwieni nr 950 w Katalogu ¹⁵⁵⁾ dla czterochlorochinonu. Widmo masowe (rys.84) było identyczne z widmem masowym czystej substancji wzorcowej - na tej podstawie związek nr 57 określono jako czterochlorochinon.

Z w i ą z e k nr 58

W widmie masowym (rys.103) jon molekularny ($\frac{m}{e}$ 338, 340, 342, 344) zawiera 6 atomów chloru. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 2 atomy tlenu. Skład elementarny jonu M^+ - $C_8O_2Cl_6$, sześć stopni nienasycenia i dosyć intensywny jon molekularny wskazują na strukturę pierścieniową. Istotnymi fragmentami są: $\frac{m}{e}$ 338 - $C_8O_2Cl_6^+$; 303 - $C_8O_2Cl_5^+$; (podstawowy); 275 - $C_7OCl_5^+$; 247 - $C_6Cl_5^+$; 233 - $C_8O_2Cl_3^+$; 212 - $C_6Cl_4^+$; 177 - $C_6Cl_3^+$; 165 - $C_5Cl_3^+$; 153 - $C_4Cl_3^+$; 141 - $C_6Cl_2^+$; 130 - $C_5Cl_2^+$; 118 - $C_4Cl_2^+$; 107 - C_6Cl^+ ; 106 - $C_3Cl_2^+$; 95 - C_5Cl^+ ; 87 - C_3OCl^+ ; 83 - C_4Cl^+ ; 71 - C_4Cl^+ ; 63 - $COCl^+$; 60 - C_5^+ ; 47 - CCl^+ . Eliminacja z jonu M^+-Cl cząsteczki CO i występowanie fragmentu $\frac{m}{e}$ 63 - $COCl^+$ wskazuje na występowanie ugrupowania chlorku kwasowego, a występujące jony w widmie

z układami C_6 i C_5 wskazują na występowanie układu pierścieniowego. Dane te nie są wystarczające do jednoznacznego określenia struktury związku nr 58.

Z w i ą z e k nr 59

W widmie masowym (rys.95) jon molekularny ($\frac{m}{e}$ 288, 290, 292, 294) zawiera 4 atomy chloru. Dalsza fragmentacja wskazuje na obecność 4 atomów tlenu. Skład elementarny jonu M^+ - $C_7O_4Cl_4$, sześć stopni nienasylenia i intensywny jon molekularny wskazują na strukturę pierścieniową. Istotnymi fragmentami są: $\frac{m}{e}$ 288 - $C_7O_4Cl_4^+$; 260 - $C_6O_3Cl_4^+$; 253 - $C_7O_4Cl_5^+$ (podstawowy); 232 - $C_5O_2Cl_4^+$; 225 - $C_6O_3Cl_3^+$; 197 - $C_5O_2Cl_3^+$; 162 - $C_5O_2Cl_2^+$; 127 - $C_5O_2Cl^+$; 118 - $C_4Cl_2^+$; 103 - $C_3O_2Cl^+$; 92 - $C_5O_2^+$; 87 - C_3OCl^+ ; 79 - CO_2Cl^+ ; 60 - C_5^+ . Brak eliminacji cząsteczki CO_2 z jonu M^+ wyklucza ugrupowanie układu bezwodnikowego. Eliminacja z jonu M^+-Cl cząsteczki CO wskazuje na ugrupowanie chlorku kwasowego, lecz bardzo mała intensywność jonu $\frac{m}{e}$ 63 - $COCl^+$ nie jest wystarczająca do potwierdzenia obecności tego jonu. Dane te wskazują, że jest to przypuszczalnie pierścień sześciocząłkowy z trzema grupami karboksylowymi i ewentualnie z ugrupowaniem chlorku kwasowego. Nie są to jednak dane wystarczające do jednoznacznego określenia struktury związku nr 59.

Z w i ą z e k nr 60

Związek ten otrzymano w chromatograficznie jednorodnej postaci w wyniku destylacji frakcji 32 produktu III. Widmo w podczerwieni (rys.125) wykazywało m.in. intensywną absorpcję grupy karbonylowej (1820 cm^{-1} , przegięcie 1795 cm^{-1} i 1760 cm^{-1}) i intensywną absorpcję w zakresie 1640 cm^{-1} odpowiadającą drganiom ~~rozciągającym~~ $C=C$.

W widmie masowym (rys.96) jon molekularny ($\frac{m}{e}$ 288, 290, 292, 294) zawiera 4 atomy chloru. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 4 atomy tlenu. Skład elementarny jonu M^+ - $C_7O_4Cl_4$, sześć stopni nienasycenia i dosyć intensywny jon molekularny wskazują raczej na strukturę pierścieniową. Istotnymi fragmentami są: $\frac{m}{e}$ 288 - $C_7O_4Cl_4^+$; 253 - $C_7O_4Cl_3^+$; 244 - $C_6O_2Cl_4^+$; 216 - $C_5OCl_4^+$; 209 - $C_6O_2Cl_3^+$; 188 - $C_4Cl_4^+$; 181 - $C_5OCl_3^+$; 122 - $C_3OCl_2^+$; 94 - $C_2Cl_2^+$; 87 - C_3OCl^+ (podstawowy); 47 - CCl^+ . Eliminacja z jonu M^+ cząsteczki CO_2 wskazuje na układ bezwodnikowy, co potwierdza widmo w podczerwieni. Na podstawie fragmentacji można również wykluczyć ugrupowanie chlorku kwasowego. Dane te nie są wystarczające do jednoznacznego określenia struktury związku nr 60.

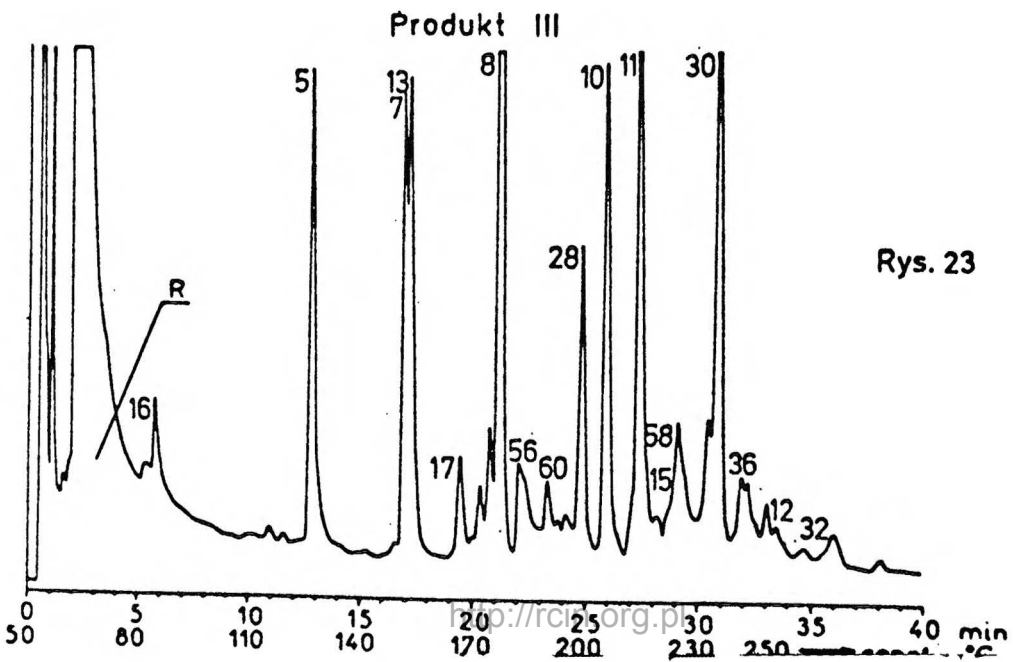
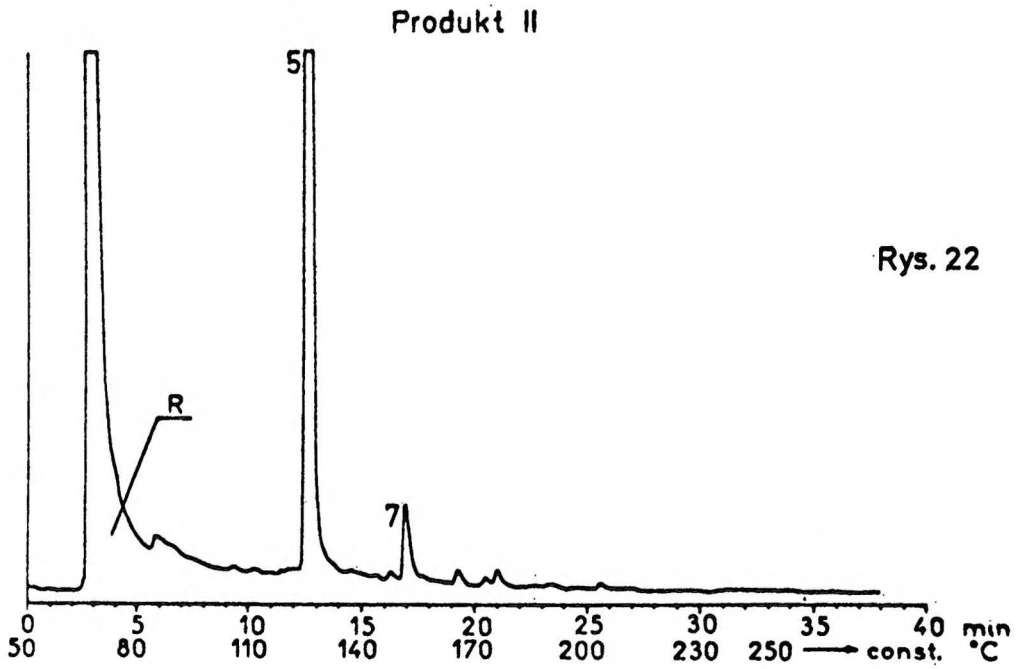
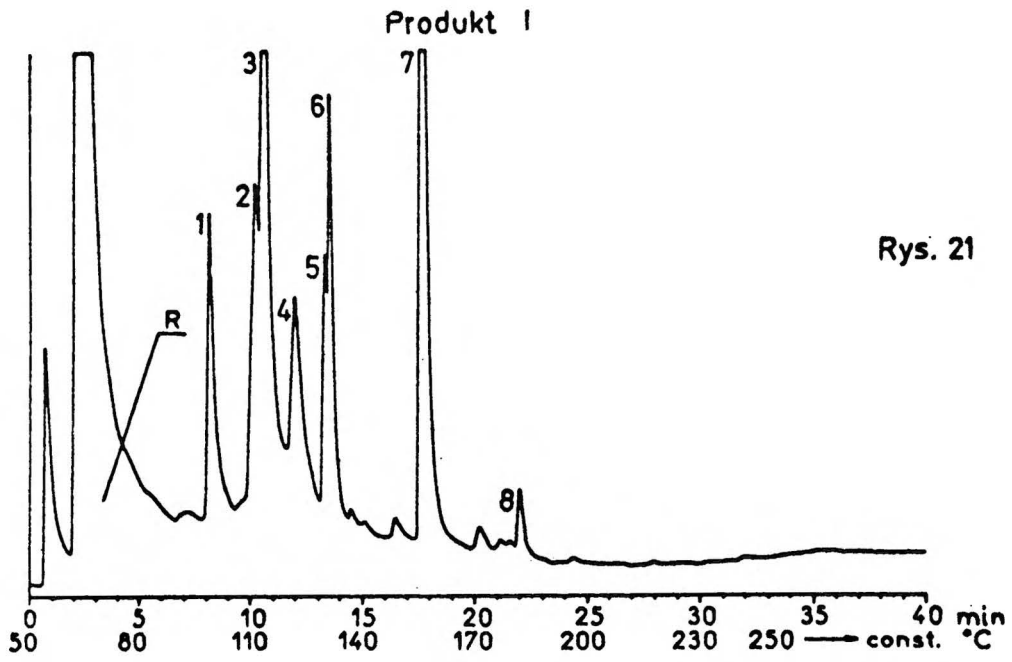
Z w i ą z e k nr 61

W widmie masowym ostatni zarejestrowany jon parzysty ($\frac{m}{e}$ 302, 304, 306, 308) zawiera 4 atomy chloru i można go uznać za molekularny. Dalsza fragmentacja wskazuje, że w skład związku wchodzi 2 atomy wodoru i 4 atomy tlenu. Skład elementarny jonu M^+ - $C_8H_2O_4Cl_4$, sześć stopni nienasycenia i dosyć intensywny jon molekularny wskazują raczej na strukturę pierścieniową. Widma nie podano, ponieważ występowały w nim sygnały pochodzące z innego związku. W widmie głównego składnika istotnymi fragmentami są: $\frac{m}{e}$ 302 - $C_8H_2O_4Cl_4^+$; 267 - $C_8H_2O_4Cl_3^+$; 223 - $C_7H_2O_2Cl_3^+$; 195 - $C_6H_2OCl_3^+$; 167 - $C_5H_2Cl_3^+$; 136 - $C_4H_2OCl_2^+$; 122 - $C_3OCl_2^+$; 108 - $C_3H_2Cl_2^+$; 87 - C_3OCl^+ ; 73 - $C_3H_2Cl^+$. Analiza fragmentacji nie wystarcza do określenia struktury związku nr 61, pozwala jedynie na przypuszczenie o występującym układzie bezwodnikowym (eliminacja CO_2 z jonu M^+-Cl).

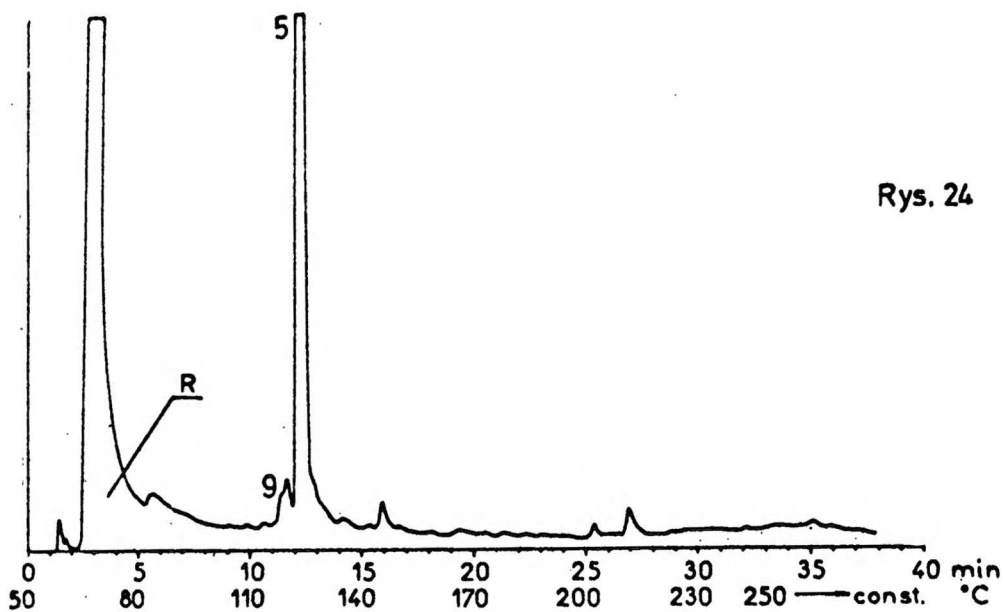
Z w i ą z e k nr 62

W widmie masowym ostatni zarejestrowany jon parzysty ($\frac{m}{e}$ 386, 388, 390, 392) zawiera 7 atomów chloru i można go uznać za molekularny. Dalsza fragmentacja wskazuje na obecność 1 atomu wodoru i 2 atomów tlenu. Skład elementarny jonu M^+ - $C_9HO_2Cl_7$ o sześciu stopniach nienasycenia. Widma nie podano, ponieważ występowały w nim sygnały innego związku. W widmie głównego składnika istotnymi fragmentami są: $\frac{m}{e}$ 386 - $C_9HO_2Cl_7^+$; 351 - $C_9HO_2Cl_6^+$; 323 - $C_8HOCl_6^+$; 288 - $C_8HOCl_5^+$; 260 - $C_7HCl_5^+$; 253 - $C_8HOCl_4^+$; 225 - $C_7HCl_2^+$; 155 - $C_7HCl_2^+$; 131 - C_8Cl^+ ; 96 - C_8^+ ; 87 - C_3OCl^+ (podstawowy); 85 - C_7H^+ ; 60 - C_5^+ . Występowanie jonów $\frac{m}{e}$ 96 - C_8^+ i 85 - C_7H^+ wskazuje na występowanie w strukturze związku nr 62 skondensowanego układu pierścieniowego. Dane te jednak nie wystarczają do określenia jednoznacznie struktury związku nr 62.

CHROMATOGRAMY

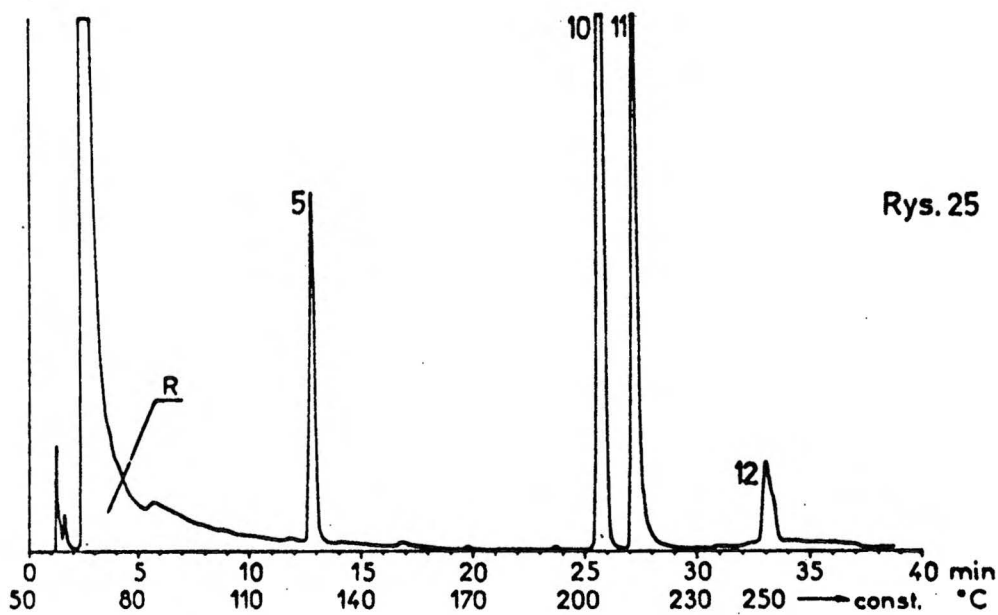


Frakcja 1



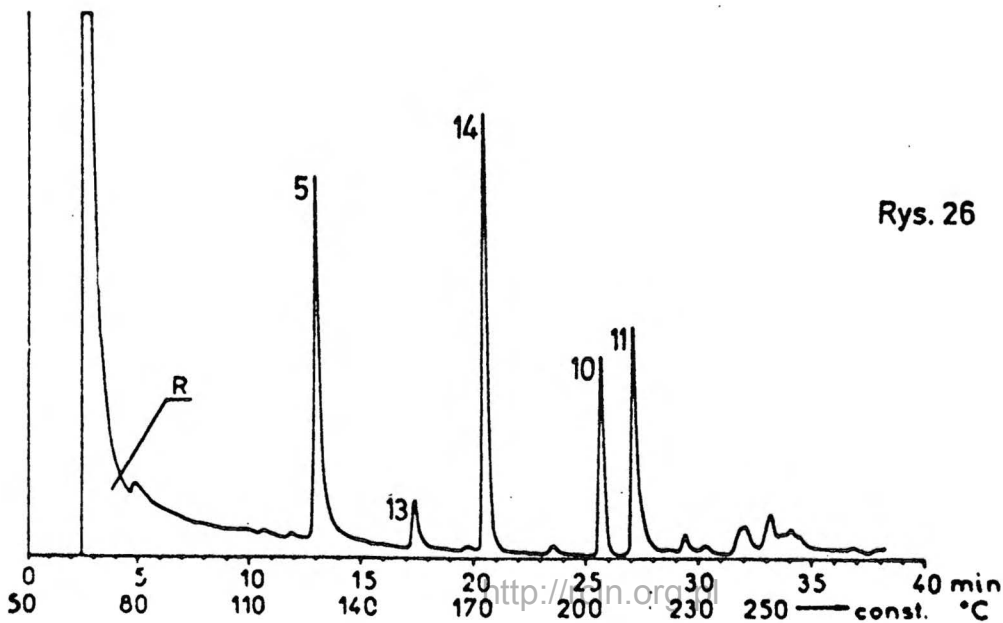
Rys. 24

Frakcja 2



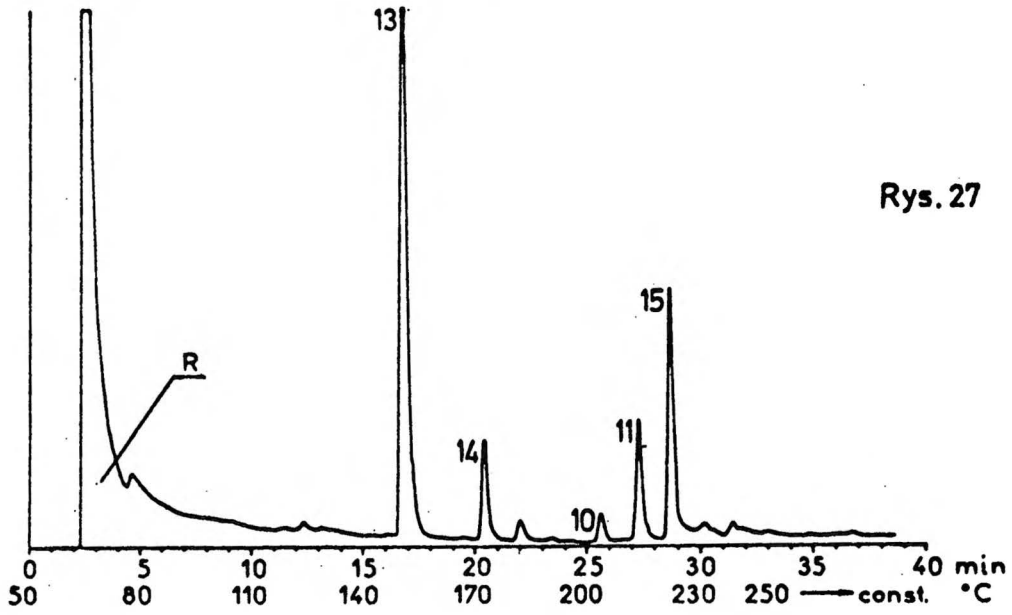
Rys. 25

Frakcja 3



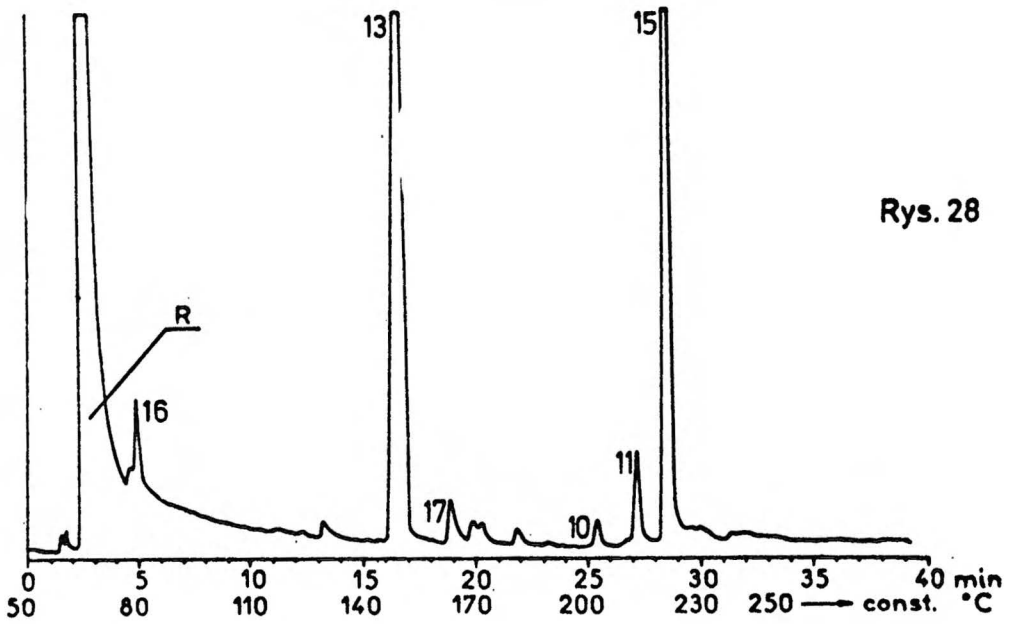
Rys. 26

Frakcja 4



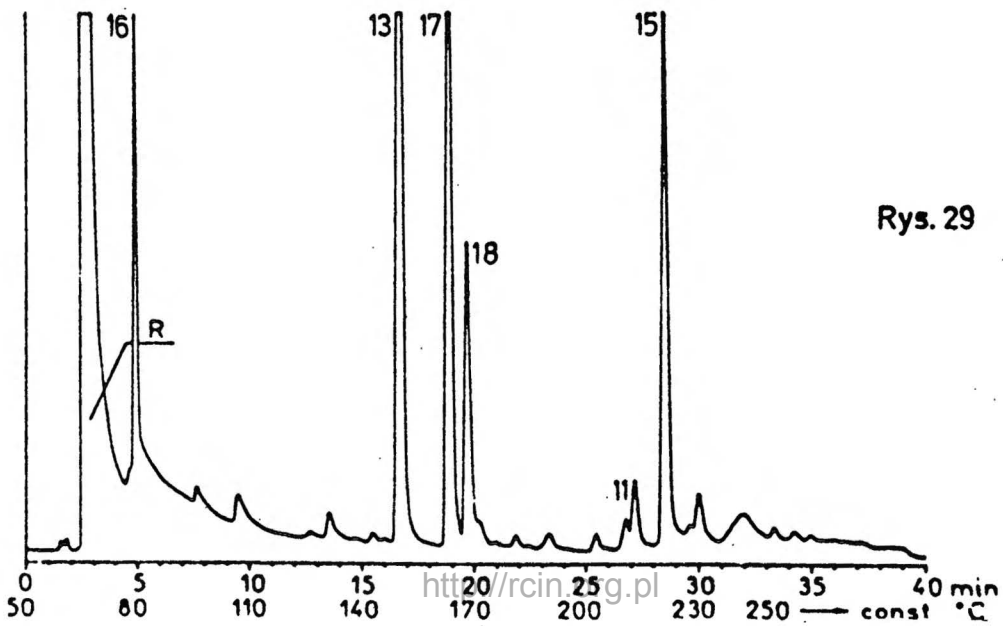
Rys. 27

Frakcja 5



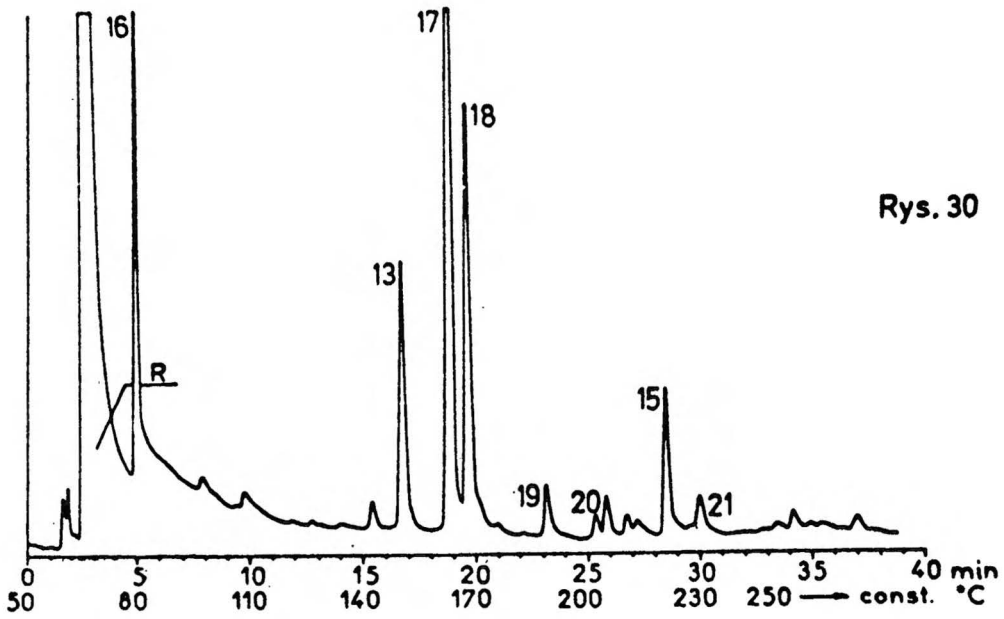
Rys. 28

Frakcja 6



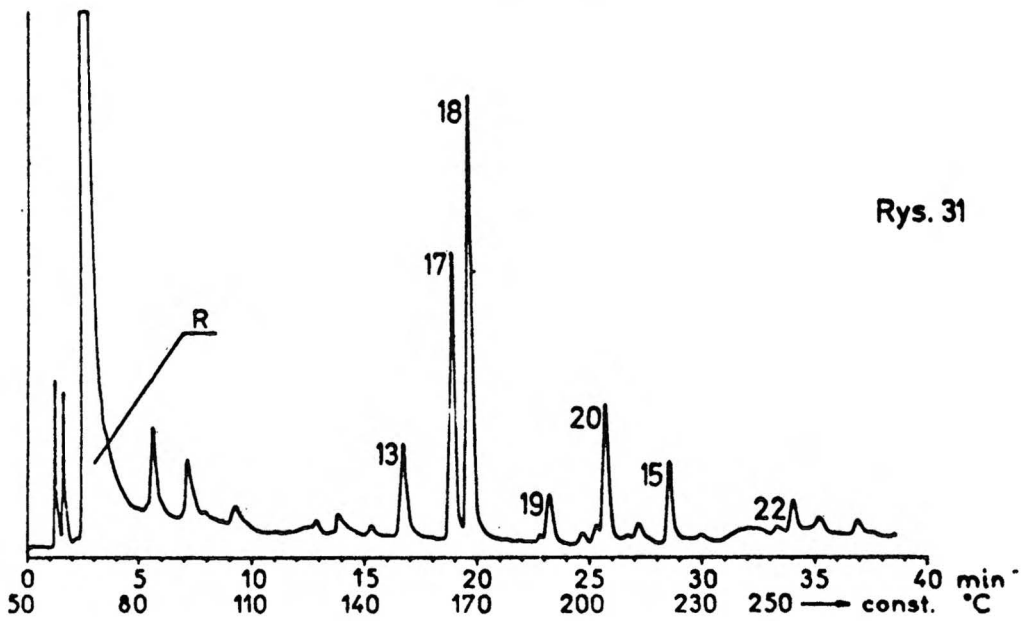
Rys. 29

Frakcja 7



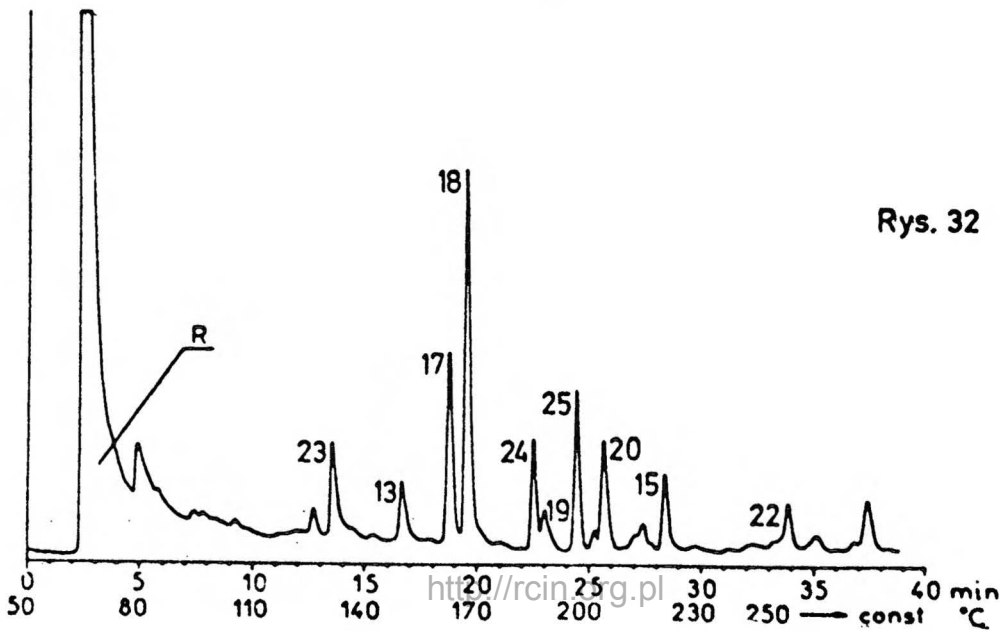
Rys. 30

Frakcja 8



Rys. 31

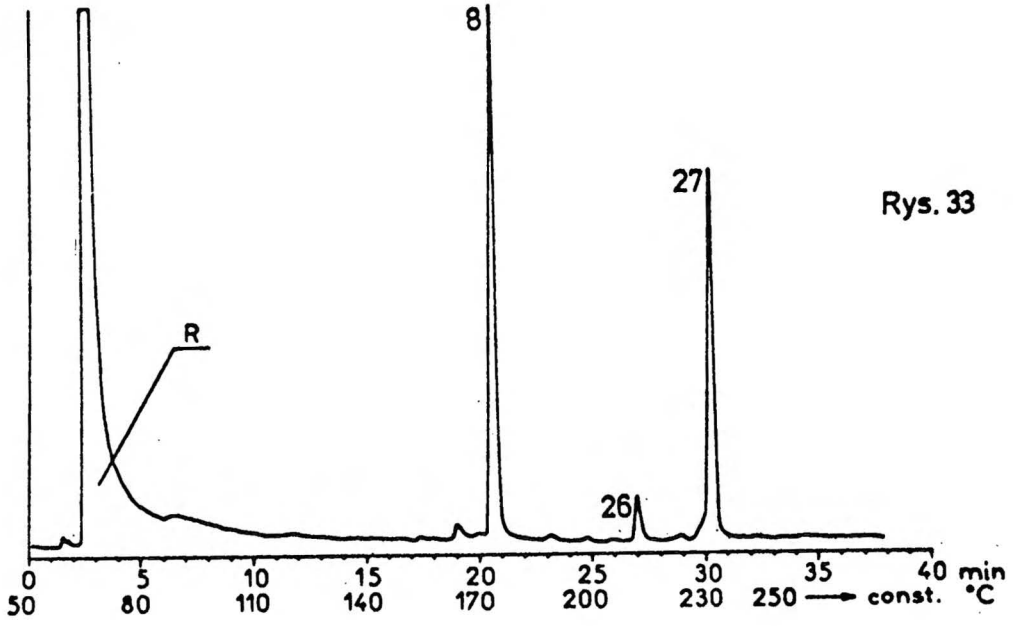
Frakcja 9



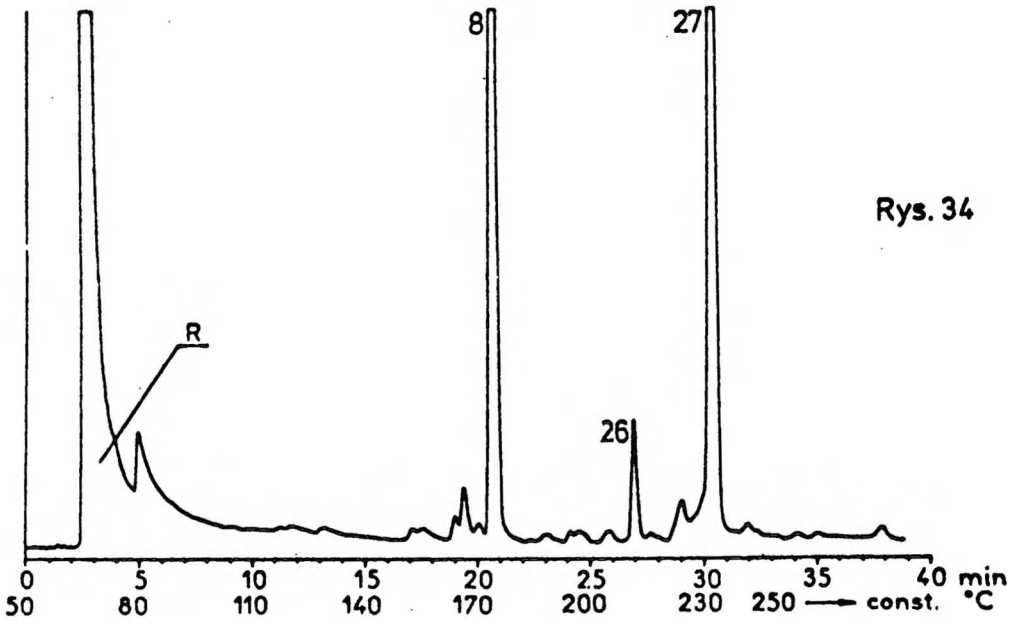
Rys. 32

- 164 -

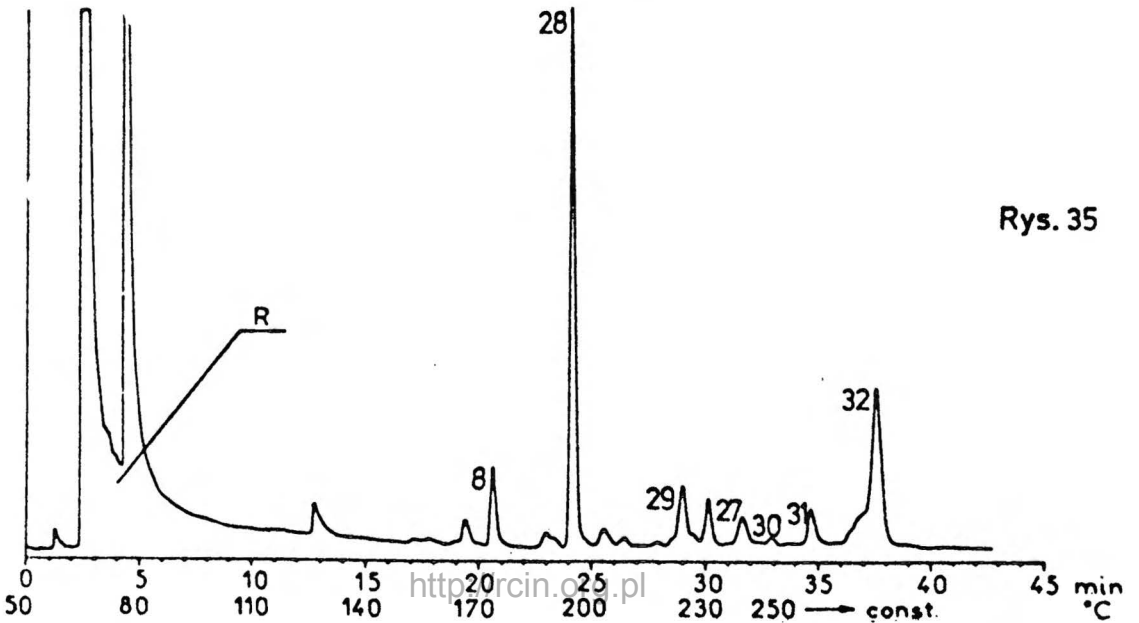
Frakcja 10



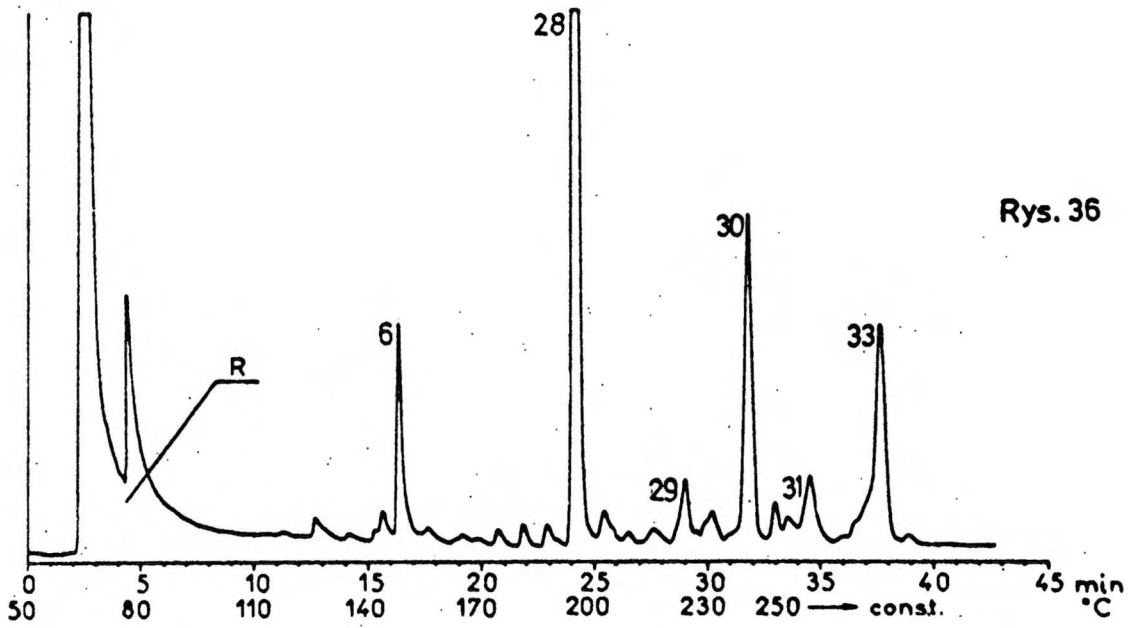
Frakcja 11



Frakcja 12

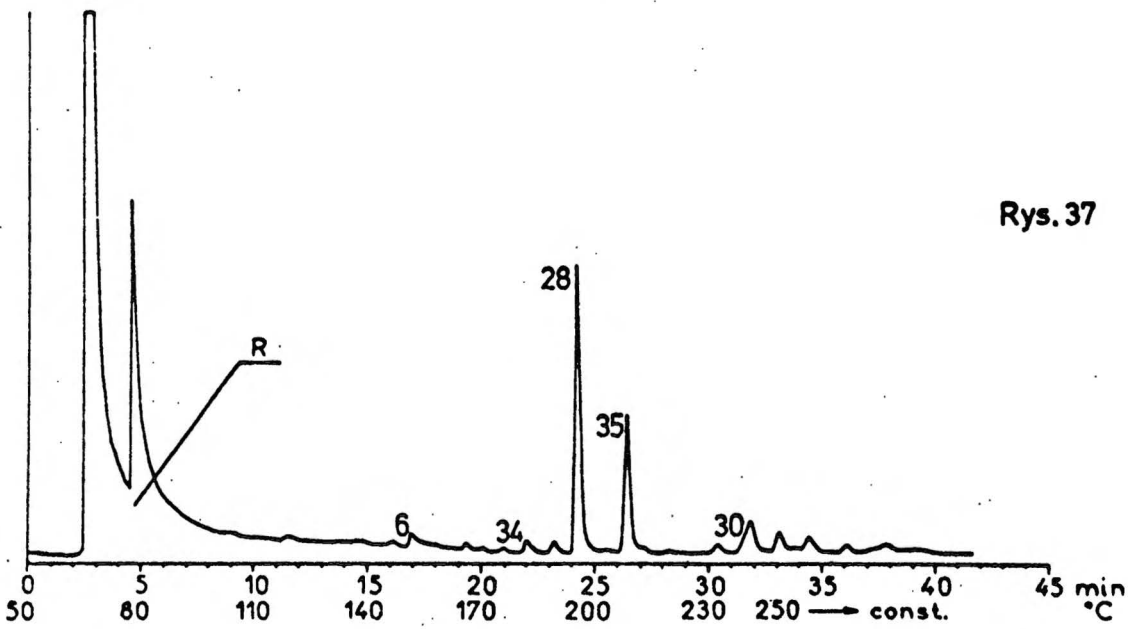


Frakcja 13



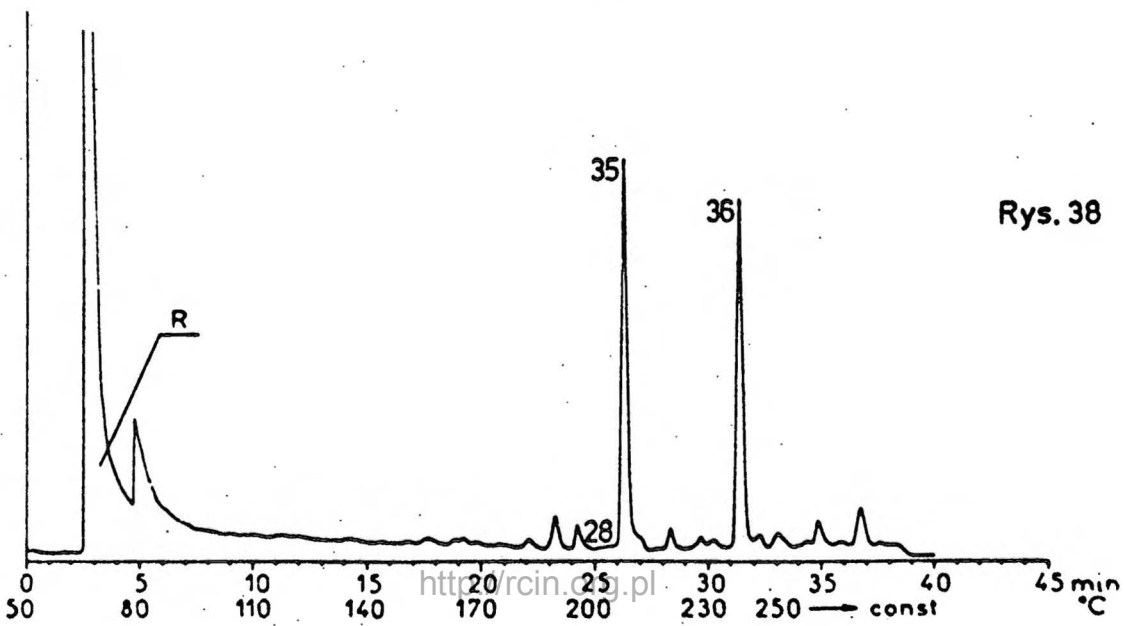
Rys. 36

Frakcja 14



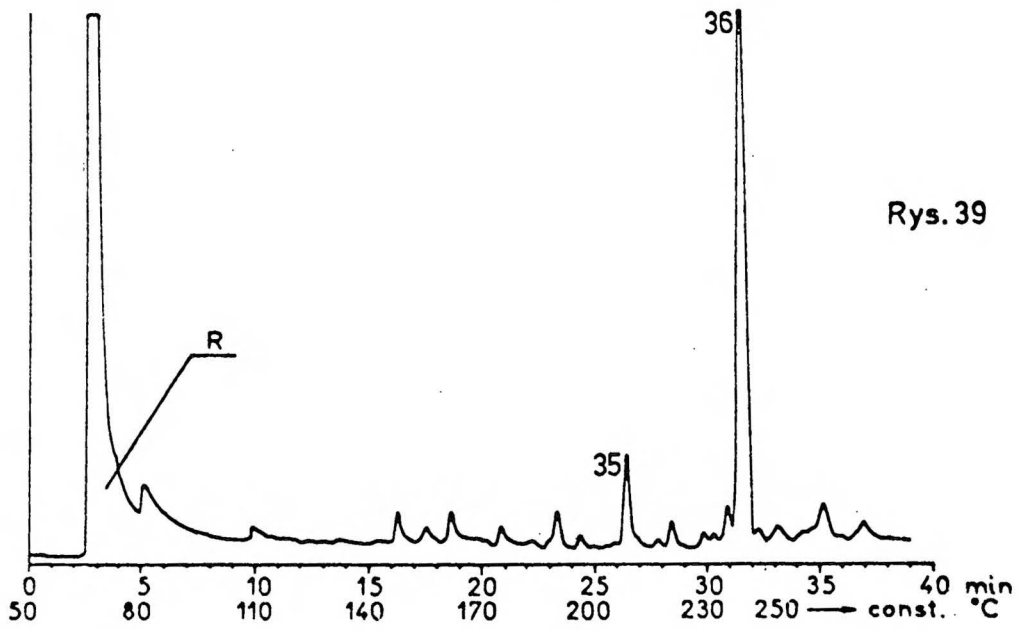
Rys. 37

Frakcja 15

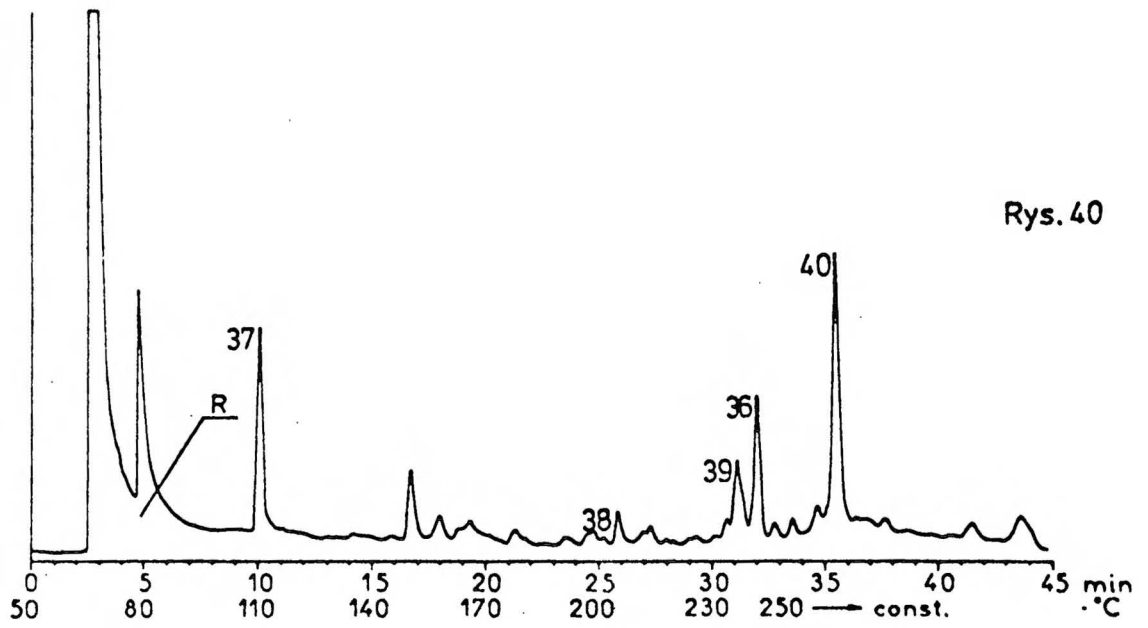


Rys. 38

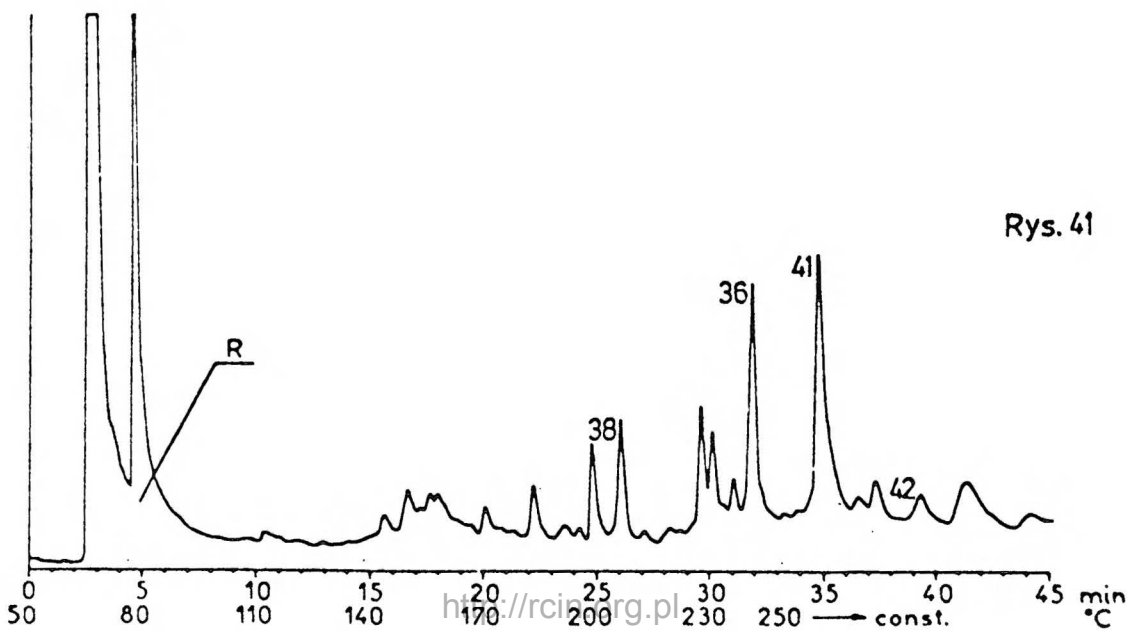
Frakeja 16



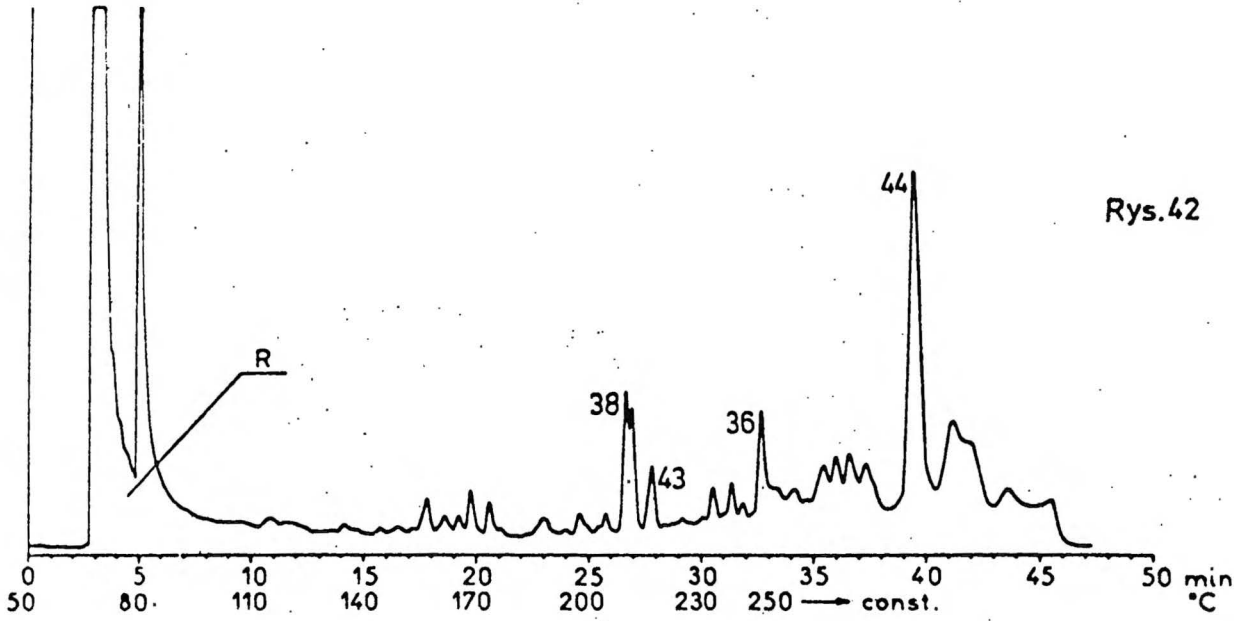
Frakeja 17



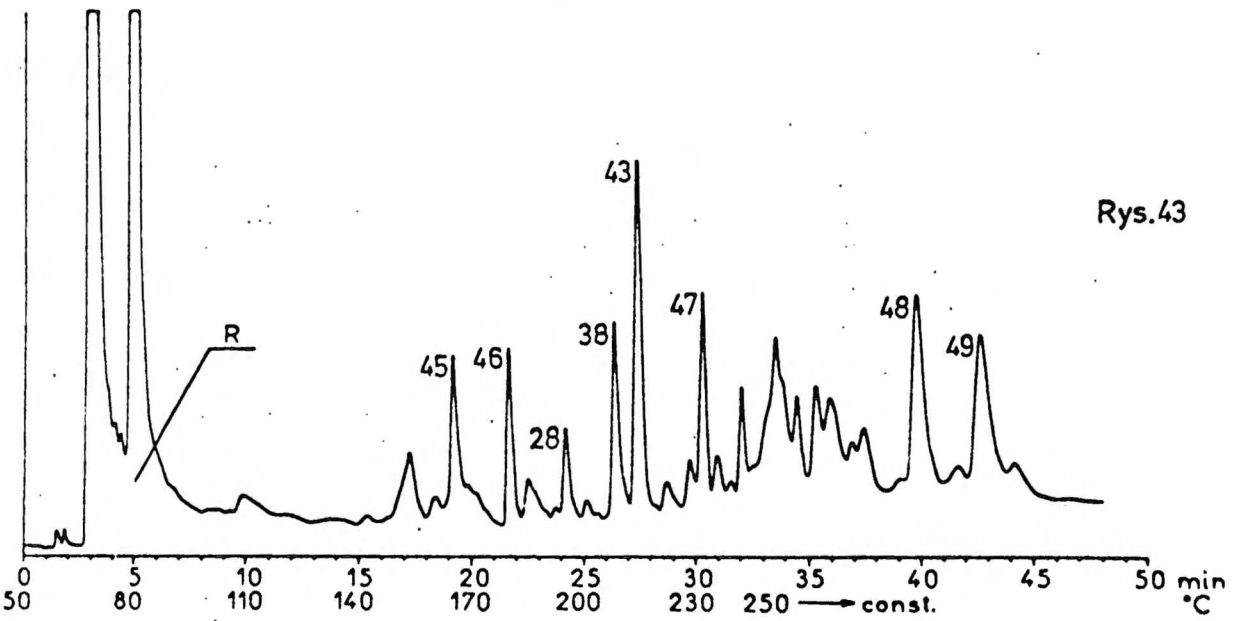
Frakeja 18



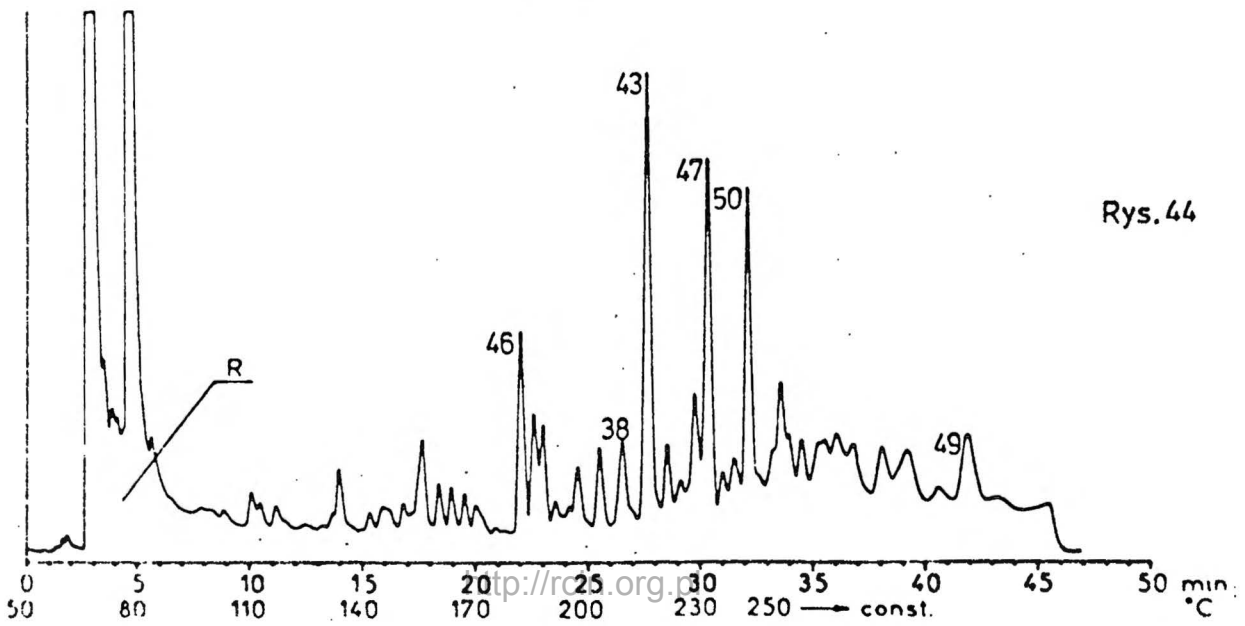
Frakcija 19



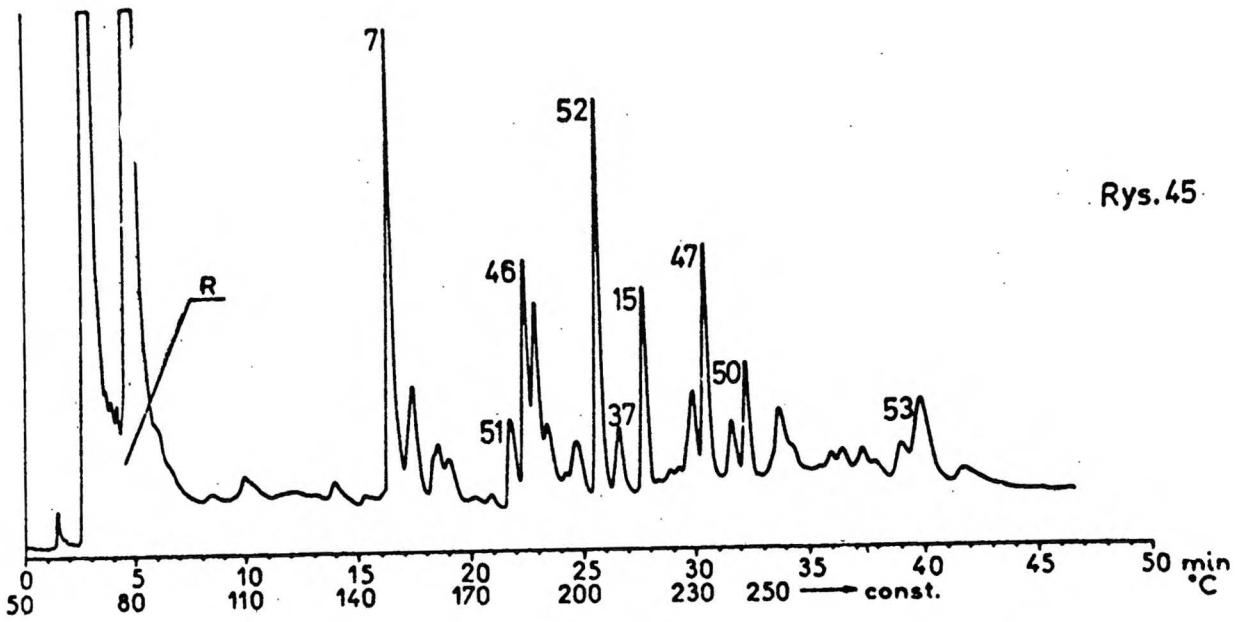
Frakcija 20



Frakcija 21

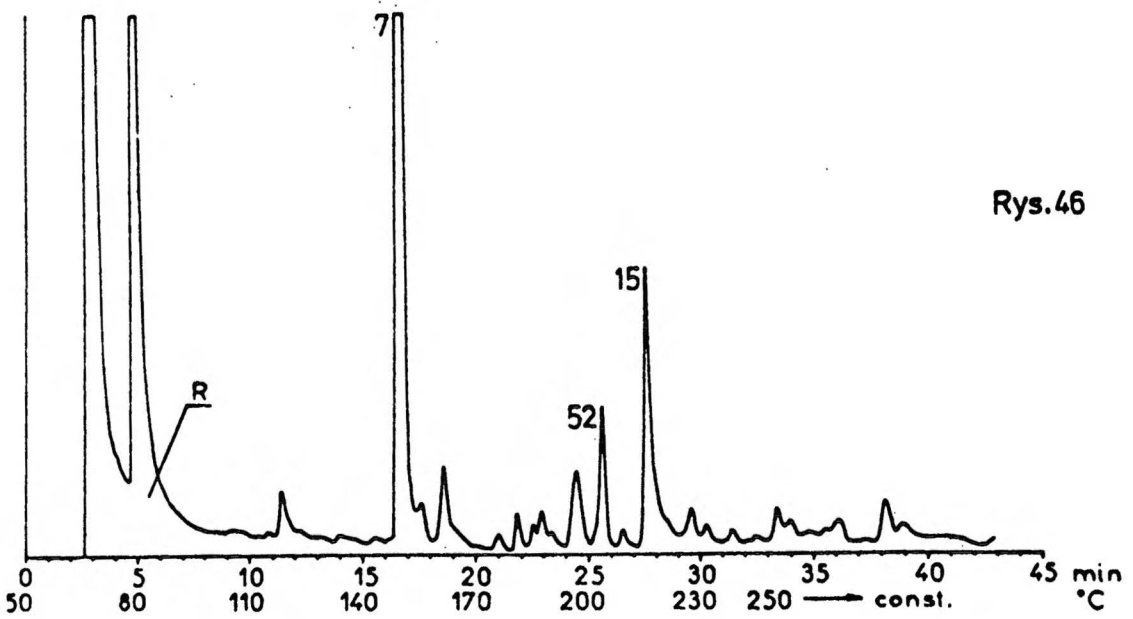


Frakcja 22



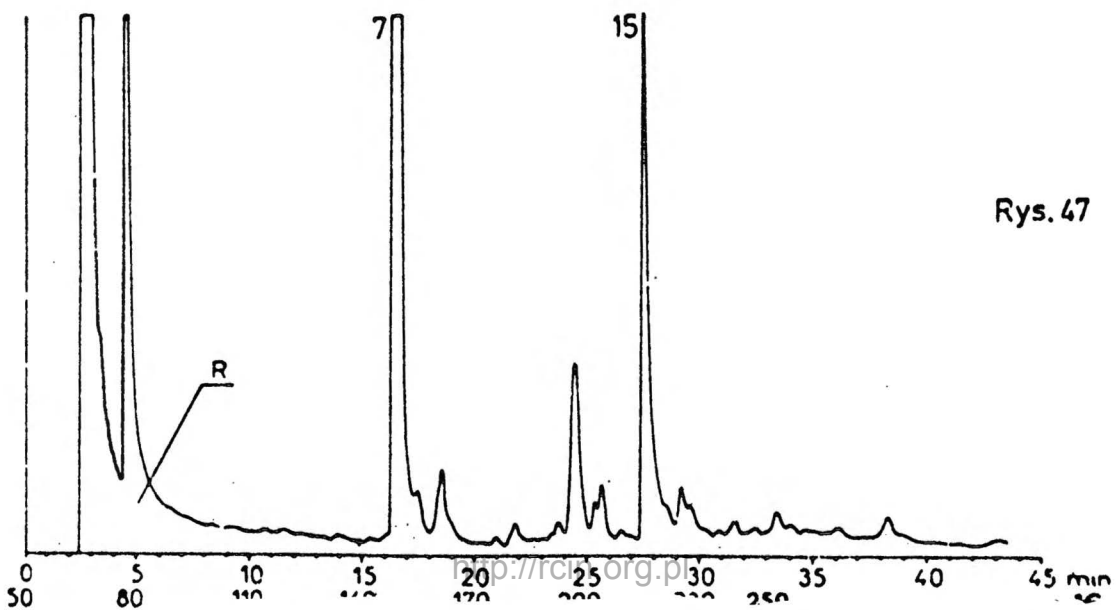
Rys.45

Frakcja 23



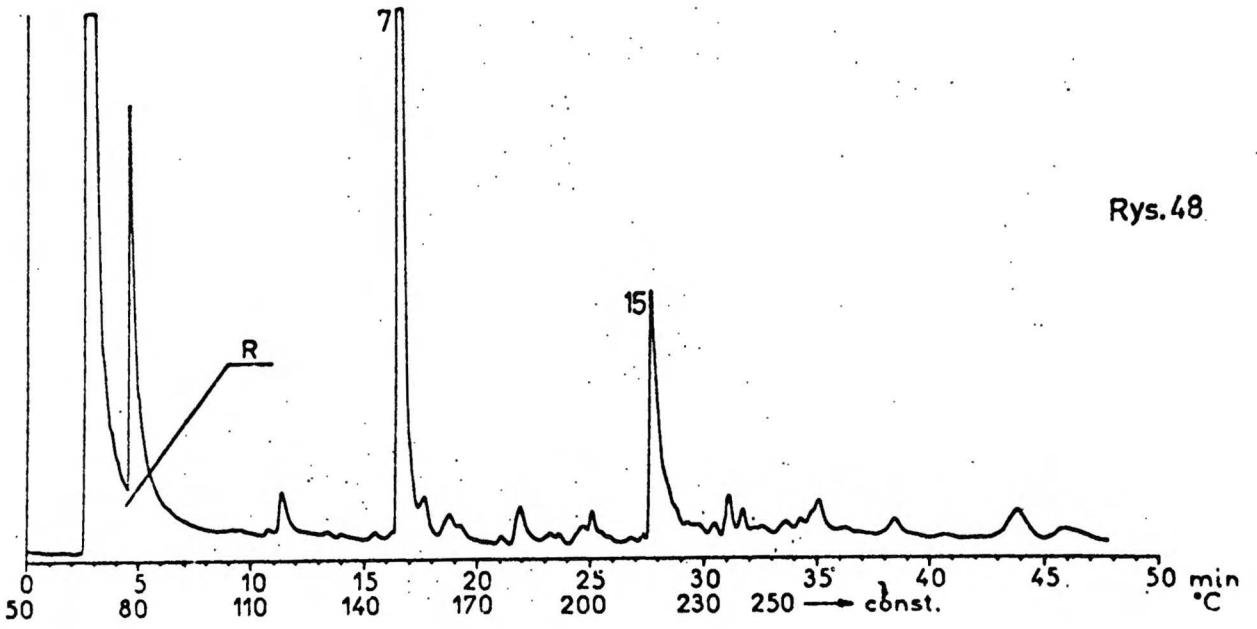
Rys.46

Frakcja 24



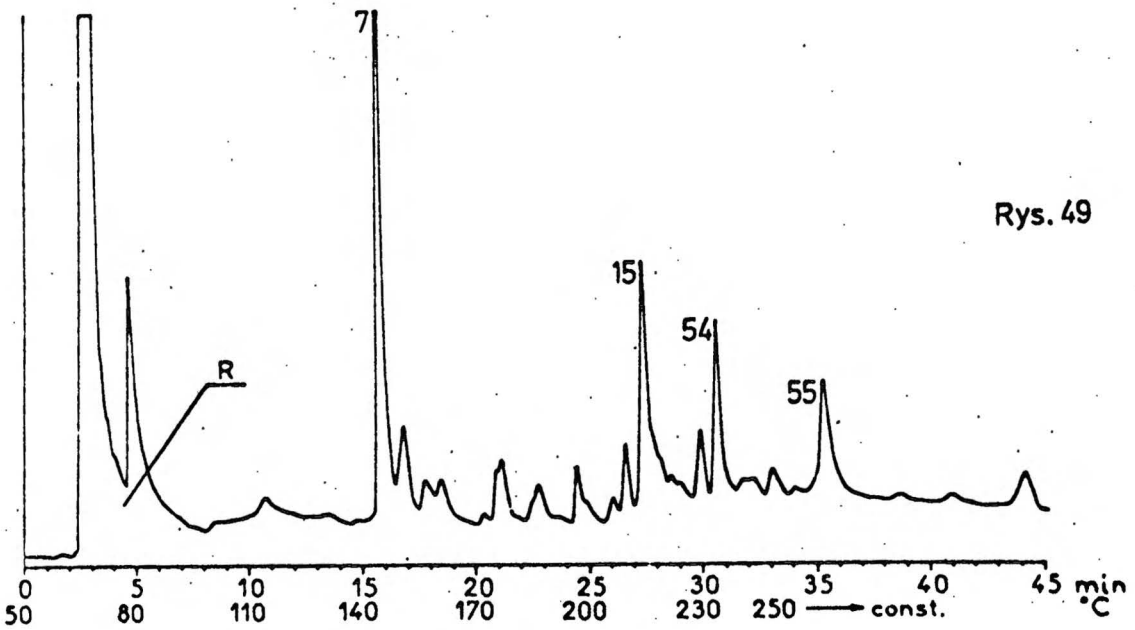
Rys.47

Rys. 48



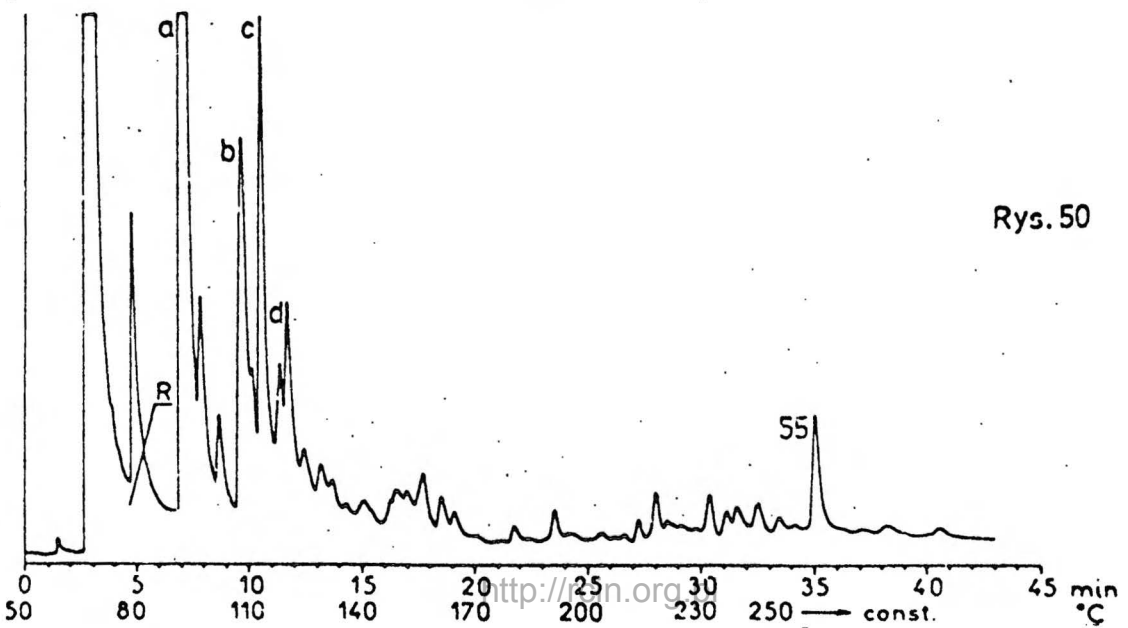
Frakcja 26

Rys. 49

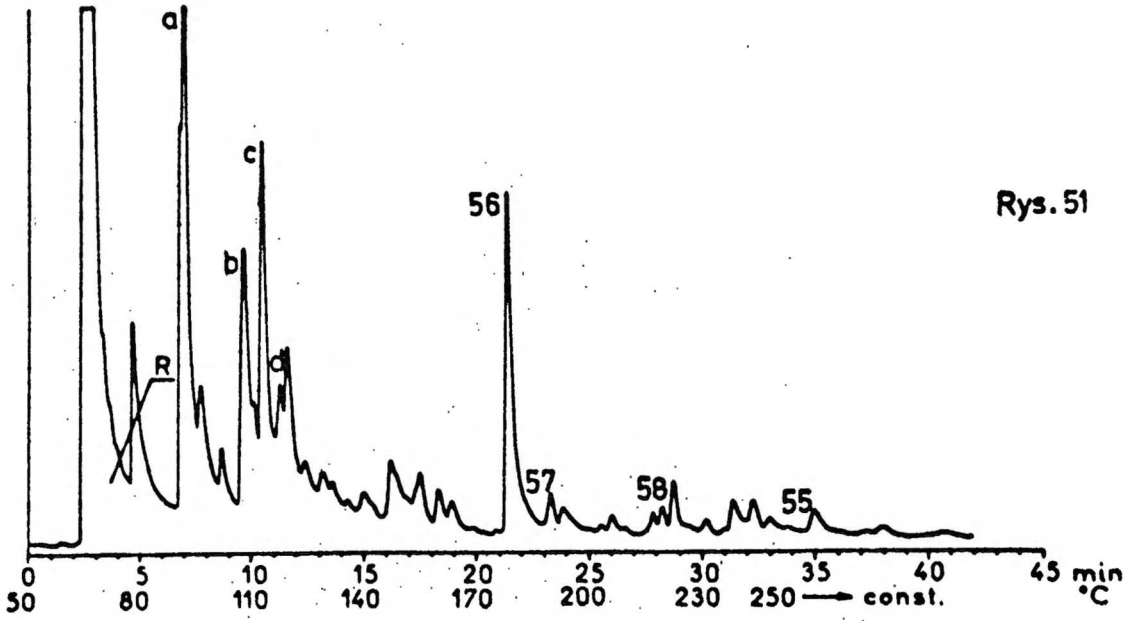


Frakcja 27

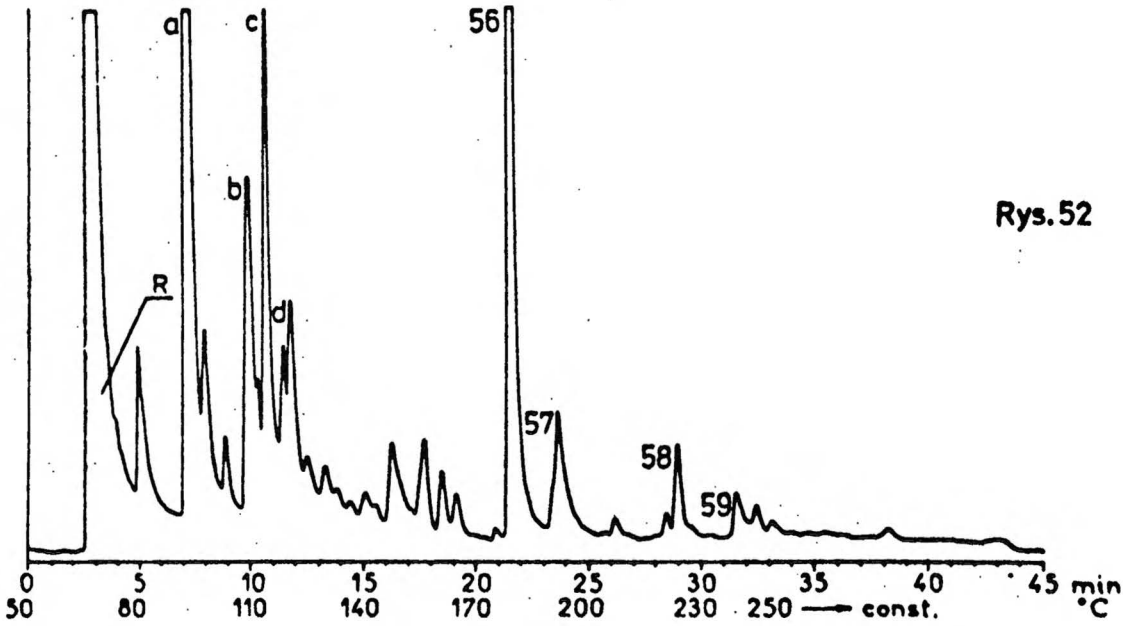
Rys. 50



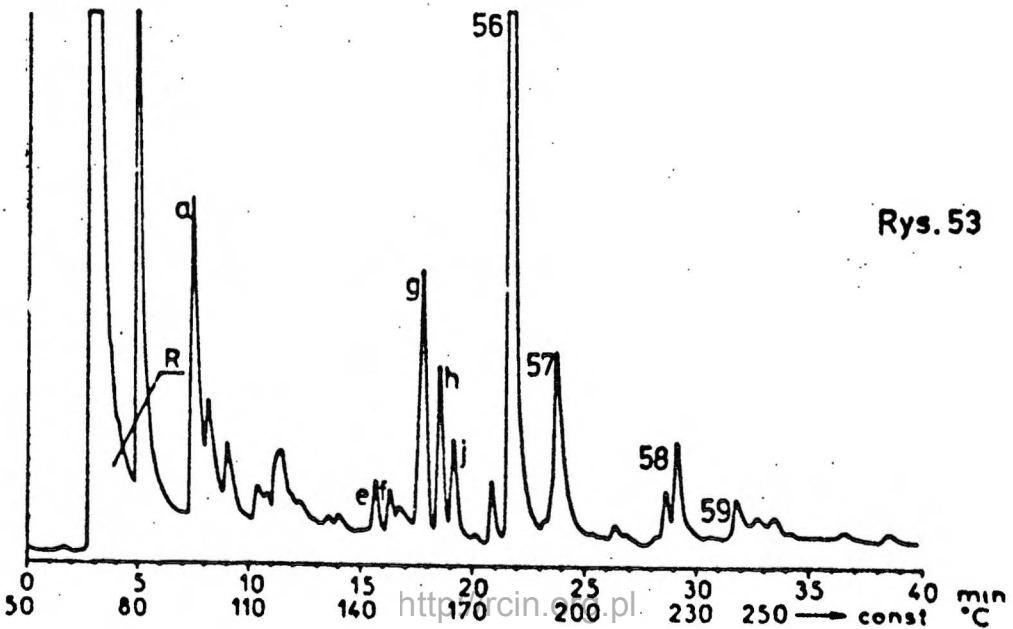
Frakcja 28



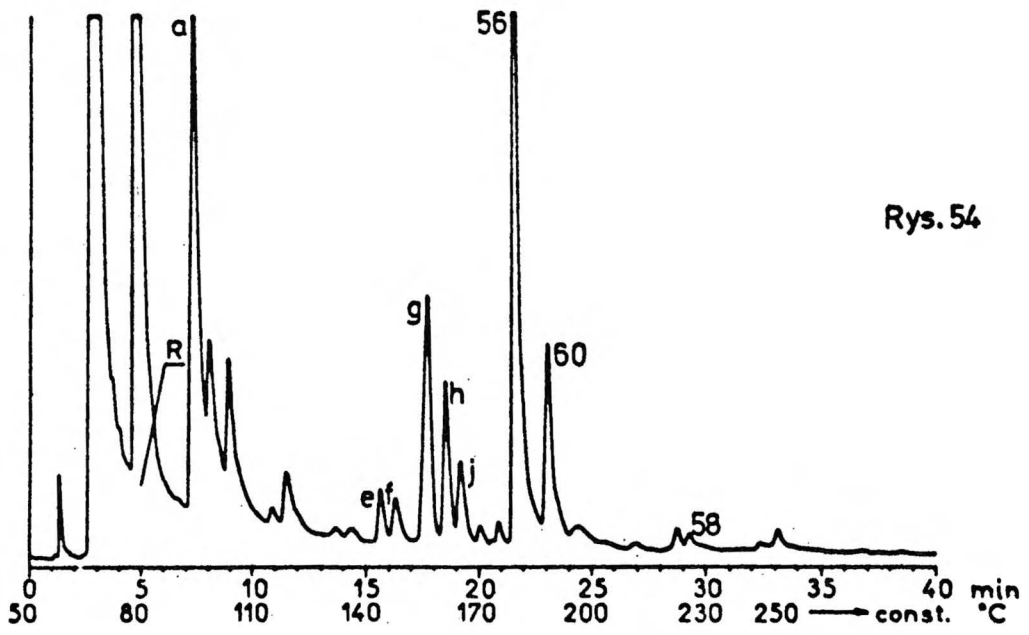
Frakcja 29



Frakcja 30

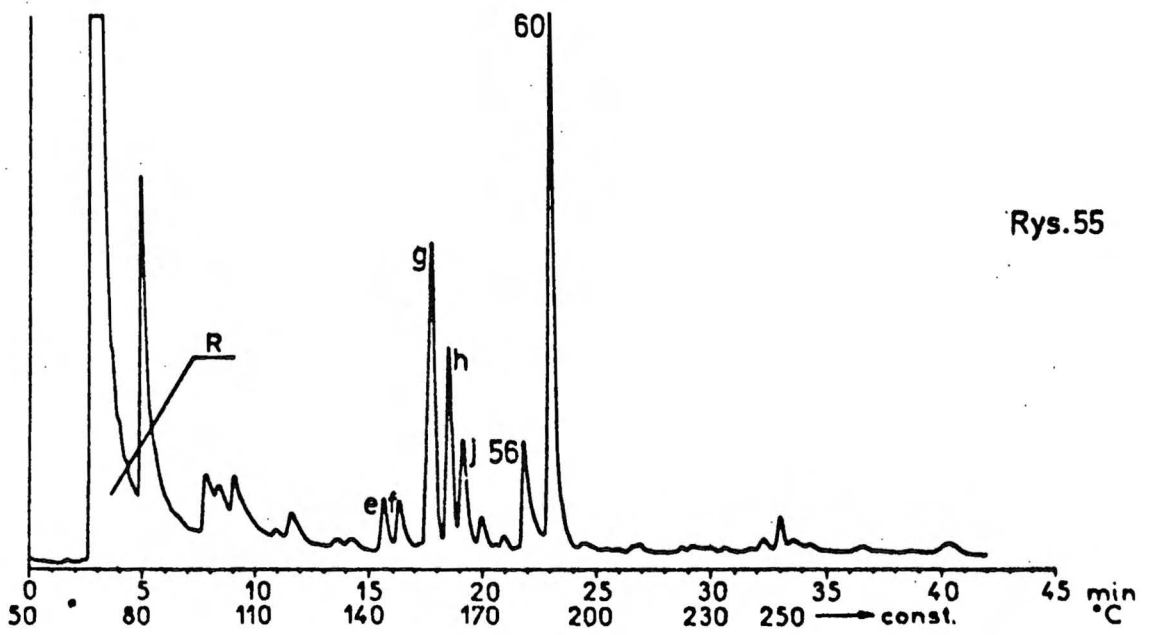


Frakcija 31



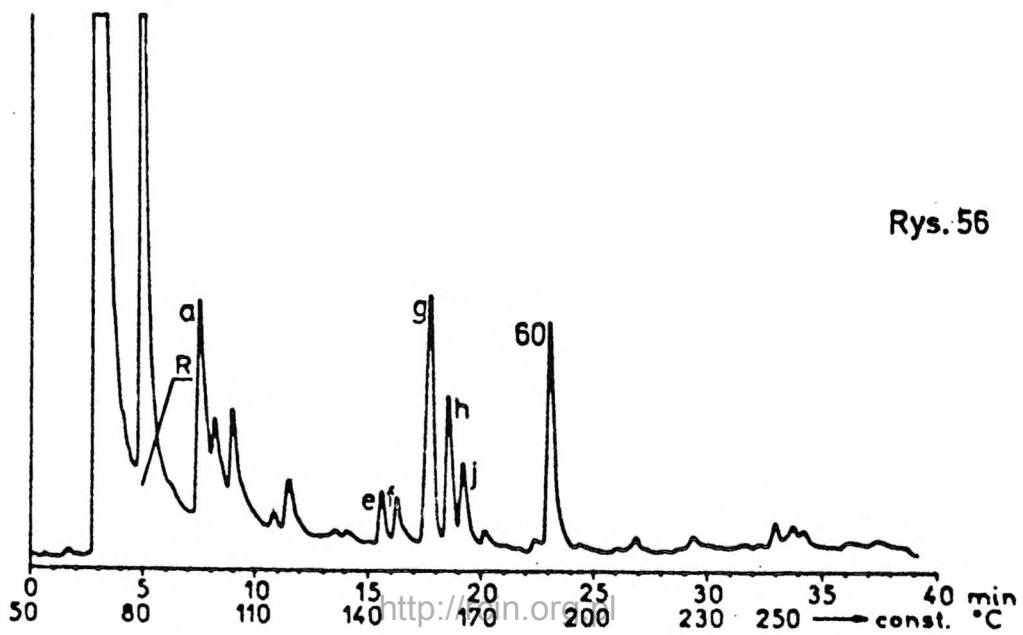
Rys. 54

Frakcija 32



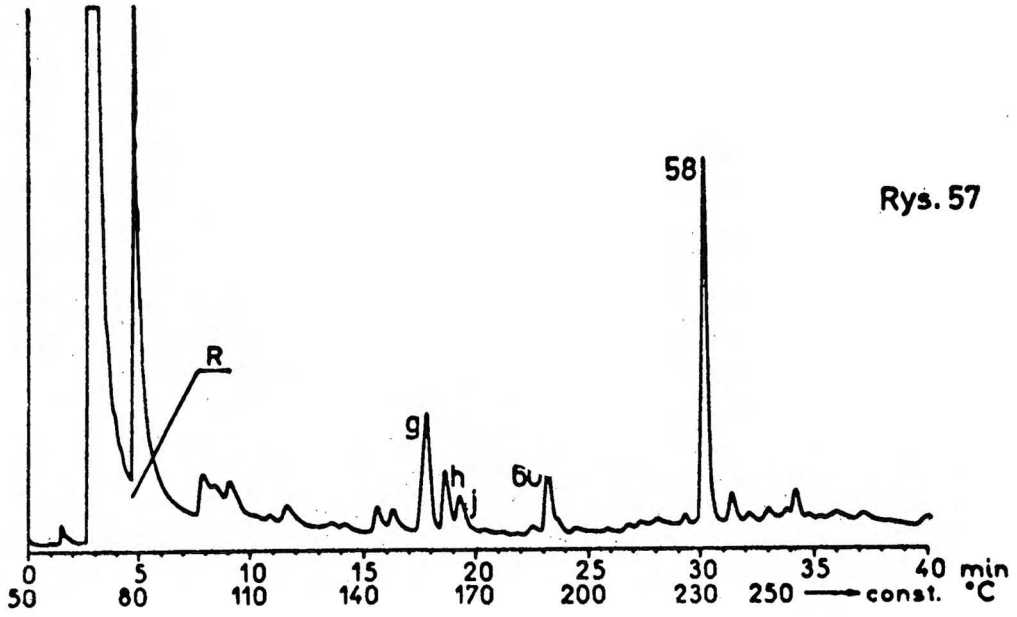
Rys. 55

Frakcija 33

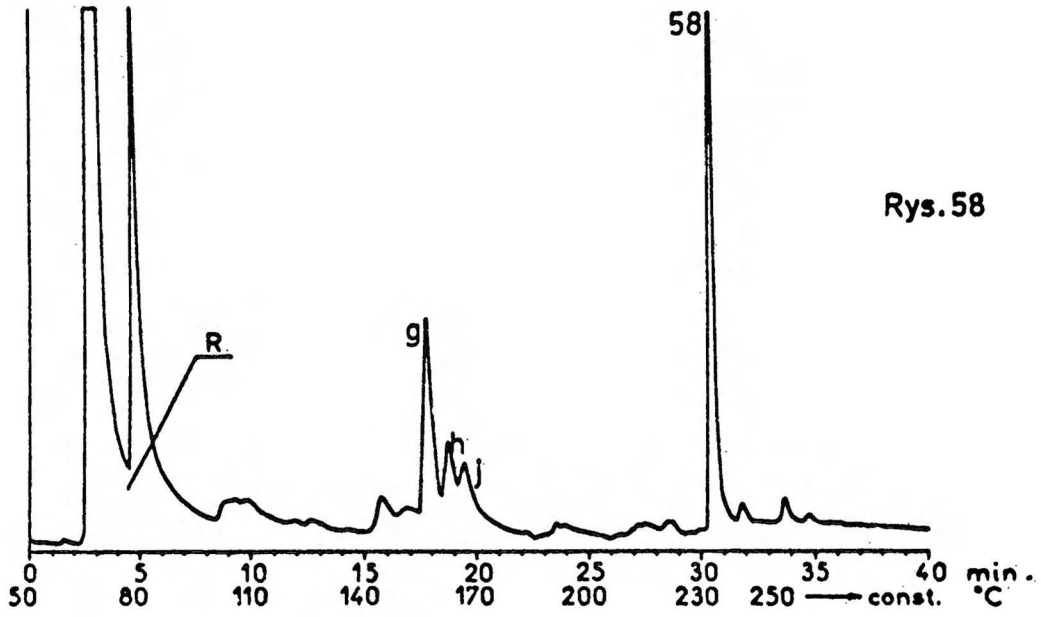


Rys. 56

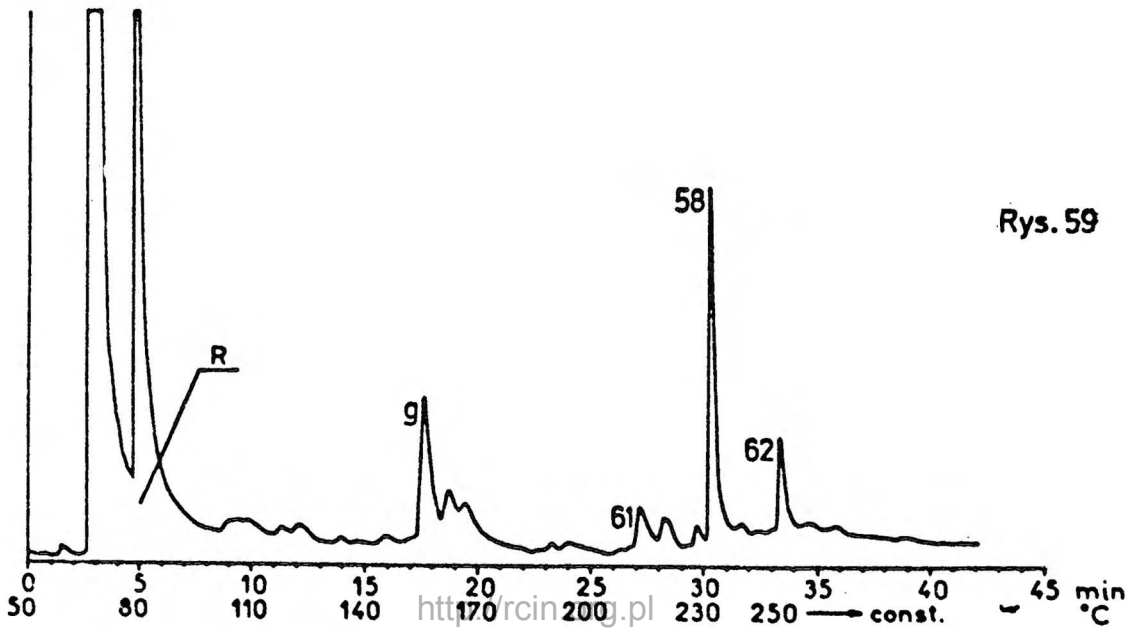
Frakcja 34



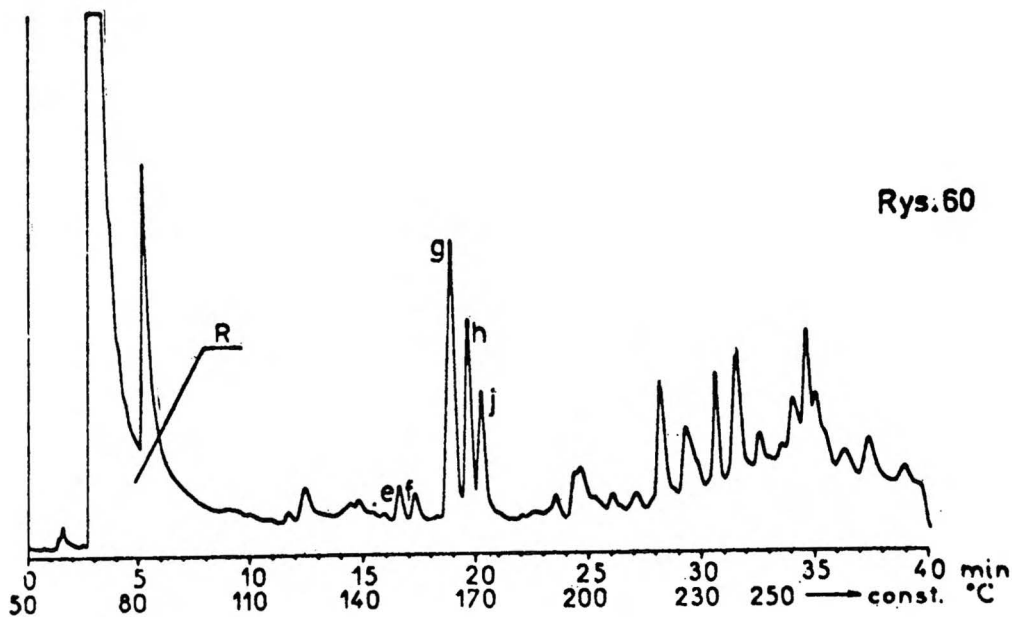
Frakcja 35



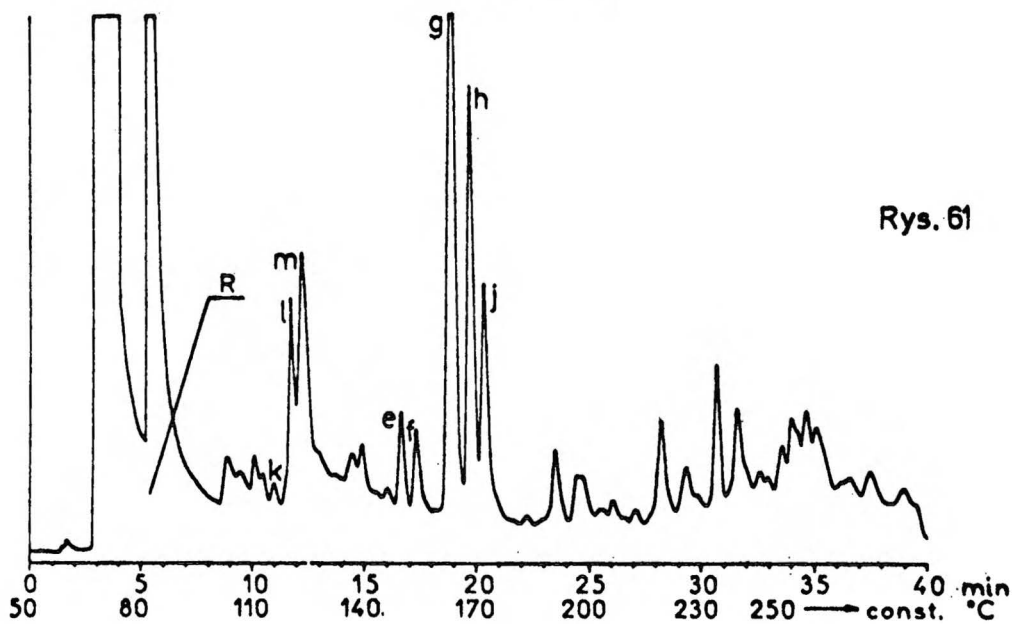
Frakcja 36



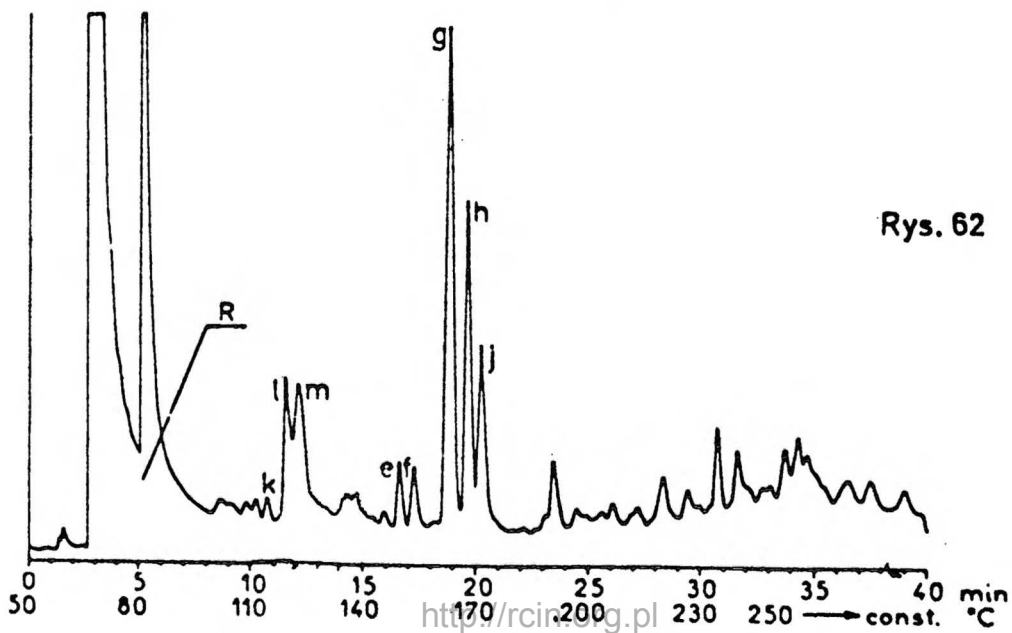
Frakcja 37



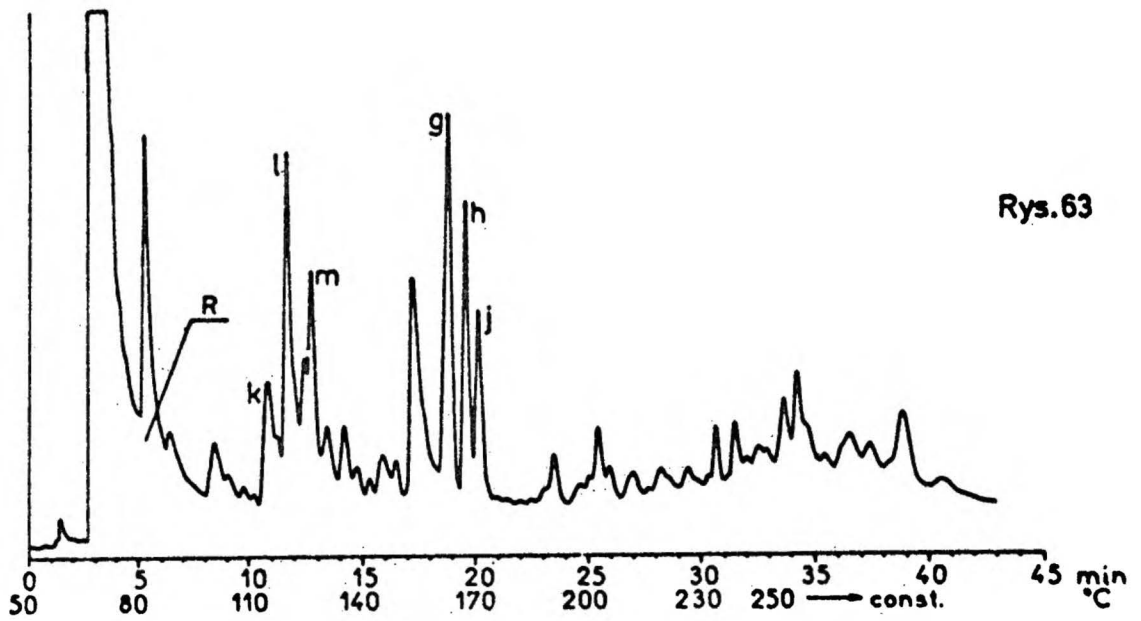
Frakcja 38



Frakcja 39

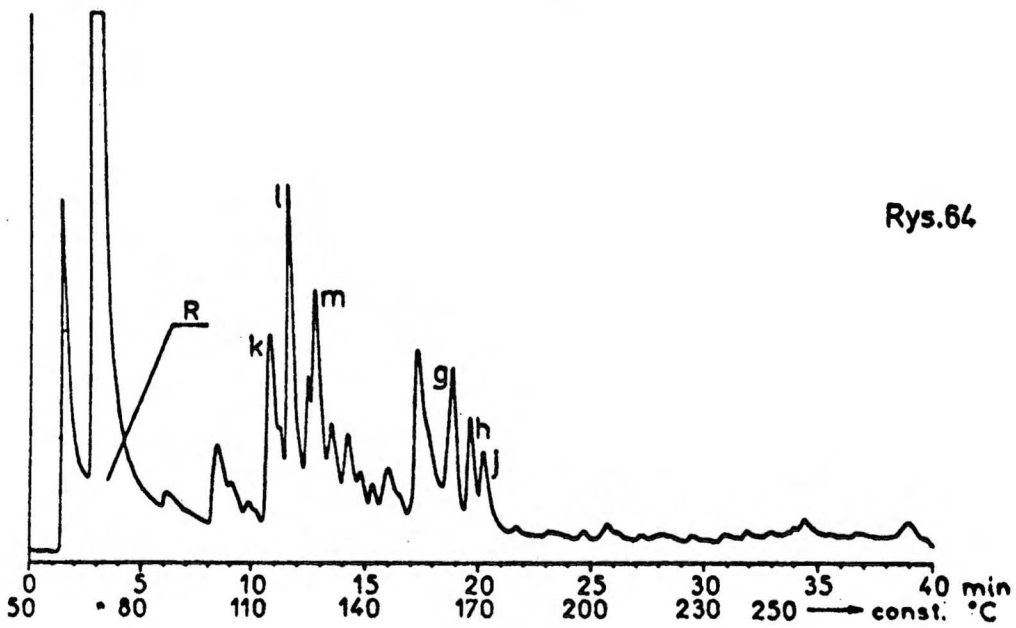


Frakeja 40



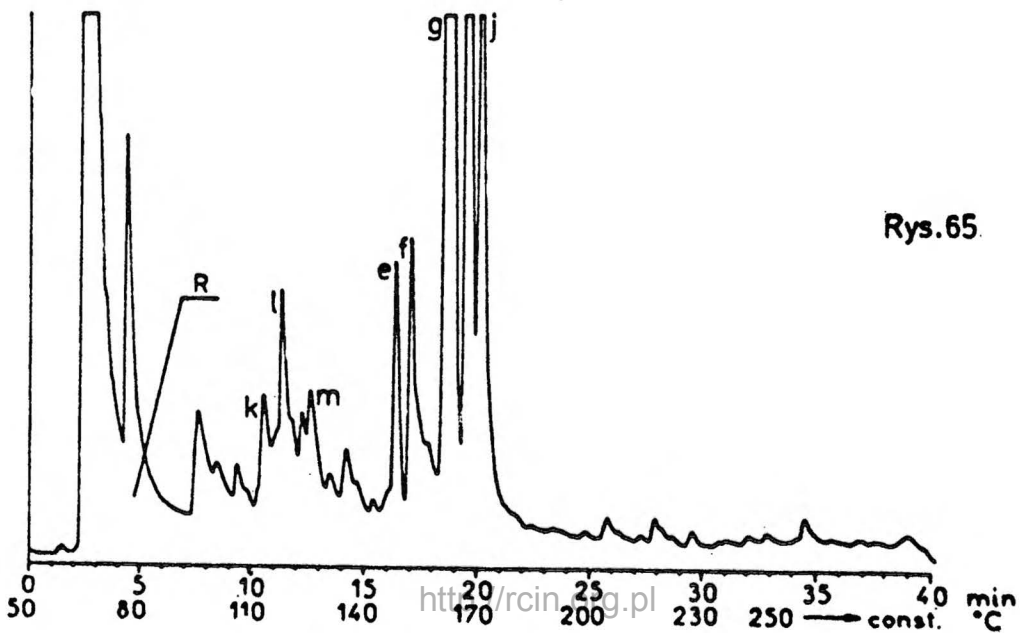
Rys. 63

Frakeja 41



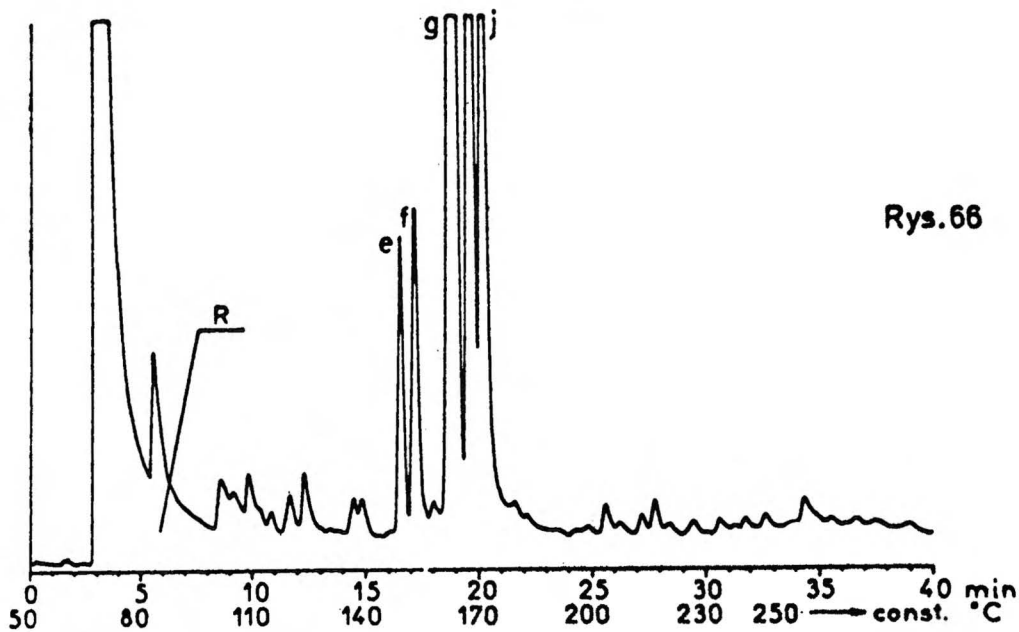
Rys. 64

Frakeja 42



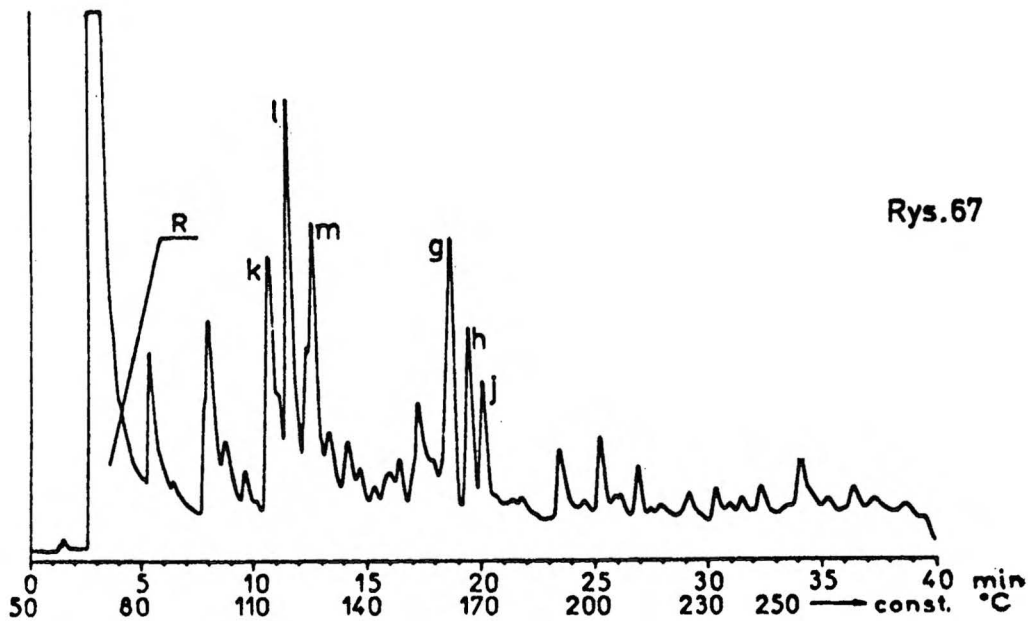
Rys. 65

Frakcja 43



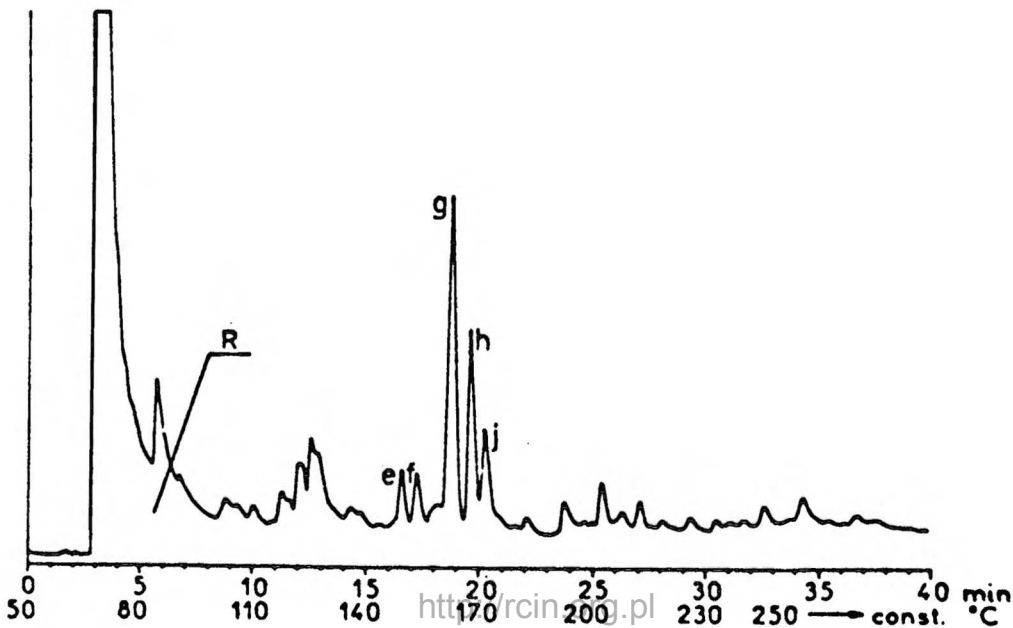
Rys.66

Frakcja 44

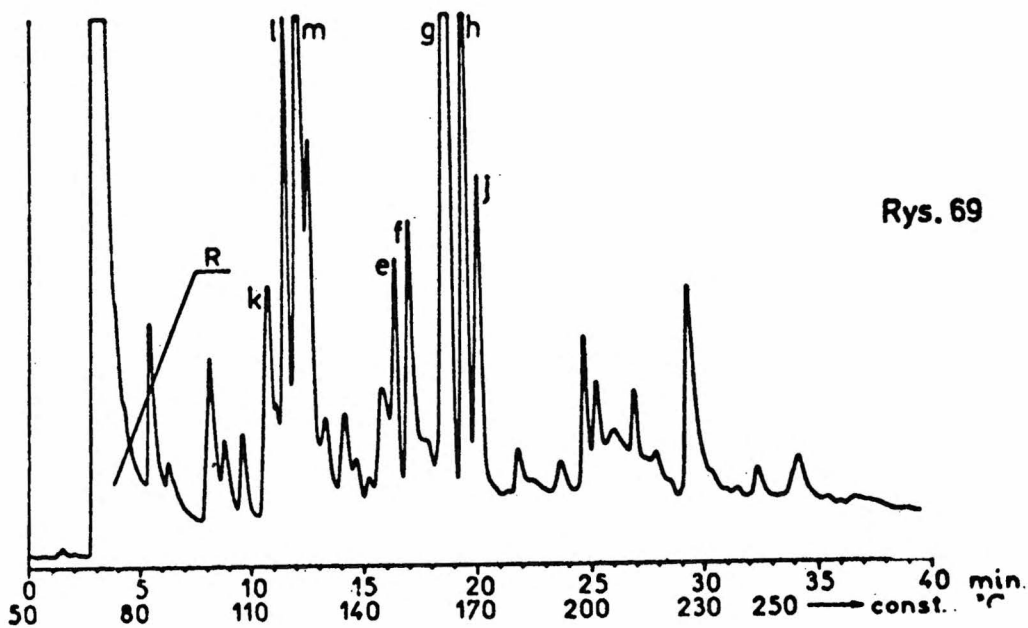


Rys.67

Frakcja 45

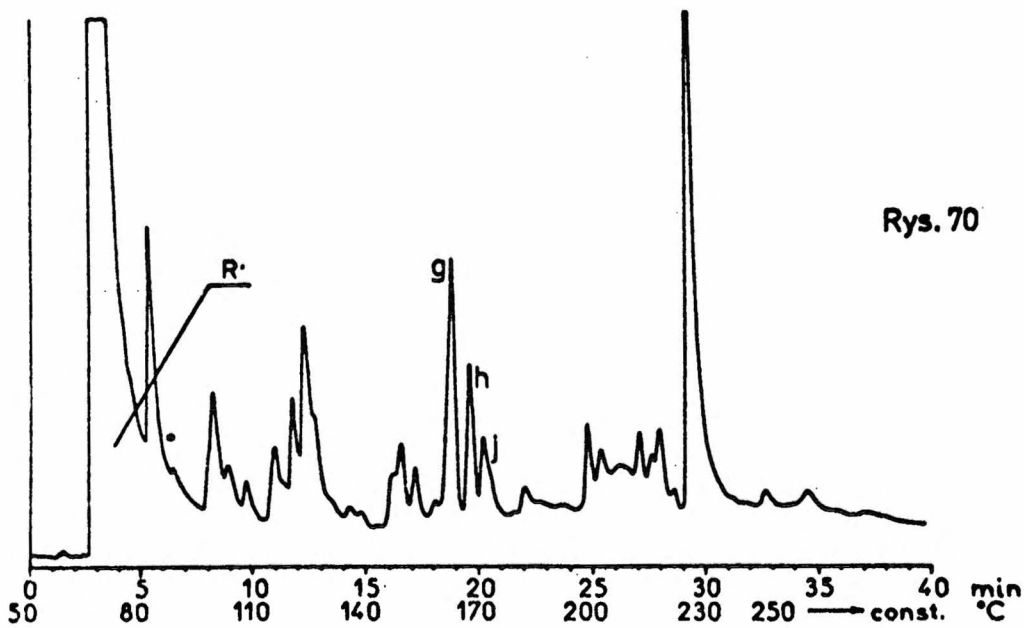


Frakeja 46



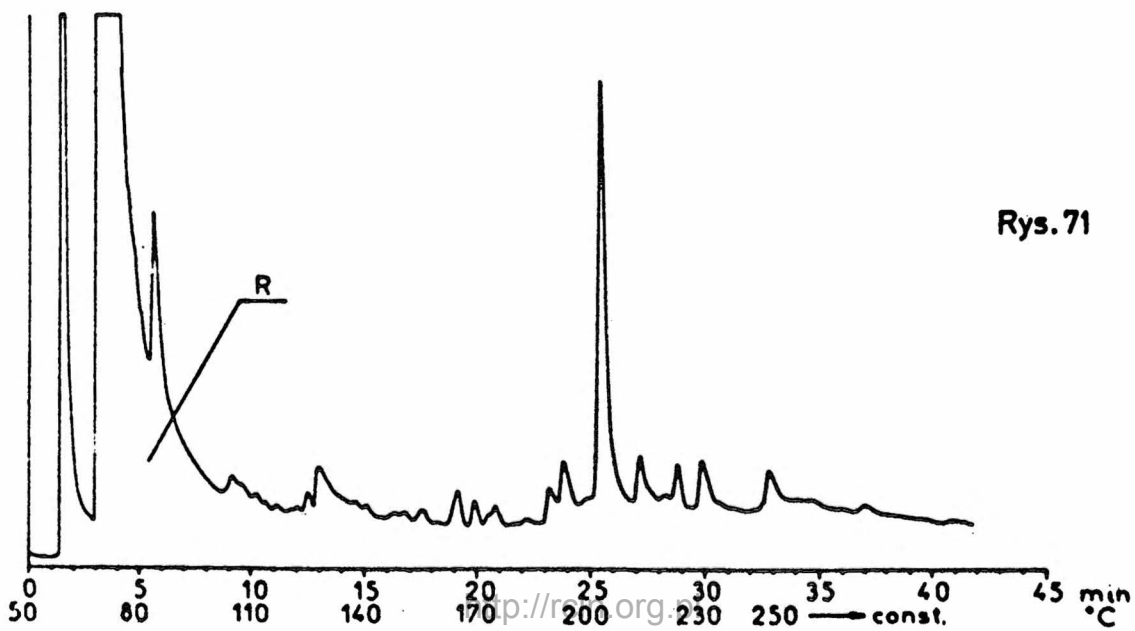
Rys. 69

Frakeja 47



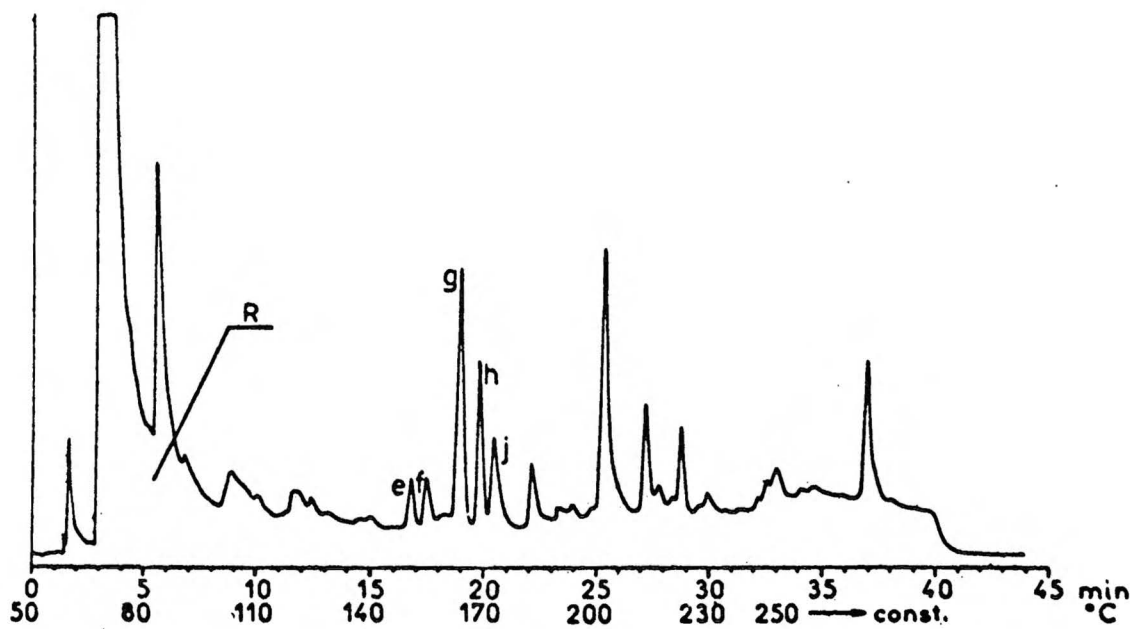
Rys. 70

Frakeja 48



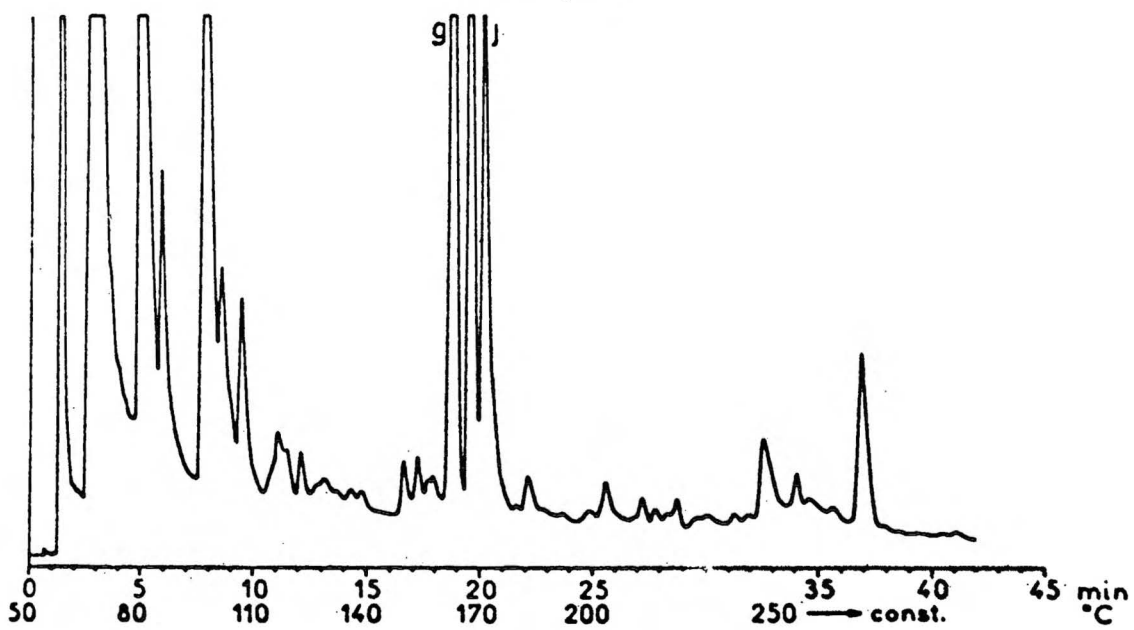
Rys. 71

Frakcja 49

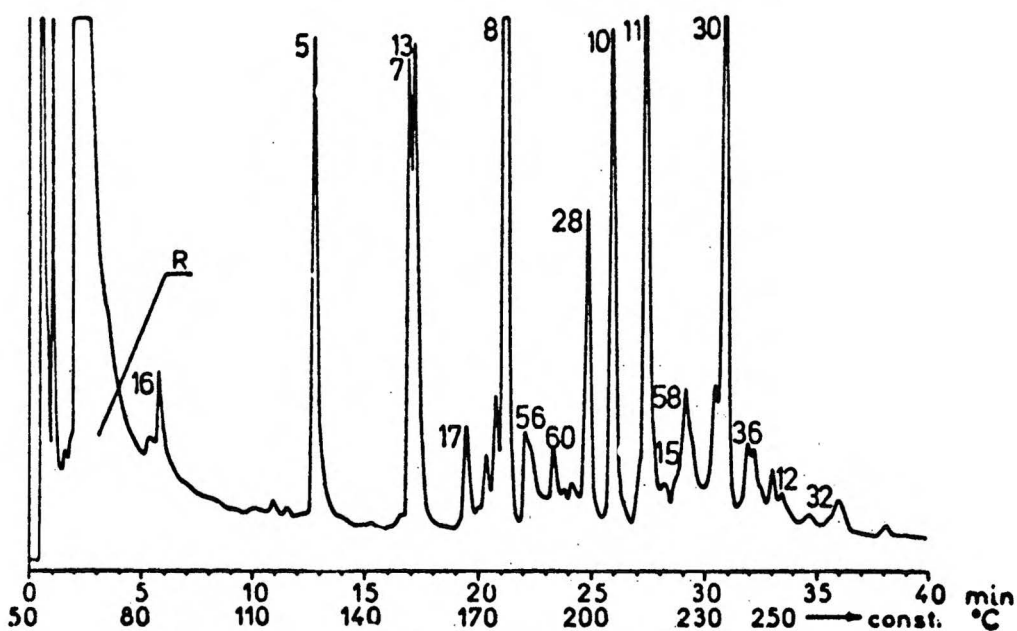


Rys. 72

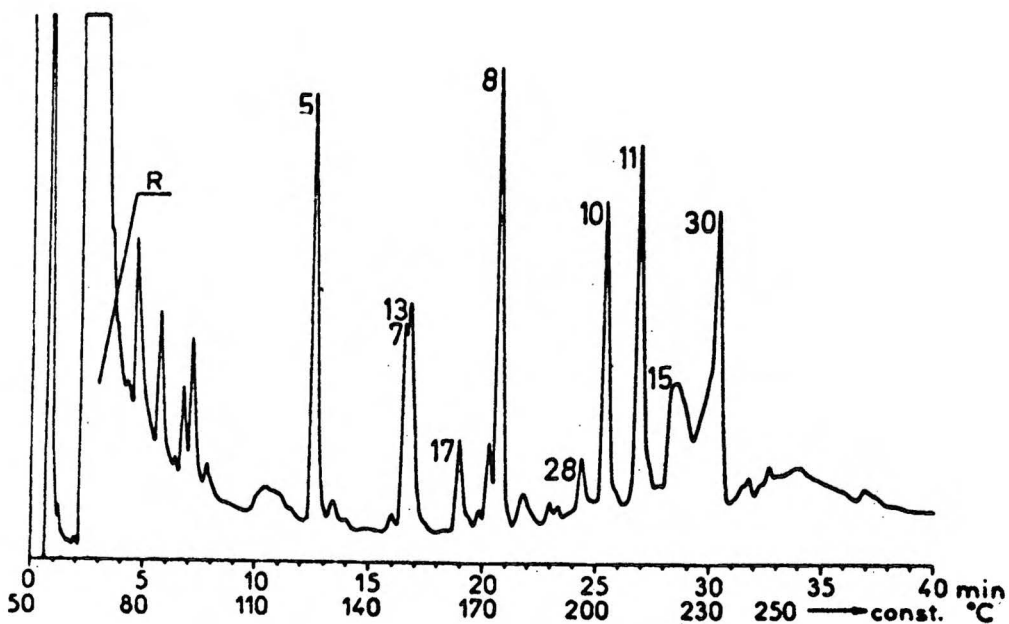
Frakcja 50



Rys. 73

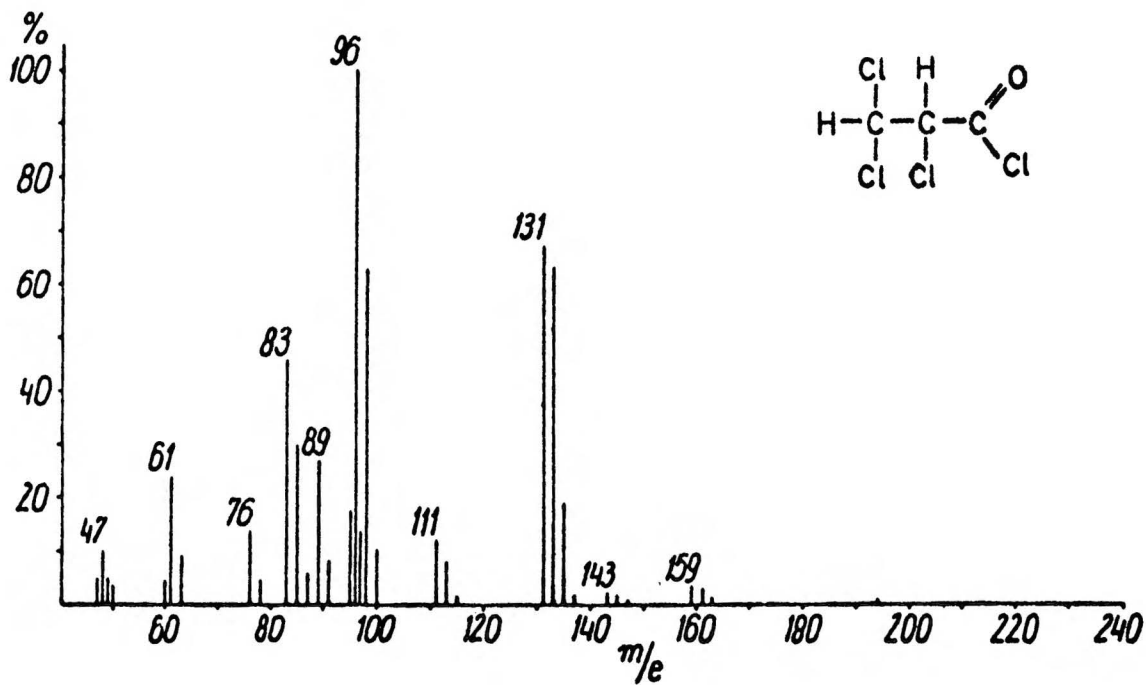


Rys. 74 Chromatogram ekstraktu pentanowego wydzielonego z produktów chlorowania węgla świeżo pobranego z kopalni.

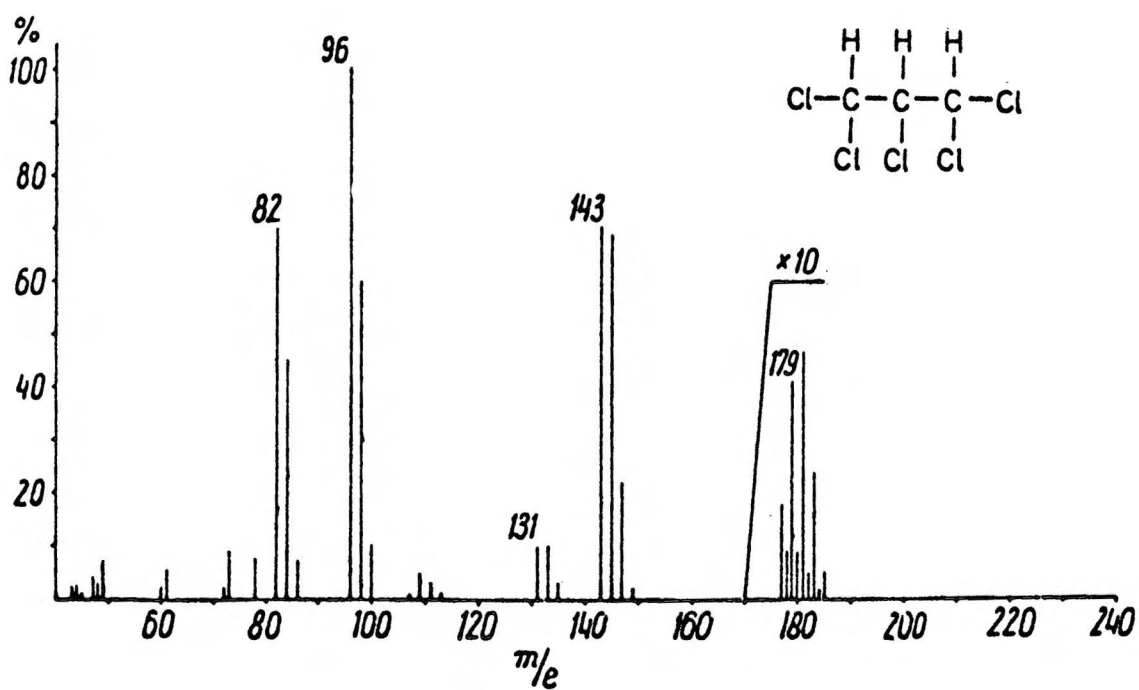


Rys. 75 Chromatogram ekstraktu pentanowego wydzielonego z produktów chlorowania węgla składowanego przez okres 3 lat.

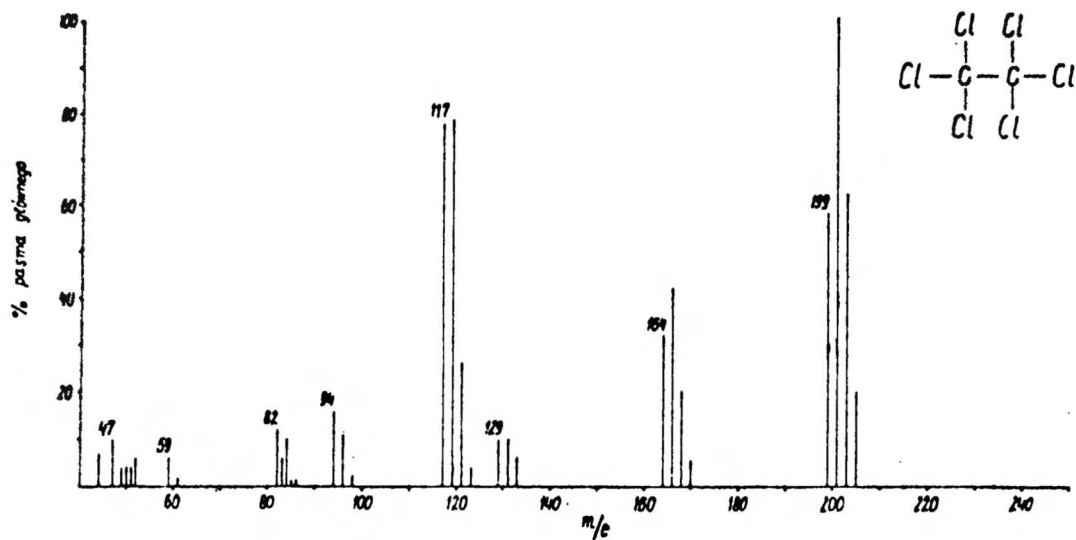
WIDMA MASOWE



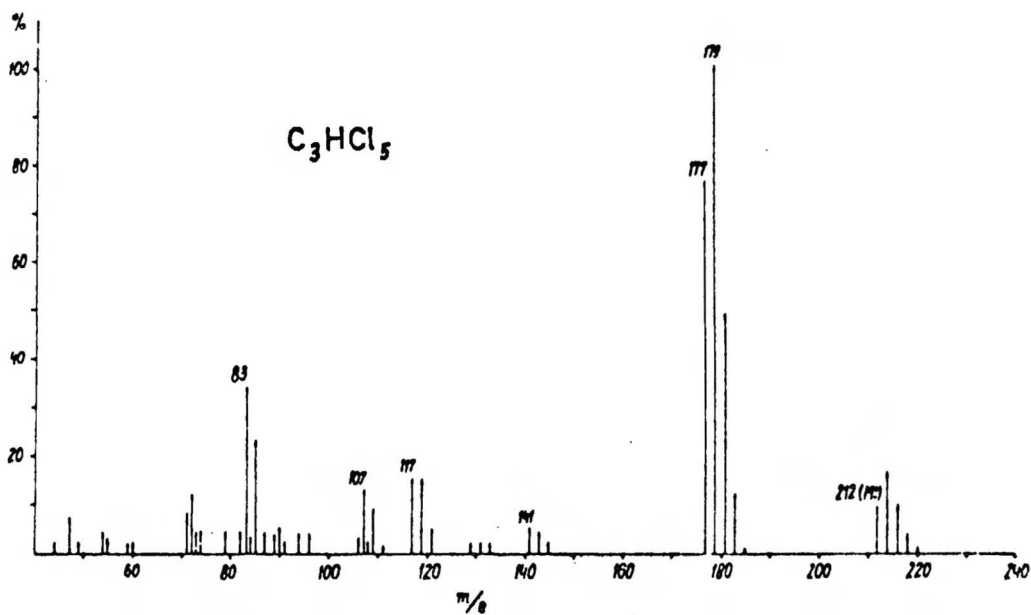
Rys. 76



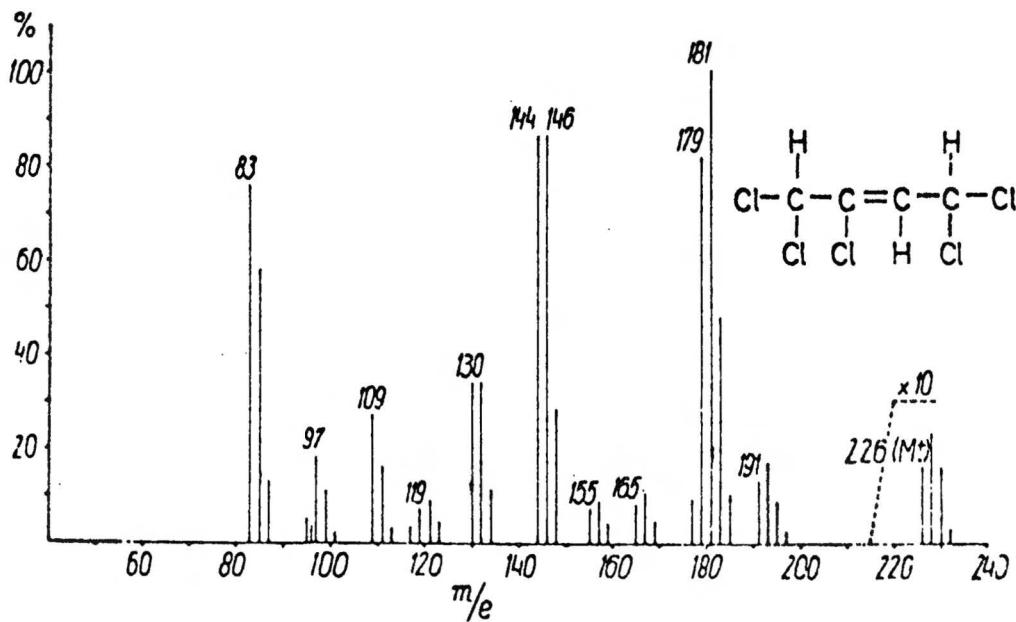
Rys. 77

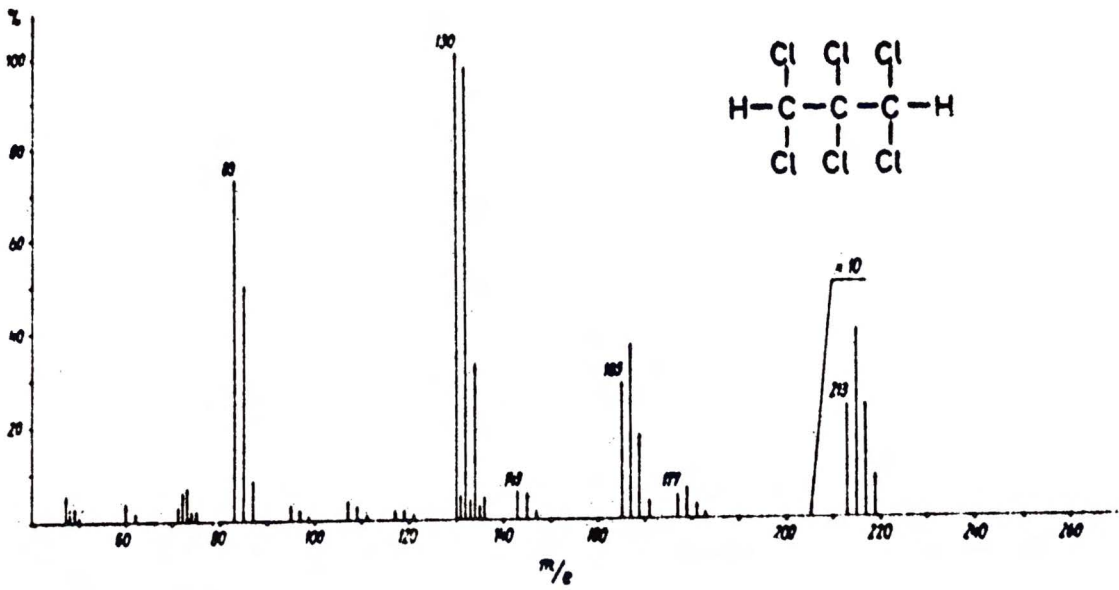


Rys. 78

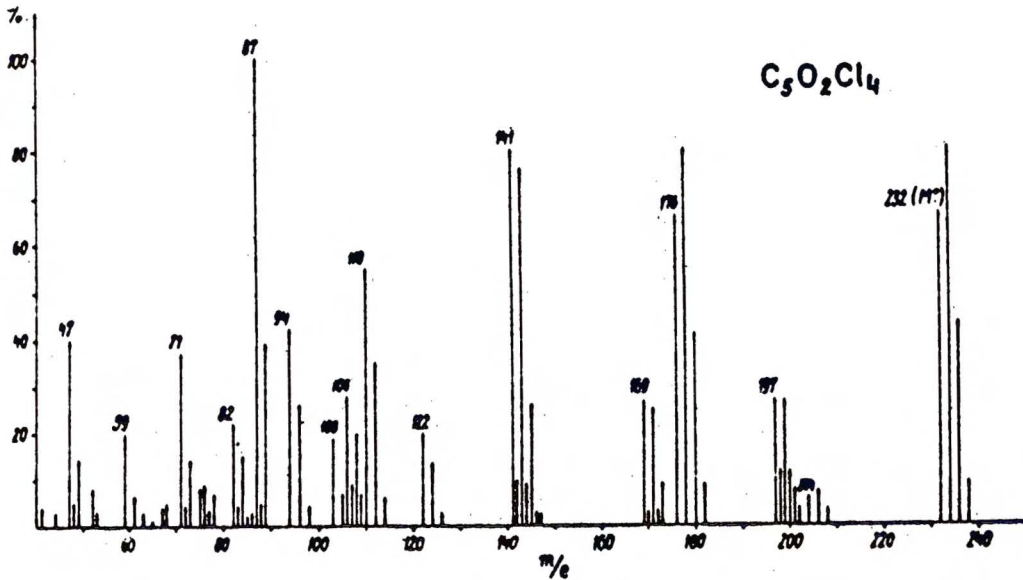


Rys. 79

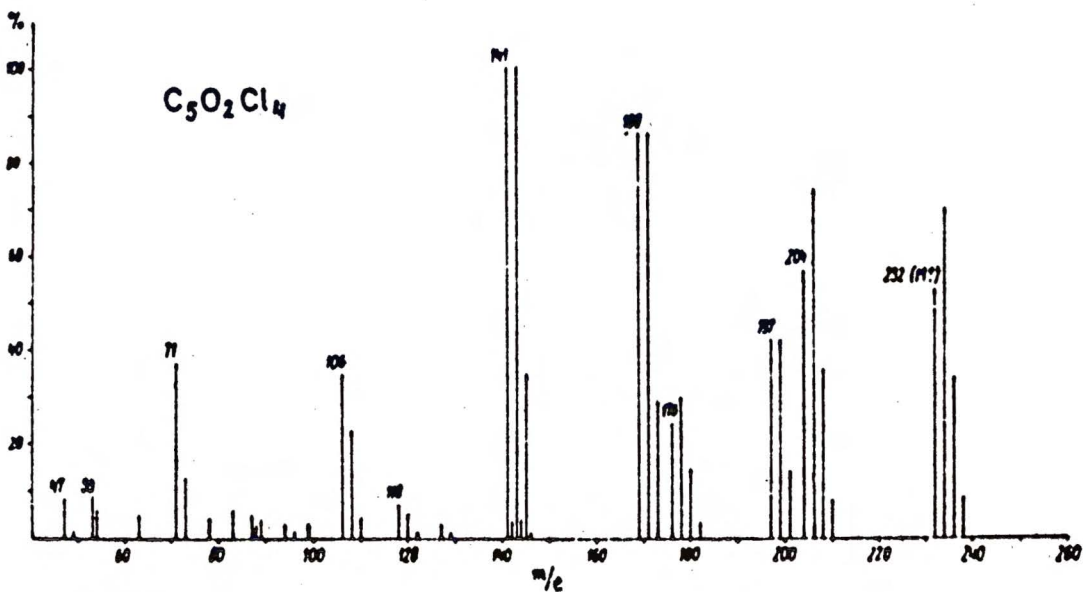




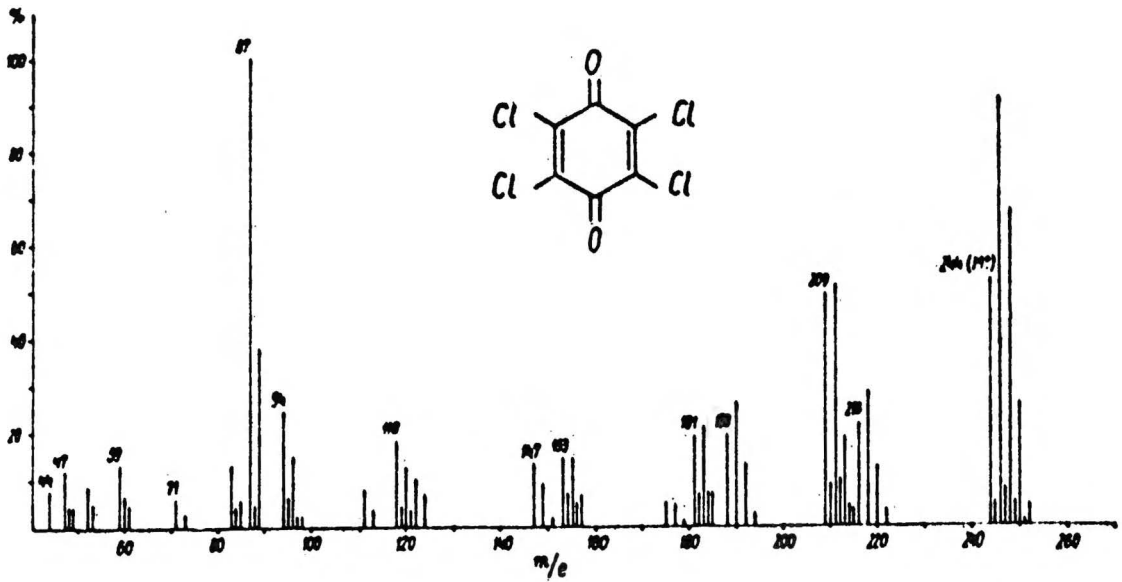
Rys. 81



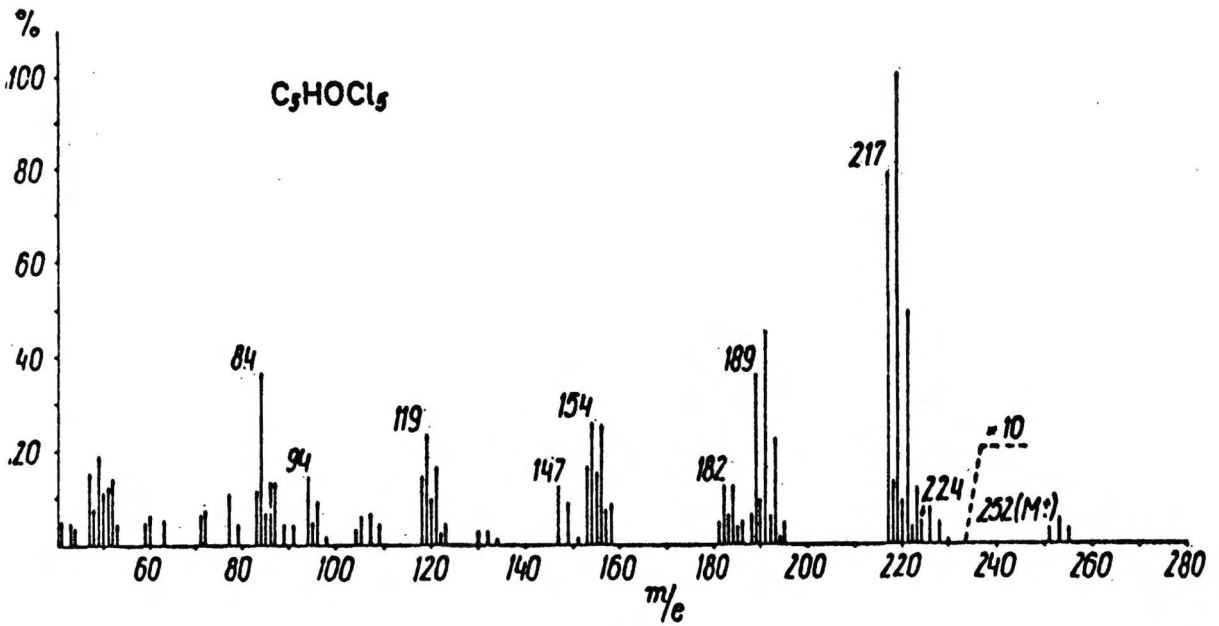
Rys. 82



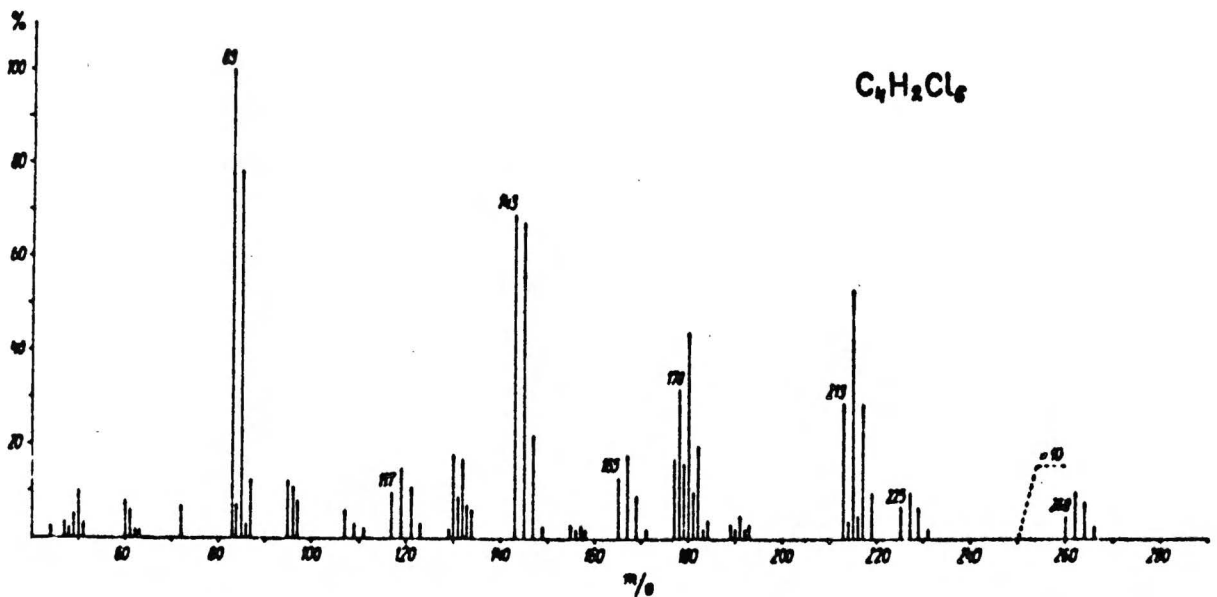
Rys. 83



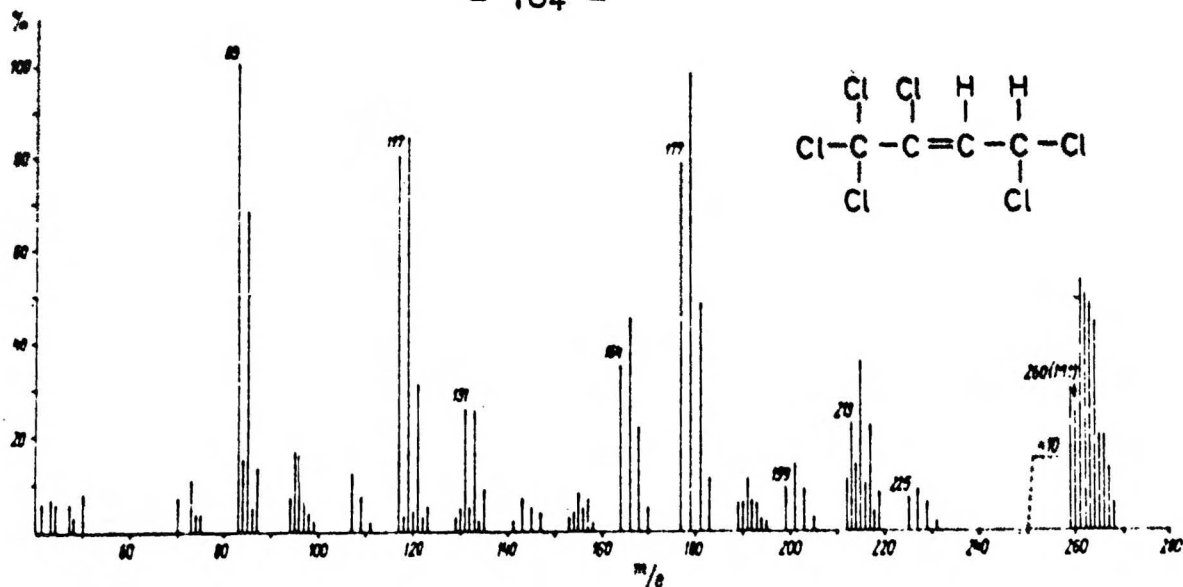
Rys. 84



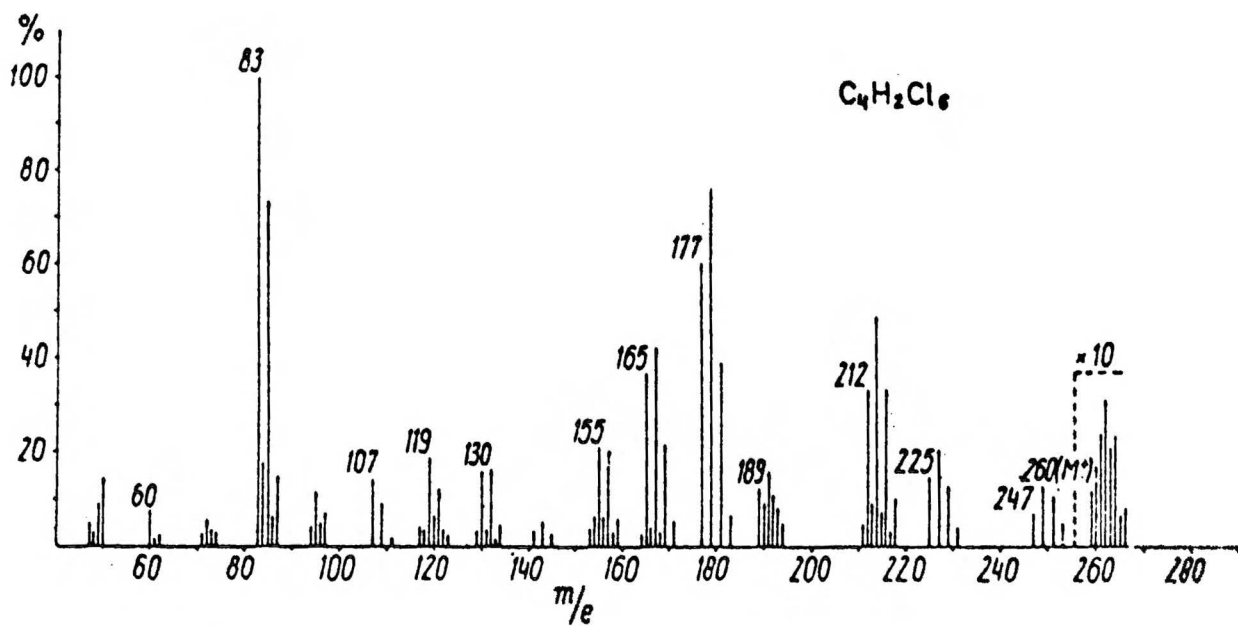
Rys. 85



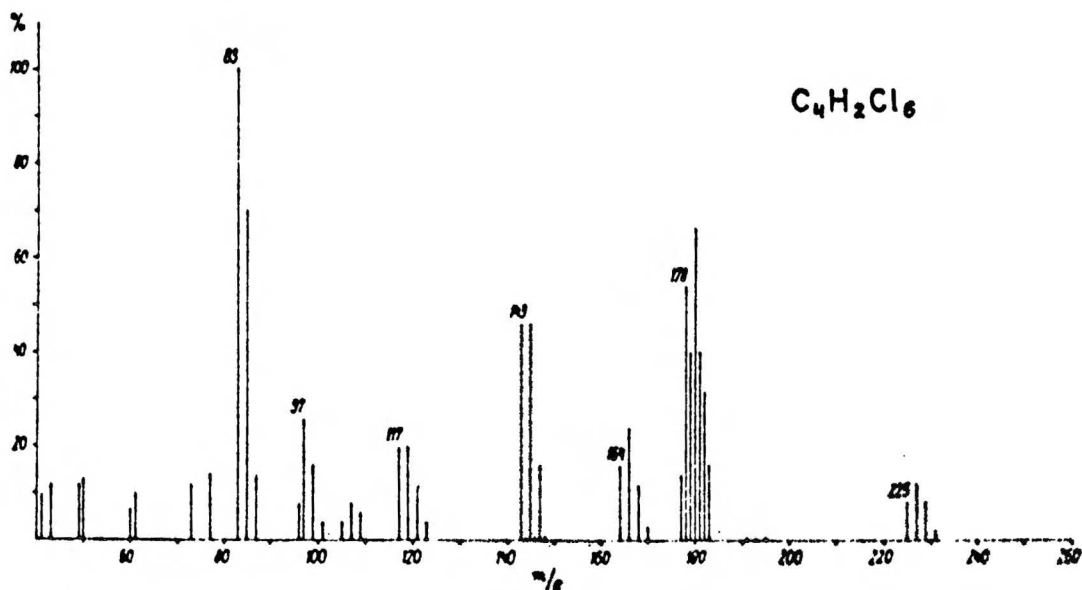
<http://rcin.org.pl>
Rys. 86

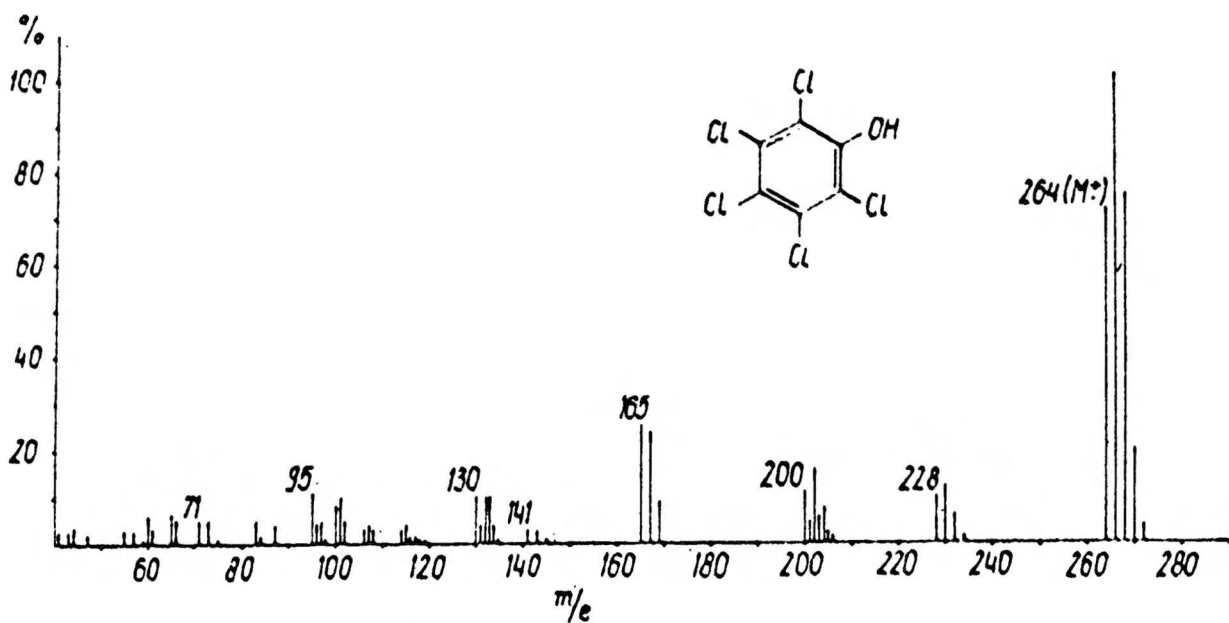


Rys. 87

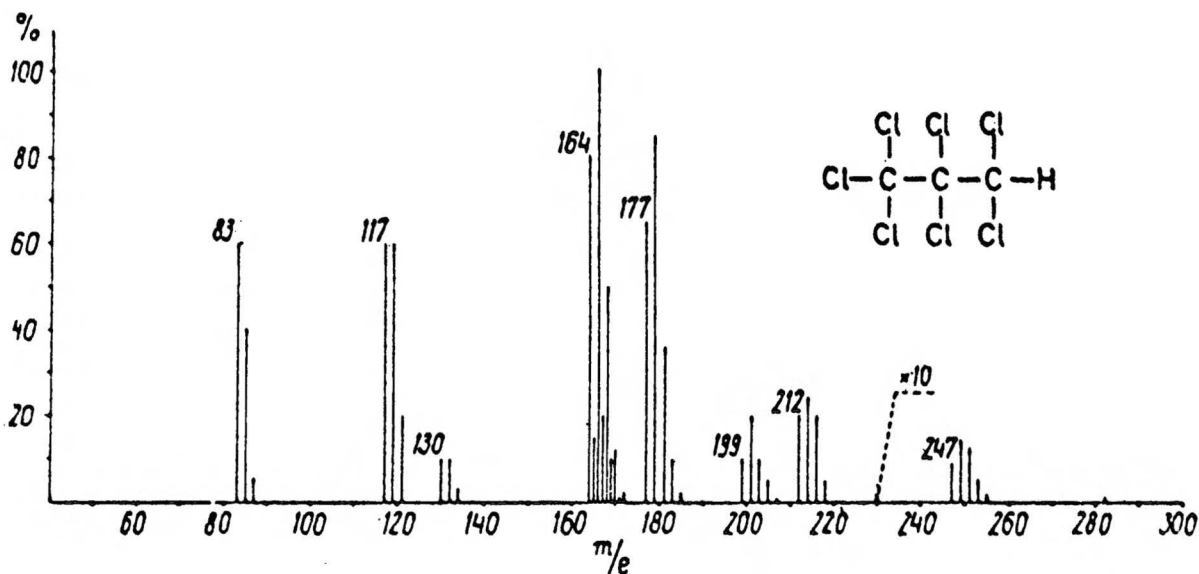


Rys. 88

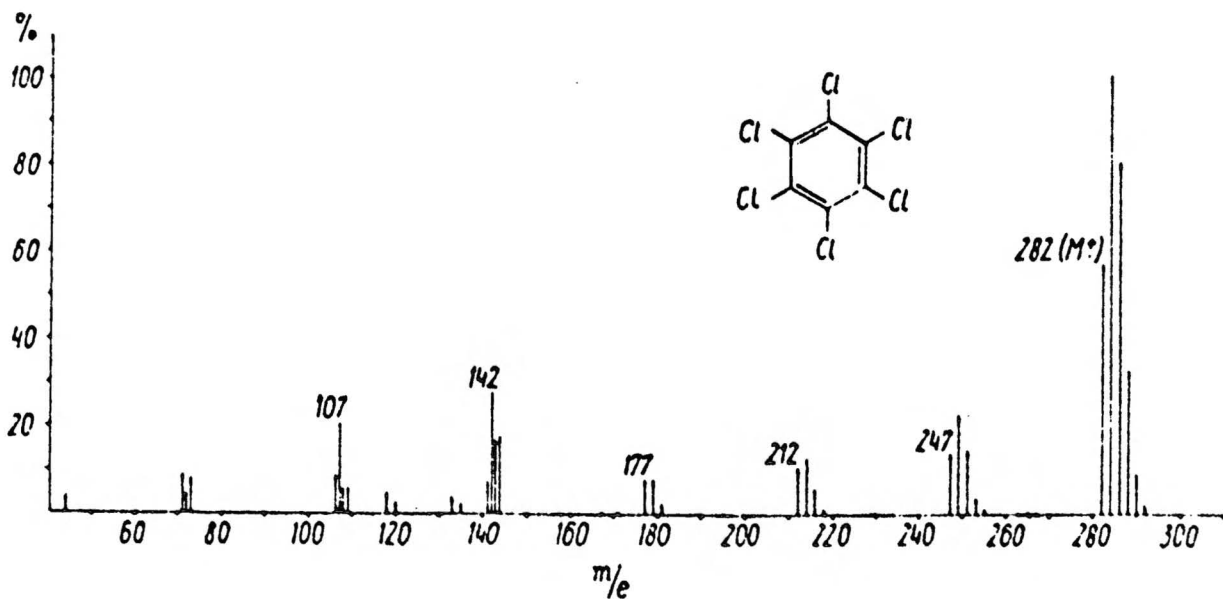


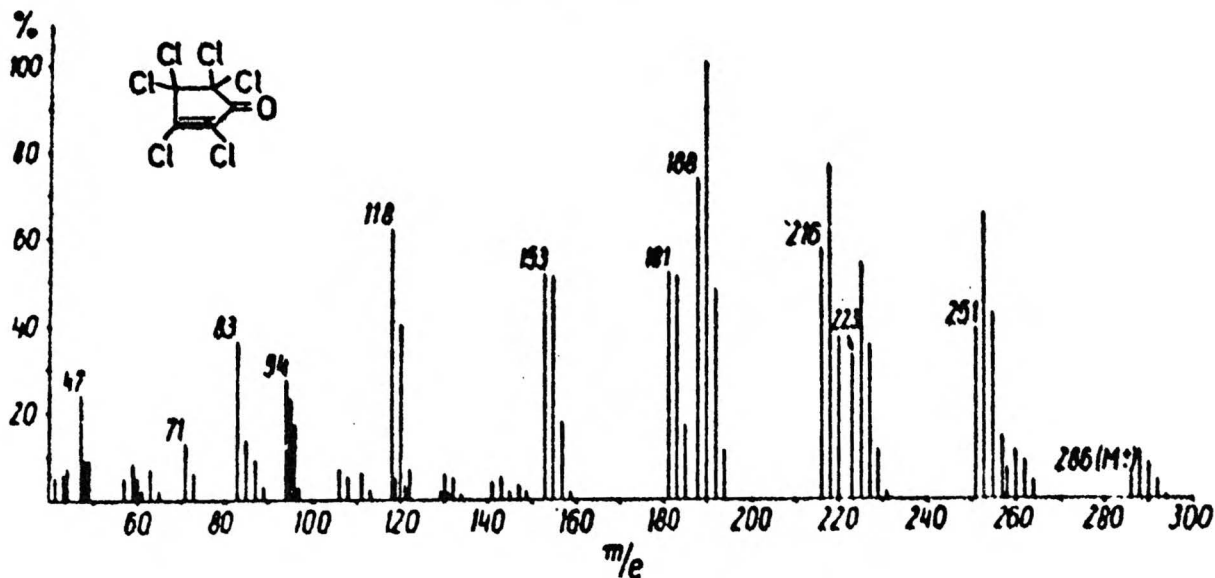


Rys. 90

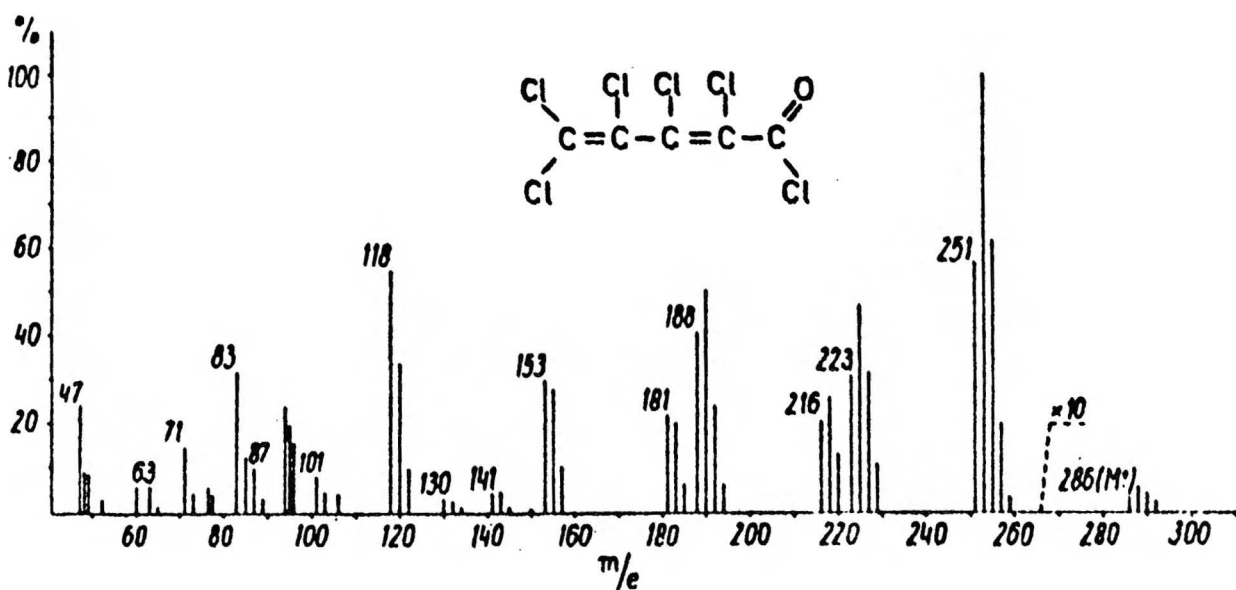


Rys. 91

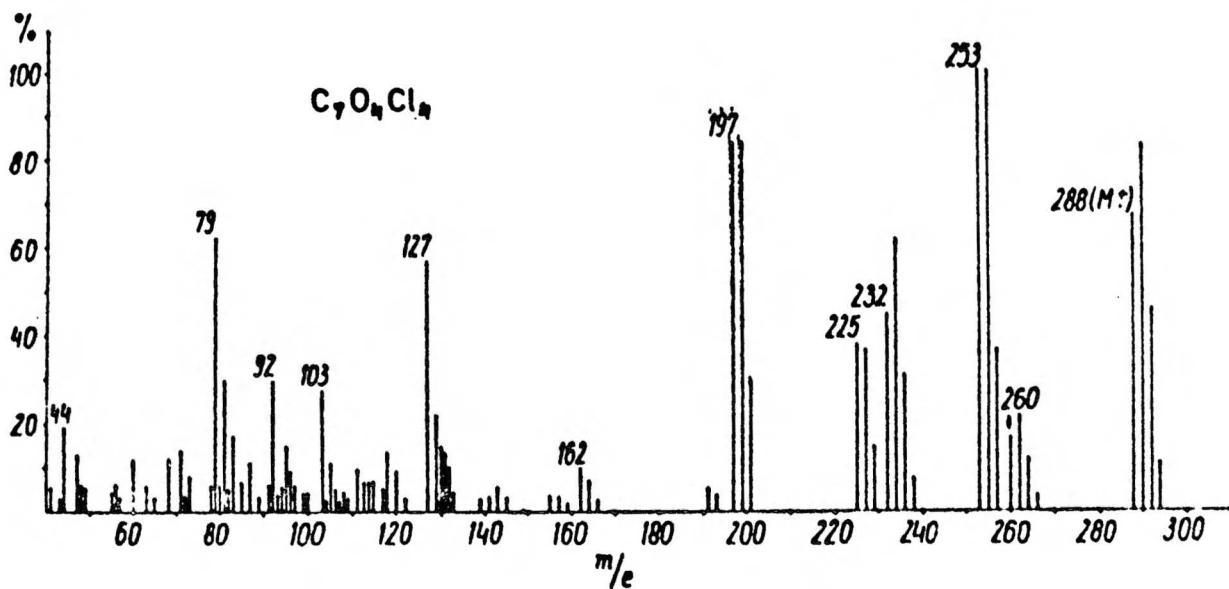




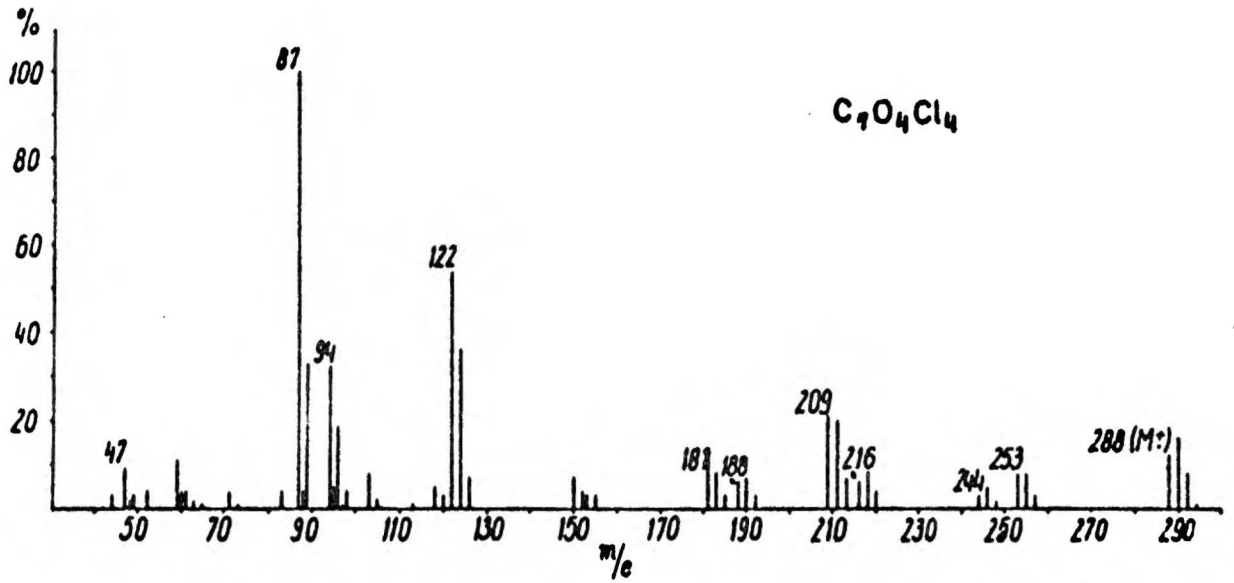
Rys. 93



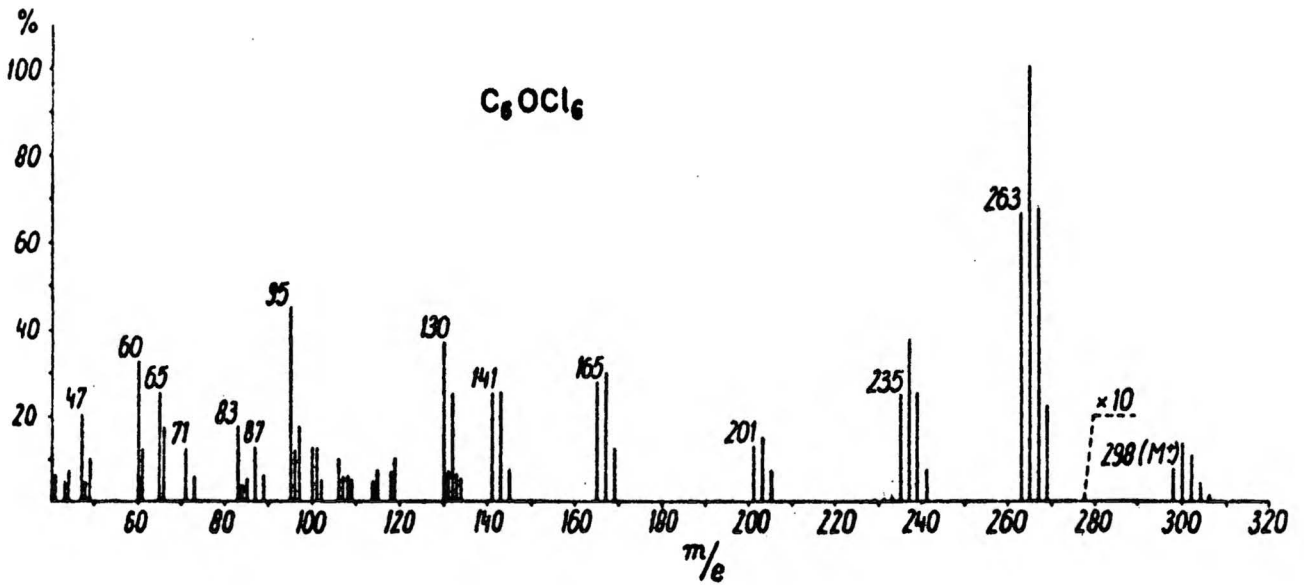
Rys. 94



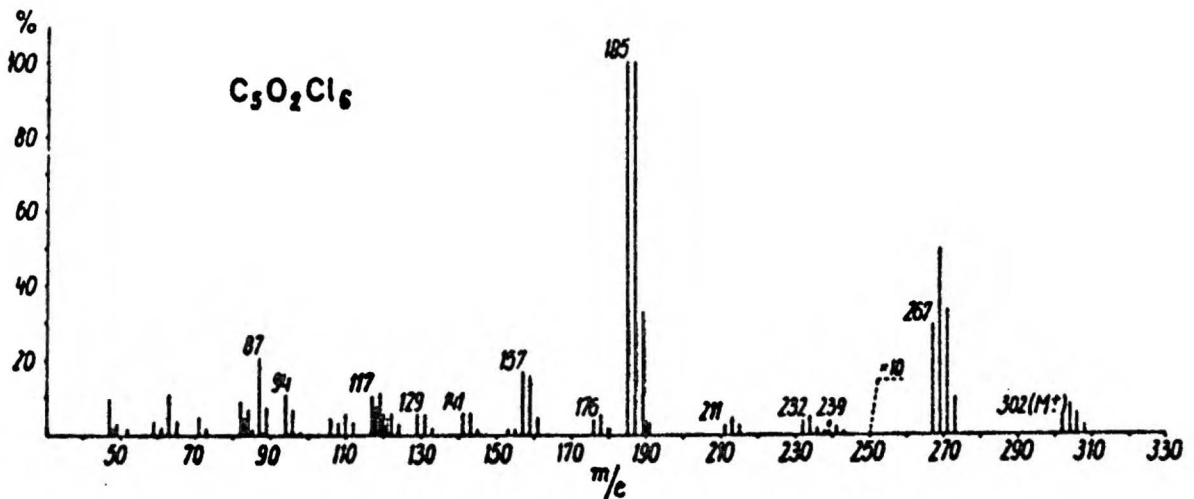
Rys. 95



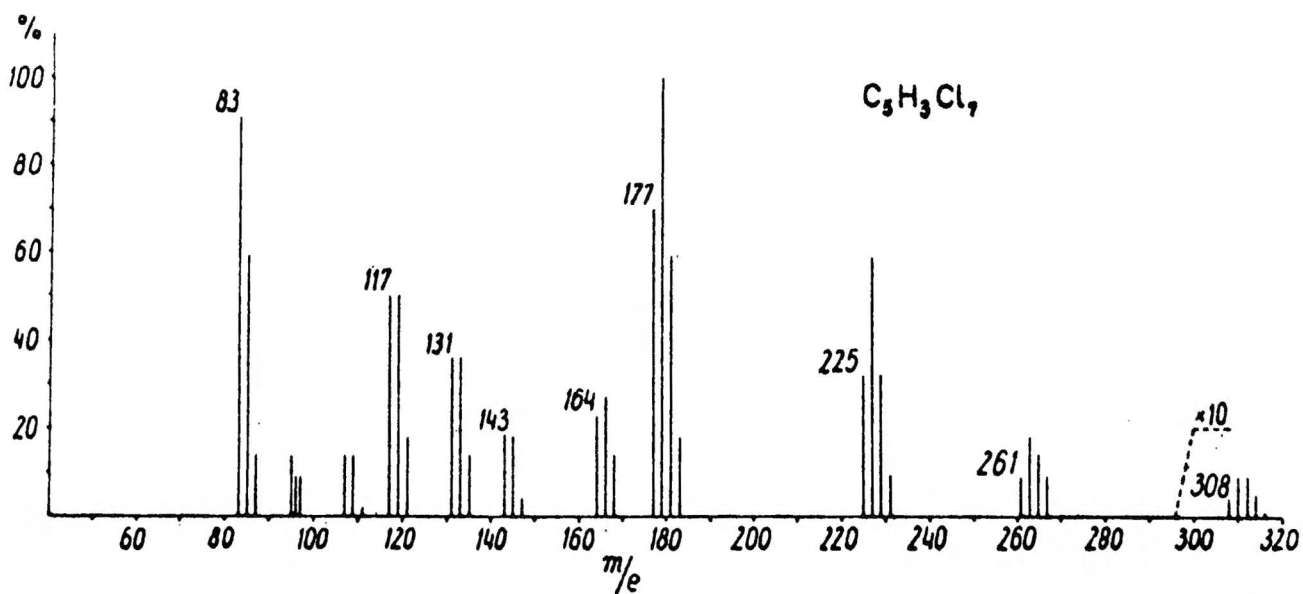
Rys. 96



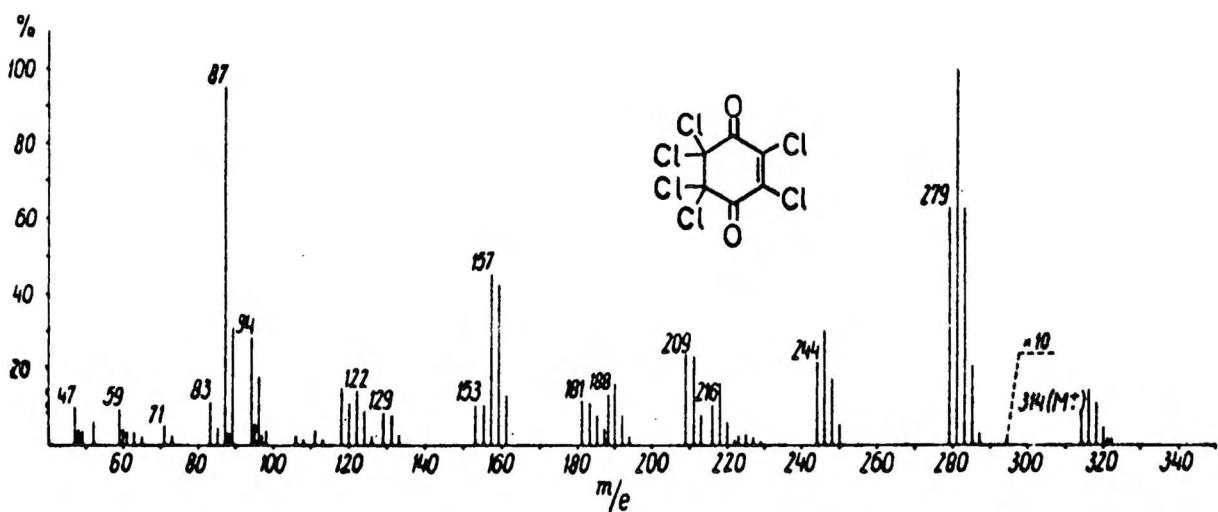
Rys. 97



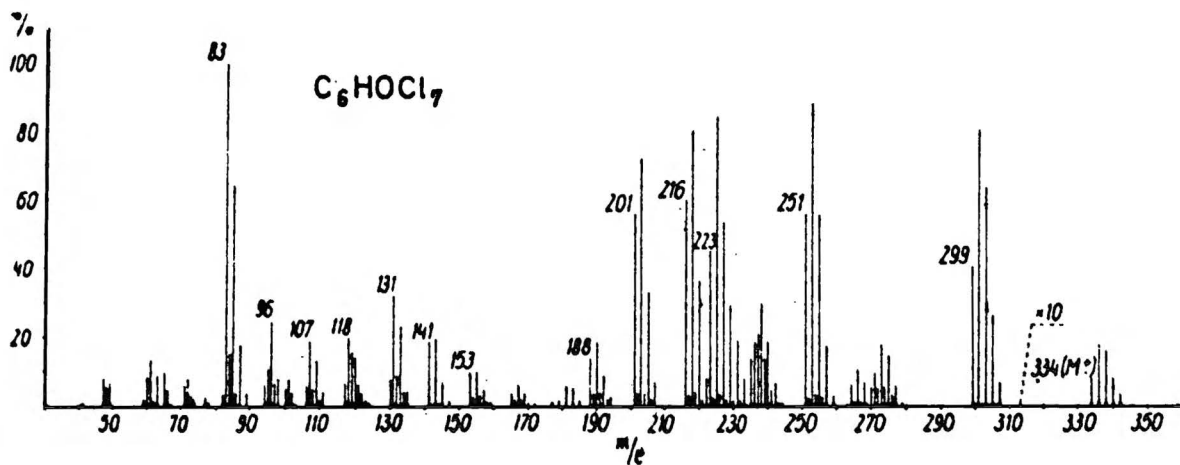
Rys. 98



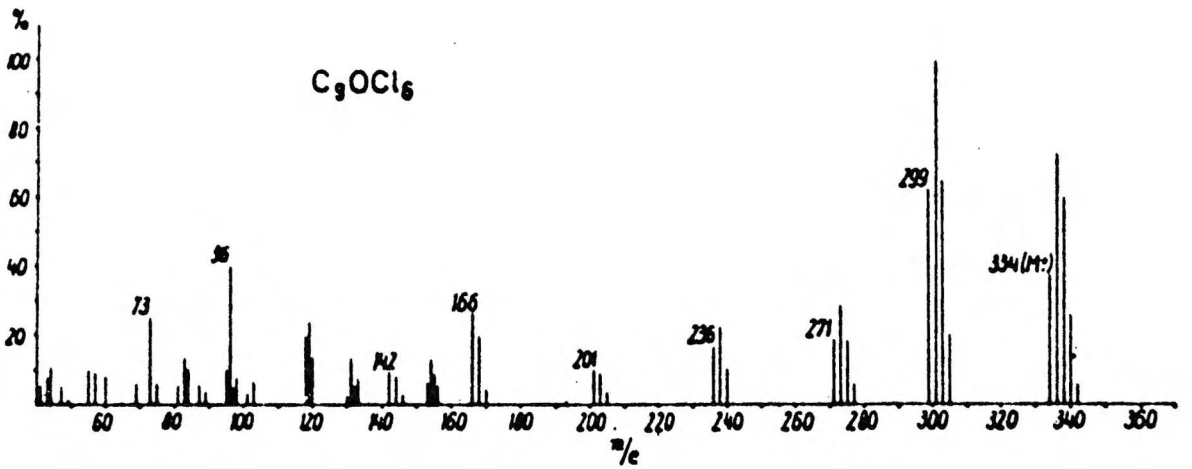
Rys. 99



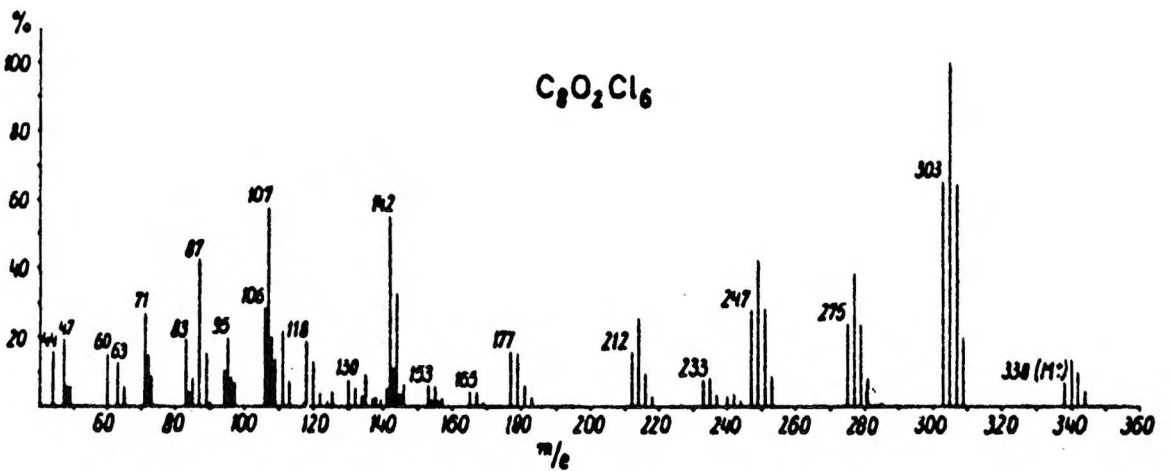
Rys. 100



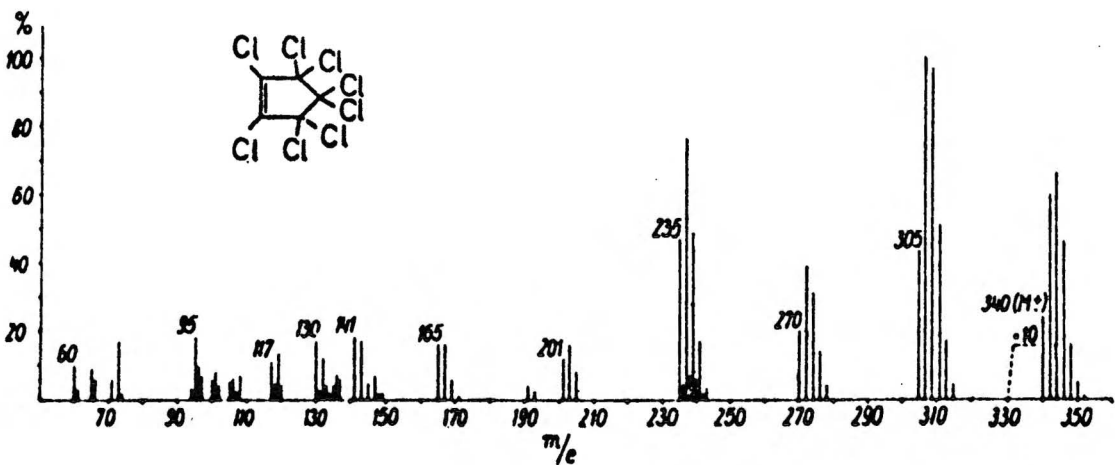
Rys. 101



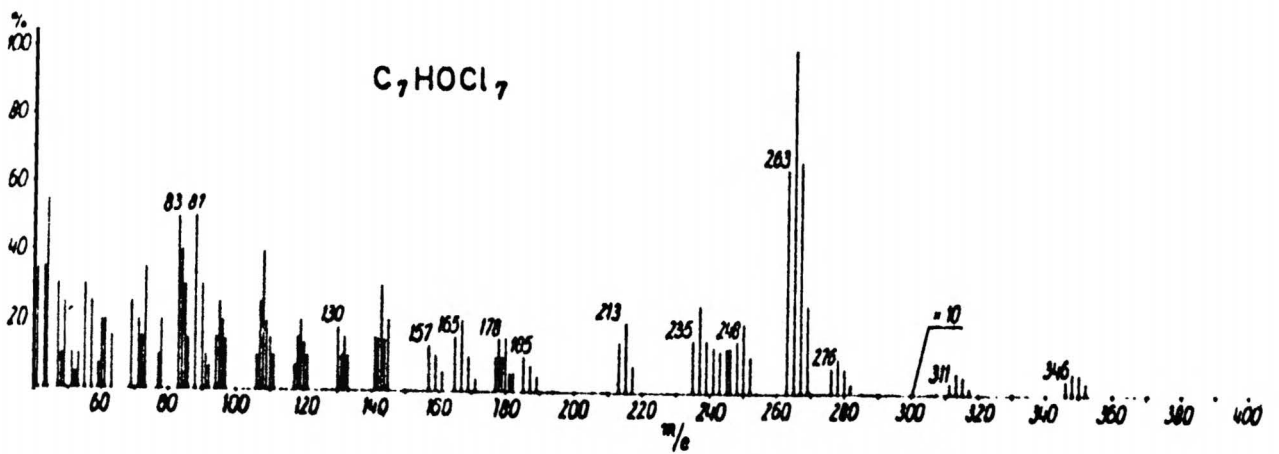
Rys. 102



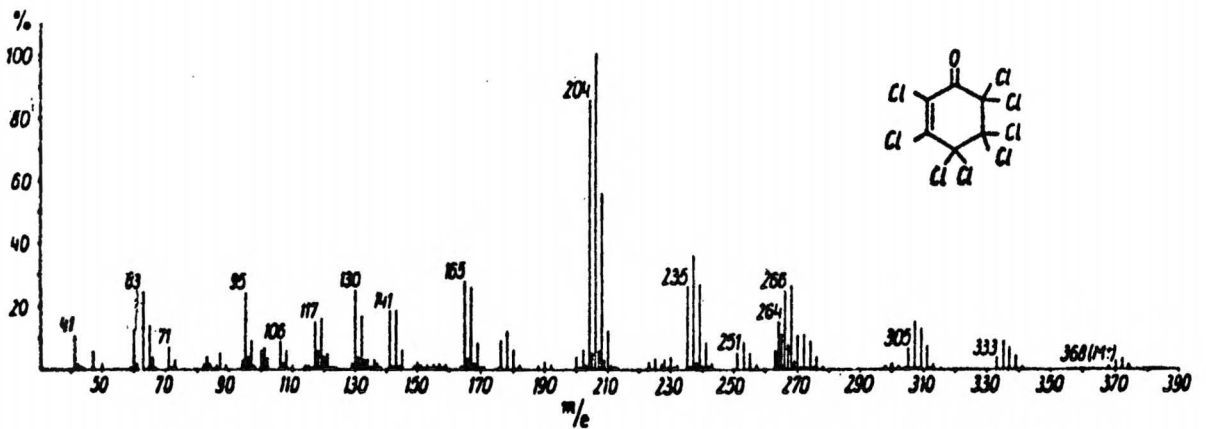
Rys. 103



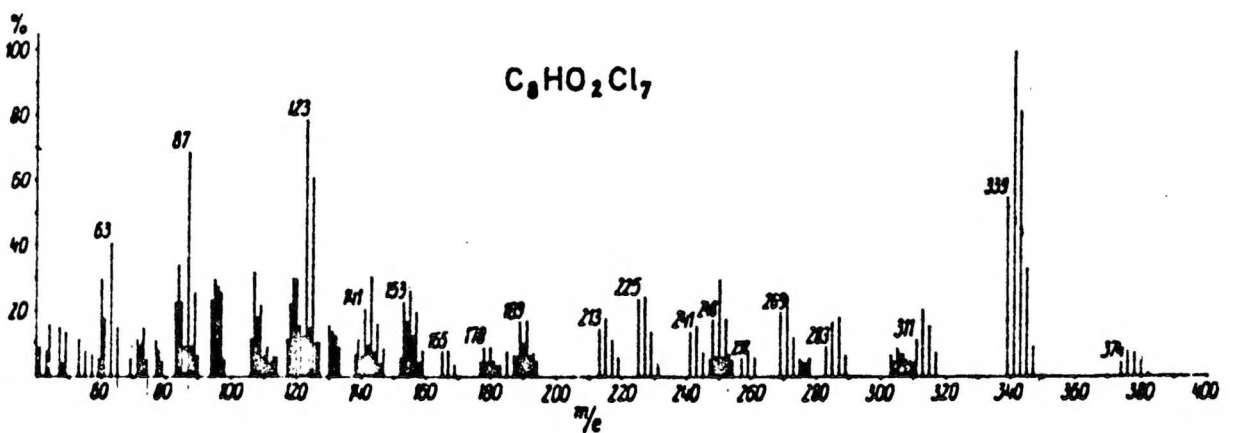
Rys. 104



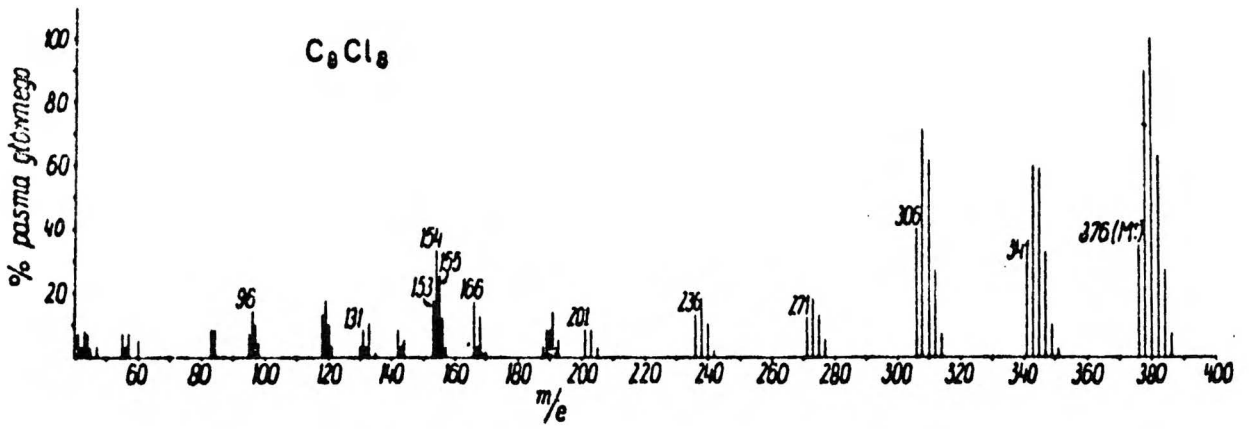
Rys. 105



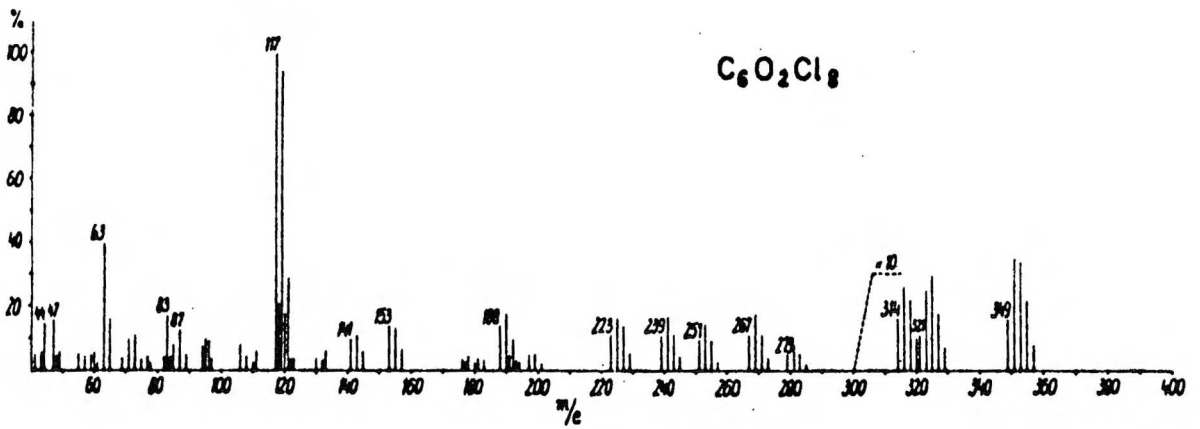
Rys. 106



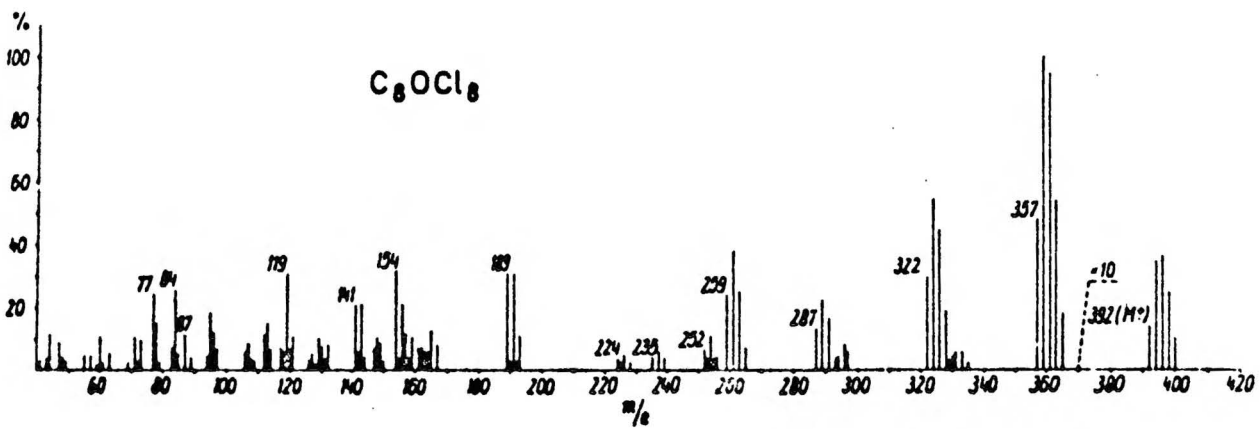
Rys. 107



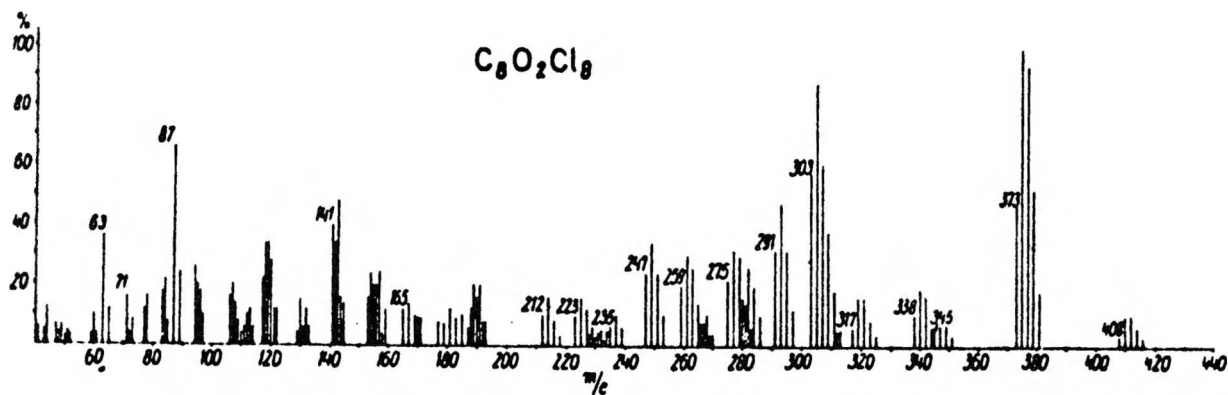
Rys. 108



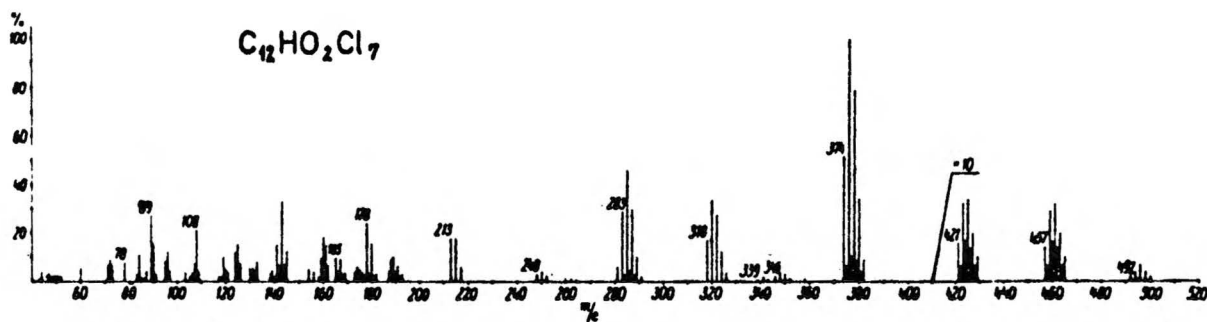
Rys. 109



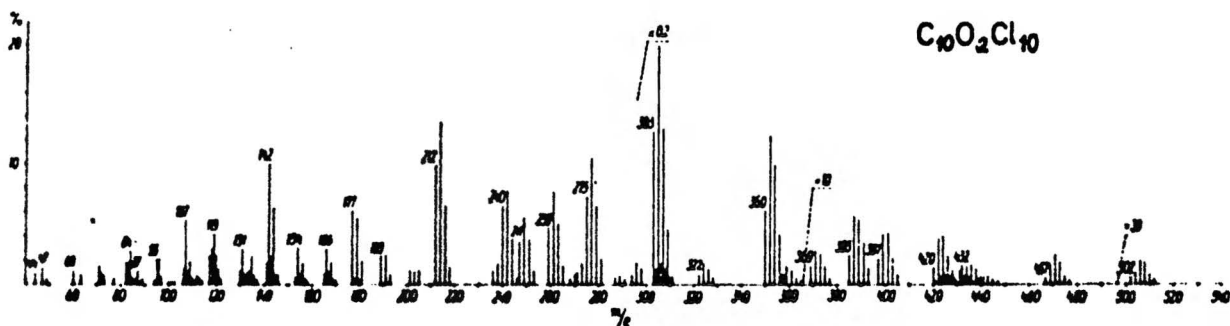
Rys. 110



Rys. 111

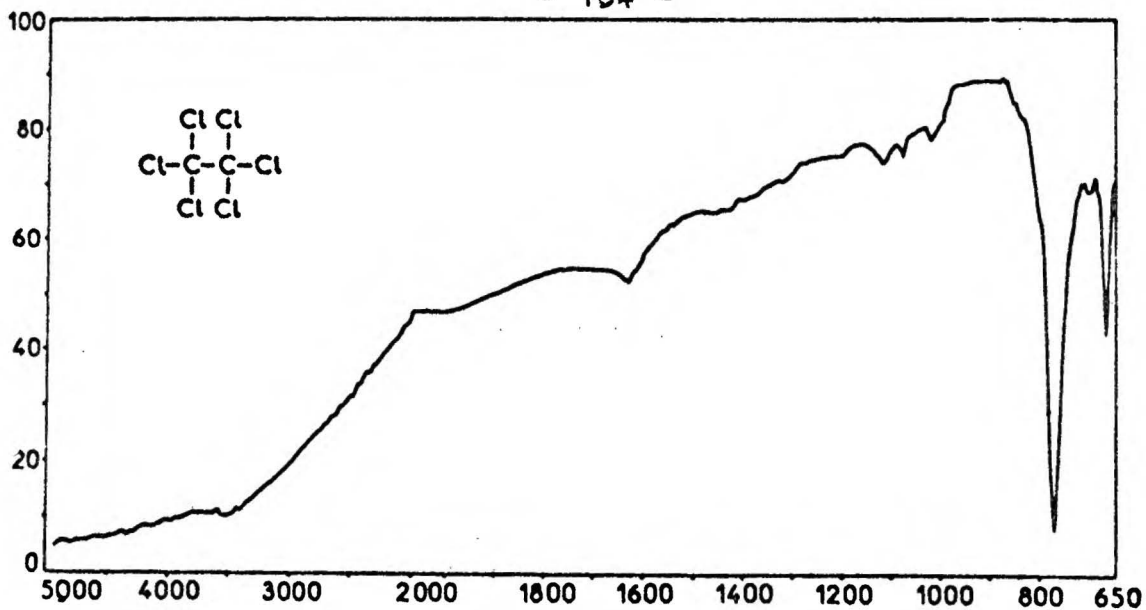


Rys. 112

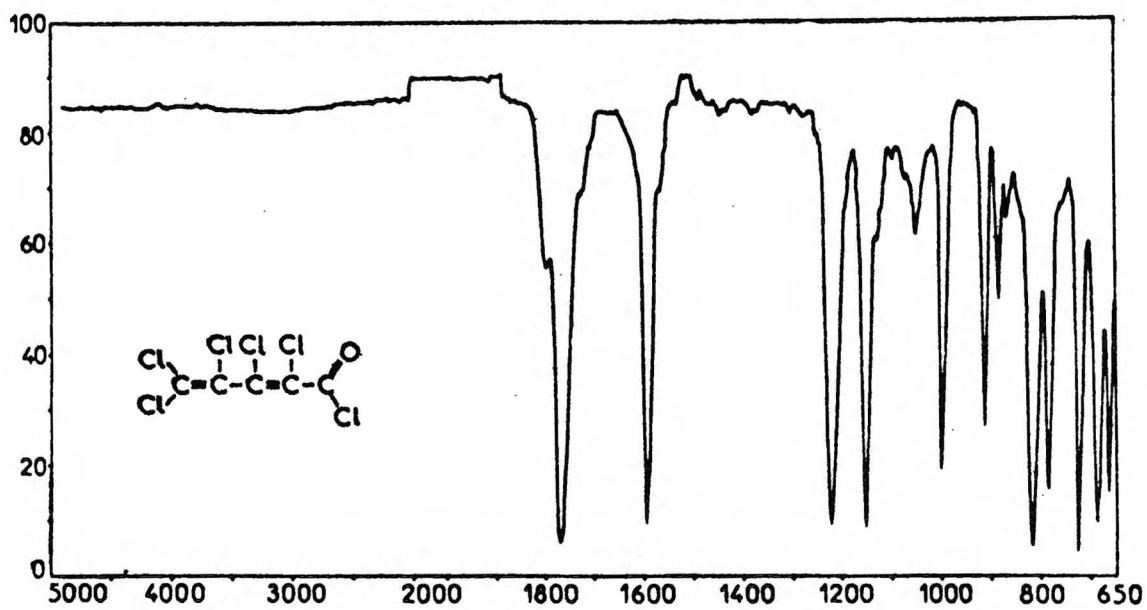


Rys. 113

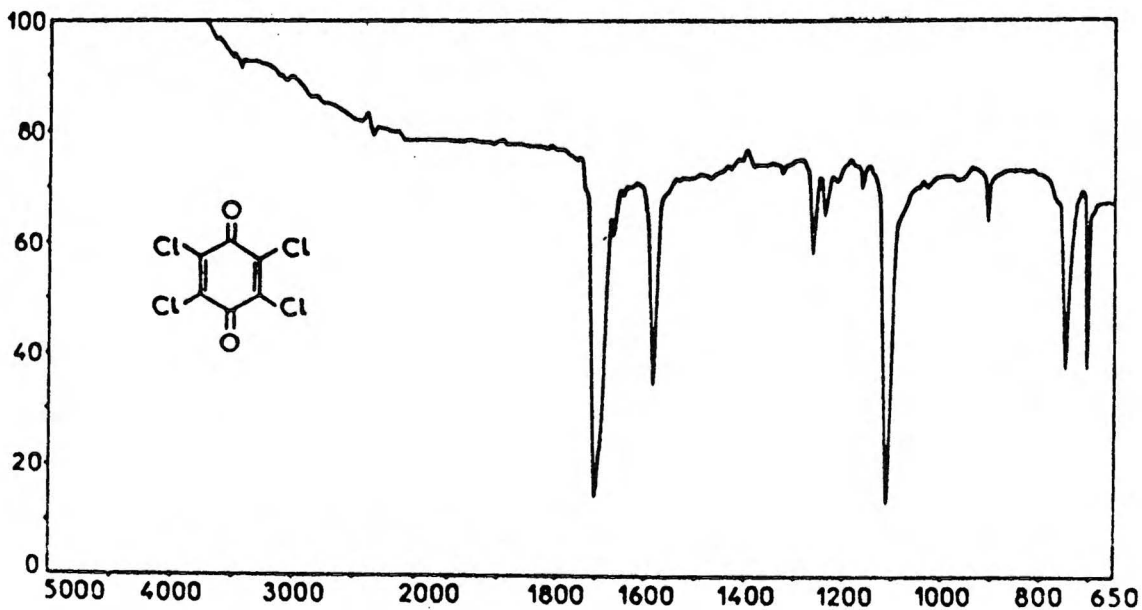
WIDMA W PODCZERWIENI



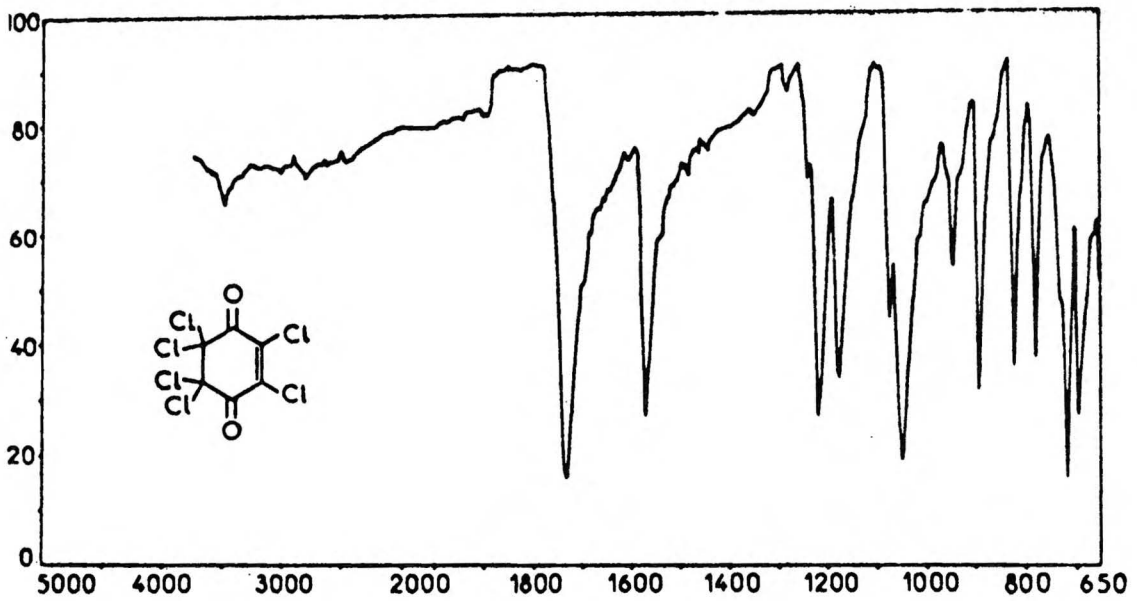
Rys. 114



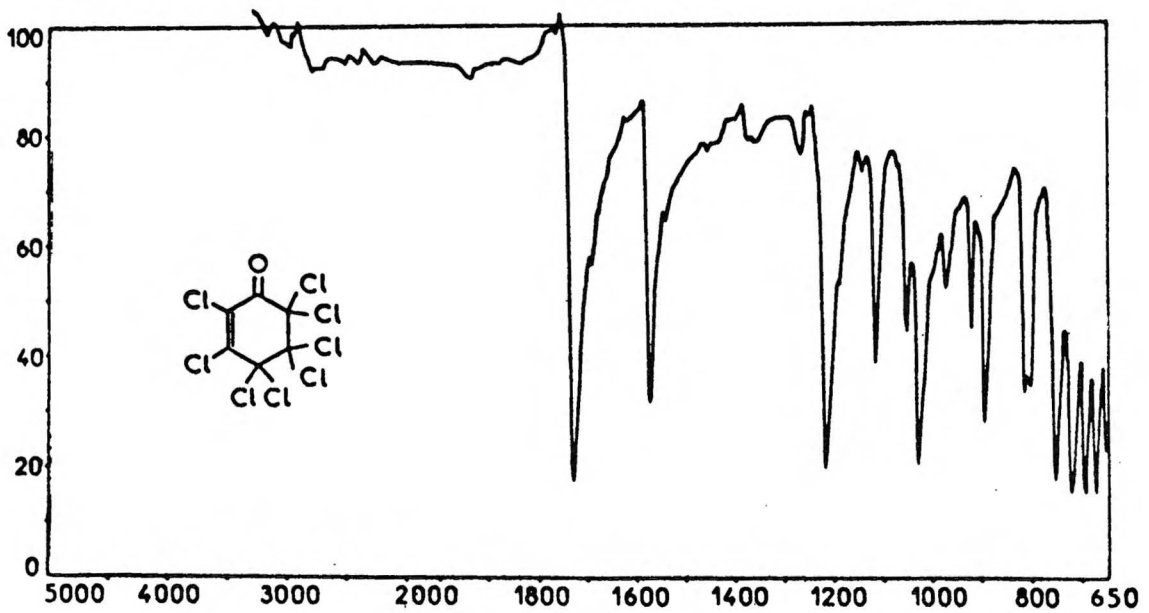
Rys. 115



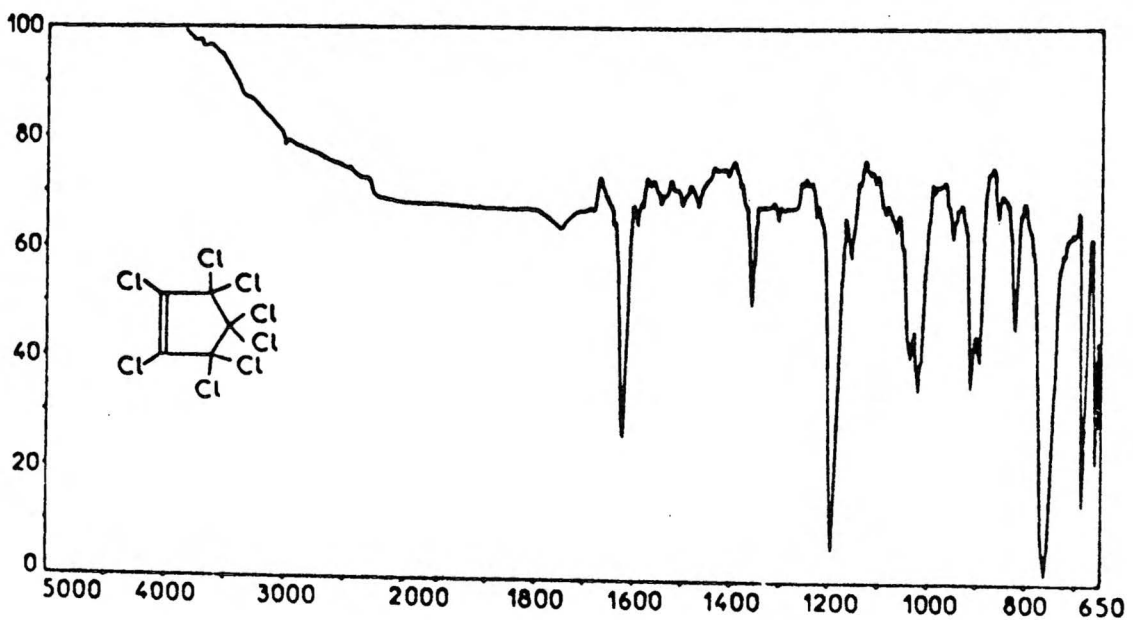
Rys. 116

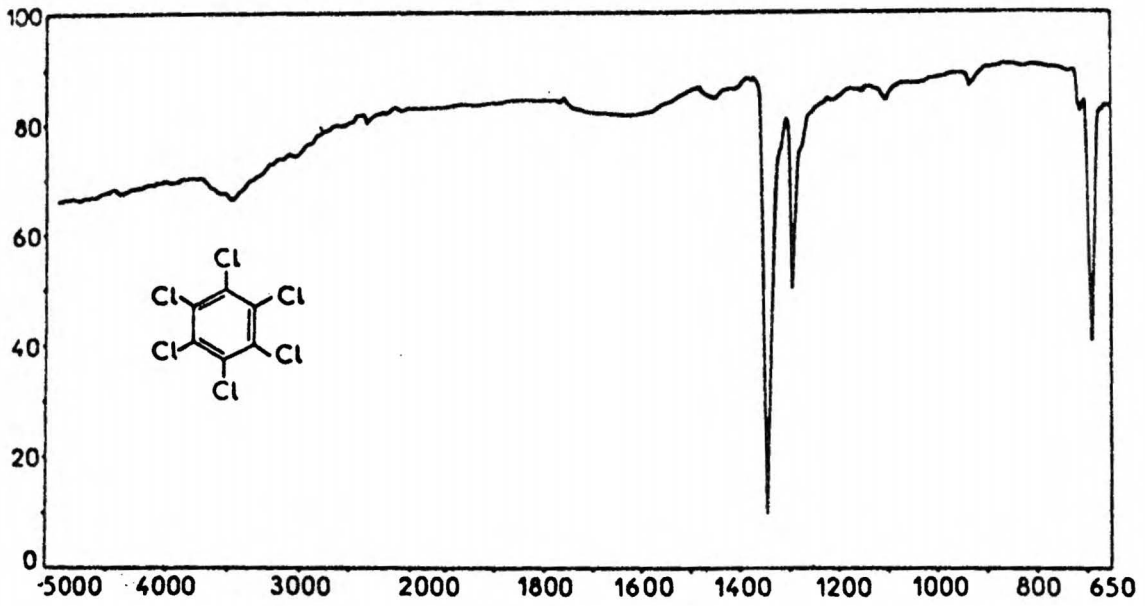


Rys. 117

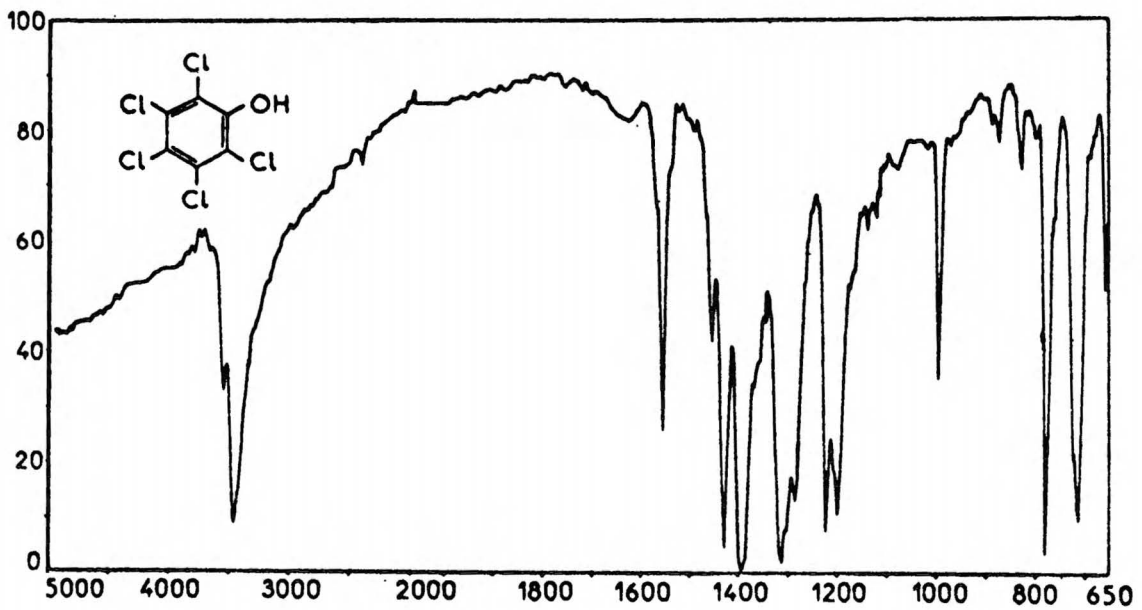


Rys. 118

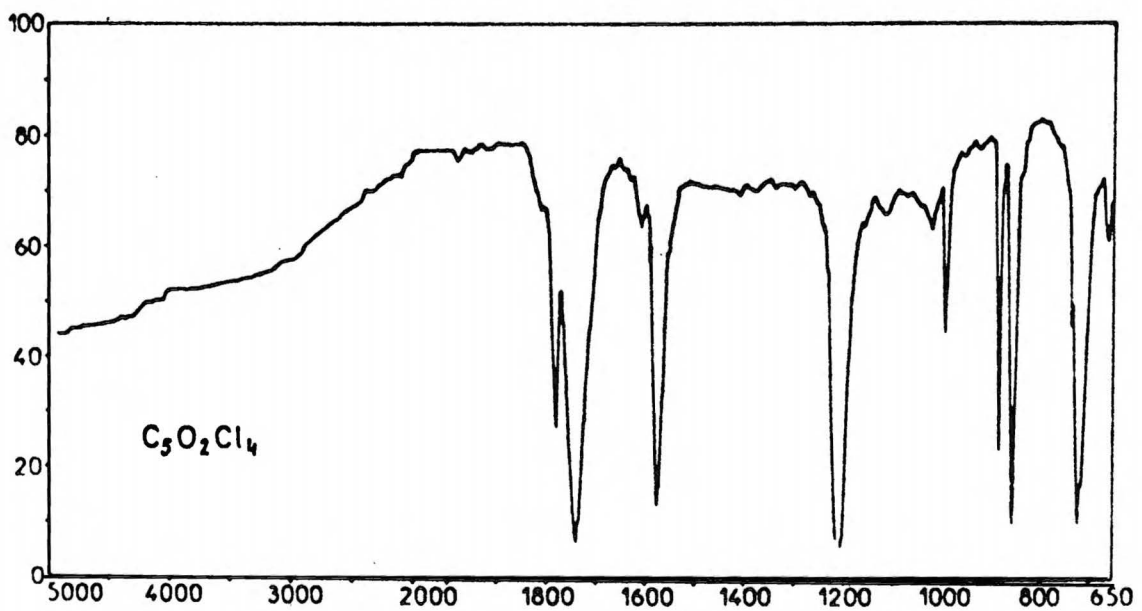




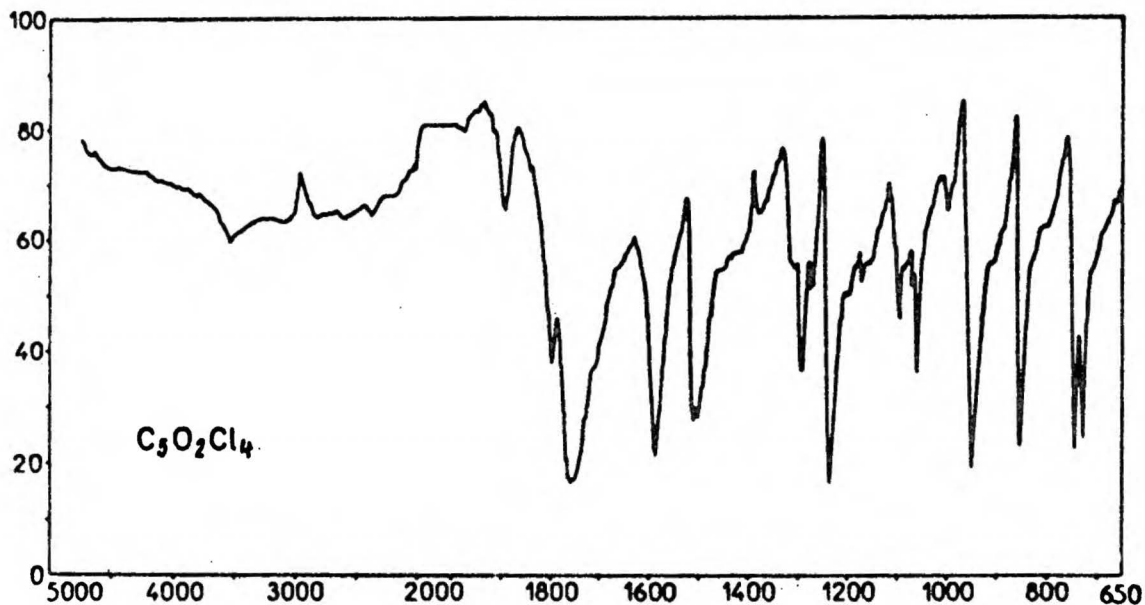
Rys. 120



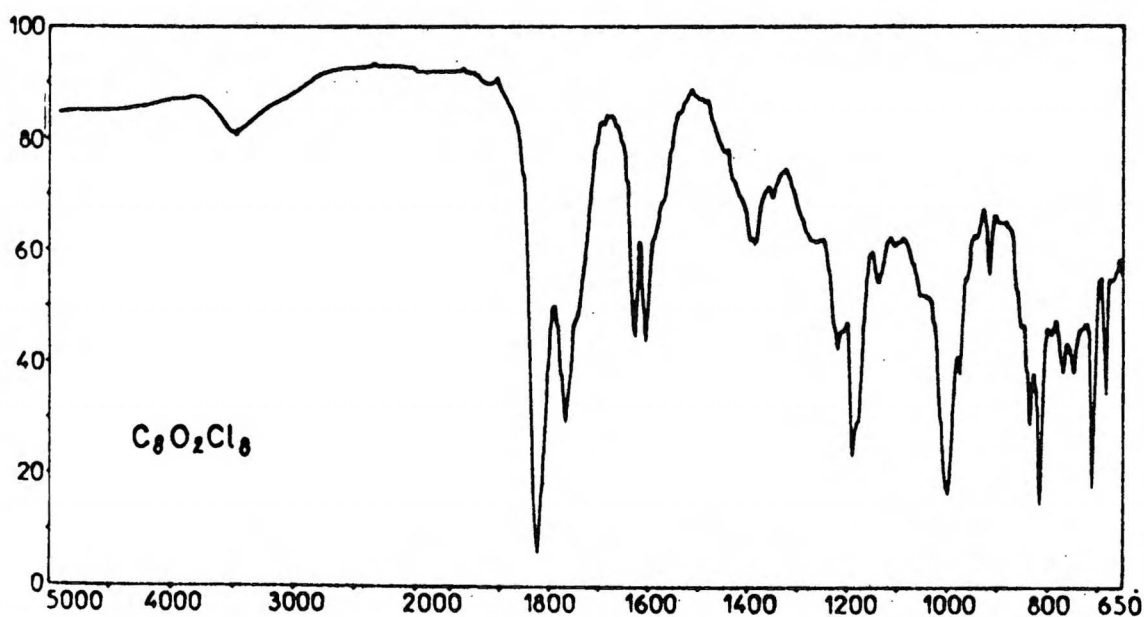
Rys. 121



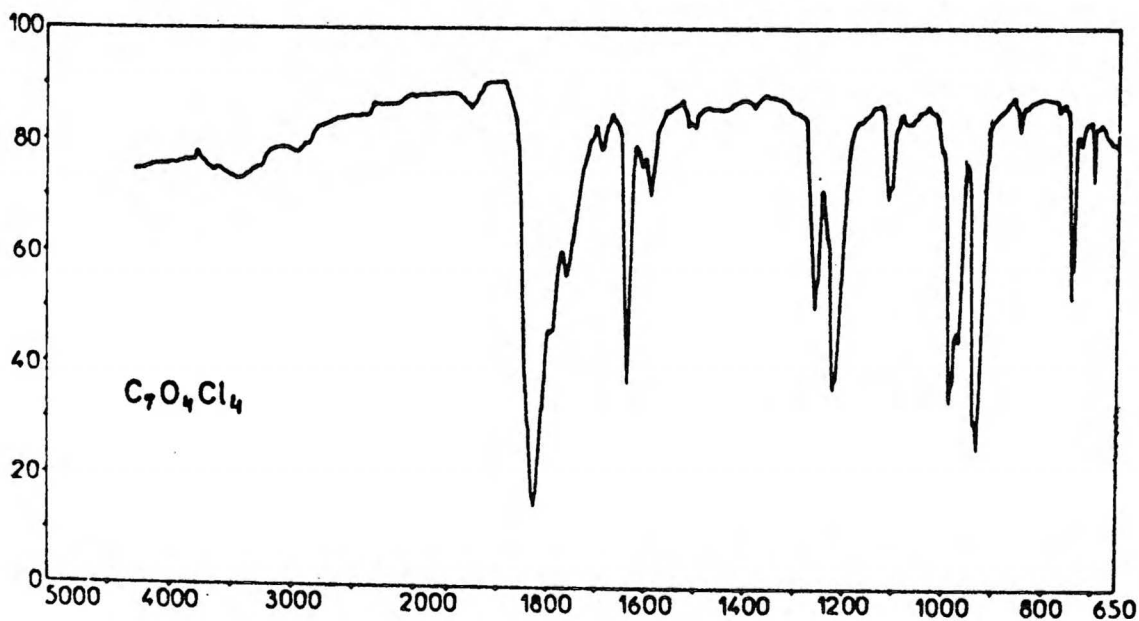
<http://rcin.org.pl>
Rys. 122



Rys.123



Rys. 124



<http://rcin.org.pl>
Rys. 125



Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

O-B.106/76



80000000109655