

Выводы

Введение сорбиновой кислоты, пропилового эфира сорбиновой кислоты и сорбинового спирта постепенно повышает фагоцитарную активность лейкоцитов морских свинок (в среднем на два-три раза), достигающую максимума на 15—20-й день. Повышенная фагоцитарная активность наблюдалась в течение всего периода обработки животных.

Сорбиновая кислота и ее эфиры наряду с бактерицидными и фунгицидными свойствами при ежедневном введении в организм *per os* в количестве 15 мг на 1 кг живого веса повышает сопротивляемость организма морских свинок по отношению к стафилококку 209 в два-три раза, в некоторых случаях — в четыре — шесть раз.

Литература

1. Степанова О. С. и др.— *Маслоб.-жир. пром.*, 1966, 2, 10—11.
2. Табак О. Н.— *Бюлл. научно-технической информации Молдав. н.-и. ин-та садоводства, виноградарства и виноделия*, 1961, 4, 99—101.
3. Фанг-Юнг А. Ф.— *Изв. высш. уч. зав. Пищ. технол.* 1963, 5, 81—82.
4. Мечников И. И. *Избранные труды АН СССР. Изд-во АН СССР, М.*, 1951, 520.
5. Winkelmann F.— *Milchwis.*, 1960, 15, 11, 565—571.
6. Verries J.— *Chim. et Ind.*, 1962, 87, 5, 631—676.
7. Roussel C.— *Rev. conserve*, 1962, 17, 3, 211—212.

ОБ ОКИСЛЕНИИ «ОТДУВА» С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

**А. В. Богатский, З. И. Жилина,
Д. Б. Фурман, М. В. Домбровская,
Е. А. Станкевич, О. Л. Соловьева**

**[Одесский государственный университет
им. И. И. Мечникова]**

Ранее мы сообщали о том, что карбоновые кислоты «отдува» (побочного продукта, образующегося при производстве битумов) стимулируют рост растений [1]. Ввиду того что «отдув» содержит небольшое количество кислот (около 1%), интересно было изучить возможность его окисления с целью увеличения содержания карбоновых кислот.

Мы поставили две серии опытов по окислению. При этом использовали обычные методики окисления [2, 3] и методы каталитического окисления [4, 5]. В первой предварительной серии окисление проводили с целью изучения сравнительной активности различных катализаторов. Исследовали MnO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , нафтенат марганца и нафтенат марганца с добавкой перекиси третичного бутила.

Наиболее эффективным катализатором окисления «отдува» оказался нафтенат марганца (0,05%) с добавкой перекиси третичного бутила (0,002%).

Вторую серию опытов для определения оптимальных температурных условий окисления проводили в присутствии катализатора (нафтенат марганца с добавкой перекиси третичного бутила). Опыты показали, что оптимальным режимом окисления является температура 120° С при скорости подачи воздуха 25 л/ч. В этих условиях удается достичь увеличения кислотного числа до 30 мг КОН/г, причем преимущественно образуются нафтенновые кислоты. При более высокой температуре процесс сдвигается в сторону получения окислот.

Таблица 1

Свойства метиловых эфиров кислот, полученных при окислении «отдува»

Фракция	Т. кип., °С (р, мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	Число омыления
I	67—135 (5)	0,9080	1,4540	306,81
II	140—172 (5)	0,9303	1,4600	216,92
III	215—265 (5)	0,9491	1,4650	190,8

Таким образом, показана принципиальная возможность повышения содержания кислот в «отдуве» до 5—6% путем окисления.

Полученные в результате окисления кислоты исследовали более подробно, для чего их подвергали трехкратной очистке по Шпицу и Хонигу [6], а затем превращали в метиловые эфиры. Метиловые эфиры перегоняли в вакууме, получая три фракции в широком интервале температур (табл. 1).

Как видно из табл. 1, полученные кислоты представляют, по-видимому, очень сложную смесь со свойствами, подобными свойствам других кислот такого же типа.

Мы изучили ростовую активность кислот «отдува» и кислот, полученных в результате окисления, на пшенице сорта Мичуринка и нуте Краснокутском. Предварительные опыты показали, что наилучшей ростовой активностью обладают кислоты, полученные при окислении «отдува» в присутствии нафтената марганца. В табл. 2 представлены данные, характеризующие сравнительную ростовую активность натриевых солей обычных кислот отдува (А) и натриевых солей кислот, полученных при окислении «отдува» в присутствии нафтената марганца (Б). Показатели роста определяли по отношению к контролю (100%) на 10-й и 18-й день опыта.

Из данных табл. 2 следует, что А и Б оказывают стимулирующее влияние на оба вида растений, но проявляется оно своеобразно и специфично.

Так, измерение высоты растений показало, что соли А и Б при действии на пшеницу проявляют стабильное стимулирующее действие. Действие на нут слабее, причем в начале наблюдается неко-

Таблица 2
Ростовая активность натриевых солей кислот «отдува» (А) и кислот, полученных при окислении «отдува» (Б) (в % к контролю)

Водный раствор натриевой соли, %	Высота растения		Длина корней		Сырой вес 10 растений		Сырой вес стеблей		Сырой вес корней	
	10-й	18-й	10-й	18-й	10-й	18-й	10-й	18-й	10-й	18-й
Пшеница сорта Мичуринка										
А, 0,005	103,0	130,0	100,0	171,7	104,0	112,0	111,0	113,6	109,1	109,8
А, 0,0005	102,0	108,0	97,6	107,6	89,0	98,0	103,0	97,6	70,0	98,7
Б, 0,005	107,5	88,4	141,2	111,0	112,0	101,0	111,2	132,8	137,0	105,6
Б, 0,0005	107,0	110,5	107,6	108,4	109,2	123,0	111,2	141,6	129,3	104,2
Нут Краснокутский										
А, 0,005	94,8	104,9	106,9	110,5	97,4	112,9	92,5	107,7	86,5	125,3
А, 0,0005	98,4	102,0	100,0	108,4	95,2	101,6	97,1	104,1	98,0	103,4
Б, 0,005	98,6	89,1	105,3	104,9	83,2	89,1	85,6	96,0	85,0	82,9
Б, 0,0005	104,8	111,0	106,0	122,9	103,8	120,0	110,0	109,4	103,0	151,4

торое угнетение роста, а затем усиление. Особенно четко проявляется стимулирующее действие при сравнении веса растений.

Интересно, что закономерности изменения длины и веса растений соответствуют закономерностям изменения длины корней и коррелируют с данными об изменении зеленой массы растений.

Таблица 3
Ростовая активность (в % к контролю) отдельных фракций кислот, полученных при окислении «отдува», при действии на пшеницу сорта Мичуринка

Водный раствор натриевых солей, %	Высота растения	Длина корней	Сырой вес растений	Сырой вес стеблей	Сырой вес корней	Сухой вес растений	Сухой вес стеблей	Сухой вес корней
I 0,005	104,77	131,62	106,50	107,80	119,30	117,36	114,60	123,00
I 0,0005	100,04	135,80	99,32	94,96	112,00	102,00	102,50	100,00
II 0,005	101,00	118,10	105,90	106,00	105,40	125,00	119,50	127,80
II 0,0005	104,31	124,40	112,80	106,20	132,00	112,00	121,96	116,13
III 0,005	113,70	117,60	117,90	120,90	109,40	119,10	136,60	—
III 0,0005	108,76	136,40	110,41	108,49	116,00	118,70	117,10	112,00

В табл. 3 приведены данные, характеризующие сравнительную ростовую активность отдельных фракций кислот, полученных при окислении «отдува». Из этой таблицы видно, что наибольшим стимулирующим эффектом обладают натриевые соли высококипящих кислот.

Из сказанного можно сделать вывод о том, что соли кислот, полученных при окислении «отдува», являются стимуляторами роста не меньшей эффективности, чем другие стимуляторы подобного типа и что ростовая активность существенно зависит от состава указанных кислот.

Экспериментальная часть

Сырьем для окисления служила среднесуточная проба «отдува», полученного при окислении гудрона восточных нефтей СССР из битумной установки Одесского нефтеперерабатывающего завода, имевшая следующие показатели: $d_4^{20} = 0,8830$; $n_D^{20} = 1,4909$; Т. застыв. $7,5^\circ\text{C}$; вспышки по Мартенс — Пенскому 66°C ; содержание серы 2,28%; молекулярный вес 217, иодное число 4,6; кислотное число 3,7 мг КОН/г. Групповой состав: углеводороды 84,55%; спирто-бензольные и бензольные смолы 15,45%.

Полученный таким образом «отдув» разделяли на две части, из которых одну обрабатывали 10%-ным раствором NaOH с целью удаления кислот и фенолов, а вторую оставляли без изменений. Следовательно, окислению подвергался как «отдув», содержащий кислоты, так и «отдув» без кислот.

Первую серию опытов проводили в реакционной колбе, снабженной термометром, обратным холодильником и пробоотборником. Воздух подавали через рассеивающий фильтр со скоростью 25 л/ч, а температуру окисляющейся смеси поддерживали в пределах $115—120^\circ\text{C}$. Окисление проводили непрерывно и контролировали определением кислотных чисел и некоторых других констант.

Вторая серия опытов проходила в стеклянной колонке с электрообогревом. Диаметр колонки 5,5 см, длина 100 см, объем стеклянной насадки 700 см³. Воздух подавали со скоростью 25 л/ч. В этих опытах в качестве катализатора использовали нафтенат марганца (0,05% в пересчете на Mn) с добавкой перекиси третичного бутила (0,002%), при температуре 130°C , времени окисления 22 ч. При этих условиях кислотное число достигало величины 33,7.

Выделенные из оксидата по методике [7] кислоты представляли сложную смесь, содержащую нафтеновые кислоты и оксикислоты. Натриевые соли синтезировали обычным методом после трехкратной очистки кислот от примесей. Константы смесей кислот после очистки были следующими: кислотное число 222,6 мг КОН/г; число омыления 222,13 мг КОН/г; иодное число 8,0; $d_4^{20} = 0,9882$; $n_D^{20} = 1,478$.

Метилловые эфиры указанных кислот, полученные обычной этерификацией, являются легкоподвижными жидкостями с неприятным запахом, напоминающим фруктовый, но имеющим навязчивый характер.

Фракционирование метиловых эфиров проводили из колбы Фаворского с колонкой Вигре (60 см). Некоторое количество эфи-

ров каждой фракции омылено до кислот, а кислоты переведены в соли и использованы для физиологических испытаний.

Физиологические испытания проводили согласно методикам [1]. Семена пшеницы Мичуринка и нута Краснокутского замачивали на 12 ч в растворах указанных солей двух концентраций (0,005 и 0,0005%).

Выводы

Показана возможность окисления «отдува» с целью увеличения в нем относительного содержания нафтеновых кислот. Одним из лучших катализаторов указанной реакции является нафтенат марганца в смеси с перекисью третичного бутила при оптимальной температуре 120° С.

Натриевые соли нафтеновых кислот, полученных окислением «отдува», обладают ростовой активностью, подобной активности солей кислот «отдува».

Наибольшую физиологическую активность проявляют высококипящие фракции кислот, полученные при окислении «отдува».

Литература

1. Богатский А. В. и др. IX Менделеевский съезд. Рефераты докладов и сообщ. «Наука», М., 2, 1965, 9.
2. Ржавская Ф. М.— Нефтепереработка и нефтехимия, 1962, 5.
3. Лосев Н. П., Смирнов Р. Н.— В кн.: Проблемы окисления углеводородов. Изд-во АН СССР, М., 1954, 152.
4. Зейналов Б. К., Ахундов А. А.— Азерб. хим. ж. 1964, 2.
5. Тютюников Б. И.— Нефтяное и сланцевое хозяйство, 1924, 6, 3, 471.
6. Нафтали М. Химия, технология и анализ нафтеновых кислот. Госхимиздат, М., 1934, 26.
7. Рыбак Б. М. Анализ нефти и нефтепродуктов. Госпотехиздат, М., 1962, 455.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НЕФТЯНЫХ КИСЛОТ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА И «ОТДУВА», ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ВОСТОЧНЫХ НЕФТЕЙ СССР

**Р. В. Анброх, Л. Д. Загрийчук,
О. Л. Соловьева, И. А. Новицкая,
А. В. Богатский**

**[Одесский государственный университет
им. И. И. Мечникова]**

Совместными работами сотрудников кафедры органической химии Одесского госуниверситета и Одесского нефтеперерабатывающего завода (ОНЗ) показано, что натриевые соли кислот «отдува» (побочного продукта битумного производ-