

# ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА ДЕЙСТВИЯ СИККАТИВОВ III

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСЫХАНИЯ СИККАТИВИРОВАННОГО ЛЬНЯНОГО МАСЛА  
С ПОМОЩЬЮ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ\*

К. ЮХАС

(Политехнический Институт, Будапешт, Кафедра пластических масс и резины)  
(Поступило 15 мая 1962 г.)

## Введение

Мысль о том, чтобы с помощью инфракрасной спектроскопии исследовать изменения, наступающие в процессе высыхания льняного масла, сиккативированного различными металлическими мылами и на этой основе делать выводы о механизме действия отдельных сиккативов, возникла при изучении сообщения Мюллера и Смиса [1]. Эти авторы изучали процесс высыхания льняного масла без сиккатива и сиккативированного оптимальной смесью четырех сиккативов (Со, Мп, Рb и Са) снятием инфракрасных спектров пленок и параллельным химическим исследованием. Установлено, что сиккативированное масло высыхает с меньшим количеством кислорода, чем масло без сиккатива, и что в высушенной масляной пленке только часть связанного кислорода образует поперечные связи, а большая часть кислорода может быть обнаружена в виде групп ОН, ООН и СО.

Данных по исследованию действия отдельных сиккативов по изменениям инфракрасного спектра высыхающей пленки в литературе не имеется.

## Литературная часть

В своей сводной статье О'Коннор [2] сообщает о применении инфракрасной спектрофотометрии в области производных жирных кислот. В таблице перечисляет 100 полос поглощения, которые могут быть полезными при изучении подобных веществ. Из этой таблицы приводим самые важные области, в которых можно ожидать изменение поглощения во время автоокисления масляной пленки.

1) В интервале частот  $3450-3636 \text{ см}^{-1}$  ( $2,75-2,90 \mu$ ) за счет появления группы О—Н в виде спиртовых гидроксильных, гидроперекисных и карбоксильных групп.

2) В интервале  $3012-3049 \text{ см}^{-1}$  ( $3,28-3,32 \mu$ ) за счет исчезновения  $\alpha$ -метиленовых групп или С—Н связей углеродного атома, обладающего двойной связью.

\* Часть кандидатской диссертации.

3) Между  $1653$  и  $1739$   $\text{см}^{-1}$  ( $5,75$ — $6,05$   $\mu$ ) за счет карбонильных групп (альдегидных, кетонных и карбоксильных), появляющихся наряду с имеющимися в субстрате карбонилами сложноэфирных групп.

4) В интервале  $1064$ — $1149$   $\text{см}^{-1}$  ( $8,7$ — $9,4$   $\mu$ ) за счет простых эфирных групп, могущих появиться в процессе автоокисления.

5) В интервале  $667$ — $1000$   $\text{см}^{-1}$  ( $10$ — $15$   $\mu$ ) за счет изомеризации двойных связей.

1) Гонн, Безманн и Дауберт [3] исследовали инфракрасное поглощение при автоокислении льняного масла особенно при частоте  $3448$   $\text{см}^{-1}$  ( $2,9$   $\mu$ ) Параллельно провели исследования для определения того, в какой мере причиной поглощения при  $3448$   $\text{см}^{-1}$  являются группы  $-\text{OON}$ ,  $-\text{OH}$  и  $-\text{C(=O)OH}$ . Они пришли к выводу, что причиной поглощения являются главным образом гидроксильные группы.

В противоположность этому Оверхолт и Элм [4] в окисленном масле обнаружили совсем немного спиртовых  $\text{OH}$  групп ( $2\%$ ). Метод, применяемый Гонном и сотрудниками, другие авторы [2,5] тоже считают ненадежным для определения количественного соотношения групп, дающих поглощение при  $3448$   $\text{см}^{-1}$ .

Адамс и Оксие [6] исследовали в процессе автоокисления инфракрасные спектры дипентаэритритовых эфиров ненасыщенных жирных кислот. Поглощение  $\text{OH}$  групп ими обнаружено при  $3424$ — $3597$   $\text{см}^{-1}$  ( $2,78$ — $2,83$   $\mu$ ).

Шрив и сотрудники [7] обнаружили полосу поглощения  $\text{OH}$  группы различных гидроперекисей и спиртов в интервале  $3450$ — $3540$   $\text{см}^{-1}$  ( $2,90$ — $2,82$   $\mu$ ).

Прайвет, Никель и сотрудники [8] обнаружили сильный максимум поглощения в интервале  $3375$  и  $3400$   $\text{см}^{-1}$  ( $2,96$ — $2,94$   $\mu$ ) при исследовании концентрата гидроперекисей, образующихся при автоокислении метиллинолената.

Крецелиус и сотрудники [5] при изучении инфракрасного спектра льняного масла, сиккативированного кобальтом и свинцом, наблюдали при автоокислении появление и усиление интенсивной полосы поглощения при  $3409$   $\text{см}^{-1}$  ( $2,93$   $\mu$ ). Поглощение в течение 10 часов возрастало до максимума, затем оставалось на этом уровне в течение 190 часов.

Полосы поглощения  $\text{OH}$  групп изучались и другими исследователями [9, 10]. В итоге можно установить, что причиной возникновения и усиления полосы при  $3450$   $\text{см}^{-1}$  ( $2,9$   $\mu$ ) является появление и увеличение числа каких-то групп  $\text{OH}$  в процессе автоокисления. Согласно мнению Слоуер и Дюген [11] применением призмы соответствующей разрешающей способности можно различить спирты от гидроперекисей и кислот, однако последние слишком близки друг к другу для того, чтобы могли быть разделены.

2) В интервале  $3012\text{—}3049\text{ см}^{-1}$  ( $3,28\text{—}3,32\ \mu$ ) в инфракрасном спектре эфиров ненасыщенных жирных кислот многими исследователями была обнаружена полоса поглощения и ее исчезновение в процессе автоокисления [1, 2, 3, 5, 6, 12—16]. Мнения о происхождении полосы расходятся.

Адамс и Оксие [6], Садерленд [12], Прайветт и сотрудники [13] приписывали эту полосу валентному колебанию связи С—Н метиленовой группы, находящейся в  $\alpha$ -положении к двойной связи. Однако Синклер и сотрудники [14], Крецелиус и сотрудники [5], Шеппар [15], а также Мюллер и Смис [1] относят эту полосу к связи С—Н углерода двойной связи. Исчезновение этой связи пытались объяснить с одной стороны теорией Фармера [6], согласно которой автоокисление идет у метиленовой группы в  $\alpha$ -положении к двойной связи, с другой стороны предположением о том, что автоокисление протекает с исчезновением двойной связи [5].

3) В интервале частот  $1653\text{—}1739\text{ см}^{-1}$  ( $5,75\text{—}6,05\ \mu$ ) появляются все виды карбонильной группы. Принимая во внимание то, что полосы поглощения различных карбонильных групп располагаются очень близко друг к другу и практически сливаются в одну полосу, в случае эфиров жирных кислот из-за присутствия значительного количества эфирных карбонильных групп трудно установить вновь образовавшиеся в относительно малом количестве карбонильные группы альдегидных, кетонных и карбоксильных группировок. Среди проведенных в этой области работ отметим работы Чанг и Куммеров [17], Прайветт и сотрудников [13], Крецелиус и сотр. [5], Шрив и сотр. [7], Николс и Гофманн [9], Адамс [18], Дюген и сотр. [10], Мюллер и Смис [1], которые при автоокислении занимались «расширением» полосы поглощения эфирного карбонила и не могли этим путем установить, какие новые карбонильные группы образовались и в каком количестве.

Кузьминский, Постовская и сотрудники [19, 20] для разделения различных типов карбонильных групп, образующихся в процессе автоокисления каучуков и резин, применяли метод, при котором карбоксильные группы превращали в солевые, благодаря чему полоса их поглощения в значительной степени сдвинулась и не мешала поглощению альдегидного и кетонного карбонила.

4) Появление простых эфирных групп —С—О—С— в процессе автоокисления высыхающих масел по появлению полосы поглощения в интервале  $1150\text{—}1165\text{ см}^{-1}$  ( $8,7\text{—}9,4\ \mu$ ) обнаружить до сих пор не удалось, хотя это представляло бы значительный интерес с точки зрения выяснения структуры полимеров, образующихся при пленкообразовании.

Догадкин и Клаузен [22] при вулканизации каучука обнаружили образование связей —С—О—С— наряду с —С—S— связями.

5) Множество работ [1, 2, 5, 7, 8, 13, 23, 24—29] было проведено по исследованию изменений инфракрасного спектра в области частот  $667\text{—}1000\text{ см}^{-1}$  ( $10\text{—}15\ \mu$ ) происходящих при автоокислении эфиров ненасыщенных

жирных кислот. В этих работах убедительно было доказано, что в процессе автоокисления происходит цис-транс изомеризация и сопряжение двойных связей масла.

### Экспериментальная часть

Инфракрасные спектры были сняты в Центральном Научно-Исследовательском Институте химии Венгерской Академии Наук на двухлучевом инфракрасном спектрографе типа «Zeiss UR—10». Автоокисление олиф было исследовано на образцах, нанесенных в тонком слое на пластины NaCl.

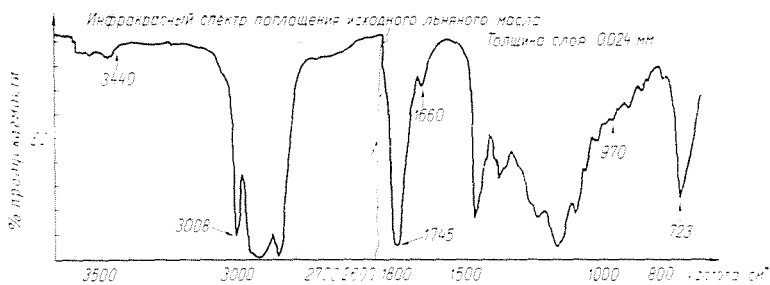


Рис. 1. Спектр исходного льняного масла

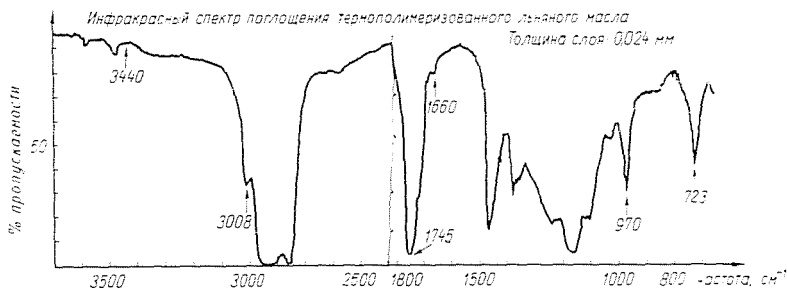


Рис. 2. Спектр термолимеризованного льняного масла

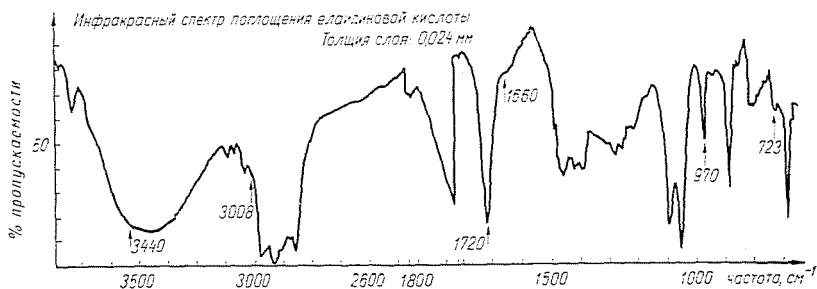


Рис. 3. Спектр элаидиновой кислоты

Спектры исходного льняного масла и олиф снимались в кювете из NaCl, в слое толщиной 0,024 мм. До частоты  $1800\text{ см}^{-1}$  были сняты с помощью призмы NaCl, а в интервале частот  $1800\text{—}3600\text{ см}^{-1}$  — с помощью призмы LiF.

На рис. 1 приводим спектр поглощения исходного льняного масла, на рис. 2 термополимеризованного льняного масла, а на рис. 3 очищенной элаидиновой кислоты. Эти спектры сняты в кювете.

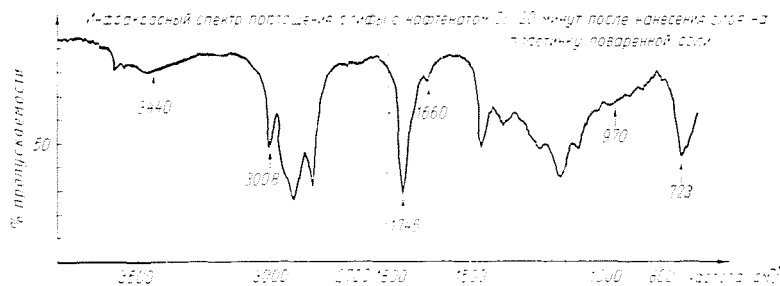


Рис. 4. Спектр олифы с нафтенатом Со, до автоокисления

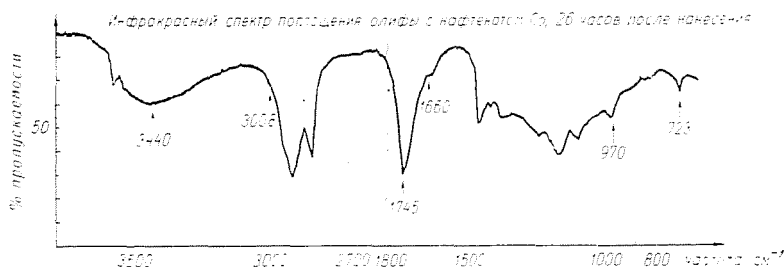


Рис. 5. Спектр олифы с нафтенатом Со, после автоокисления

Инфракрасные спектры льняного масла, сиккативированного нафтенатами различных металлов и ванадатом трет. бутила, существенно не отличались от спектра чистого льняного масла.

В процессе автоокисления периодически снимались спектры олиф, нанесенных на пластины NaCl. Спектры полученные в начале и в конце автоокисления, показаны на рисунках 4—13.

Концентрация сиккативирующего металла во всех олифах была равной  $1 \cdot 10^{-3}$  граммом/100 г масла. При исследовании автоокисления в процессе измерений менялась толщина слоя олифы, нанесенной на поверхность расположенной в вертикальном положении во время измерений пластинки каменной соли. Поэтому процент пропускаемости, читаемой из спектра нужно было пересчитывать на одинаковую толщину слоя. За основу пересчета вместо полосы поглощения, соответствующей метиленовым группам

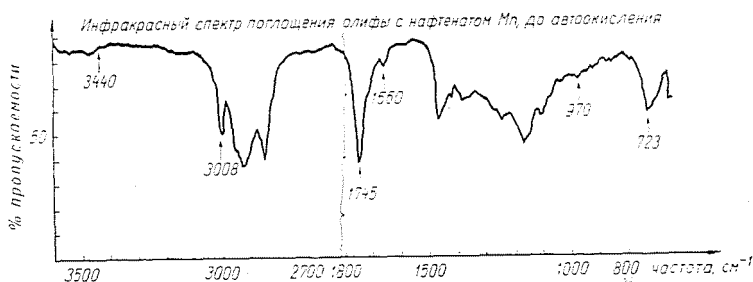


Рис. 6. Спектр олифы с нафтенатом Mn, до автоокисления

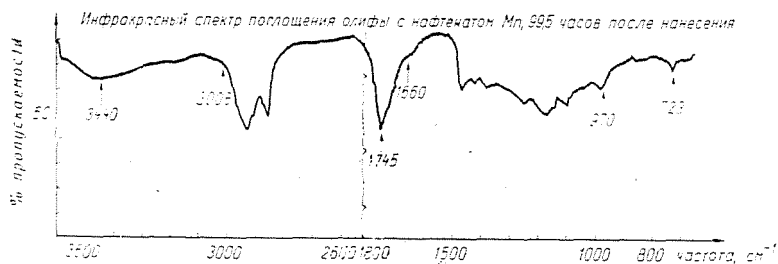


Рис. 7. Спектр олифы с нафтенатом Mn, после автоокисления

Таблица № 1

Сравнение начальных и конечных спектров самоокисляющихся масел и олиф, приготовленных с различными сиккативами

Сиккативы	—		Co		Mn		Pb		V	
Время с момента нанесения олифы до снятия спектра — час	25	162	0,17	26	0	100	8	121	3	117
Пересчитанные проценты пропускания при характерной частоте:										
2925 $\text{cm}^{-1}$	16,4	20	28,6	31,3	40,7	43	21	28,4	9,6	17,5
1745 $\text{cm}^{-1}$	20,6	24	30,8	31,8	43	44	29,1	36	15,3	18,6
1165 $\text{cm}^{-1}$	38	38	40	40	50	50	54	54	34	34
723 $\text{cm}^{-1}$	62,7	72	50,3	68,8	65	68	74,6	89,4	64,7	80
970 $\text{cm}^{-1}$	79,1	57	76,8	57,9	80,4	61,5	85,1	76,9	70,9	66,3
3008 $\text{cm}^{-1}$	54,2	73	55,0	74,3	56,5	69	67	92,2	57,5	82,8
3450 $\text{cm}^{-1}$	90,3	64,5	91,8	64,6	97,7	64	92,3	86,1	80	69
1660 $\text{cm}^{-1}$	89	81,5	86,3	76,9	87,3	73	94,3	99,3	85,0	91,9
1700 $\text{cm}^{-1}$	82,6	60	81,5	81,2	83,1	62	90,0	82,8	70,1	62,4
1720 $\text{cm}^{-1}$	66,1	44	67,6	45,9	76,2	53	80	61,4	47,7	35,1

( $2925\text{ см}^{-1}$ ) мы считали постоянной полосу поглощения при  $1165\text{ см}^{-1}$ , соответствующую связи  $—\text{C}—\text{O}—\text{C}—$  сложноэфирной группы масла. На таблице № 1 представлены проценты пропускаемости при характерных частотах, скорректированные на толщину слоя образца из спектров, представленных на рисунках 4—13.

На основе процентов пропускаемости, измеренных во времени по мере протекания автоокисления, мы построили зависимость изменения во времени нескольких характерных полос поглощения олиф, приготовленных с различными сиккативами. Так были построены рисунки 14—17.



Рис. 8. Спектр олифы с нафтенатом Pb, до автоокисления

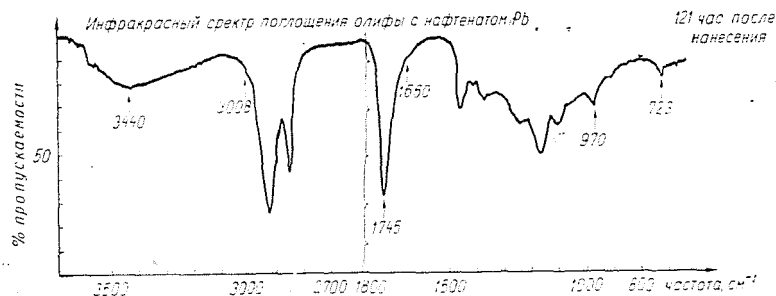


Рис. 9. Спектр олифы с нафтенатом Pb, после автоокисления

### Обсуждение результатов

При сравнении спектров, представленных на рис. 1 и рис. 2 можно установить, что при термополимеризации в инфракрасном спектре льняного масла наступают ниже приведенные изменения:

- 1) Полоса при  $723\text{ см}^{-1}$  ( $13,82\text{ }\mu$ ) сильно ослабляется, что означает исчезновение большей части двойных связей в цис-положении.
- 2) При  $970\text{ см}^{-1}$  ( $10,31\text{ }\mu$ ) полоса поглощения усиляется, т. е. образуются транс-двойные связи в значительном количестве.

3) Полоса поглощения при частоте  $3008\text{ см}^{-1}$  ( $3,325\ \mu$ ) существенно ослабляется.

4) Слабая вначале полоса поглощения при частоте  $1660\text{ см}^{-1}$  ( $6,023\ \mu$ ), соответствующая двойным связям, ослабляется.

Если при термополимеризации масла допустить механизм Дильс—Альдер, для которого необходимо сопряжение имеющихся в масле изолированных двойных связей, тогда становится понятным превращение части двойных связей из цис- в транс-форму. При сопряжении надо предположить

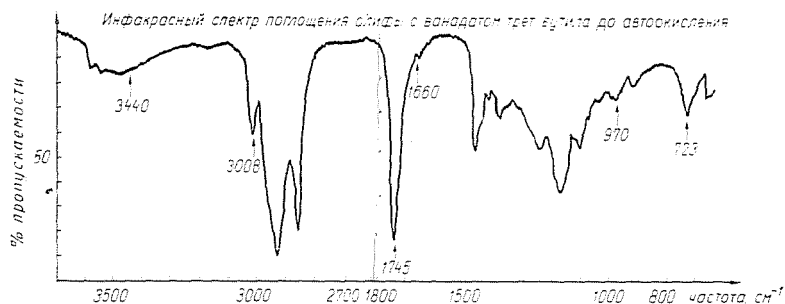


Рис. 10. Спектр олифы с ванадатом трет. бутила, до автоокисления

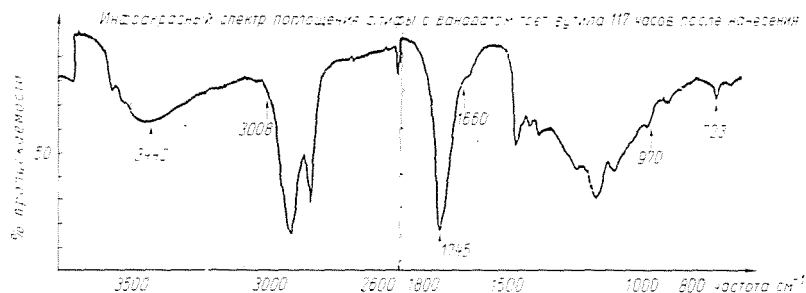


Рис. 11. Спектр олифы с ванадатом трет. бутила, после автоокисления

разрыв хотя бы одного из изолированных в цис-положении двойных связей. При восстановлении открытой двойной связи в сопряженном состоянии образуется весьма вероятно более стабильная транс-форма.

Полоса поглощения при  $3008\text{ см}^{-1}$  ( $3,325\ \mu$ ) исчезает параллельно полосе при  $723\text{ см}^{-1}$ . Последняя соответствует деформационному колебанию перпендикулярно плоскости С—Н связи углеродного атома, обладающего двойной связью в цис-положении. Следовательно, можно предположить, что полоса поглощения при  $3008\text{ см}^{-1}$  связана с исчезновением двойной связи в цис-положении. В спектре элаидиновой кислоты (рис. 3) такой полосы поглощения нет. Адамс и Оксн [6] обнаружили эту полосу в спектре олеата дипентаэритрита.



Полная аналогия рисунков 14 и 15 служит, по нашему мнению, ясным доказательством того, что полоса поглощения при  $3008\text{ см}^{-1}$  соответствует двойной связи только в цис-положении.

На основании спектров, представленных на рис. 4—13, и на основе данных в табл. № 1 можно установить, что отдельные сиккативы не изменяют механизма самопроизвольного автоокисления льняного масла, но различным образом влияют на количество образующихся продуктов и на скорость их образования.

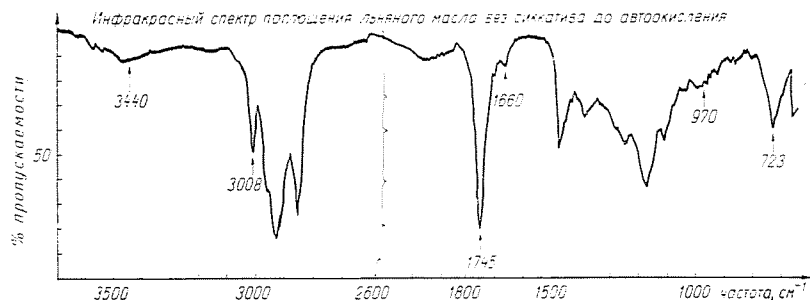


Рис. 12. Спектр олифы льняного масла без сиккатива, до автоокисления

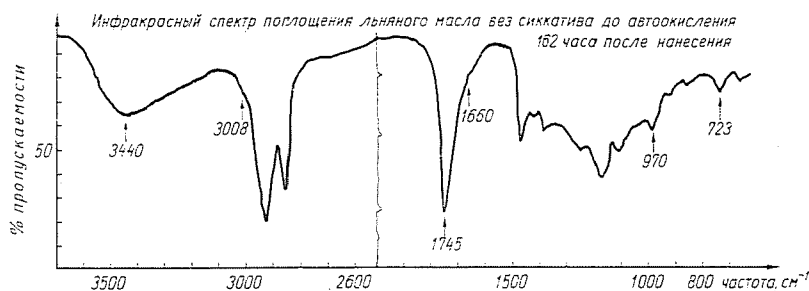


Рис. 13. Спектр олифы льняного масла без сиккатива, после автоокисления

Одинаковый характер кривых, представленных на рис. 16 и 17 указывает на то, что часть присутствующих в льняном масле изолированных цис-двойных связей действительно изомеризируется в процессе поглощения кислорода в транс-форму с одновременным сопряжением. Двойная связь, возникающая вновь в гидроперекиси из размыкающейся в ходе окисления цис-двойной связи, образуется в более стабильной транс-форме.

Возникло сомнение, является ли полоса поглощения, лежащая при частоте  $970\text{ см}^{-1}$ , в самом деле полосой двойных связей в транс-положении, или же полосой каких-либо других кислородсодержащих групп. Согласно Беллами [30] в интервале частот  $950\text{—}1000\text{ см}^{-1}$  имеется полоса поглощения также и в спектрах циклогексана, циклобутана, группы  $\text{—CH=CH}_2$ , альдегидов и ароматических перекисей. Однако работа Найта и сотрудников

[23] исключает все сомнения в этой области. Эти авторы восстанавливали продукт автоокисления метилолеата бисульфитом натрия. После этого получали полосу поглощения при  $970\text{ см}^{-1}$  такой же интенсивности, как и до восстановления. В спектре чистой элаидиновой кислоты (рис. 3) мы тоже получили полосу поглощения при  $970\text{ см}^{-1}$ .

Положение максимума полосы поглощения, появляющейся около  $1745\text{ см}^{-1}$  и соответствующей карбонилу сложно-эфирной группировки

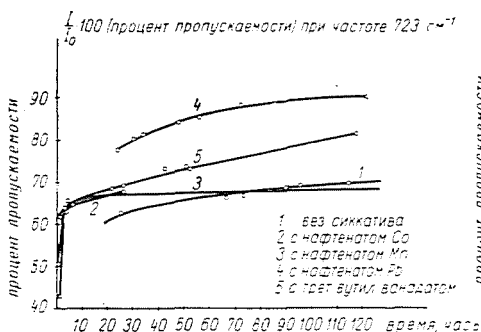


Рис. 14. Зависимость пропускания при частоте  $723\text{ см}^{-1}$  от времени автоокисления

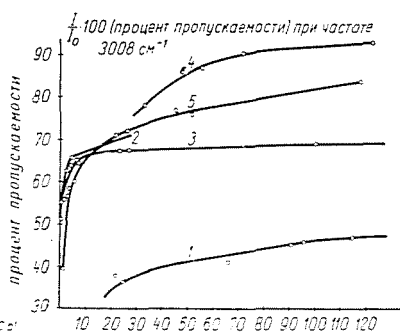


Рис. 15. Зависимость пропускания при частоте  $3008\text{ см}^{-1}$  от времени автоокисления

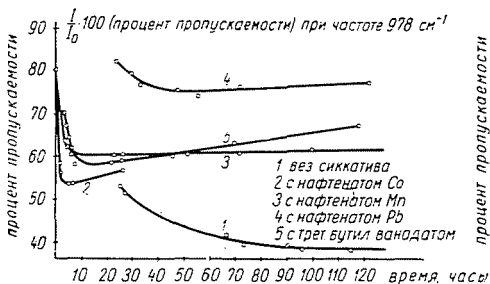


Рис. 16. Зависимость пропускания при частоте  $978\text{ см}^{-1}$  от времени автоокисления

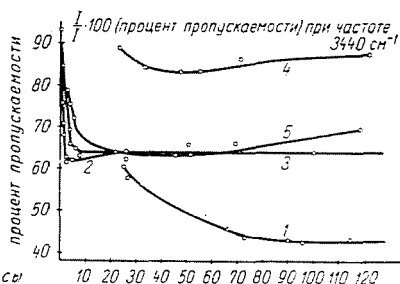


Рис. 17. Зависимость пропускания при частоте  $3440\text{ см}^{-1}$  от времени автоокисления

в процессе автоокисления не изменяется ни с одним из сиккативов, но полоса существенно расширяется в сторону меньших частот из-за наложения новых карбонильных групп, образовавшихся в процессе автоокисления (карбонильные группы альдегидов, кетонов и карбоксилов). В таблице № 1 количество вновь образованных карбонильных групп можно оценить по росту поглощения при частотах  $1700$  и  $1720\text{ см}^{-1}$ .

В процессе автоокисления различные сиккативы расширяют полосу поглощения карбонильной группы при  $1745\text{ см}^{-1}$  в следующем порядке:

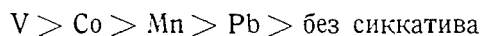


Новые карбонильные группы являются результатом глубоководных вторичных реакций, а не продуктами первичного окисления.

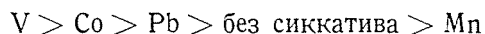
Изменение в процессе автоокисления слабой полосы поглощения около  $1660 \text{ см}^{-1}$ , относящейся к общему количеству двойных связей, указывает на то, что в процессе автоокисления исчезает некоторое количество двойных связей, однако изменение интенсивности полосы недостаточно для того, чтобы оценить количество исчезнувших двойных связей.

Изменение, происходящее в процессе автоокисления в полосе метиленовых групп при  $2925 \text{ см}^{-1}$ , — согласно ожиданиям — мало.

Из кривых на рисунке 14 можно сделать вывод о том, что с любым из сиккативов (а также и без сиккатива) в процессе автоокисления уменьшается число цис-двойных связей, имеющих в пленке до автоокисления. Скорость и величина изменений с различными сиккативами различна: в начальной стадии ряд активности сиккативов:



а в более глубокой стадии реакции

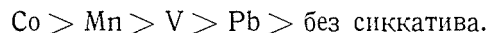


Кривые на рисунке 16 вначале резко понижаются, затем начинают медленно расти. Это означает, что в начальной стадии окисления вследствие изомеризации образуются двойные связи в транс-положении, однако их количество на более поздних стадиях процесса начинает убывать в большей или меньшей степени в зависимости от качества сиккатива.

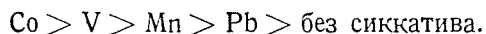
Конец образования транс-двойных связей и начало их расхода по времени совпадает с концом быстрого расхода цис-двойных связей. Это время для различных сиккативов примерно следующее:

для Co	примерно	3 часа
« Mn	«	6 часов
« Pb	«	45 «
« V	«	13 «
без сиккатива	«	100 «

Уменьшение количества транс-двойных связей начинается в таком периоде автоокисления, когда пленка уже затвердела. Ряд активности сиккативов в начале автоокисления с точки зрения образования двойных связей в транс-положении следующий:

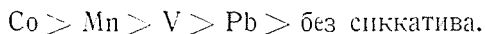


Ряд активности сиккативов с точки зрения исчезновения транс-двойных связей на более глубоких стадиях реакции следующий:



Поглощение, указывающее на присутствие —О—Н связей в спектре, полученном с призмой LiF, проявляется в виде очень широкой полосы, максимум которой лежит около частоты 3440—3460 см<sup>-1</sup>. В литературной части уже упомянули, что эта полоса может происходить из-за присутствия любой содержащей —О—Н связь группы: гидроксильной, гидроперекисной, карбоксильной группы или из-за воды. Из результатов наших измерений невозможно выяснить, какие группы дают эту полосу. Однако, тот факт, что кривые вообще имеют минимумы, дает право предполагать, что на более глубокой стадии автоокисления расход —О—Н связей немногим больше количества образующихся —О—Н связей. Значит, можно предположить, что по крайней мере часть связей, дающих поглощение, относится к гидроперекисным группам, которые на более поздних стадиях реакции разлагаются быстрее, нежели образуются (рис. 17).

С точки зрения образования групп —ОН ряд активности сиккативов следующий:



### Выводы

С помощью инфракрасного спектрографа типа «Zeiss UR—10» изучали автоокисление льняного масла, сиккативированного различными соединениями металлов переменной валентности и нанесенного на NaCl пластины. Установили, что отдельные сиккативирующие металлы влияют на изменения, наступающие в процессе автоокисления в инфракрасном спектре масла следующим образом:

1) Ускоряют изомеризацию цис-двойных связей, содержащихся в масле, в транс-двойные связи (одновременно происходит сопряжение двойных связей). Это можно установить из ослабления полосы поглощения при 723 см<sup>-1</sup> и из полного исчезновения полосы поглощения при 3008 см<sup>-1</sup>. Изомеризация в процессе автоокисления масла, сиккативированного Со и Mn, самая быстрая, гораздо медленнее идет изомеризация масла, сиккативированного V и Pb.

2) Ускоряют образование двойных связей в транс-положении в процессе автоокисления. Полоса поглощения, появляющаяся при частоте 970 см<sup>-1</sup>, усиливается в такой степени, в какой полоса поглощения 723 см<sup>-1</sup>, показывающая присутствие двойных связей в цис-положении, ослабляется.

3) Увеличивают скорость образования ОН групп, возникающих в масле в процессе автоокисления. Кинетика образования групп —О—Н полностью аналогична кинетике образования двойных связей в транс-положении.

4) Частично ускоряют образование возникающих в процессе автоокисления масла новых карбонильных групп. Это выражается в расширении полосы поглощения при 1745 см<sup>-1</sup>, соответствующей карбонильным группам сложноэфирных группировок в масле. V и Pb не ускоряют вторичные реакции, ведущие к образованию карбонильных групп, даже замедляют эти реакции. В противоположность этому Со и особенно Mn значительно ускоряют расширение полосы поглощения карбонильных групп.

### Литература

1. MUELLER, E. R., SMITH, C. D.: *Ind. Eng. Chem.* **49**, 210 (1957).
2. O'CONNOR, R. T.: *J. Am. Oil Chemist's Soc.* **33**, 1 (1956).
3. HONN, F. J., BEZMANN, I. I., DAUBERT, B. F.: *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 812 (1949).
4. ОУЕРПОЛТ, J. R., ЕЛМ, А. С.: *Ind. Eng. Chem.* **32**, 378 (1940); **32**, 1348 (1940); **33**, 658 (1941).
5. CRECELIUS, S. B., KAGARISE, R. E., ALEXANDER, A. L.: *Ind. Eng. Chem.* **47**, 1643 (1955).
6. ADAMS, K., AUXIER, R. W.: *Paint. Oil Chem. Rev.*, **114**, 54 (1951).
7. SHREWE, O. D., HEETNER, M. R., KNIGHT, H. B., SWERN, D.: *Anal. Chem.* **23**, 282 (1951).

8. PRIVETT, O. S., NICKELL, C., TOLBERG, W. E., PASCHKE, R. F., WHEELER, D. H., LUNDBERG, W. O.: J. Am. Oil Chemist's Soc. **31**, 23 (1954).
9. NICHOLS, R. V. V., HOFFMANN, W. H.: Official Digest, **327**, 245 (1952).
10. DUGAN, L. R., BEADLE, B. W., HENICK, A. S.: J. Am. Oil Chemist's Soc. **26**, 681 (1949).
11. SLOWER, H. T., DUGAN, L. R. jr.: J. Am. Oil Chemist's Soc. **35**, 350 (1958).
12. SUTHERLAND, G. B. B.: Trans. Faraday Soc. **41**, 286 (1945).
13. PRIVETT, O. S., LUNDBERG, W. O., KHAN, N. A., TOLBERG, W. E., WHEELER, D. H.: J. Am. Oil Chemist's Soc. **30**, 61 (1953).
14. SINCLAIR, R. G., MCKAY, A. F., MYERS, G. S., JONES, R. N.: J. Am. Chem. Soc. **74**, 2578 (1952).
15. SHEPARD, N.: J. Inst. Petroleum, **37**, 95 (1951).
16. MCKAY, A. F., LEVITIN, N., JONES, R. N.: J. Am. Chem. Soc. **76**, 2383 (1954).
17. CHANG, S. S., KUMMEROW, F. A.: J. Am. Oil Chemist's Soc. **30**, 403 (1953).
18. ADAMS, K., AUXIER, R. W., WILSON, C. E.: Official Digest, **322**, 669 (1951).
19. Салимов, М. А., Постовская, А. Ф., Кузьминский, А. С., Татевский, В. М.: Вестник Московского Университета, **164** (1957).
20. Постовская, А. Ф., Салимов, М. А., Кузьминский, А. С., Татевский, В. М.: Материалы X Свещения по спектроскопии, том I, 423, Львов, 1957.
21. Свердлов, Л. М.: Материалы X Свещения по спектроскопии, том I, 278, Львов, 1957.
22. Клаузен, Н. А., Догадкин, Б. А.: Материалы X Свещения по спектроскопии. Том I, 428, Львов, 1957.
23. KNIGHT, H. B., EDDY, C. R., SWERN, D.: J. Am. Oil Chemist's Soc. **28**, 168 (1951).
24. CANNON, J. A., ZILCH, K. T., BURKET, S. C., DUTTON, H. J.: J. Am. Oil Chemist's Soc. **29**, 447 (1952).
25. HARRISON, S. A., WHEELER, D. H.: J. Am. Chem. Soc., **76**, 2379 (1954).
26. SIMS: J. Am. Oil Chemist's Soc., **32**, 94 (1955).
27. SEPHTON, H. H., SUTTON, D. A.: J. Am. Oil Chemist's Soc., **33**, 263 (1956).
28. PRIVETT, O. S., NICKELL, C.: J. Am. Oil Chemist's Soc. **33**, 156 (1956).
29. HUO PING PAN, GOLDBLITH, S. A., PROCTOR, B. E.: J. Am. Oil Chemist's Soc. **35**, 1 (1958).
30. BELLAMY, L. I.: The infrared spectra of complex molecules, New York, 1954.

К. ЮНАС, Budapest, XI., Мűegyetem rakpart 3