

ТРУДЫ  
ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА  
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

---

---

Том 101

1949

А.

**ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ**



54 + [016.3]

Т Р У Д Ы  
ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА  
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 101

• 1949

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

438478



ИЗДАНИЕ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ТОМСК—1949

ИЗДАНИЕ  
1967 г.

Отв. редактор проф. В. Т. Макаров.

Редактор тома проф. А. П. Бунтин.

#### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Доц. Н. Ф. Бабушкин, доц. М. С. Горохов, доц. А. И. Данилов, проф. Б. Г. Иоганзен, доц. П. В. Койнин, член корреспондент Академии Наук СССР В. Д. Кузнецов, проф. В. М. Кудряцева (зам. отв. редактора), проф. П. П. Куфарев, доц. А. М. Лейкин, проф. В. Т. Макаров (отв. редактор ректор университета), доц. Н. А. Нагинский, проф. В. А. Пегель (зам. отв. редактора), доц. А. А. Скворцова, проф. С. У. Строганов (ученый секретарь).

## ТОПОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Сообщение 6-ое

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГАЛОГЕНОВОДОРОДОВ С ТВЕРДЫМИ АЦЕТАТАМИ СЕРЕБРА И РТУТИ

А. П. Бунтин и Н. А. Айвазян

Как было указано в предыдущих сообщениях (1—5), топохимические реакции имеют большое значение для разрешения целого ряда вопросов тесно связанных с практикой химической промышленности, и все же, несмотря на это, кинетика топохимических реакций остается до настоящего времени мало изученной. Это положение в известной степени обусловлено тем, что методика изучения топохимических реакций в связи с необходимостью учитывать большое число факторов, влияющих на скорость реакции, до сих пор остается сложной и недостаточно разработанной. Не претендуя в настоящей работе на обзор литературы по топохимическим реакциям, все же следует отметить, что в литературе имеются указания, на преимущество топохимических реакций при синтезе соединений (1—5, 6, 7); отмечается также, что скорость топохимических реакций зависит от действующей массы компонентов (1—5, 8, 9), от температуры (3) и степени дисперсности твердой фазы (5). К сожалению, все это остается разрозненным и не обобщенным в виде общих количественных закономерностей.

СХЕМА  
УСТАНОВКИ

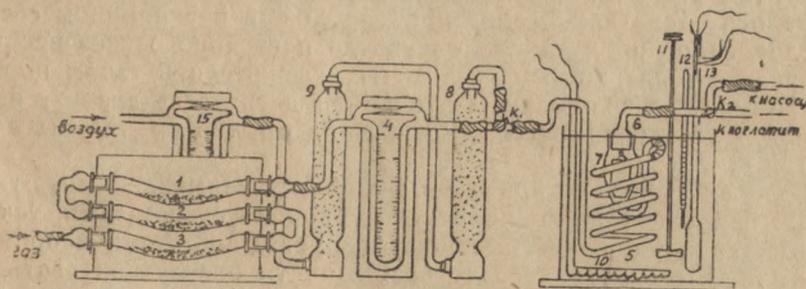


Рис. 1

Исходя из этого, в настоящей работе мы и поставили задачу: выявить некоторые особенности в отношении кинетики реакций,

протекающих при действии газообразных галогеноводородов ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ) на твердые мелкокристаллические ацетаты серебра и ртути.

Желая проследить, с какой скоростью, при одинаковых физико-химических условиях, различные галогеноводороды реагируют с одним и тем же ацетатом, при проведении опытов мы учитывали: количественное соотношение компонентов реакционной системы, скорость пропускания газа над твердой фазой, температуру и степень дисперсности твердой фазы. Все это было достигнуто при использовании установки, изображенной на рис. 1.

Для опытов были взяты: хлористый водород, получаемый при нагревании химически чистой концентрированной соляной кислоты, бромистый водород—выделяющийся при гидролизе трехбромистого фосфора и иодистый водород, образующийся при гидролизе трехиодистого фосфора (9). Просушка газов проводилась с помощью фосфорного ангидрида. Скорость пропускания газа в реакционный сосуд определялась реометром, заполненным чистым парафиновым маслом. Температура опытов, равная  $25^\circ\text{C}$ , поддерживалась с помощью термостата, в которой были погружены змеевик для приведения газа к температуре опыта, и покрытый с поверхности черным лаком реакционный сосуд с находящимся в нем весовым стаканчиком, на дне которого лежала навеска ацетата. До начала опытов исходные ацетаты серебра и ртути предварительно подвергались перекристаллизации, а затем просушке при  $70\text{--}75^\circ\text{C}$  до постоянного веса и просеиванию через сита с отверстием более  $0,44\text{ мм}$  и менее  $0,55\text{ мм}$ . Как выявлено на основе проведенного анализа, степень чистоты для  $\text{AgCH}_3\text{COO}$  равнялась  $99,52\%$  и для  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$   $99,84\%$ . Порядок проведения опытов был следующий. Навеска ацетата в  $0,4\text{ г}$  (во всех опытах) помещалась в открытом весовом стаканчике в реакционный сосуд, находящийся в термостате при  $25^\circ\text{C}$ . После того как все части установки, находящиеся в термостате, принимали температуру  $25^\circ\text{C}$ , в реакционный сосуд пропускался галогеноводород, со скоростью  $35\text{ см}^3$  в минуту. Через определенный промежуток времени (исчисляемый в минутах) пропускание газа над ацетатами прекращалось, и через реакционный сосуд с помощью водоструйного насоса протягивался воздух, освобожденный от  $\text{CO}_2$  и влаги. Продувание воздуха продолжалось до постоянного веса весового стаканчика, с содержащимся в нем остатком ацетата и получившимся продуктом реакции. Затем содержимое весового стаканчика вновь подвергалось действию галогеноводородов в реакционном сосуде, снова следовало продувание воздуха до постоянного веса весового стаканчика с содержимым и т. д. Полученные при таком порядке проведения опытов продукты реакций подвергались анализу на содержание металла и галогена. Результаты опытов приведены в таблицах 1 и 2.

В таблицах 1 и 2 не приведены количественные данные, относящиеся к взаимодействию иодистого водорода с ацетатами, так как иодистый водород очень быстро реагирует с ацетатами и принятая для опытов методика не дает возможности охарактеризовать скорость такого взаимодействия. На основе проведенных опытов можно лишь утверждать, что иодистый водород реагирует с ацетатами серебра и ртути быстрее других галогеноводородов. Кроме того, при действии иодистого водорода на ацетат серебра, помимо  $\text{AgI}$  обра-

Таблица 1

Изменение ацетата серебра

№ п/п	Навеска ацетата	Исходный галогеноводород	Общее время пропускания газа в минутах	Вес продукта реакции	Теоретический выход продуктов реакций	% прореагировавшего ацетата	Результаты анализа на степень чистоты полученного галогенида в %
1	0,4 г	HCl	3	0,3743	0,3434	45,41	—
2	0,4 г	·	6	0,3450	—	97,17	—
3	0,4 г	·	9	0,3440	—	98,94	—
4	0,4 г	·	14	0,3437	—	99,47	—
5	0,4 г	·	24	0,3436	—	99,65	99,20
6	0,4 г	HBr	3	0,4487	0,4501	97,21	—
7	0,4 г	·	6	0,4503	—	100,00	96,72

Таблица 2

Изменение ацетата ртути

№ п/п	Навеска ацетата в граммах	Исходный галогеноводород	Общее время пропускания газа в минутах	Вес продукта реакции	Теоретический выход продуктов реакций	% прореагировавшего ацетата	Результаты анализа на степень чистоты полученного галогенида в %
1	0,4	HCl	3	0,3938	0,3408	10,58	—
2	0,4	·	6	0,3718	—	47,64	—
3	0,4	·	9	0,3488	—	86,49	—
4	0,4	·	14	0,3475	—	88,68	98,83
5	0,4	HBr	3	0,4484	0,4523	92,54	—
6	0,4	·	6	0,4497	—	95,03	—
7	0,4	·	9	0,4502	—	95,98	—
8	0,4	·	14	0,4522	—	99,81	100,05

зается жидкость бурого цвета, которая, как показал анализ, представляет собой уксусную кислоту, содержащую иод. Если же брать незначительную концентрацию HJ, то ацетат серебра быстро чернеет, вследствие выделения металлического серебра. Таким образом, очевидно, что при действии HJ на  $AgCH_3COO$  проходит не просто обменная реакция, а имеет место явно выраженный окислительно-восстановительный процесс. Иодистый водород в этом случае сильно проявляет свои восстановительные свойства, что и затрудняет, помимо указанных выше моментов, произвести оценку процесса с количественной стороны. При внимательном просмотре приведенных данных в таблицах 1 и 2 становится очевидным прежде всего то, что ацетаты серебра и ртути реагируют с газообразными галогеноводородами и под действием последних превращаются количественно в галогениды.

Возможно также утверждать, что скорость реакций возрастает при переходе от HCl к HJ. Последнее, можно предполагать, обусловлено тем, что здесь большую роль играют следующие факторы.

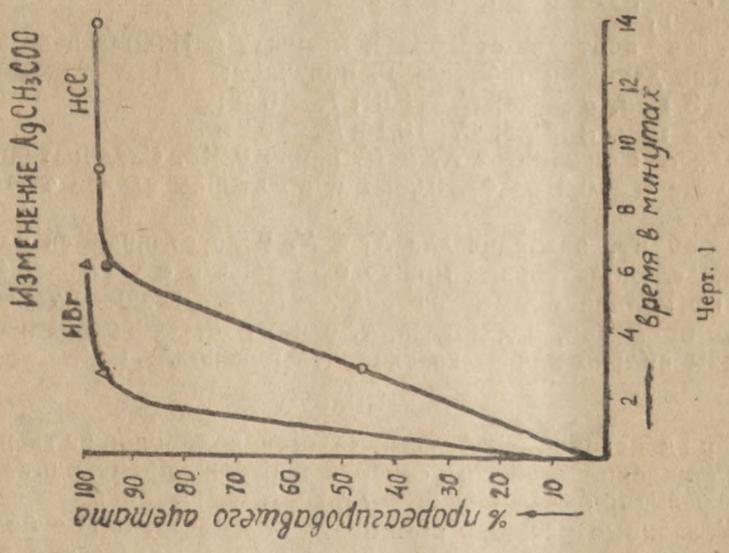
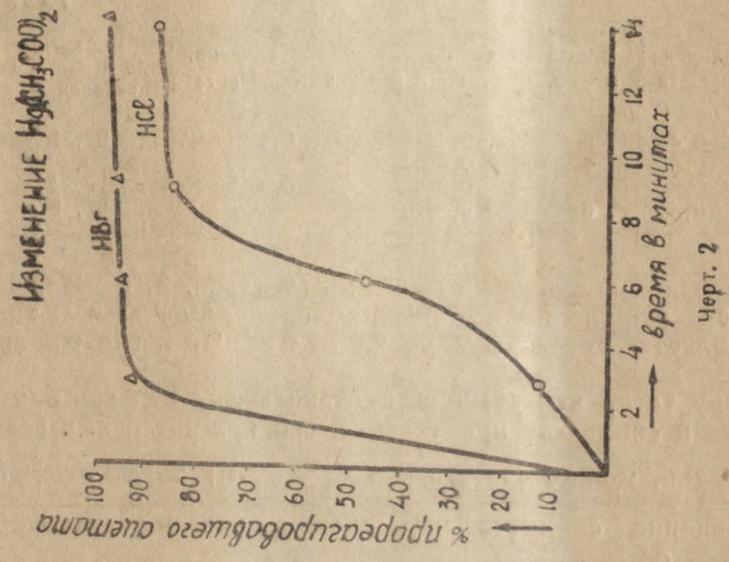
Как известно атомы Cl, Br и J обладают различным сродством к электрону, а именно:

	Cl'	Br	J'
Ионный радиус по Гольдшмидту	1,81	1,96	2,20
Сродство иона к электрону (в кал.)	87	82	74,

т. е. J' обладает меньшим сродством к электрону, чем Br', а последний в свою очередь имеет меньшее сродство, чем Cl'. Это то и обуславливает различную прочность галогеноводородов, а следовательно, и их различную восстановительную способность. Таким образом можно полагать, что HJ реагирует быстрее, чем HBr и HCl, вследствие того, что имеет более ярко выраженные восстановительные свойства. Это предположение может оставаться в силе лишь при условии, что рассматриваемые реакции относятся к реакциям, при которых процесс идет в несколько стадий и одной из этих стадий является окислительно-восстановительный процесс. С другой стороны, различная скорость взаимодействия галогеноводородов с ацетатами серебра и ртути может зависеть и от размера замещающего и замещаемого ионов; J' имеет больший радиус, чем Br', а Br', в свою очередь имеет больший радиус чем Cl'. Можно полагать, что данное обстоятельство приводит к тому, что при замене в твердой фазе  $\text{CH}_3\text{COO}'$  на J' получается более рыхлая структура, чем при замене  $\text{CH}_3\text{COO}'$  на Br' и Cl', а это и обуславливает возможность наличия большей диффузии газообразного реагента в твердую фазу. В какой степени все эти предположения соответствуют действительности, предстоит выяснить в дальнейшем.

Если сравнить скорость взаимодействия ацетата серебра с галогеноводородами и скорость взаимодействия ацетата ртути с теми же галогеноводородами, то можно сделать заключение, что ацетат серебра реагирует значительно быстрее, чем ацетат ртути. Это явление, возможно, объясняется тем, что свободная энергия реакции с ацетатом серебра больше, нежели свободная энергия реакций с ацетатом ртути. Такое предположение требует производства надлежащих расчетов, что будет сделано в дальнейшем. Представляя графически данные таблиц 1 и 2, с условием отражения на оси абсцисс—времени взаимодействия в минутах, а на оси ординат—количества прореагировавшего ацетата в процентах, получаем следующие графики (см. чертежи 1 и 2).

Как видно из чертежей, все кривые в общем имеют один и тот же вид, но нужно отметить, что при превращении ацетата ртути в  $\text{HgCl}_2$  получается S-образная кривая. Данное обстоятельство указывает на то, что в первой стадии рассматриваемые реакции, вероятно связаны в отношении их скорости с процессом активации, после которого достигается большая скорость реакции. Если учесть, что количество взятых кристаллов во время реакции остается постоянным, а их величина уменьшается, то значительное уменьшение скорости к концу реакции можно объяснить тем, что удельная поверхность ацетатов, по мере протекания процессов, значительно снижается. После проведения указанных опытов, позволяющих сделать заключение о возможности полного превращения ацетатов серебра и ртути в галогениды, было интересно выяснить, насколько изменение действующей



массы твердой фазы отразится на скорости превращения ацетатов в галогениды. Для этой цели были взяты две навески исходного ацетата серебра в 0,4 г и 0,8 г. Обе навески при одинаковых условиях и, в частности, при одинаковой скорости пропускания газа (35 см<sup>3</sup> в 1 минуту), были подвергнуты действию бромистого водорода. Полученные результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3

№ п/п	Навеска ацетата	Время в мин.	Вес продуктов реакции в г	Теоретический выход HgBr <sub>2</sub>	% превращения ацетата в галогенид
1	0,4	3	0,4487	0,4501	97,21
2	0,4	6	0,4503	—	100,
3	0,8	3	0,8801	0,9002	79,94
4	0,8	6	0,8975	—	97,30

Учитывая полученные результаты (табл. 3) и зная, что реакция является необратимой, приводим следующий расчет: так как реакция является бимолекулярной, то  $v = K C_1 C_2$ , где  $v$  — скорость реакции.

Ввиду того, что реакция протекала в атмосфере бромистого водорода и скорость пропускания его при различных навесках была одинаковой, можно считать, что  $C_2 = \text{const}$ ; тогда  $v = -K C_1 = -\frac{dx}{dt}$

и уравнение сводится к уравнению мономолекулярной реакции:

$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{c_1}$ , где  $a$  есть начальное количество ацетата серебра,  $c_1$  —

количество ацетата серебра к моменту  $t$ . Находя значение  $K$  и  $C_1$  (пользуясь данными таблицы 3), получаем:

При  $t = 3$  мин.  $a = 0,4$ ;  $C_1 = 0,01$ ;  $K = 0,20$ ;

При  $t = 3$  мин.  $a = 0,8$ ;  $C_1 = 0,16$ ;  $K_2 = 0,23$ .

Среднее значение от  $K_1$  и  $K_2$  равно 0,215. Следовательно, в первом случае  $v = 0,215 \cdot 0,4 = 0,0860$  и во втором случае  $v = 0,215 \cdot 0,6 = 0,1290$ .

Как видим, значения для  $K_1$  и  $K_2$  мало отличаются одно от другого, а, следовательно, можно сказать, что с увеличением твердой фазы по количеству в два раза, скорость реакции также увеличивается, примерно, в два раза, т. е. количественное изменение твердой фазы сильно влияет на скорость реакции.

### Выводы

1. При действии газообразных галогеноводородов на твердые мелкокристаллические ацетаты серебра и ртути происходят топочимические реакции превращения ацетатов в галогениды.

2. Указанные реакции проходят количественно с большей скоростью, что позволяет осуществлять синтез галогенидов серебра и ртути при использовании в качестве исходных веществ, ацетатов серебра и ртути.

3. Скорость реакции для различных галогеноводородов не одинакова и уменьшается при переходе от HJ к HCl. Ацетат серебра реагирует с галогеноводородами быстрее, чем ацетат ртути.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Труды Воронежского Университета, VIII, в. 2, 6—10 (1935).
  2. То же, в. 2, 11—17.
  3. То же, в. 4, 21—26.
  4. То же, в. 4, 27—29.
  5. Труды Томского университета, 94, 119—129 (1938).
  6. Kohlschütter V.—Koll. Z. 42, 254 (1927).
  7. Feiknecht W.—Helv Chim. Act. 6, 387, (1928).
  8. Путилова И. ЖОХ V, 334 (1935).
  9. Корякин. — Чистые химические реактивы, стр. 237 и 242 (1936).
-



## ТОПОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

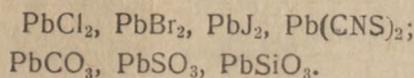
Сообщение 7-е

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЕРНИСТОГО ВОДОРОДА С СОЛЯМИ СВИНЦА

А. П. Бунтин и Т. П. Нагаева

В предыдущих сообщениях\*) было показано, что сернистый водород реагирует с некоторыми солями свинца в условиях гетерогенных систем и при этом может быть получен кристаллический сульфид свинца.

Продолжая дальнейшее изучение процессов, протекающих при соприкосновении газообразного сернистого водорода с твердыми солями свинца, было интересно проследить, насколько эти процессы зависят в отношении скорости их протекания от температуры и от природы аниона, находящегося в составе исходной соли. В целях выяснения влияния указанных факторов на взаимодействие сернистого водорода с солями свинца были поставлены опыты по превращению, в порядке топохимических реакций, следующих солей в сульфид свинца:



Указанные исходные соли сначала подвергались просеиванию через сита. Для опыта бралась фракция между ситами от  $0,02 \times 0,02$  см до  $0,047 \times 0,047$  см. После этого все соли подвергались просушиванию при температуре  $100^\circ$  до постоянного веса. Методика работы и установка были приняты те же, которые описаны в предыдущем сообщении\*\*), с той только разницей, что температура опыта была  $20^\circ$  и скорость пропускания  $\text{H}_2\text{S}$  в реакционный сосуд выражалась в  $0,0481$  г в 1 минуту. Результаты опыта приведены в таблицах 1 и 2.

Обращая внимание на данные, помещенные в таблице 1, можно сделать вывод, что галогениды свинца и роданид свинца не реагируют с газообразным  $\text{H}_2\text{S}$  при  $t^\circ = 20^\circ$  и твердая фаза подвергается незначительному изменению лишь с поверхности. Несколько иной вывод приходится сделать при характеристике взаимодействия с  $\text{H}_2\text{S}$  солей типа  $\text{PbRO}_3$  (где  $\text{R} = \text{C}, \text{S}, \text{Si}$ ). Как видно из данных таблицы 2, лучше всего из трех солей типа  $\text{PbRO}_3$  с  $\text{H}_2\text{S}$  реагирует  $\text{PbCO}_3$ . В этом случае (см. черт. 1) взаимодействие начинается сразу при со-

\*) См. Труды Воронежского университета, том VIII, выпуск 2 и 4-й.

\*\*) См. сообщение 6-е в данном сборнике.

Таблица 1

$t^{\circ} = 20^{\circ}$

№ п. п.	Название исходной соли	Время пропускания в мин.	Вес продукта реакции	Изменение веса в граммах	% выхода	Примечание
1	PbCl <sub>2</sub>	—	0,5	—	—	Соль приобрела розовую окраску
2	"	10	0,4999	0,0001	—	
3	"	20	0,4999	0,0001	—	
1	PbBr <sub>2</sub>	—	0,5	—	—	Соль приобрела желтоватую окраску
2	"	10	0,4994	0,0006	—	
3	"	20	0,4994	0,0006	—	
1	PbJ <sub>2</sub>	—	0,5	—	—	Появилась желтоватая окраска
2	"	10	0,4988	0,0012	0,005	
3	"	20	0,4988	0,0012	0,005	
1	Pb(CNS) <sub>2</sub>	—	0,5	—	—	Цвет не изменился
2	"	10	0,5	—	—	
3	"	20	0,5	—	—	

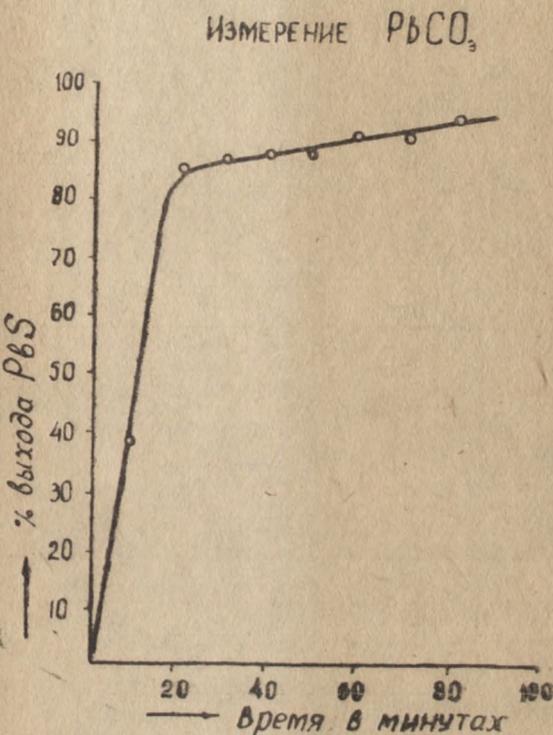
Таблица 2

$t^{\circ} = 20^{\circ}$

№ п. п.	Название соли	Время пропускания H <sub>2</sub> S в мин.	Вес продуктов реакции	Изменение веса в граммах	% выхода сульфида	Примечание
1	PbCO <sub>3</sub>	—	0,5	—	—	Соль приобретает бурую окраску
2	"	10	0,4792	0,0208	39,85	
3	"	20	0,454	0,046	85,44	
4	"	30	0,4543	0,0457	86,97	
5	"	40	0,4531	0,0459	89,60	
6	"	50	0,4517	0,0483	89,80	
7	"	60	0,4505	0,0495	92,5	
8	"	70	0,4504	0,0496	92,6	
9	"	80	0,4503	0,0497	95,0	
10	"	90	0,4502	0,0498	95,2	
1	PbSO <sub>3</sub>	—	0,5	—	—	Соль приобретает черную окраску
2	"	10	0,4973	0,0027	1,2	
3	"	20	0,4969	0,0031	1,3	
4	"	30	0,4969	0,0031	"	
5	"	40	0,4969	0,0031	"	
1	PbSiO <sub>3</sub>	—	0,5	—	—	Соль приобретает черную окраску
2	"	10	0,5022	0,0022	—	
3	"	20	0,5022	0,0022	—	
4	"	30	0,5030	0,0030	—	
5	"	40	0,5037	0,0037	—	
6	"	50	0,5037	0,0037	—	
7	"	60	0,5037	0,0037	—	
8	"	70	0,5051	0,0051	—	
9	"	80	0,5051	0,0051	—	
10	"	90	0,5051	0,0051	—	

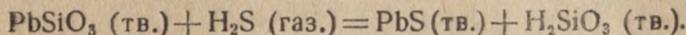
прикосновении  $PbCO_3$  с  $H_2S$ , на что указывает быстрое почернение соли. В первые двадцать минут процесс протекает быстро, и уже через двадцать минут происходит превращение  $PbCO_3$  в  $PbS$  на 85,44%.

Значительное уменьшение скорости реакции после 20-минутного действия  $H_2S$ , надо полагать, вызвано тем, что по мере протекания реакции затрудняется доступ реагента во внутрь твердой фазы. Следует обратить внимание на то, что превращению  $PbCO_3$  в  $PbS$ , очевидно, в значительной степени содействует и то, что побочный продукт реакции  $H_2CO_3$  является неустойчивым соединением. Он легко разлагается в момент образования, давая  $CO_2$ , уходящий из сферы взаимодействия, и  $H_2O$ , которая, возможно, содействует протеканию реакции. Однако, легкость разложения побочного продукта с образованием газообразного вещества и  $H_2O$  очевидно, не всегда влияет на ускорение топохимической реакции. Это становится очевидным при изучении процесса, протекающего в системе  $PbSO_3 + H_2S$ .



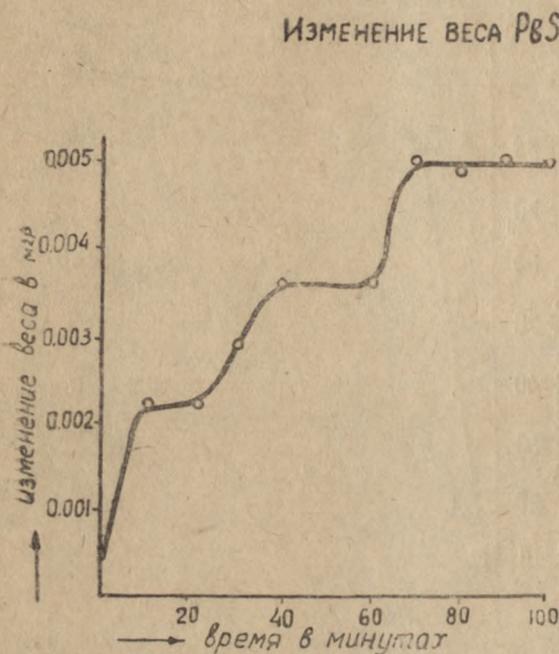
Черт. 1

В этой системе взаимодействие компонентов начинается сразу твердая фаза быстро принимает бурю окраску, но вместе с тем (как видно из таблицы 2) реакция ограничивается лишь поверхностью раздела. Одной из главных причин, обуславливающих в данном случае неполное превращение твердой фазы в  $PbS$ , является, по всей вероятности, активность  $H_2SO_3$  по отношению к  $H_2S$ , и возможно, что выделяющаяся при окислении  $H_2S$  сера образует защитную пленку на поверхности твердой фазы, в силу чего и прекращается взаимодействие. Насколько возможно при топохимических реакциях образование таких защитных пленок на твердой фазе, можно видеть и при разборе случая взаимодействия  $PbSiO_3$  и  $H_2S$ . Уравнение для этой реакции будет следующим:



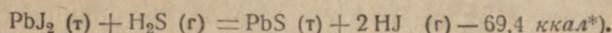
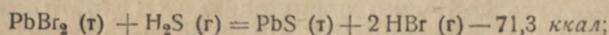
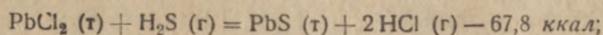
Как видно, оба продукта реакции—твердые вещества, и надо полагать, что выделение  $H_2SiO_3$  при реакции будет тормозить превра-

щение  $PbSiO_3$  в  $PbS$ . Действительно (см. таблицу 2), полного превращения  $PbSiO_3$  в  $PbS$  при  $20^\circ C$  не удалось достичь. Произошло увеличение навески  $PbSiO_3$  (0,5 г) на 0,0051 г; при полной же реакции должно было произойти увеличение на 0,0602 г. Интересно отметить, что в данном случае получается ступенчатая кривая характеризующая скорость процесса (см. черт. 2). Такой характер кривой обусловлен, вероятно, образованием поверхностных пленок из  $H_2SiO_3$ . Образовавшаяся поверхностная пленка может быть разорвана. В этом случае реакция пойдет дальше; тогда вновь образуются пленки из  $H_2SiO_3$ , что снова тормозит процесс, и т. д. Следует отметить, что как показали предварительные опыты, в присутствии влаги  $H_2S$  реагирует с  $PbSiO_3$  лучше, нежели при отсутствии влаги. Таким образом на основании проведенных опытов можно утверждать, что скорость топохимических реакций находится в большой зависимости от образования на твердой фазе защитных пленок.



Черт. 2

Интересно было также проследить, насколько реакции между галогенидами свинца и  $H_2S$  зависят от температурных условий. Заметим, что данные реакции, как показывает подсчет, должны относиться к группе эндотермических реакций. Это видно из следующего:



С целью выявления возможности проведения данных реакций при повышенной температуре был поставлен следующий опыт. Навеска мелкого кристаллического  $PbCl_2$  в 0,5009 г была подвергнута при  $360^\circ$  действию  $H_2S$ . Полученные результаты приведены в таблице 3.

\* При расчете использована теплота образования соединений по Chemiker Kalkulat.

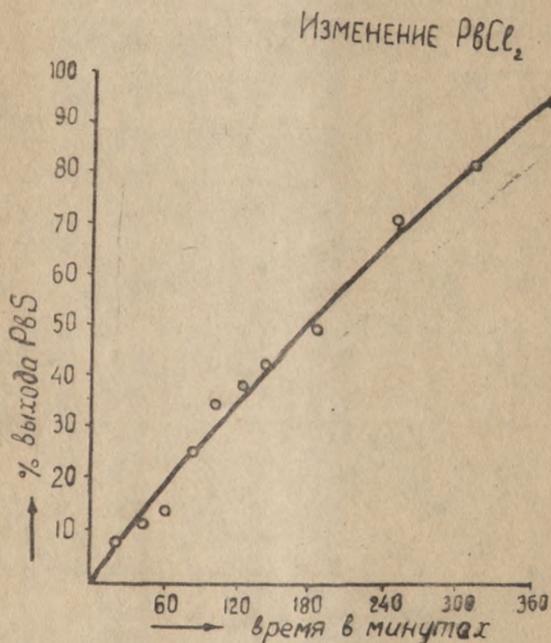
Таблица 3

№ п.п.	Время в мин.	Вес твердой фазы в грам.	Убыль в весе в грам.	Израсход. $PbCl_2$		Осталось $PbCl_2$ (A-x)		Получено $PbS$ (x)		% выход да $PbS$
				в грам.	в молях	в грам.	в молях	в грам.	в молях	
1	—	0,5009	—	—	—	0,5009	0,001801	—	—	—
2	20	0,4952	0,0057	0,0409	0,000147	0,4600	0,001654	0,0352	0,000147	8,2
3	40	0,4933	0,0076	0,0545	0,000196	0,4464	0,001605	0,0469	0,000196	11,01
4	60	0,4915	0,0094	0,0674	0,000242	0,4235	0,001559	0,0580	0,000242	13,62
5	80	0,4825	0,0184	0,1319	0,000474	0,3490	0,001327	0,1135	0,000474	26,67
6	100	0,4763	0,0246	0,1763	0,000634	0,3246	0,001167	0,1517	0,000634	35,22
7	120	0,4743	0,0266	0,1907	0,000646	0,3102	0,001115	0,1641	0,000646	38,55
8	140	0,4716	0,0293	0,2100	0,000755	0,2909	0,001046	0,1807	0,000755	42,48
9	180	0,4662	0,0347	0,2487	0,000894	0,2522	0,001007	0,2140	0,000894	50,3
10	240	0,4565	0,0444	0,3182	0,001144	0,1827	0,000657	0,2738	0,001144	73,7
11	300	0,4410	0,0599	0,4294	0,001544	0,0715	0,000257	0,3695	0,001544	85,5
12	360	0,4316	0,0693	0,4967	0,001786	0,0042	0,000015	0,4274	0,001786	99,3

Проведение анализа подтвердило предположение, что при реакции образуется  $PbS$  в виде мелких кристаллов, имеющих ту же кристаллическую форму, что исходный  $PbCl_2$ .

Кривая, характеризующая протекание процесса во времени, представлена на чертеже 3.

Насколько при этом изменилась кристаллическая решетка  $PbCl_2$  при переходе в  $PbS$ , сказать трудно, но все же можно предположить (имея в виду закон кристаллохимии), что решетка изменилась и вместо решетки типа флюорита стала решеткой типа каменной соли, так как  $\frac{r_{Pb^{2+}}}{r_{Cl^-}}$  для  $PbCl_2$  равна 0,72 (тип флюорита), а  $\frac{r_{Pb^{2+}}}{r_{S^{2-}}}$  для  $PbS = 0,75^*$  (тип  $NaCl$ ).



Черт. 3

\*)  $\frac{r_K}{r_A}$  — отношение радиуса катиона к радиусу аниона по Гольдшмидту.

## Выводы

1. Рассмотрено, насколько твердые соли свинца, а именно  $PbCl_2$ ,  $PbBr_2$ ,  $Pb(CNS)_2$ ,  $PbCO_3$ ,  $PbSO_3$ ,  $PbSiO_3$  реагируют с газообразным сернистым водородом при  $20^\circ$ . При этом установлено, что при такой температуре все галогениды свинца, а также  $Pb(CNS)_2$ ,  $PbSO_3$  и  $PbSiO_3$  реагируют только с поверхности;  $PbCO_3$  превращается в  $PbS$ .

2. Повышение температуры содействует превращению галогенидов в сульфиды; так, при  $360^\circ$  кристаллический  $PbCl_2$  переходит в кристаллический  $PbS$ .

3. При топохимических реакциях возможно образование защитных пленок, разрыв которых содействует изменению твердой фазы

## ТОПОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Сообщение 8-ое.

### РОЛЬ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ПРИ ТОПОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

А. П. Бунтин и С. Д. Громаков

Целью настоящей работы является установление влияния различной среды при превращении солей ртути и свинца, в условиях гетерогенных систем, в сульфиды и иодиды. Несмотря на то, что в настоящее время известно много примеров топахимических реакций, при которых образуются различные соединения, как например, сульфиды (1, 2, 3, 4, 5), гидроокиси (6, 7), галогениды (8) и др., все же остается неразрешенным вопрос о том, насколько растворитель, содержащий один из реагентов, влияет на выход продуктов реакции. Чтобы выявить указанное влияние растворителей, и было поставлено несколько опытов. В первую очередь—опыт с использованием в качестве твердой фазы мелкокристаллического порошка  $Hg(CN)_2$ . В качестве второго компонента реакционной системы был взят сернистый водород как в газообразном виде, так и находящийся в воде, в этиловом спирте, этиловом эфире и, наконец, в хлороформе.

Порядок проведения опыта был следующий. Растворитель помещали в реакционный сосуд, насыщали сернистым водородом и затем, после прибавления определенного количества  $Hg(CN)_2$ , проводили наблюдение за изменением внешнего вида кристаллов цианистой ртути. Результаты, полученные при проведении таких качественных опытов, представлены в табл. 1.

Таблица 1

№ п. п.	Исходн. вещество	Растворитель	Диэлектрическая постоянная растворителя	Характеристика реакции и продукта реакции
1	$Hg(CN)_2$	$H_2O$	80	Реакция идет. Получается аморфный осадок $HgS$
2	$Hg(CN)_2$	$C_2H_5OH$	26,8	Реакция идет. Наступает частичное разрушение кристаллов с образ. аморфн. осадка $HgS$
3	$Hg(CN)_2$	$CHCl_3$	5,2	Реакция идет хорошо. Получается кристаллич. сульфид.
4	$Hg(CN)_2$	$(C_2H_5)_2O$	4,37	То же
5	$Hg(CN)_2$	$H_2S(r)$	—	То же

В то время как (см. таблицу 1) продукт реакции, при наличии в системе хлороформа и эфира, является кристаллическим с характер-



874824

ным металлическим блеском, в присутствии воды происходит полное разрушение кристаллической структуры, и в этом случае, путем взбалтывания, легко получить золь сернистой ртути. Характерно, что с уменьшением диэлектрической постоянной растворителя кристаллическая форма продукта реакции сохраняется лучше. Это, очевидно, обусловлено тем, что с повышением диэлектрической постоянной среды увеличивается растворимость  $Hg(CN)_2$ , благодаря чему и создаются более благоприятные условия для протекания обычной гомогенной реакции. Таким образом растворитель, в котором находится  $H_2S$ , существенно влияет на ход реакции и оказывается способным вызвать побочные явления, влекущие за собой полное разрушение кристаллической структуры исходного вещества. Последнее же обстоятельство устраняет возможность образования и кристаллического продукта реакции при обыкновенной температуре. После проведения указанных опытов с  $Hg(CN)_2$  были проделаны аналогичные опыты с мелкокристаллическим порошком  $Pb(NO_3)_2$ . Как показали наблюдения, превращение  $Pb(NO_3)_2$  в  $PbS$  в присутствии различных растворителей (за исключением воды, ограничивается лишь поверхностью раздела. Полного же превращения  $Pb(NO_3)_2$  в  $PbS$  достичь не удалось. Это можно объяснить тем, что выделяющаяся  $HNO_3$ , как побочный продукт реакции, окисляет  $H_2S$ , с образованием серы, последняя же образует на твердой фазе защитные пленки. Результаты опытов с  $Pb(NO_3)_2$  представлены в таблице 2.

Таблица 2

№ п. п.	Исходное вещество	Растворитель для $H_2S$	Диэлектрич. постоян. среды	Характеристика продуктов реакции
1	$Pb(NO_3)_2$	$H_2O$	80	Получается аморфный осадок $PbS$ .
2	$Pb(NO_3)_2$	$C_2H_5OH$	26,8	Образуется частично аморфный осадок, часть кристаллич. $PbS$ .
3	$Pb(NO_3)_2$	$CHCl_3$	5,2	Образуются кристаллы с металлич. блеском.
4	$Pb(NO_3)_2$	$(C_2H_5)_2O$	4,34	"
5	$Pb(NO_3)_2(T)$	$H_2S(r)$	—	"

Из сопоставления данных таблиц 1 и 2 видно, что изменения  $Pb(NO_3)_2$  в присутствии различных растворителей, содержащих  $H_2S$ , в общем аналогичны с изменениями  $Hg(CN)_2$  в тех же условиях, но  $Hg(CN)_2$ , как показали опыты, значительно полнее превращается в  $HgS$ , чем  $Pb(NO_3)_2$  в  $PbS$ . Последнее в известной степени объясняется тем, что побочный продукт реакции при  $Hg(CN)_2$  является более слабой кислотой, чем  $HNO_3$  [побочный продукт реакции при  $Pb(NO_3)_2$ ], к тому же  $HNO_3$  является сильным окислителем. Дальнейшие опыты были поставлены с целью выяснения возможности превращения мелкокристаллических порошков  $Hg(CN)_2$  и  $HgSO_4$  в  $HgJ_2$  при действии на них иода, растворенного в этиловом спирте и в хлороформе. Опыты показали, что при действии спиртового раствора иода на мелкокристаллический порошок  $HgSO_4$  сначала образуется желтое кристаллическое вещество, которое затем переходит в красный мелкокристаллический порошок  $HgJ_2$ . Необходимо отме-

тить, что  $\text{HgSO}_4$  в присутствии спиртового раствора иода могла образовать в первой стадии реакции металлоорганическое соедине- ние желтого цвета (9). В то время как в присутствии спирта идет превращение  $\text{HgSO}_4$  в  $\text{HgJ}_2$ , в присутствии хлороформа превращение не идет. Цианистая ртуть, подвергнутая действию иода, в присут- ствии спирта и хлороформа превращается в красный мелкокристал- лический порошок  $\text{HgJ}_2$ . Взяв в качестве твердой фазы соли свинца, мы получили следующие результаты (см. табл. 3).

Таблица 3

№ п. п.	Исходное вещество	Растворитель для иода	Характер реакции
1	$\text{PbSO}_4$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Происходит образование $\text{PbJ}_2$ .
2	$\text{PbSO}_4$	$\text{CHCl}_3$	Реакция не идет.
3	$\text{Pb(NO}_3)_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Происходит образование $\text{PbJ}_2$ .
4	$\text{Pb(NO}_3)_2$	$\text{CHCl}_3$	Реакция не идет.

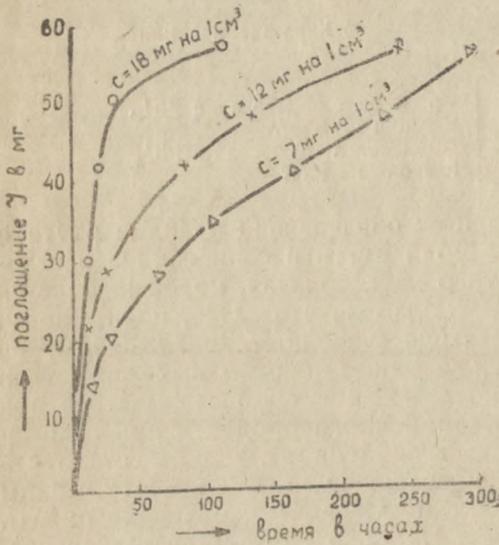
Таким образом, как видно, процесс образования иодидов ртути и иодидов свинца, при действии на соли ртути и соли свинца раство- рами иода, связан с природой того растворителя, который берется для растворения иода. Можно предполагать, что здесь, повидимому, имеет значение не только диэлектрическая постоянная среды, но также и прочность кристаллической решетки исходных веществ и природа побочных продуктов, которые могут образовываться при реакции. Чтобы выяснить значение побочного продукта при взаимо- действии солей ртути с  $\text{H}_2\text{S}$  или, иначе говоря, чтобы установить влияние состава солей ртути на превращение этих солей в сульфиды под действием сероводорода, были поставлены следующие опыты. Были взяты соли  $\text{Hg(CN)}_2$ ,  $\text{Hg(NO}_3)_2$ ,  $\text{HgSO}_4$  и  $\text{HgCl}_2$  в мелкокристал- лической форме. Эти соли были подвергнуты действию газообразного сернистого водорода и  $\text{H}_2\text{S}$  в эфирном растворе. Как оказалось, газо- образный  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , растворенный в эфире, действовал на соли одинаково. Результаты опытов приведены в таблице 4.

Таблица 4

№ п. п.	Исходное вещество	Побочный продукт реакции	Характеристика реакции
1	$\text{Hg(CN)}_2$	$\text{HCN}$	Реакция идет хорошо. Образуются кристаллы $\text{HgS}$ .
2	$\text{Hg(NO}_3)_2$	$\text{HNO}_3$	Реакция идет плохо. Наступает разрушение кристаллов.
3	$\text{HgSO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Реакция идет очень плохо, с разрушением кристаллов.
4	$\text{HgCl}_2$	$\text{HCl}$	Реакция не идет.

Как и можно было ожидать, полученные данные позволяют ут- верждать, что топохимические реакции возможно проводить при температуре  $18 - 20^\circ$  лишь при наличии определенного состава исходной твердой фазы, а, следовательно, и при наличии определен- ной энергии исходной кристаллической решетки. Насколько это так, предстоит охарактеризовать в дальнейших работах. Из общего числа рассмотренных выше топохимических реакций наиболее характерной является реакция, протекающая при действии иода, растворенного в хлороформе, на мелкокристаллический порошок  $\text{Hg(CN)}_2$ . Это об- стоятельство привело к постановке ряда опытов, направленных на

выявление некоторых количественных закономерностей, которым подчиняется данная реакция. Для получения количественной характеристики реакции был использован кристаллический порошок  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , при величине кристаллов в 0,25 мм (ребро). В качестве исходных растворов иода в хлороформе были использованы растворы с концентрацией: 18 мг J на 1 см<sup>3</sup>; 12 мг J на 1 см<sup>3</sup> и 7 мг J на 1 см<sup>3</sup>. Опыты проводились при температуре 20°. Концентрация иода в растворах устанавливалась колориметрически, с использованием специально



Черт. 1.

приготовленной цветной стандартной шкалы. При всех опытах брали одинаковую навеску  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , равную 57 мг. Реакцию осуществляли в одинаковых пробирках, имеющих диаметр 10 мм. Прежде всего была поставлена задача установить скорость, с которой  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  превращается в  $\text{HgJ}_2$  (под действием J, растворенного в хлороформе). Для этого в одинаковые пробирки помещались навески  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  по 57 мг и затем прибавлялся раствор иода в хлороформе с определенной концентрацией (18 мг J на 1 см<sup>3</sup>; 12 мг J на 1 см<sup>3</sup> и 7 мг J на 1 см<sup>3</sup>). Пробирки закрывались корковой пробкой. После этого проводилось наблюдение, с какой скоростью происходит обесцвечивание растворов. Если раствор обесцвечивался, то добавлялась новая порция иода и вновь проводилось наблюдение и т. д. Встряхивание содержимого пробирок не проводилось. Результаты опытов приведены в таблицы 5 и изображены графически на чертеже 1. Анализируя данные таблицы 5, кривые черт. 1, можно сделать заключение, что скорость реакции значительно повышается с увеличением концентрации иода.

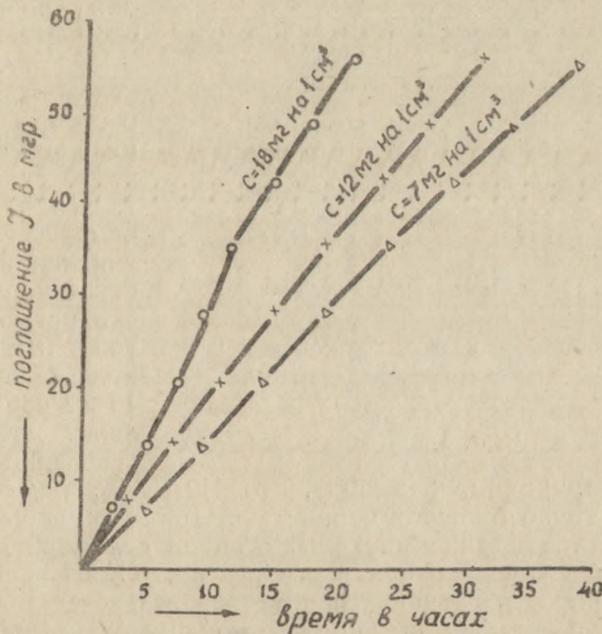
Таблица 5  
t° = 20°

№ п. п.	При концентрации 18 мг на 1 см <sup>3</sup>			№ п. п.	При концентрации 12 мг на 1 см <sup>3</sup>			№ п. п.	При концентрации 7 мг на 1 см <sup>3</sup>		
	Навеска $\text{Hg}(\text{CN})_2$ в мг	Поглощ. J в мг	Время взаимодействия в час		Навеска $\text{Hg}(\text{CN})_2$ в мг	Поглощ. J в мг	Время в час.		Навеска $\text{Hg}(\text{CN})_2$ в мг	Поглощ. J в мг	Время взаимодействия в час.
1	57	30	5	5	57	7	3,5	13	57	7	5
2	57	42	15	6	57	14	8	14	57	14	11
3	57	50	28	7	57	21	17	15	57	21	28
4	57	57	112	8	57	28	29,5	16	57	28	63
				9	57	35	—	17	57	35	105
				10	57	42	87,5	18	57	42	161
				11	57	49	133	19	57	49	231
				12	57	57	245	20	57	47	285

Нельзя однако не отметить, что основным недочетом рассмотренных опытов было отсутствие постоянного объема раствора. Объем раствора менялся в силу того, что после полного поглощения иода добавляли новые порции исходного раствора иода. Таким образом изменения концентрации иода были весьма усложненными. Чтобы устранить этот недочет, был поставлен следующий опыт. В пробирки были взяты навески  $Hg(CN)_2$  по 57 мг. Затем к  $Hg(CN)_2$  прибавляли раствор иода в хлороформе с концентрацией 18 мг J на 1 см<sup>3</sup>; 12 мг J на 1 см<sup>3</sup>; 7 мг J на 1 см<sup>3</sup>. После прибавления раствора иода перемешивание реакционной системы не проводилось. Как только наступало полное обесцвечивание раствора, отмечали время, в течение которого весь иод поглощен, затем осторожно сливали бесцветный раствор, и к осадку в пробирке снова добавляли исходный раствор иода и т. д. Этим достигалось то, что начальная концентрация была постоянной. Полученные результаты представлены в таблице 6 и на черт. 2.

Таблица 6

№ п/п	При конц. 18 мг на 1 см <sup>3</sup>			№ п/п	При конц. 12 мг на 1 см <sup>3</sup>			№ п/п	При конц. 7 на см <sup>3</sup>		
	Навес. $Hg(CN)_2$ в мг	Колич. погл. J в мг	Время в час.		Навес. $Hg(CN)_2$ в мг	Колич. погл. J в мг	Время в час.		Навес. $Hg(CN)_2$ в мг	Кол. погл. J в мг	Время в час.
1	57	7	2,5	9	57	7	3,5	17	57	7	5
2	57	14	5,16	10	57	14	7	18	57	14	9,5
3	57	21	7	11	57	21	10,5	19	57	21	14
4	57	28	9,5	12	57	28	14,75	20	57	28	19
5	57	35	12	13	57	35	19	21	57	35	24
6	57	42	15	14	57	42	23	22	57	42	28,5
7	57	49	18	15	57	49	27	23	57	49	34
8	57	57	21	16	57	57	31	24	57	57	38,5



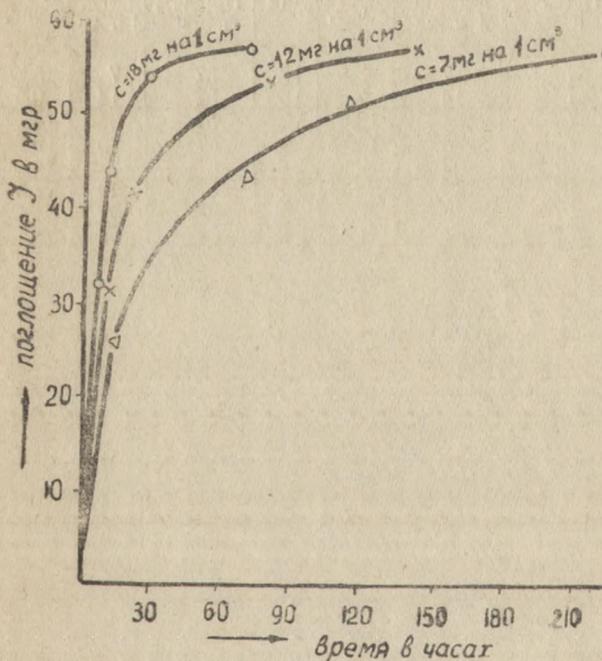
Черт. 2

Далее сделали наблюдение, насколько быстро изменяется концентрация иода, если к 57 мг Hg(CN)<sub>2</sub> прибавить сразу исходный раствор иода с таким расчетом, чтобы в общем объеме было 57 мг иода. При проведении таких опытов были получены следующие данные (см. табл. 7 и чертеж 3).

Таблица 7

При конц. J в 18 мг 1 см <sup>3</sup>			При конц. J в 12 мг на 1 см <sup>3</sup>			При конц. J в 7 мг на 1 см <sup>3</sup>		
№ п/п	Колич. поглощ. J в мг	Время взаим. в час.	№ п/п	Колич. поглощ. J в мг	Время взаимод. в час.	№ п/п	Колич. поглощ. J в мг	Время взаимод. в час.
1	32	25	5	32	7	9	26	10
2	44	7	6	42	23	10	44	70
3	54	28	7	54	84	11	52	119
4	57	70	8	57	142	12	57	217

Для того чтобы сделать заключение о влиянии на скорость реакции перемешивания были поставлены следующие опыты. В пробирку с навеской 57 мг Hg(CN)<sub>2</sub> было влито из микробюретки 2,15 см<sup>3</sup> раствора иода в хлороформе с концентрацией 18 мг иода на 1 см<sup>3</sup>, т. е. было взято 57 мг иода.



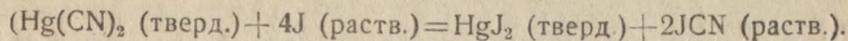
Черт. 3

Пробирку тотчас же укрепляли на краю деревянного диска, имеющего радиус 20 см. Затем круг при помощи моторчика приводили во вращение со скоростью 40 оборотов в минуту. При таких условиях весь иод из раствора поглощался цианистой ртутью через 1 час 15 минут, т. е. в 56 раз скорее, чем без перемешивания, или в 308 раз быстрее по сравнению со скоростью первых опытов (когда раствор иода с концентрацией 18 мг на 1 см<sup>3</sup> добавлялся постепенно). На основании проведен-

ных опытов приходим к выводу, что Hg(CN)<sub>2</sub> взаимодействует с иодом с достаточно большой скоростью. При этом скорость реакции сильно изменяется в зависимости от степени перемешивания реакционной системы и концентрации раствора иода. С повышением концентрации иода скорость реакции значительно возрастает. Учитывая полученные результаты, было необходимо выяснить, происходит ли выделение C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> при проведении изучаемой реакции, т. е. идет ли

реакция согласно уравнению  $\text{Hg}(\text{CN})_2 + 2\text{J}(\text{раств.}) = \text{HgJ}_2(\text{тверд.}) + \text{C}_2\text{N}_2(\text{газ.})$  или выделяющийся  $\text{C}_2\text{N}_2$  реагирует с иодом, образуя JCN, который затем растворяется в хлороформе.

Так как выделение газа из раствора наблюдалось в незначительном количестве, и то только в начале процесса, то были основания предполагать что топохимическая реакция взаимодействия  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  с иодом, в условиях опытов, проходит в две стадии, а именно:  
1.  $\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{тверд.}) + 2\text{J}(\text{раств.}) = \text{HgJ}_2(\text{тверд.}) + \text{C}_2\text{N}_2(\text{раств.})$  и  
2.  $\text{C}_2\text{N}_2(\text{раств.}) + 2\text{J}(\text{раств.}) = 2\text{JCN}(\text{раств.})$ .

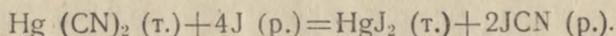


Для проверки предположения была сделана попытка выделить JCN как побочный продукт и вместе с тем учесть, какое количество прибавляемого иода расходуется в системе на образование  $\text{HgJ}_2$  и JCN (каждого в отдельности). С этой целью бесцветные растворы, образовавшиеся после прибавления к  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , растворенного в хлороформе иода, были подвергнуты испарению. После испарения хлороформа остался белый кристаллический порошок, возгоняющийся при нагревании с образованием незначительного количества паров иода. При действии на порошок концентрированной серной кислотой наступало разложение, с выделением иода. Ряд других реакций показал, что этот порошок есть не что иное, как JCN. Для установления количественного выхода JCN и  $\text{HgJ}_2$ , при изучаемой реакции, был проделан следующий опыт. К навеске в 57 мг мелкокристаллического порошка  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  (величина кристалла, примерно, 0,25 мм—ребро), при отсутствии перемешивания, прибавлялось 3,00 см<sup>3</sup> раствора иода в хлороформе (концентрация 18 мг J на 1 см<sup>3</sup>) и колориметрически устанавливалась скорость поглощения иода. Затем было проведено измерение веса твердой фазы. Измерение проводилось через определенные промежутки времени путем взвешивания промытой хлороформом и высушенной твердой фазы до постоянного веса, после отделения ее от раствора иода. В порядке расчетов по весу твердой фазы найдено количество образовавшегося  $\text{HgJ}_2$  через определенные промежутки времени. Принимая во внимание содержание  $\text{HgJ}_2$  в твердой фазе, было найдено количество иода, пошедшее на образование  $\text{HgJ}_2$ . Таким образом удалось найти примерное количество иода, пошедшее, с одной стороны, на образование JCN и, с другой стороны, на образование  $\text{HgJ}_2$ . Результаты опытов и расчетов приведены в таблице 8.

Таблица 8

№ п/п	Время взаимодействия в часах	Количество поглощенного J, в мг	Количество J, пошедшее на образование $\text{HgJ}_2$ , в мг	Количество J, пошедшее на образование JCN, в мг
1	2	25	14	11
2	4	28,4	15,1	13,3
3	8	34	18,9	15,1
4	24	45	23,6	21,4
5	27	47	24,7	22,3
6	46	50	25,9	24,1
7	80	54	29,7	26,3

Хотя полученные данные и не являются достаточно точными, вследствие не вполне точной методики опыта, но все же они служат показателем того, что примерно, половина всего поглощенного при реакции иода расходуется на образование JCN. Последнее обстоятельство указывает на то, что изучаемая реакция идет согласно уравнению:



### Выводы

1. Установлено, что растворитель, применяемый для одного из реагентов, сильно влияет на скорость топохимических реакций, а также и на кристаллическую форму продуктов реакции.

2. При топохимических реакциях возможно проявление коррозирующего действия растворителя на твердую фазу или, наоборот, образование защитных пленок, затрудняющих ход топохимических реакций.

3. При взаимодействии мелкокристаллического порошка Hg (CN)<sub>2</sub> с растворенным в хлороформе иодом проходит топохимическая реакция с образованием HgJ<sub>2</sub>. Скорость данной реакции сильно возрастает с увеличением концентрации, а также значительно ускоряется при перемешивания реакционной системы.

### Литература

1. Труды Воронежского университета, VIII, в 2, 6—10 (1935).
2. " " " VIII, в 2, 11—17 (1935).
3. " " " VIII, в 4, 21—26 (1935).
4. " " " VIII, в 4, 27—29 (1935).
5. Труды Томского университета, т. 94, 119—129 (1938).
6. Kollschütter V.—Koll. Z., 42, 254 (1927).
7. Feiknecht W.—Helv. Chim. Act, 6, 337 (1923).
8. См. 6-ое сообщение в данном сборнике.
9. Gmelin. Kraut.—Handvuch, anorg. Ch. VII, 777 (1914).

## СКОРОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ ЭФИРОВ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И ИХ СОЛЕЙ ПЕРМАНГАНАТОМ КАЛИЯ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

*Ф. З. Горфинкель*

Современная органическая химия наряду с изучением природных продуктов и синтезом новых изучает также механизм реакции и влияние на направление и скорость той или иной реакции различных атомов или атомных групп, входящих в состав реагирующих веществ. С этой точки зрения представляет большой интерес определение прочности связей в молекулах органических соединений, путем определения скорости окисления таковых в разных условиях.

Рядом работ различных авторов по скорости окисления органических веществ различными окислителями обнаруживается громадная разница в скорости окисления, иногда в сотни и тысячи раз, данное обстоятельство объясняется избирательным действием окислителей, разные окислители действуют на различные типы атомных группировок.

Работы Б. В. Тронова с сотрудниками<sup>1)</sup> по окислению спиртов перманганатом калия в нейтральном, кислом и щелочном растворах, хромовым ангидридом в нейтральном, кислом и щелочном растворах дают следующие результаты:

1. Первичные спирты окисляются  $\text{CrO}_3$  быстрее вторичных, вторичные спирты быстрее окисляются перманганатом калия.

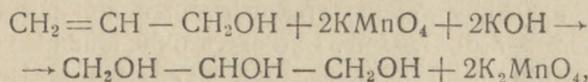
2. Третичные спирты окисляются во много раз медленнее. Непредельный—аллиловый спирт окисляется примерно в 1000 раз быстрее предельных одностомных спиртов.

Разницу в скорости окисления различных спиртов одним и тем же окислителем или одного и того же спирта разными окислителями, можно объяснить различным механизмом процессов окисления<sup>2)</sup>.

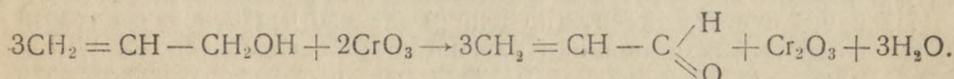
Почему, например, аллиловый спирт со щелочным раствором перманганата калия реагирует во много раз быстрее чем с  $\text{CrO}_3$ .

Аллиловый спирт с перманганатом калия в щелочной среде дает глицерин.

Реакция протекает по следующей схеме:

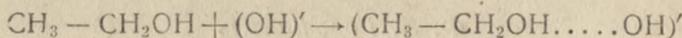


с  $\text{CrO}_3$  же преобладающим продуктом реакции является акролеин:

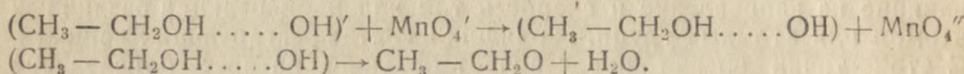


Простые и сложные эфиры органических кислот окисляются  $\text{CrO}_3$  во много раз медленнее спиртов с тем же радикалом, кислый, нейтральный и щелочной перманганат калия окисляет эфиры значительно труднее спиртов с тем же радикалом<sup>3</sup>). Это дает основание думать, что при окислении  $\text{KMnO}_4$  спиртов в первую очередь уходит, как и при многих реакциях, гидроксильный водород. Можно допустить, что механизм процесса окисления спирта в щелочной среде перманганатом калия протекает по следующей схеме:

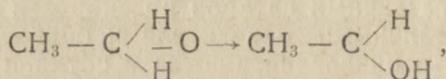
Гидроксильный ион щелочи присоединяется комплексно к водороду спиртового гидроксила:



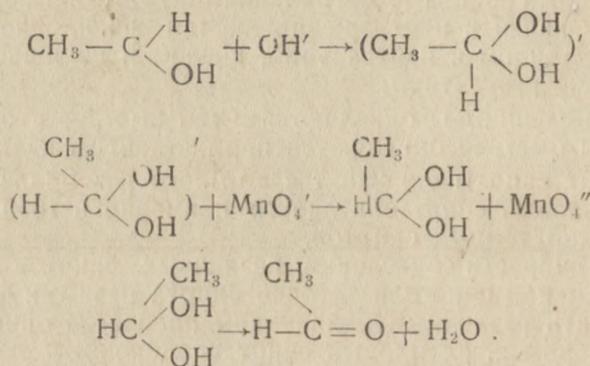
Получившийся отрицательно заряженный комплекс может сам отдать электрон иону  $\text{MnO}_4'$  или молекуле  $\text{KMnO}_4$ .



Радикал  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{O}$  с одновалентным кислородом сейчас же перегруппировывается:



Дальше снова происходит присоединение  $(\text{OH})'$  и отдача электрона иону  $\text{MnO}_4'$ , а затем отщепление воды:

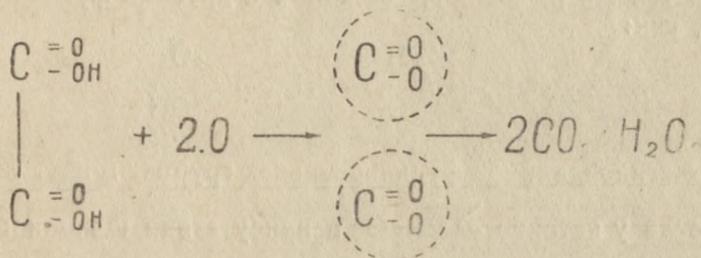


Окисление монокарбоновых кислот предельного ряда перманганатом калия в нейтральном, щелочном и кислом растворах показывает, что разница в скорости окисления монокарбоновых кислот в зависимости от среды незначительна<sup>4</sup>). Присутствие свободной щелочи везде несколько замедляет окисление. Скорость окисления монокарбоновых кислот в кислой среде в 2—3 раза больше, чем в нейтральной среде. Дикарбоновые кислоты также медленнее окисляются  $\text{KMnO}_4$  в щелочной среде.

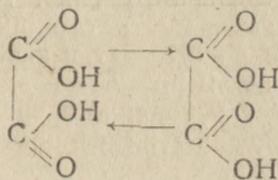
Из дикарбоновых кислот (по нашим данным) щавелевая кислота отличается резким повышением окисляемости в кислой среде. 1/10 N раствор щавелевой кислоты в 13800 раз быстрее окисляется в

среде  $H_2SO_4-2N$  по сравнению с нейтральной средой, прибавление щелочи окисление щавелевой кислоты задерживает еще больше.

Разницу в скорости окисления в кислой, нейтральной, щелочной средах можно объяснить существованием активной формы щавелевой кислоты. Шварц, Данин и Баштовенко<sup>5)</sup> указывают, что в кислой среде перманганат с оксалатом дает активную форму, которая легко окисляется, давая промежуточную перекисную форму.



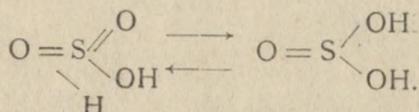
В наших опытах в кислой среде процент раскисления  $KMnO_4$  равнялся максимуму, что соответствует образованию перекисной формы. Возможно, что активная форма щавелевой кислоты есть активный пространственный изомер щавелевой кислоты, о которой говорят Бишофф и Вальден<sup>6)</sup>



Первую форму можно предположительно считать той активной формой щавелевой кислоты в кислой среде, которая так быстро окисляется.

Авторы Гурвич и Вендт<sup>7)</sup> доказывают, что водные растворы сернистой кислоты практически не окисляются, но достаточно присутствия 0,006 — 0,007 грамма в литре раствора меди, и окисление становится заметным.

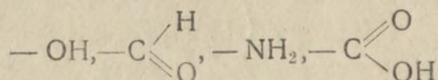
Авторы приводят ряд ссылок и считают, что в растворе сернистой кислоты существует равновесие 2 форм:



Образованию 2-й формы способствует медь, при щавелевой кислоте возможно ту же роль играет серная кислота, которая способствует образованию активной формы щавелевой кислоты. Малоновая, янтарная кислоты также медленнее окисляются перманганатом в щелочной среде. Амины предельного ряда в щелочной среде окисляются быстрее аминов в кислой среде, т. е. солей аминов. Таким образом

в отношении кислот, как монокарбоновых так и дикарбоновых предельного ряда, также аминов предельного ряда можно сделать вывод: соли кислот окисляются значительно медленнее свободных кислот, т. е. молекула свободной кислоты окисляется быстрее аниона кислоты.

Целью данного исследования было определение прочности радикалов, связанных с одной и той же функциональной группой — остатком серной кислоты и сравнение полученных данных со скоростью окисления тех же радикалов, связанных с другими функциональными группами, как:



если у альдегидов, аминов функциональная группа может легко окисляться, если у кетонов  $\searrow \text{C}=\text{O}$  в присутствии щелочного перманганата легко дает таутомерную — энольную форму и этим резко повышается скорость окисления, то в случае окисления эфиров серной кислоты и их солей, мы имеем радикал, связанный с трудно окисляемой функциональной частью, что должно сказаться на скорости окисления эфиров серной кислоты в сторону замедления таковой.

По скорости окисления эфиры серной кислоты приближаются к карбоновым кислотам предельного ряда. Щелочная среда — 0,1 м очень слабо ускоряет окисляемость серно-кислых эфиров, увеличение концентрации щелочи до 2N дает в некоторых случаях повышение скорости окисления от 2 до 2,5 раз, увеличение же концентрации кислоты до 2N дает ускорение в среднем от 5—10 раз, а для некоторых эфиров, как калий-этил серноокислый молярный раствор дает увеличение до 23,6 раз.

### Экспериментальная часть

Из серноокислых эфиров нами были изучены:

1. Серноокислый метил (Sr—соль)
2. " этил (K—соль)
3. Серноокислый пропил (Sr—соль)
4. " изопропил (Sr—соль)
5. " бутил (Sr—соль)
6. " изоамил (K—соль)

Кроме того, для сравнения была взята:

7. Щавелевая кислота.

Большая часть солей серноокислых эфиров были синтезированы (4 препарата) по разработанной нами же методике. Для исследования были взяты чистые препараты, которые перед опытами перекристаллизовывались.

В качестве окислителя был взят перманганат калия в нейтральном, щелочном и кислом растворах. Концентрация окислителя и окисляемого вещества в реагирующем растворе была 0,03 м/л. Опыты велись в нейтральном, щелочном и кислом растворах. Для получения

нейтрального раствора щавелевой кислоты свободная кислота нейтрализовалась соответствующим количеством КОН.

Для образования щелочной среды прибавлялся 0,1 молярный и 2N р-р щелочи.

Кислая среда проводилась с прибавлением  $H_2SO_4$  0,1 м р-ра и 2N.

Кроме того исследовалась свободная кислота — слабокислый раствор.

При окислении солей серноокислых эфиров в кислой среде прибавлялся р-р кислоты различной концентрации 0,1 м  $H_2SO_4$  и 2N.

Окисление в щелочной среде проводилось с прибавлением раствора щелочи различной концентрации 0,1 м КОН и 2N р-р КОН. Исследовалось также влияние концентрации самого окисляемого вещества на скорость реакции, так калиевая соль серно-этилового эфира, соли метилового и бутилового серно-кислых эфиров исследовались в концентрациях:

0,1 грамм-моля/литр, 1 грамм-моля/литр

Температура при всех опытах поддерживалась от 16—18°. Константы скорости реакции вычислены по уравнению второго порядка.

Для определения скорости реакции через определенные промежутки времени брались пробы растворов, в которых оттитровывался гипосульфитом натрия (после прибавления KI и  $H_2SO_4$ ) оставшийся окислитель.

При окислении солей серноокислых эфиров в различных средах  $KMnO_4$  возможен гидролиз, поэтому нами ставились контрольные опыты, окисляемое вещество со щелочью или кислотой соответствующей концентрации на большой промежуток времени без окислителя.

Поставленные опыты показали, что в наших условиях гидролиз шел в такой незначительной степени, что не влиял на скорость окисления (см. таблицу 52).

Результаты скорости окисления серноокислых эфиров и их солей приведены в нижеследующих таблицах (с 1—52).

1.  $CH_3-O-SO_2-O-Sr-O-SO_2-O-CH_3$  Среда  $H_2SO_4$

	конц. 2N					
Время в сутках . . . . .	8	14	19	32	58	136
% прореагировавшего свободного кислорода . . . . .	5.9	8.2	9.6	17.0	21.2	35.8
Константа $K \cdot 10^{-7}$ . . . . .	0.84	0.68	0.63	0.84	0.5	0.49

Средняя  $K=0.67 \cdot 10^{-7}$

2.  $CH_3-O-SO_2-O-Sr-O-SO_2-O-CH_3$  Среда  $H_2SO_4$  0,1 м

Время в сутках . . . . .	8	16	28	107
% прореагировавшего своб. кислорода . . . . .	2,8	5.9	6.9	18.8
$K \cdot 10^{-7}$ . . . . .	0,39	0,36	0,37	0,24

Средняя  $K=0,34 \cdot 10^{-7}$

3.  $\text{CH}_3\text{—O—SO}_2\text{—O—Sr—O—SO}_2\text{—O—CH}_3$  Среда  $\text{KOH—J}$ , 1 м р-р

Время в сутках . . . . .	16	97	115	227
% прореагиров. своб. кислорода . . . . .	5.8	13.8	15.0	26.5
$K \cdot 10^{-7}$ . . . . .	0.36	0,192	0,176	0,183

Средняя  $K=10^{-7} \cdot 0,229$

4.  $(\text{CH}_3\text{—O—SO}_2\text{—O})_2\text{Sr}$  Среда  $\text{KOH—2N}$

Время в сутках . . . . .	8	19	97	107
% прореагиров. своб. кислорода . . . . .	3.7	4.6	19.1	21.3
$K \cdot 10^{-7}$ . . . . .	0.53	0.29	0.28	0.27

Средняя  $K=0,34 \cdot 10^{-7}$

5.  $(\text{CH}_3\text{—O—SO}_2\text{—O})_2\text{Sr}$ —нейтральная среда

Время в сутках . . . . .	32	80	107	196
% прореагиров. своб. кислорода . . . . .	5.1	9.0	10.4	19.9
$K \cdot 10^{-7}$ . . . . .	0.21	0.15	0.12	0.15

Средняя  $K=10^{-7} \cdot 0,157$

6.  $(\text{CH}_3\text{—O—SO}_2\text{—O})_2\text{Sr}$  Среда  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N

Молярный р-р

Время в сутках . . . . .	1	3	5	7
% прореагиров. своб. кислорода . . . . .	9.1	20.0	27.8	31.8
$K \cdot 10^{-6}$ . . . . .	1.1	1.0	0.87	0.75

Средняя  $K=10^{-6} \cdot 0,93$ .

7.  $(\text{CH}_3\text{—O—SO}_2\text{—O})_2\text{—Sr}$  Конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ —0,1 м.

молярный р-р

Время в сутках . . . . .	1	3	4	7
% прореагиров. своб. кислорода . . . . .	4	17.3	21.4	25.0
$K \cdot 10^{-6}$ . . . . .	0,44	0,84	0,81	0,53

Средняя  $K=0,655 \cdot 10^{-6}$

8.  $(\text{CH}_3\text{—O—SO}_2\text{—O})_2\text{Sr}$  конц. 1 г. мол.— $\text{KOH—2N}$

Время в сутках . . . . .	1	2	3	5
% прореагиров. своб. кислорода . . . . .	6.5	12.0	20.5	23.6
$K \cdot 10^{-6}$ . . . . .	0.77	0.8	1.0	0.71

Средняя  $K=10^{-6} \cdot 0,82$

9.  $(\text{CH}_3-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O})_2\text{Sr}$  конц 1 г мол/л нейтр. среда

Время в сутках . . . . .	3	7	13
% прореагиров. своб.			
кислорода . . . . .	12.8	14.0	21.8
K. $10^{-6}$ . . . . .	0,57	0.25	0.22

Средняя  $K=10^{-6} \cdot 0.35$

10.  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{K}$  Среда  $\text{H}_2\text{SO}_4-2\text{N}$

Время в сутках . . . . .	9	12	16	32	50
% прореагиров. своб.					
кислорода . . . . .	9.2	13.8	18.7	34.6	44.8
K. $10^{-6}$ . . . . .	0.13	0.152	0.13	0.21	0.20

Средняя  $K=10^{-6} \cdot 0,158$

11.  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{K}$  среда  $\text{H}_2\text{SO}_4-0,1$  г мол.

Время в сутках . . . . .	9	12	14	32	58	62	78
% прореагиров. своб.							
кислорода . . . . .	5	7.3	9.1	11.0	13.2	15.0	22.0
K. $10^{-6}$ . . . . .	0.067	0.073	0.08	0.049	0.032	0.035	0.036

Средняя  $K=0,54 \cdot 10^{-6}$

12.  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{K}$  Среда  $\text{KOH} 2\text{N}$

Время в сутках . . . . .	88	116	191
% прореагиров. своб.			
кислорода . . . . .	8.9	12.1	18.6
K. $10^{-7}$ . . . . .	0.135	0.14	0.138

Средняя  $K=0,138 \cdot 10^{-7}$

13.  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{K}$  Среда  $\text{KOH}-0,1$  г. м./л

Время в сутках . . . . .	53	100	200
% прореагиров. своб.			
кислорода . . . . .	7.9	13.0	19.0
K. $10^{-7}$ . . . . .	0.2	0.16	0.13

Средняя  $K=0,16 \cdot 10^{-7}$

14.  $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{K}$  Среда нейтральная

Время в сутках . . . . .	20	45	107	194
% прореагиров. своб.				
кислорода . . . . .	2.7	5.0	16.0	24.4
K. $10^{-7}$ . . . . .	0.162	0.156	0.190	0.192

Средняя  $K=10^{-7} \cdot 0,175$

15.  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{K}$  Конц. 1 г м./л Среда  $\text{H}_2\text{SO}_4-2\text{N}$

Время в сутках . . . . .	1	2	3	6	9
% прореагиров. своб.					
кислорода . . . . .	8.2	18.2	28.2	36.8	50.0
K. $10^{-6}$ . . . . .	0.99	1.32	1.56	1.16	1.3

Средняя  $K=1,24 \cdot 10^{-6}$

16.  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OSO}_2\text{—O—K}$  Конц. 1 г м/л Среда  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1 м.

Время в сутках . . . . .	1	3	4	6	9	11	18	23
% прореагиров. своб.								
кислорода . . . . .	5	12.3	15.3	18.7	28.7	30.0	40.0	42.0
$K \cdot 10^{-6}$ . . . . .	0.58	0.56	0.54	0.46	0.52	0.43	0.39	0.43

Средняя  $K=0.53 \cdot 10^{-6}$

17.  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{O—O—SO}_2\text{—O—K}$  Конц. 1 г м/л Среда  $\text{KOH—2N}$

Время в сутках . . . . .	4	15	25	78
% прореагиров. своб.				
кислорода . . . . .	1.9	6.4	11.4	25.2
$K \cdot 10^{-6}$ . . . . .	0.057	0.047	0.065	0.049

Средняя  $K=10^{-6} \cdot 0.054$

18.  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OS—O}_2\text{—O—K}$  Конц. 1 г м/л Среда нейтральная

Время в сутках . . . . .	6	13	20	78
% прореагиров. своб.				
кислорода . . . . .	0.08	0.04	0.046	0.043

Средняя  $K=0,052 \cdot 10^{-6}$

19.  $(\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—SO}_2\text{—O})_2\text{Sr}$  Среда  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—2N}$

Время в сутках . . . . .	1	2	2,5	4	6	7	8	13
% прореагиров. своб.								
кислорода . . . . .	4.8	11.0	17.3	20.0	23.2	27.7	30.0	31.4
$K \cdot 10^{-6}$ . . . . .	0.55	0.72	0.95	0.75	0.62	0.6	0.6	0.47

Средняя  $K=0,72 \cdot 10^{-6}$

20.  $(\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{O—SO}_2\text{—O})_2\text{Sr}$  Среда  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—0,1 г. м/л}$

Время в сутках . . . . .	1	2	3	5	6	7	10
% прореагиров. своб.							
кислорода . . . . .	3.5	9.0	13.8	15.9	17.8	18.7	24.7
$K \cdot 10^{-7}$ . . . . .	3.96	5.4	6.4	4.14	4.2	3.68	3.3

Средняя  $K=4.43 \cdot 10^{-7}$

21.  $(\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—S—O}_2\text{—O})_2\text{Sr}$  Среда  $\text{KOH—2N}$

Время в сутках . . . . .	1	3	4	7	10	20
% прореагиров. своб.						
кислорода . . . . .	3,48	8.75	9.93	10.5	12.5	24.7
$K \cdot 10^{-7}$ . . . . .	3.96	4.0	3.56	2.7	1.87	1.89

Средняя  $K=2,99 \cdot 10^{-7}$

22.  $(\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—SO}_2\text{—O})_2\text{Sr}$  Среда  $\text{KOH}$  0,1 г. м/л

Время в сутках . . . . .	4	25	41	65
% прореагиров. своб.				
кислорода . . . . .	7.6	11.8	22.5	30.0
$K \cdot 10^{-7}$ . . . . .	2.43	0.7	0.87	0.86

Средняя  $K=1,22 \cdot 10^{-7}$

23.  $(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O})_2\text{Sr}$  Нейтральная среда

Время в сутках . . . . .	4	10	16	32	44
% прореагиров. своб.					
кислорода . . . . .	7	10.9	12.7	14.6	20.7
K. $10^{-7}$ . . . . .		1.44	0.84	0.68	0.78

Средняя  $K=10^{-7} \cdot 0,93$

24.  $(\text{CH}_3-\underset{\text{I}}{\text{CH}}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O})_2\text{Sr}$  Среда  $\text{H}_2\text{SO}_4-2\text{N}$   
 $\text{CH}_3$

Время в сутках . . . . .	4	6	8	11	15	31
% прореагиров. своб.						
кислорода . . . . .	6.4	8.2	12.3	18.2	23.2	36.7
K. $10^{-7}$ . . . . .	2.1	1.78	1.98	2.2	1.5	2.3

Средняя  $K=1,98 \cdot 10^{-7}$

25.  $(\text{CH}_3-\underset{\text{I}}{\text{CH}}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O})_2\text{Sr}$  Среда  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1 г. м/л  
 $\text{CH}_3$

Время в сутках . . . . .	8	10	26	106	136
% прореагиров. своб.					
кислорода . . . . .	8.2	10.0	12.7	28.9	32.7
K. $10^{-7}$ . . . . .	1.24	1.32	0.73	0.41	

Средняя  $K=10^{-7} \cdot 0,92$

26.  $(\text{CH}_3-\underset{\text{I}}{\text{CH}}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O})_2\text{Sr}$  Среда  $\text{KOH}-2\text{N}$   
 $\text{CH}_3$

Время в сутках . . . . .	8	10	15	25
% прореагиров. своб.				
кислорода . . . . .	9.2	10.0	13.8	21,8
K. $10^{-7}$ . . . . .	1.4	1.32	1.28	1.4

Средняя  $K=10^{-7} \cdot 1,3$

27.  $(\text{CH}_3-\underset{\text{I}}{\text{CH}}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O})_2\text{Sr}$  Среда  $\text{KOH}$  0,1 г. м/л  
 $\text{CH}_3$

Время в сутках . . . . .	10	17	62	106
% прореагиров. своб.				
кислорода . . . . .	6.4	8.2	23.0	30.4
K. $10^{-6}$ . . . . .	7.2	6.0	4.0	4.1

Средняя  $K=10^{-6} \cdot 5,3$ .

28.  $(\text{CH}_3-\underset{\text{I}}{\text{CH}}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O})_2\text{Sr}$ . Среда нейтральная  
 $\text{CH}_3$

Время в сутках . . . . .	5	40	74	106
% прореагиров. своб.				
кислорода . . . . .	3.7	9.6	15.9	23.3
K. $10^{-7}$ . . . . .	0.87	0.318	0.30	0.31

Средняя  $K=10^{-7} \cdot 0,49$

29.  $(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O})_2\text{Sr}$  Среда  $\text{H}_2\text{SO}_4-2\text{N}$

Время в сутках . . . . .	1	2	4	4.5	5	6
% прореагиров. своб.						
кислорода . . . . .	8	14,7	23,9	26.2	32.6	48.5
$K \cdot 10^{-6}$ . . . . .	0,95	1.02	0.93	1.1	1.1	1.8

Средняя  $K=10^{-6}$  1.15

30.  $(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_2\text{O})_2\text{Sr}$  Среда  $\text{H}_2\text{SO}_4-0,1$  г. м/л

Время в сутках . . . . .	1	6	7	8	10
% прореагиров. своб.					
кислорода . . . . .	4.4	17.9	23.5	34.6	39.7
$K \cdot 10^{-7}$ . . . . .	5.06	4.36	5.8	7.4	7.8

Средняя  $K=4,6 \cdot 10^{-7}$

31.  $(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_2-\text{O})_2\text{Sr}$  Среда  $\text{KOH} \cdot 2\text{N}$

Время в сутках . . . . .	1	2	4	5	6	9
% прореагиров. своб.						
кислорода . . . . .	4.4	10.3	13.9	18.7	20.7	26.6
$K \cdot 10^{-7}$ . . . . .	5.06	6.84	4.8	5.29	5.2	4.55

Средняя  $K=5.29 \cdot 10^{-7}$

32.  $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_2-\text{O})_2\text{Sr}$  Среда  $\text{KOH}-0,1$  г.м/л.

Время в сутках . . . . .	1	2	3	7	9	17
% прореагиров. своб.						
кислорода . . . . .	3.18	4.0	9.3	16.7	18.3	26.0
$K \cdot 10^{-7}$ . . . . .	3.52	2.4	4.03	3.2	2.9	2.1

Средняя  $K=10^{-7} \cdot 3,6$

33.  $(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2\text{O})_2\text{Sr}$  Среда нейтральная

Время в сутках . . . . .	3	7	9	12	23
% прореагиров. своб.					
кислорода . . . . .	3.4	10.4	12.7	21.0	26.0
$K \cdot 10^{-7}$ . . . . .	1.4	1.85	1.88	2.47	1.93

Средняя  $K=1,91 \cdot 10^{-7}$

34.  $(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_2-\text{O})_2\text{Sr}$  Конц. 1 м/л  
Среда  $\text{H}_2\text{SO}_4-2\text{N}$

Время в часах . . . . .	3	9	18	24	48	68
% прореагиров. своб.						
кислорода . . . . .	13.9	22.6	37.4	50.0	60.9	65.6
$K \cdot 10^{-5}$ . . . . .	1.47	0.8	0.9	1.1	1.08	

Средняя  $K=1,13 \cdot 10^{-5}$

35.  $(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O})_2\text{Sr}$  Конц. 1 г.м./л Среда  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
0,1 г м./л

Время в сутках . . . . .	1	2	3	5
% прореагиров. своб.				
кислорода . . . . .	7.3	20.0	34.9	41.4
$K \cdot 10^{-6}$ . . . . .	0.88	1.5	2.02	1.65

Средняя  $K=10^{-6} \cdot 1.54$

36.  $(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O})_2\text{Sr}$  Конц. 1 г м/л  
Среда KOH—2N

Время в часах . . . . .	9	18	24	48	68
% прореагиров. своб.					
кислорода . . . . .	13	22.2	25.0	39.5	45.0
$K \cdot 10^{-6}$ . . . . .	4.96	4.2	3.7	3.9	3.24

Средняя  $K=4,2 \cdot 10^{-6}$

37.  $(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O})_2\text{Sr}$  Конц 1 г м/л среда  
KOH—O, 1 м

Время в сутках . . . . .	1	1,5	2	2,5	3
% прореагиров. своб.					
кислорода . . . . .	8.0	20.0	26.3	31.5	36.4
$K=10^{-6}$ . . . . .	0.9	2.0	2.16	1.65	2.2

Средняя  $K=1,63 \cdot 10^{-6}$

38.  $(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_2\text{O})_2\text{Sr}$  Конц. 1 г м/л Нейтр. среда

Время в сутках . . . . .	1	2	2,5	5
% прореагиров. своб.				
кислорода . . . . .	7.2	17.0	23.9	41.9
$K \cdot 10^{-6}$ . . . . .	0.88	1.2	1.42	1.65

Средняя  $K \cdot 10^{-6}=1,16$

39.  $\text{C}_3\text{H}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OSO}_2\text{OK}$  Среда  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N

Время в часах . . . . .	9	24	36	48	60	72
% прореагиров. своб.						
кислорода . . . . .	13	20.6	32.5	44.5	46.2	51,2
$K \cdot 10^{-6}$ . . . . .	4.6	2.8	3.8	4.8	3.9	4.2

Средняя  $K=4.05 \cdot 10^{-6}$

40.  $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{OK}$  Среда  $\text{H}_2\text{SO}_4$ —O,1 гм/л

Время в сутках . . . . .	1	2	3	4	6
% прореагиров. своб.					
кислорода . . . . .	7.7	24.2	36.3	41.5	49.2
$K \cdot 10^{-6}$ . . . . .	0.92	2.1	2.2	2.1	1.9

Средняя  $K=10^{-6}=1,87$

41.  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_2\text{OK}$  Среда KOH—2N

Время в сутках . . . . .	1	2.5	3	4	5	6	7	11
% прореагиров. своб.								
кислорода . . . . .	5.3	15.0	17.5	20.8	23.3	26.5	30.0	42.0
$K \cdot 10^{-7}$ . . . . .	6.1	6.7	8.4	7.8	7.82	7.2	6.8	7.2

Средняя  $K=7.25 \cdot 10^{-7}$

42.  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_2\text{OK}$  Среда  $\text{KOH}$  0,1 г/мл

Время в сутках . . . . .	1	2	3	4	5	7	8
% прореагиров. своб.							
кислорода . . . . .	6.8	13.0	15.9	18.3	26.6	29.9	34.3
$K \cdot 10^{-7}$ . . . . .	7.7	9.0	7.6	6.6	7.2	6.7	7.3

Средняя  $K=7.43 \cdot 10^{-7}$

43.  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{OK}$ —Среда нейтральная

Время в сутках . . . . .	1	2	3	4	5	7
% прореагировав. своб.						
кислорода . . . . .	5.6	15.5	20.5	27.3	33.6	41.6
$K \cdot 10^{-7}$ . . . . .	6.6	10.8	10.4	11.4	12.0	11.3

Средняя  $K=10.2 \cdot 10^{-7}$

44.  $\text{C} \begin{array}{l} \text{//} \text{O} \\ \text{OH} \end{array} - \text{C} \begin{array}{l} \text{//} \text{O} \\ \text{OH} \end{array} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Среда  $\text{H}_2\text{SO}_4-2\text{N}$

Время в минутах . . . . .	3.5	4	5	7	10	13
% прореагиров. своб.						
кислорода . . . . .	1.3	11.8	18.6	19.4	26.6	34.4
$K \cdot 10^{-4}$ . . . . .		5.65	7.59	5.5	5.76	6.76

Средняя  $K=6,12 \cdot 10^{-4}$

45.  $\text{C} \begin{array}{l} \text{//} \text{O} \\ \text{OH} \end{array} - \text{C} \begin{array}{l} \text{//} \text{O} \\ \text{OH} \end{array} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Среда  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 г/мл

Время в минутах . . . . .	15	20	22	24	30	60
% прореагиров. своб.						
кислорода . . . . .	9.3	15.6	16.5	18.6	24.0	38.0
$K \cdot 10^{-4}$ . . . . .	1.1	1.4	1.52	1.61	1.7	1.7

Средняя  $K=10^{-4} \cdot 1,5$

46.  $\text{C} \begin{array}{l} \text{//} \text{O} \\ \text{OH} \end{array} - \text{C} \begin{array}{l} \text{//} \text{O} \\ \text{OH} \end{array} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —Нейтральная среда

Время в сутках . . . . .	10	32	103
% прореагиров. своб.			
кислорода . . . . .	4.2	8.7	26.3
$K \cdot 10^{-7}$ . . . . .	0.6	0.4	0.35

Средняя  $K=10^{-7} \cdot 0,45$

47.  $\text{C} \begin{array}{l} \text{//} \text{O} \\ \text{OH} \end{array} - \text{C} \begin{array}{l} \text{//} \text{O} \\ \text{OH} \end{array}$  Среда  $\text{KOH}-0,1$  г/мл

Время в сутках . . . . .	90	185
% прореагиров. своб.		
кислорода . . . . .	4.1	10.0

Средняя  $K=0.6 \cdot 10^{-7}$

48.  $\text{C} \begin{array}{l} \text{//} \text{O} \\ \text{OH} \end{array} - \text{C} \begin{array}{l} \text{//} \text{O} \\ \text{OH} \end{array} \cdot \text{KOH}-2\text{N}$

Время в сутках . . . . .	90	185
% прореагиров. своб.		
кислорода . . . . .	3.2	8.0

Средняя  $K=0,5 \cdot 10^{-7}$

Гидролиза сернокислых эфиров и их солей в среде KOH—2N, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—2N

Таблица 49

№ по пор.	Исследуемые вещества	Среда	Продолжительн. гидролиза. Вре. мая в сутках	Через сколько времени после прибавл. окислителя оттитровывали	Разница в скор. окисл.	
					% окисления при гидролизе	% окисления без предв. гидрол.
1	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —O—SO <sub>2</sub> —O—K	KOH—2N	6	6	26,0	26,5
2	CH <sub>3</sub> —CH—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —O—SO <sub>2</sub> —O—K   CH <sub>3</sub>	KOH—2N	7	7	29,7	30,0
3	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —CH—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —O—SO <sub>2</sub> —O—K	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> —2N	1	1	19,8	20,6
4	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —CH—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —OSO <sub>2</sub> —OK	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> —2N	2	2	44,0	44,5
5	(CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —OSO <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Sr	KOH—2N	6	6	21,1	20,7
6	(CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —OSO <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Sr	KOH—2N	9	9	26,5	26,6
7	(CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —OSO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Sr	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> —2N	5	5	33,1	32,6
8	(CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —OSO <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Sr	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> —2N	2	2	15,5	14,9
9	(CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —OSO <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Sr	KOH—2N	4	4	8,1	7,9
10	(CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —OSO <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Sr	KOH—2N	20	20	20,2	19,8
11	(CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —OSO <sub>2</sub> —O) <sub>2</sub> Sr	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> —2N	4	4	20,2	20,0
12	(CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —O—SO <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Sr	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> —2N	7	7	28,1	27,7
13	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —O—SO <sub>2</sub> —O—K	KOH—2N	116	116	11,7	12,1
14	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —OSO <sub>2</sub> O—K	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> —2N	16	16	18,3	18,7
15	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> OSO <sub>2</sub> OK	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> —2N	32	32	34,3	34,6

Таблица 50

относительной скорости реакции в зависимости от среды. За единицу для каждого вещества принимаем константу скорости в нейтральной среде от 0—25% прореагировавшего кислорода

№ п. п.	Исследуемые вещества	Конц. окисл. вещества в г. м. на литр	Среда				
			Нейтральная	KOH 0,1 м	KOH 2N	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 м	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2N
1	(CH <sub>3</sub> O—SO <sub>2</sub> O—Sr—O—SO <sub>2</sub> —O—CH <sub>3</sub> )	0,1	1	1,4	2,1	2,15	4,3
2	(CH <sub>3</sub> —O—SO <sub>2</sub> —O) <sub>2</sub> Sr	1 м	1	—	2,4	1,9	2,6
3	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —O—SO <sub>2</sub> —O—K	0,1	1	0,9	0,8	3,1	9,1
4	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —O—SO <sub>2</sub> —O—K	1 м	1	0,96	1,03	10,1	23,6
5	(CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —O—SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Sr	0,1	1	1,32	3,2	4,54	7,9
6	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —CH—O—SO <sub>2</sub> —O) Sr	0,1	1	1,21	2,6	1,5	4,1
7	(CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —OSO <sub>2</sub> —O) <sub>2</sub> Sr	0,1	1	1,9	2,7	2,4	5,5
8	(CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —O—SO <sub>2</sub> —O) <sub>2</sub> Sr	1	1	1,4	3,65	1,3	9,7
9	CH <sub>3</sub> —CH—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —O—SO <sub>2</sub> —O—K   CH <sub>3</sub>	0,1	1	0,73	0,71	1,84	4,0
10	COOH—COOH · 2H <sub>2</sub> O	0,1	1			3300	13450

Таблица 51

относительной скорости реакции в зависимости от строения радикала. За единицу принята константа скорости метилового сернокислого эфира.  
В средах: нейтральной, КОН—0,1 м КОН—2N, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—0,1 м H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—2N

№ п/п	Исследуемые вещества	Конц. окисляемого р-ра в г. м. на/л	Среды				
			Нейтр.	КОН 0,1 м	КОН 2N	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 м	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2N
1	(CH <sub>3</sub> OSO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Sr . . . . .	0,1	1	1,0	1,0	1,00	1,0
2	CH <sub>3</sub> -OSO <sub>2</sub> -O-Sr-O-SO <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>	1	22,3	—	25,0	19,3	—
3	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O-SO <sub>2</sub> -O-K . . . . .	0,1	1,1	0,7	0,42	1,58	2,36
4	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O-SO <sub>2</sub> -O-K . . . . .	1	3,3	2,2	1,63	15,6	18,4
5	(CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-SO <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Sr . . . . .	0,1	6,0	5,4		12,42	10,7
6	(CH <sub>3</sub> -CH-O-SO <sub>2</sub> -O) <sub>2</sub> Sr . . . . .	0,1	3,14	2,6	3,8	2,7	3,0
7	 CH <sub>3</sub>						
8	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OSO <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Sr . . . . .	0,1	12,1	15,85	16,0	13,4	15,5
9	(CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-SO <sub>2</sub> -O) <sub>2</sub> Sr	1	73,6	71,6	126,3	45,2	167,7
	CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OSO <sub>2</sub> -O-K . . . . .	0,1	64,4	32,6	31,8	55,1	60,0
10	 CH <sub>3</sub>						
	COOH-COOH.2 H <sub>2</sub> O . . . . .	0,1	2,9			4418,0	9083,4

### Выводы

1. По относительному повышению окисляемости сернокислых эфиров и их солей в различных средах сернокислые эфиры можно расположить в таком порядке:

- |                      |                     |
|----------------------|---------------------|
| 1. Сернокислый метил | 2. Сернокислый этил |
| 3. " изопропил       | 4. " пропил         |
| 5. " бутил           | 6. " изоамил        |

Такая последовательность в повышении скорости реакции окисления вполне согласуется (за исключением пропилового и изопропилового радикалов) с тем, что известно для спиртов, кислот, аманов жирного ряда.

2. Как интересную закономерность следует отметить, что изопропиловый сернокислый эфир окислялся медленнее пропилового эфира серной кислоты. Эти данные согласуются с данными реакции окисления карбонильных групп (Мельников и Рокицкая<sup>7, 8</sup>) и др.)

3. При сравнении скорости окисления сернокислых эфиров в щелочном и кислотном растворах получается, что кислотная среда дает большее ускорение реакции окисления, чем щелочная среда. В некоторых случаях, как у К-этил-сернокислого эфира наступало даже понижение скорости окисления в среде КОН.

4. Сернокислые эфиры по скорости окисления приближаются к монокарбоновым кислотам предельного ряда (см. таблицу 52).

Из данных по окислению щавелевой кислоты интересен тот факт, что щавелевая кислота окисляется значительно быстрее в кислой среде. Такая же закономерность наблюдалась и у других дикарбоновых кислот, у всех монокарбоновых кислот предельного ряда, где



свободная щелочь несколько замедляет окисление. Такое поведение кислот дает возможность сделать следующее заключение.

Соли кислот окисляются медленнее свободных кислот, т. е. нейтральная молекула кислоты окисляется во много раз быстрее аниона кислоты.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Тронов и А. А. Луканин.—Ж. Р. Ф. Х. О. LIX, 1157 (1927).
2. Б. В. Тронов, А. А. Луканин и И. И. Павлинов. Ж. Р. Ф. Х. О. LIX 1173 (1927)
3. Б. В. Тронов и Ф. З. Горфинкель (этот же сборник).
4. Б. В. Тронов, Яловая и Буданова.—Изв. ТИИ, 54, № 11, стр. 3-17 (1935).
5. Шварц, Даин и Баштовенко. Изв. Ак. Наук (серия химическая) № 5, (1939).
6. Гурвич и Вендт. Ж. О. Х. 6. 964 (1936).
7. Мельников и Рокицкая Ж. О. Х. 8, вып. 17 (1938).
8. Мельников и Рокицкая Ж. О. Х. 9, вып. 13 (1939).





## О СИНТЕЗЕ ГИСТАМИНА

Ф. З. Горфинкель и В. А. Соколович

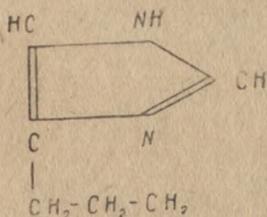
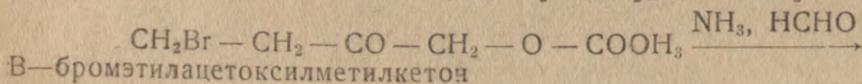
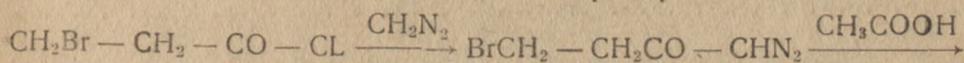
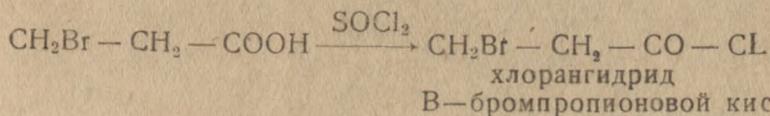
Сообщение I

### СИНТЕЗ АЦЕТОНИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ДИИЗОНИТРОЗАЦЕТОНА

Синтез 4 (5) этил-амино-имидазола — гистамина впервые осуществлен в 1907 г. Вандаусом и Фогтоном<sup>1)</sup> из В-имидазолил α-аминопропионовой кислоты, а затем уже гистамин был найден в качестве продукта бактериального расщепления гистидина, получаемого гидролизом многих белков, например, кровяных телец кровяной муки.

В небольших количествах гистамин содержится в спорынье и может быть из нее выделен, но процесс выделения связан с большими трудностями, так как ему сопутствует целый ряд трудно разделяемых азотсодержащих алкалоидов<sup>2)</sup>.

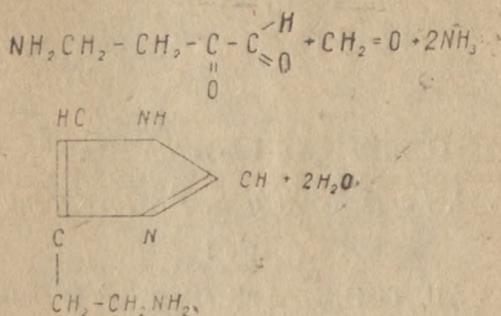
Синтетическим путем гистамин может быть получен из В-бромпропионовой кислоты<sup>3)</sup> через ее хлорангидрид, В-бромэтилдiazометилкетон и В-бромэтилацетоксилметилкетон:



Гистамин

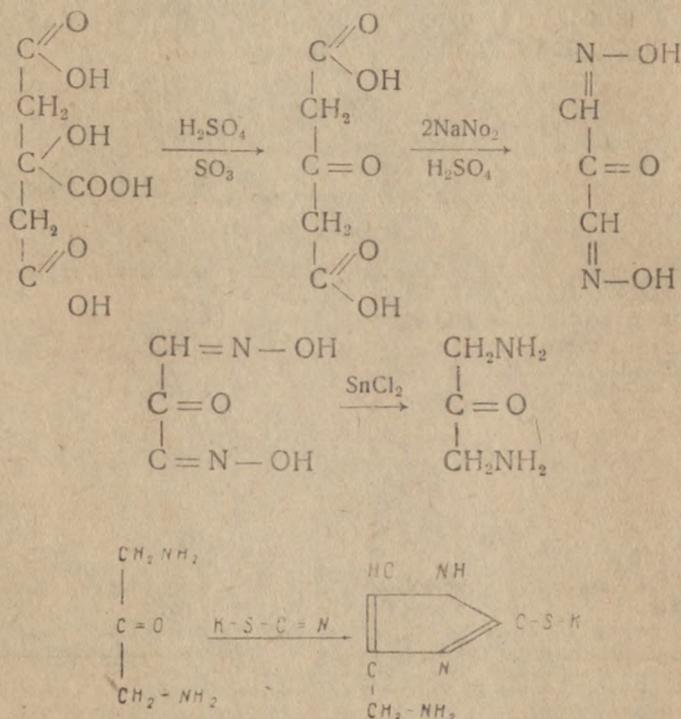
Гистамин получается также замыканием в имидазольное кольцо соответствующих аминодиалядегидов. Замыкание в имидазольное кольцо происходит при действии аммиака и альдегида.

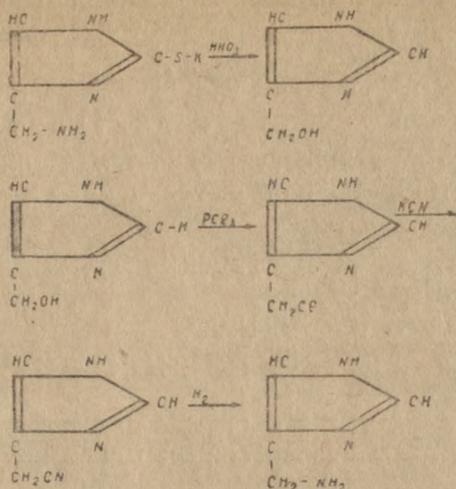
Так при взаимодействии аминоэтилглиоксаля, аммиака и формальдегида получается:



Наконец, синтез гистамина можно осуществить по схеме Пимана<sup>5)</sup> в основе которой лежит также замыкание имидазольного кольца при действии щелочных тиоцианатов на 1,3-диаминоацетон. Исходным продуктом для данного синтеза является 1,3-диаминоацетон, который может быть синтезирован из лимонной кислоты.

Схема синтеза гистамина такова:





### Гистамин

Большая часть синтетических способов гистамина характеризуется малым выходом и сложностью, почему в настоящее время синтетический гистамин находит небольшое применение. В своем исследовании мы пользовались схемой Пимана, но так как выход ряда полупродуктов по Пиману, например, окси-метилимидазола составляет только 20—22%, считая на лимонную кислоту, мы поставили своей целью разработать оптимальные условия синтеза всех полупродуктов, получающихся по схеме Пимана, как ацетонди карбоновой кислоты, динитроацетона и др.

### О синтезе ацетондикарбоновой кислоты

Ацетондикарбоновая кислота является исходным продуктом для синтеза многих алкалоидов, как гигрина, атропина, кокаина, кониина, а также симметричного диаминоацетона. Метиленовые группы ацетондикарбоновой кислоты<sup>6)</sup> находятся между карбонилами и поэтому обладают большой подвижностью, как метиленовые группы ацетоуксусного и малонового эфиров. Известно несколько способов синтеза ацетондикарбоновой кислоты. Все способы основаны на выделении муравьиной кислоты, распадающейся затем на  $\text{C}=\text{O}$  и воду, действием концентрированной серной кислоты, перманганата, или олеума на лимонную кислоту<sup>7, 10)</sup>. В нашем исследовании мы пользовались способом Schlegel'a<sup>9)</sup>, который заключается в действии 20% олеума на лимонную кислоту.

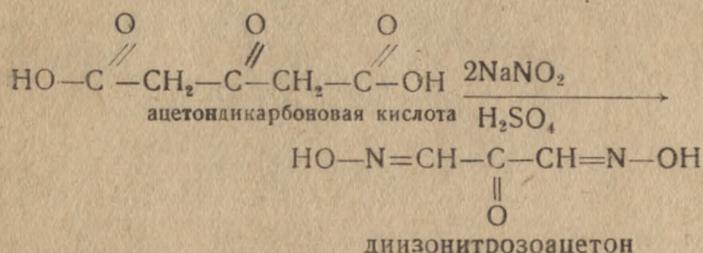
Лимонная кислота, как  $\alpha$ -окси-кислота при нагревании с олеумом разлагается с выделением  $\text{C}=\text{O}$  и воды. Первым продуктом процесса распада лимонной кислоты является ацетондикарбоновая кислота, которая легко разлагается на ацетон и двуокись углерода<sup>8)</sup>. Как  $\beta$ -кетон-кислота ацетондикарбоновая кислота претерпевает кетонный распад и кислотный.

Известно также, что при быстрой перегонке лимонной кислоты в зависимости от отщепляющейся карбоксильной группы получают ангидриды итаконовой и цитраконовой кислот.

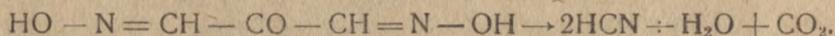
Таким образом мы видим, что исходный продукт—лимонная кислота и конечный продукт ацетондихарбоновая кислота склонны к легкому и многообразному распаду. Данные обстоятельства необходимо учесть при синтезе ацетондихарбоновой кислоты.

## II. О синтезе и свойствах диизонитрозоацетона

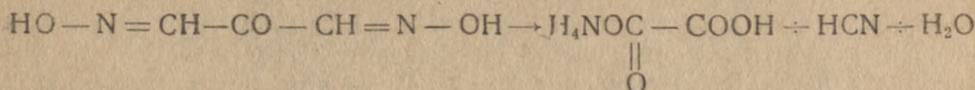
Диизонитрозоацетон получается действием нитрита натрия на кислый раствор ацетондихарбоновой кислоты по Pechman'у



Диизонитрозоацетон в водном растворе очень нестоек и разлагается при обыкновенной температуре <sup>12)</sup>



Аналогичное разложение может быть вызвано кислотами с распадом диизонитрозоацетона на: HCN, CO<sub>2</sub> и NH<sub>2</sub>OH. Возможен и такой распад:



Из вышесказанного можно сделать заключение, что синтез диизонитрозоацетона необходимо проводить при строго определенных температурных условиях с соблюдением определенной кислотности среды.

## Экспериментальная часть

### Синтез ацетондихарбоновой кислоты

Для синтеза мы применяли обезвоженную лимонную кислоту с температурой плавления 153°. Для определения удельного веса 15% и 20% олеума пользовались таблицей удельных весов серной кислоты с различным содержанием серного ангидрида. В круглодонную колбу емкостью в 500 см<sup>3</sup>, снабженную мехавической мешалкой, наливаем 67 см<sup>3</sup> 20% олеума. Колбу помещаем в смесь соли и льда (температура 4—5°) и пускаем в ход мешалку, постепенно при сильном помешивании небольшими порциями прибавляем 29,7 грамма мелко раздробленной лимонной кислоты, предварительно испытанной на чистоту от примесей яблочной и винной кислот.

При прибавлении лимонной кислоты происходит разогревание смеси, поэтому необходимо медленно прибавлять лимонную кислоту, строго следя за тем, чтобы температура не повышалась выше 5°.

После прибавления половины всего количества лимонной кислоты температура может быть повышена до 8°—10°. Прибавление лимонной кислоты продолжается в течение 8 часов.

Охлаждающей смесью мы регулируем интенсивность выделения газа. Смесью выдерживаем при температуре 30° три часа. После охлаждения смеси до 5° прибавляем медленно 100 грамм мелкоизмельченного льда, не допуская повышения температуры более 10°. К концу прибавления льда начинает выделяться ацетондикарбоновая кислота.

Смесью необходимо сильно охлаждать, так как ацетондикарбоновая кислота хорошо растворима в теплой воде. Температура плавления ацетондикарбоновой кислоты после перекристаллизации из уксусноэтилового эфира 132°, с хлорным железом дает фиолетовое окрашивание, с ацетатом меди дает светлозеленое окрашивание, с уксуснокислым натрием—желтое окрашивание<sup>15)</sup>. Ацетондикарбоновая кислота хорошо растворяется в воде, спирте, плохо в эфире, не растворяется в хлороформе, бензоле<sup>14)</sup>.

Результаты синтезов ацетондикарбоновой кислоты в различных условиях

№ синтезов	Количество взятой лимонной кислоты в граммах	Количество серной к-ты в см <sup>3</sup>	% содержания SO <sub>2</sub>	Продолжительность реакции в часах	Выход в граммах сухой ацетондикарб. к-ты	Выход в %
1	29,7	67,0	20,0	4	18	78,7
2	33,0	74,2	20,0	5	22	88,0
3	11,0	24,7	20,0	5	7,4	88,5
4	9,0	20,3	20,0	8	7,5	90,3
5	47,0	111,0	20,0	8	34,3	96,6
6	47,0	111,0	20,0	9	34,1	96,2
7	47,0	111,0	20,0	8	34,0	96,0
8	22,0	55,0	23,3	8	12,5	56,0
9	15,0	34,0	15,0	4	4,0	35,0
10	9,0	20,3	15,0	8	6,0	87,2

1. Из данных таблицы следует, что с увеличением времени реакции выход ацетондикарбоновой кислоты увеличивается, так как при более медленном прибавлении лимонной кислоты к олеуму легче избежать повышения температуры реакционной смеси.

2. Необходимо достигать полного выделения окиси углерода, выдерживая реакционную смесь при температуре 30° до 3 часов, что способствует повышению выхода.

3. Повышение концентрации олеума (23,3%) приводит не к повышению, а к понижению выхода ацетондикарбоновой кислоты, способствуя ее разложению.

4. Следует иметь в виду, что только свободная от примесей яблочной и винной кислот лимонная кислота способна давать ацетондикарбоновую кислоту с хорошим выходом.

#### Синтез диазонитрозоацетона

Исходным продуктом для получения диазонитрозоацетона является сырая ацетондикарбоновая кислота, содержащая серную кислоту.

17 грамм ацетондикарбоновой кислоты растворяем в стакане, содержащем 36 см<sup>3</sup> воды. В другом стакане также растворяем 13,5 г нитрита натрия в 30 см<sup>3</sup> воды.

Стакан с ацетондикарбоновой кислотой помещаем в охлаждающую смесь с температурой ( $-1^{\circ}$  до  $5^{\circ}$ ). По охлаждении раствора прибавляем в ацетондикарбоновую кислоту по каплям раствор нитрита при тщательном помешивании. Наблюдается сильное вспенивание раствора и выделение газа. На стенках и в растворе начинает появляться белый тяжелый осадок, который оседает на дно. После прибавления всего взятого для реакции нитрита приливалась соляная кислота, но наблюдалось не увеличение, а уменьшение осадка. Повидимому, увеличение кислотности раствора способствует разложению диазонитрозоацетона. Охлажденную смесь отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают холодной водой. Получается белый осадок, который по мере стояния приобретает коричневую окраску. Кристаллы диазонитрозоацетона имели температуру разложения  $125^{\circ}$ , после перекристаллизации из метилового спирта  $140^{\circ}$ , плохо растворялись в холодной воде, спирте, эфире. С хлорным железом в соляно-кислой среде давали вишнево-красное окрашивание.

Результаты синтезов диазонитрозоацетона

№ синтезов	Количество ацетондикарбон. кислоты в г	Температура реакции	Количество прибавляем. нитрата	Практический выход	
				в г	в %
1	4	$+2^{\circ}$ до $+3^{\circ}$	3,2	0,6	18,7
2	17	$-3^{\circ}$ до $-6^{\circ}$	13,5	3,0	22,2
3	18	$-3^{\circ}$ до $-5^{\circ}$	15,3	4,5	25,0
4	7,5	0 до $-5^{\circ}$	6,8	3,0	53,0
5	7,5	$-1^{\circ}$ до $-5^{\circ}$	4,5	4,0	70,0
6	7,5	$-1^{\circ}$ до $-5^{\circ}$	4,5	4,08	70,7

Из данных таблицы видно, что наиболее благоприятными температурными условиями для начала реакции является температура  $-1^{\circ}$ . После прибавления половины взятого для реакции нитрита необходимо понизить температуру до  $-5^{\circ}$  и поддерживать ее до конца реакции. Во избежание замерзания раствора смесь необходимо непрерывно перемешивать. Начинать реакцию ниже  $-1^{\circ}$  нежелательно, так как при этих условиях получается пересыщенный раствор ацетондикарбоновой кислоты, которая выпадает в осадок.

Прибавление нитрита следует вести очень медленно. Каждую последующую порцию этой соли нужно приливать по прекращении выделения газов.

Хороший выход диазонитрозоацетона получается при прибавлении нитрита в количестве около 70% по отношению к теоретическому. Избыток нитрита не способствует увеличению выхода диазонитрозоацетона.

### Выводы

1. Разработан синтез ацетондикарбоновой кислоты с хорошим выходом с применением 20% и 15% олеума.
2. Выход ацетондикарбоновой кислоты повышается с 78 до 96%, при действии 20% олеума на лимонную кислоту и увеличении времени реакции от 4 до 8 часов.

3. Для получения диизонитрозоацетона необходимо брать азоти-стоислый натрий в количестве 68—70% от теоретического.

4. При синтезе диизонитрозоацетона следует соблюдать температура от 1° до 5°. Повышение или понижение температуры снижает выход диизонитрозоацетона.

В заключение приношу глубокую благодарность Лауреату Сталинской премии профессору-доктору Л. П. Кулеву за предложенную тему и оказанную помощь в работе.

#### ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Wandaus. В. (1907) 40, 361.
2. Вершинин.—Фармакология как основа терапии. 1928 г. стр. 204.
3. Ж. О. Х.—(1945) выпуск 7—8 стр. 675.
4. В. (1922) III, 149.
5. Руман.—J. Ch. Soc. London. (1911), 99, 669.
6. Каррер.—Курс органической химии 1937 г. стр. 356.
7. Апп. 261, 151—158.
8. Торп и Уайтли—Практическое руководство по органическому анализу 1937 г. стр. 88.
9. Beilstein.—Band III.
10. Beilstein III. 559.
11. В. 19,2465 (1886 г.) 12. В. 21, 2990 (1888).
13. Берль-Лунге—Химико-технические методы исследования т. II, стр. 30.
14. Beilstein—III, 789.
15. С. П, 418 (1931 г.)

Лаборатория кафедры органической химии Томского государственного университета



## О СОДЕРЖАНИИ ФОСФОРА В УГЛЯХ КУЗБАССА

*В. З. Григорьева*

Каменные угли Кузнецкого бассейна по своим технологическим свойствам чрезвычайно разнообразны.

Известно, что как сырье для выжига металлургического кокса, эти угли обладают рядом положительных свойств.

Большинство углей легко поддается обогащению, причем в случаях достаточно глубокого обогащения они могут давать концентрат с зольностью не выше 6,5—7% при выходе его 80—85%.

Содержание серы в углях Кузбасса незначительно и, как правило, не превышает 0,4—0,6%. Коксующаяся способность их распространяется в широкую гамму спекающихся и дающая возможность составления разнообразных по своим качественным показателям коксовых шихт.

Однако, основная масса коксующихся углей Кузнецкого бассейна и в том числе таких ценных марок, как коксовые и паровичножирные содержат очень высокий процент фосфора.

Товарные угли марки „К“ главнейших шахт Киселево-Прокопьевского месторождения имени Сталина, имени Ворошилова, имени Молотова, имени Кагановича, Капитальная 1, № 1—2 по данным исследований, проведенных ранее, содержат фосфора от 0,06 до 0,075%.

Необходимо заметить, что этими шахтами охватывается почти вся основная добыча углей указанной марки и что именно эти угли составляют основу коксовых шихт большинства коксохимических и металлургических заводов Сибири и Урала.

Наряду с этим в бассейне имеются хорошо спекающиеся угли с низким содержанием фосфора.

Таковыми углями богато Ленинское месторождение: содержание фосфора большей частью не превышает 0,015%. Примерно такое же содержание фосфора имеют паровичножирные угли шахты № 4 Осиновского месторождения, хотя в углях этой же марки по другим шахтам содержание его доходит до 0,04—0,5%. Небольшим содержанием фосфора, порядка 0,004—0,005% характеризуются угли Анжеро-Судженского месторождения.

Для получения металлургического кокса высокой механической прочности, необходимо сочетание этих углей в соответствующих пропорциях с углями марки „К“. Как видно из всего вышесказанного получение малофосфористых углей марок: „Г“, „П. Ж.“ и „П. С“ упирается в высокую фосфористость углей марки „К“.

Актуальность вопроса составления малофосфористых коксовых шихт обуславливается тем, что в процессе коксования фосфор, содержащийся в угле, почти полностью переходит в кокс. Затем, при

дальнейшей доменной плавке, фосфор в условиях высоких температур и под влиянием кремневых кислот переходит в чугун, а при дальнейшей переработке последнего в сталь.

Известно, что наличие очень небольших количеств фосфора в стали резко снижает сопротивляемость ее удару: сталь делается хрупкой, хотя твердость ее увеличивается. Такое влияние фосфора особо должно учитываться при производстве повышенной прочности сталей, как рельсовая, инструментальная, орудийная, снарядная, броневая и т. д.

Выплавка высококачественных сталей из фосфористых чугунов в мартеновских печах хотя и возможна, но сопряжена с исключительными трудностями: чтобы удалить фосфор, в жидкий металл приходится вводить известь, продувать через него окись углерода, непрерывно, во избежание обратного перехода фосфора в чугун, удалять образующийся шлак и т. д. Все это сильно ухудшает условия обслуживания мартеновских печей и снижает их производительность.

Таким образом вопрос о малофосфористых углях тесно связан с вопросом выжигания малофосфористого кокса и вопросом производства специальных сталей.

Вполне понятным становится требование министерства черной металлургии о поставках металлургическим и коксохимическим заводам определенного количества коксующихся углей с низким (не выше 0,01%) содержанием фосфора.

В области теории происхождения фосфора в каменных углях до настоящего момента существует два противоположных взгляда. Согласно одному из этих взглядов фосфор каменных углей органического происхождения и накопление его в углях обусловлено процессом карбонизации таких фосфоросодержащих частей растения, как цветочная пыль, споры, семена и т. д. Согласно же другому взгляду фосфор содержится, не в органической, а минеральной части каменных углей.

Оба взгляда до известной степени правильны. Известно, что многие белковые вещества и в частности растительного происхождения имеют в своем составе фосфор. В процессе карбонизации материала фосфоросодержащие соединения, испытывая различные химические превращения, могли войти в органическую массу угля, в качестве одной из ее составных частей.

По крайней мере, путем расслоения угля в тяжелых жидкостях мы не могли получить ни одной фракции даже из числа наиболее легких, в которой бы фосфор отсутствовал.

Настоящая работа по исследованию фосфористости каменных углей имела своими объектами угли Внутренних пластов шахты имени И. В. Сталина Прскопьевского месторождения, угли пластов Болдыревского, Брусницинского, Майеровского, Серебренниковского, Сняжковского, Емельяновского и Толмачевского шахты имени С. М. Кирова, угли пластов Болдыревского, Брусницинского и Майеровского шахты имени Ярославского Ленинского месторождения и угли пластов Палкаштинских—2, 3, 4 и Кавдалепского 1-го шахты № 4 Осиновского месторождения.

Угли внутренних пластов шахты имени И. В. Сталина по своей качественной характеристике и петрографической структуре, в некоторой степени, могут считаться типичными для большинства шахт

Киселево-Прокопьевского района, разрабатывающих угольные пласты Верхней подсвиты Балахонской свиты и, следовательно, основные выводы исследования могут быть распространены и на эти последние.

Задачей исследования ставилось: на основании изучения распределения фосфора в угольных пачках, породных прослойках и вмещающих угольный пласт породах, выявить природу фосфора и установить возможность снижения содержания его в угле путем обогащения последнего обычными методами.

Согласно поставленной задаче все внутренние пласты (шахты им. Сталина) и вмещающие их горные породы были опробованы общими, дифференциальными и пластово-эксплуатационными пробами.

Определение фосфора проводилось непосредственно в угле по принятой в Кузнецком научно-исследовательском угольном институте методике, сущность которой заключается в следующем:

Навеску (3 г) воздушно сухого угля в аналитическом измельчении спекают с 5 граммами смеси Эшка при  $T^{\circ} 800^{\circ}-850^{\circ}$  в фарфоровых тиглях. По окончании спекания содержимое тигля переносят в фарфоровую чашку и растворяют 25% азотной кислотой. Для отделения кремневой кислоты, содержимое чашки два раза (каждый раз обрабатывая крепкой азотной кислотой) выпаривают на водяной бане, просушивают при  $T^{\circ} = 125^{\circ}C$ , разбавляют 40—50 мл дистиллированной воды, нагревают до кипения при температуре раствора около  $50-60^{\circ}C$  и фильтруют. Фильтрат снова выпаривают и из него еще раз выделяют кремневую кислоту выше описанным способом. В обработанном таким образом фильтрате определяется содержимое фосфора по Nissens'у.

Результаты исследования помещены в таблицу 1.

Таблица 1

№ проб	Паспорт пробы	Пачка	Тек. анализ			Параметры		% P	„К“
			Wd	Ac	V <sup>2</sup>	X	У		
80/66	Шх. им. Сталина пл. I Внутр. кровля—аргил.	—	2.26	92.25	—	—	—	0.1300	1.409
79/66	Тоже крепкий уголь . .	№ 1	0.72	10.13	—	—	—	0.043	1.234
81/66	Тоже почва аргиллита .		1.50	90.80	—	—	—	0.1120	4.870
78/66	Тоже пластово-пром. проба . . . . .		1.03	9.63	21.60	25	14	0.047	4.87
94/71	Пласт I Внутрен. Кровля—аргиллит. . . . .		1.99	92.19	—	—	—	0.119	1.291
92/71	Тоже крепкий уголь . .	1	0.70	13.25	—	—	—	0.012	4.87
93/71	Тоже почва песч. аргиллит . . . . .		1.97	92.89	—	—	—	0.132	1.721
91/77	Тоже пластово-пром. . .		0.76	13.41	21.40	25	13	0.020	1.491
88/69	Пласт I Внутрен. Кровля—аргилл. . . . .		1.48	92.34	—	—	—	0.011	0.119
85/69	Тоже крепкий уголь . .	1	0.92	10.85	—	—	—	0.028	2.581
83/69	Тоже мятый уголь . . .	2	0.88	25.13	—	—	—	0.013	0.501
84/69	Тоже почва песчано-глинистый сланец . . . .		2.22	67.80	—	—	—	0.076	1.121
86/69	Тоже пластово-пром. проба . . . . .		1.02	11.29	19.60	20	13	0.028	2.480

№ проб	Паспорт пробы	Пачка	Тек. анализ			Параметры		°/о Р	К*
			Wd	Ac	V <sup>2</sup>	X	у		
14/54	Шх. им. Сталина. Пл. II Внутрен. кровля . . . . .		1.71	85.87	—	—	—	0,0025	9.777
15/54	Тоже крепкий уголь . . . . .	1	0.40	6.61	—	—	—	0,060	9.798
16/54	Тоже почва песчаник . . . . .		1.30	83.15	—	—	—	0,1971	2.370
13/54	Тоже пластово-пром. про- ба . . . . .		0.35	6.43	19.94	26	12	0,063	9.798
43/57	Пласт II Внутрен. кров- ля—аргиллит песч. . . . .		1.05	75.85	—	—	—	0,1543	2.034
42/57	Тоже крепкий уголь . . . . .	1	0.92	7.17	—	—	—	0,010	1.394
45/57	Тоже почва глин. сланец . . . . .		0.86	83.15	—	—	—	0,125	2.370
44/57	Тоже пластово-пром. про- ба . . . . .		0.66	6.94	19.16	21	13	0,011	
58/61	Пласт II Внутренн. кров- ля аргиллит . . . . .		1.86	86.93	—	—	—	0,20	2.301
53/61	Тоже крепкий уголь . . . . .	1	0.65	7.83	—	—	—	0,014	1.79
59/61	Тоже почва аргиллит . . . . .		2.32	90.63	—	—	—	0,096	1.060
62/61	Тоже пластово-пром. про- ба . . . . .		1.00	7.93	19,71	24	13	0,016	1.017
95	Эксплоатац. проба общ. . . . .		0.79	10.35	—	—	—	0,027	2.609
98	Концентрат—1.350 . . . . .		0.77	4.63	—	—	—	0,018	3.887
99	Пром. продукт . . . . .		1.10	19.04	—	—	—	0,047	2.609
100	Хвосты + 1800 . . . . .		1.35	65.04	—	—	—	0,063	0.968
51/59	Шх. им. Сталина пласт III. Вн. кровля . . . . .		1.66	91.07	—	—	—	0,136	1.493
49/59	Тоже гранитовидн. ар- гиллит . . . . .	1	0.74	40.28	—	—	—	0,008	0.199
47/59	Тоже крепкий уголь . . . . .	2	0.77	11.54	—	—	—	0,066	5.719
48/59	Тоже глинист. сланец . . . . .	3	1,92	72.72	—	—	—	0,038	0.522
50/59	Тоже крепкий уголь . . . . .	4	0.92	7.40	—	—	—	0,036	7.865
52/59	Тоже почва глинист. сла- нец . . . . .		2.10	83.31	—	—	—	0,01	0.120
46/59	Тоже пластово-пром. про- ба . . . . .		0.72	12.48	20.17	25	12	0,055	4.407
75/62	Пл. III Внутренн. Кровля аргиллит . . . . .		1.11	91.39	—	—	—	0,144	1.546
71/62	Тоже Графитовидный ар- гиллит . . . . .	1	1.07	40.91	—	—	—	0,074	1.809
72/62	Тоже уголь крепкий . . . . .	2	1.07	7.46	—	—	—	0,073	9.785
73/62	Тоже глинистый сланец . . . . .	3	0.34	61.77	—	—	—	0,078	1.263
76/72	Тоже крепкий уголь . . . . .	4	0.90	6.55	—	—	—	0,066	100
76/62	Тоже почва аргиллит . . . . .		2.04	84.42	—	—	—	0,094	1.113
70/62	Тоже пластово-промышл. проба . . . . .		0.68	10.09	19.35	21	13	0,071	7.04
26/56	Пласт III Внутренн. кров- ля аргиллит . . . . .		1.48	92.04	—	—	—	0,041	0.64
28/56	Тоже графитовидный ар- гиллит . . . . .	1	0.57	41.65	—	—	—	0,012	0.29
29/56	Крепкий уголь . . . . .	2	0.28	6.11	—	—	—	0,121	1.98
30/56	Тоже графитовидный ар- гиллит . . . . .	3	0.63	37.70	—	—	—	0,027	0.72
31/56	Тоже крепкий уголь . . . . .	4	0.83	8.26	—	—	—	0,009	1.102
32/56	Тоже аргиллит . . . . .	5	1.95	67.76	—	—	—	0,043	1.877
33/56	Тоже крепкий уголь . . . . .	6	0.77	22.90	—	—	—	0,043	1.877
34/56	Тоже графитовидный ар- гиллит . . . . .	7	1.03	43.81	—	—	—	0,017	0.39
35/56	Тоже чистый уголь . . . . .	8	0.72	6.80	—	—	—	0,016	2.332
27/56	Тоже почва аргиллит . . . . .		1.26	3.33	—	—	—	0,026	0.28

№ пробы	Паспорт пробы	Пачка	Тек. Анализ			Параметры		P	K <sup>a</sup>
			Wd	Ac	V <sup>a</sup>	X	Y		
25/56	Тоже пластово-пром. проба		0.59	13.24	19.48	25	13	0,031	2.341
128	Эксплоатационная проба		0.86	11.60	—	—	—	0,058	5.000
107	Концентрат 1.350		1.78	2.42	—	—	—	0,047	19.430
108	Промпродукт		1.38	15.17	—	—	—	0,071	—
109	Хвосты + 1800		2.19	71.83	—	—	—	0,038	—
18/55	Шх. им. Сталина пл. IV Внутр. Кровля-песчаник		0.78	96.08	—	—	—	0,157	1.634
19/55	Тоже крепкий уголь	1	0.68	8.45	—	—	—	0,072	8.521
20/55	Тоже графитовидный аргиллит	2	0.67	15.47	—	—	—	0,004	0.258
21/55	Тоже крепкий уголь	3	0.64	9.91	—	—	—	0,031	3.128
22/55	Тоже ожелезненный уголь	4	0.50	37.70	—	—	—	0,009	0.238
23/55	Тоже крепкий уголь	5	0.55	7.45	—	—	—	0,050	6.711
24/55	Тоже почва глинистый сланец		2.29	88.46	—	—	—	0,031	0.35
17/55	Тоже пластово-промышл. проба		0.73	8.17	21.30	24	15	0,046	5.630
37/58	Шх. им. Сталина пл. IV Внутр. Кровля аргиллит		1.68	91.06	—	—	—	0,048	0.527
38/58	Тоже крепкий уголь	№ 1	0.59	10.87	—	—	—	0,016	6.727
39/59	Тоже графитовидный аргиллит	№ 2	1.21	59.46	—	—	—	0,004	1.471
40/58	Тоже крепкий уголь		1.65	91.20	—	—	—	0,115	9.510
36/58	Тоже пластово-пром. проба		0.64	8.30	22.38	21	16	0,061	7.350
61/60	Пласт IV Внутрен. кровля аргиллит		0.96	95.04	—	—	—	0,134	1.41
54/60	Тоже крепкий уголь	1	0.52	8.90	—	—	—	0,063	7.09
55/60	Тоже графитовидный аргиллит	2	0.88	59.44	—	—	—	0,280	4.700
56/60	Тоже крепкий уголь	3	0.71	7.47	—	—	—	0,043	5.760
60/60	Тоже почва		1.90	89.47	—	—	—	0,130	1.452
57/60	Тоже пластово-пром. проба		0.66	8.30	20.50	21	15	0,052	6.265
130	Эксплоатационная проба		0.96	10.71	—	—	—	0,050	4.668
104	Концентрат—1.35		0.83	3.50	—	—	—	0,022	6.285
105	Промпродукт		0.89	19.85	—	—	—	0,131	4.600
106	Хвосты		1.34	68.05	—	—	—	0,137	2.019

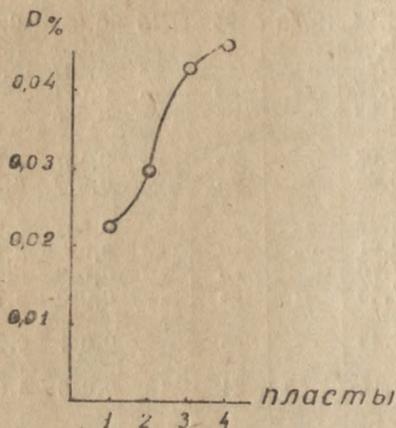
Эти результаты исследования подтвердили полученные ранее различными авторами данные о высоком содержании фосфора в углях Внутренних пластов Киселево-Прокопьевского месторождения вообще и в частности шахты им. Сталина.

При этом установлен весьма интересный факт, что если мы будем учитывать только эксплуатационную часть пласта и, следовательно, не принимать во внимание в процессе эксплуатации засорений от боковых пород, то содержание фосфора в угле падает при переходе от верхних пластов к нижним.

Так, наибольшее содержание фосфора в среднем около 0,05% имеют угли пластов III и IV Внутренних и наименьшее около 0,03% пластов I и II Внутренних. (См кривую содержания фосфора, где на оси абсцисс нанесены пласты, а на оси ординат процент содержания фосфора в угле).

Закономерность в распределении фосфора внутри пласта, очевидно, отсутствует совершенно. Так три пробы, взятые с пласта II Внутреннего содержали фосфора от 0,016 до—0,063%, причем по основным

Кривая содержания фосфора



показателям качественной характеристики, в том числе по петрографическому составу и зольности все три пробы можно считать идентичными.

Содержание фосфора в угольных пачках колеблется в еще более широких пределах: для одного и того же разреза пласта III Внутреннего характерно наличие нескольких породных прослоек разбивающих угольный пласт на ряд пачек, минимальная и максимальная фосфористость в последних составила 0,009—0,121%.

Взаимное расположение пачек так же, как их расположение по отношению к породным прослойкам, почве и кровле пласта, влияния на распределение фосфора внутри пласта, по видимому, не оказывает.

Определенной закономерности, в содержании фосфора в сопровождающих угольный пласт горных породах, не подмечено. Хорошо выдерживающаяся прослойка пласта IV Внутреннего—графитовидный аргиллит содержит фосфора от 0,004% до 0,230%, практически при одной и той же зольности. То же самое можно сказать о боковых горных породах: в исследованных пробах кровли и почвы содержание фосфор колеблется от 0,01% до 0,2%.

Сопровождающие уголь горные породы, как правило, содержат фосфора в значительно больших количествах, чем уголь. Так в 14 из 24 исследованных боковых проб содержание фосфора составило от 0,10% до 0,20%, в то время как в исследованных пробах угля (в общем количестве около 40) только в одном случае оно составляло 0,12% и во всех остальных не превышало 0,075%.

Таким образом засорение угля в процессе его выемки породой почвы и кровли неизбежно повышает его фосфористость. Это полностью подтверждается анализом пластово-эксплуатационных проб: все они имеют повышенное содержание фосфора сравнительно со средними данными анализа пластово-промышленных проб (общих).

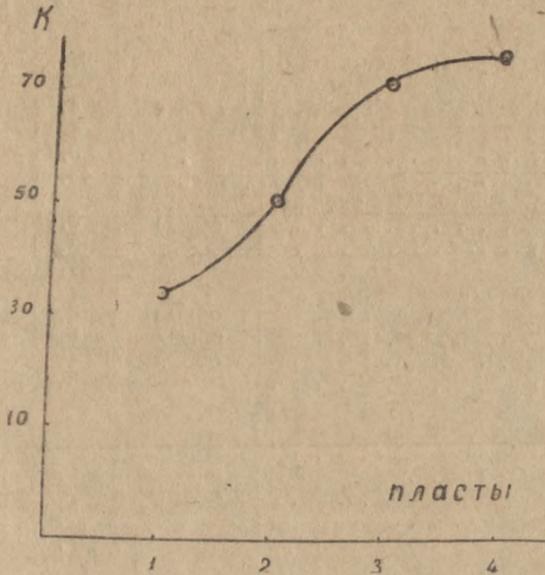
Проведенное нами расслоение в тяжелых жидкостях углей Внутренних пластов шахты имени Сталина привело во всех случаях к снижению фосфора в концентрате при одновременном повышении его в промпродуктах и хвостах обогащения. Этот результат является логическим следствием значительно более высокого содержания фосфора в сопровождающих горных породах, по сравнению с содержанием его в угольных пачках. Подмечено, что снижение содержания фосфора в угле при обогащении последнего в тяжелых жидкостях количественно значительно отстает от снижения зольности. Так для углей пласта IV Внутреннего шахты имени Сталина мы получили в концентрате снижение зольности на 66% при снижении фосфора на

55%. Для углей пласта III Внутреннего соответствующие цифры составляют 79% и 18%, для углей пласта II Внутреннего 55% и 29%.

Вычисленный нами коэффициент обогащения фосфора по золе и обозначенный через „К“ ( $K = P/A \cdot 10^{-3}$ ).

Полученная кривая „К“ (взяты средние „К“ по пластам) идет довольно равномерно с возрастанием от нижних пластов к верхним (см. кривая № 2 „К“).

Кривая средних „К“ пластов шахты им. Сталина



Угли пластов Ленинского месторождения, по сравнению с угольными пластами других месторождений Кузбасса (в частности Киселево-Прокопьевского) характеризуются невысоким содержанием фосфора.

В момент исследования по пластам разрабатываемым следующими шахтами: им. С. М. Кирова, „Комсомолец“ и Ярославского были набраны с каждого пласта по простиранию его в различных точках три пластово-промышленные пробы угля.

Одна из них в классе 0,5—0,25 мм подвергалась расслоению в хлористом цинке (тяжелой жидкости).

Все пробы подвергались исследованию на содержание фосфора в угле. В обогащенной пробе фосфор определялся в концентрате и хвостах, недостаток в необходимых реактивах не позволил определить содержание его в промпродуктах.

В угле пласта Серебrenниковского шахт имени Кирова и „Комсомолец“ имеются в наличии, довольно выдержанные по простиранию его, породные прослойки. Пробы которых также были набраны.

Кроме пластово-промышленных проб по каждой шахте анализу подвергались также и товарные пробы.

В последнем случае содержание фосфора определялось в необогащенном угле, концентрате и хвостах.

Рассматривая данные анализа сведенные в таблице 2 можно сказать следующее: уголь исследуемых пластово-промышленных (общих) проб в целом сильно отличается по содержанию фосфора от угля пластов шахты имени И. В. Сталина. Повышенное содержание его показали пробы пласта Бреевского № 22 (шахты им. Кирова) и пробы пласта Болдыревского № 27 (шахты им. Ярославского).

Таблица 2

№ п/п	Паспорт пробы	Пачка	Содержание в %		К
			Ас	Р	
	Шахта им. Кирова; пласт Болдыревский				
1	Пластово-промышленная проба	общая	4,19	0,0147	3,50
2	Тоже	"	4,83	0,0173	3,58
	Концентрат	"	3,33	0,0091	2,93
	Хвосты	"	43,38	0,0222	0,5
3	Пласт Болдыревский Пластово-промышленная	общая	3,51	0,0177	5,06
	Концентрат	"	2,23	0,0147	6,32
	Хвосты	"	34,81	0,0292	1,32
4	Пласт Брусницинский Пластово-промышленная	общая	6,50	0,0083	1,28
5	Тоже	общая	6,88	0,0110	1,73
6	Тоже	общая	4,40	0,0090	4,19
	Концентрат	"	3,71	0,0131	3,53
	Хвосты	"	85,92	0,0083	1,15
7	Пласт Майеровский Пластово-промышленная	общая	3,37	0,0150	4,45
8	Тоже	общая	9,87	0,0149	1,51
9	Тоже	общая	3,42	0,0163	4,77
	Концентрат	"	2,93	0,015	5,13
	Хвосты	"	15,87	0,0143	1,00
10	Пласт Серебренниковский Пластово-промышленная	общая	8,43	0,0184	2,18
11	Тоже чистый уголь	угольная порода	6,63	0,0198	2,99
12	Тоже породный прослой	"	83,77	0,4082	4,87
13	Тоже	"	54,74	0,1493	2,72
14	Пласт Снятковский Пластово-промышленная проба	общая	5,30	0,0121	2,28
15	Тоже	"	4,15	0,0151	3,64
16	Пластово-промышленная проба	общая	5,23	0,0162	2,33
	Концентрат	"	3,40	0,0120	3,79
	Хвосты	"	57,06	0,1330	2,33
17	Пласт Емельяновский Пластово-промышленная	"	6,10	0,0128	2,10
18	Тоже	"	7,07	0,0171	2,42
	Концентрат	"	3,26	0,0056	17,17
	Хвосты	"	60,95	0,1546	2,53
19	Пласт Толмачевский Пластово-промышленная	общая	3,94	0,0139	3,53
20	Тоже	"	4,18	0,0276	6,60
	Шахта им. Кирова Пласт Толмачевский				
21	Пластово-промышленная	общая	3,56	0,0125	1,68
	Пласт Бреевский	"			
22	Пластово-промышленная	"	11,13	0,0467	4,20
23	Тоже	"	9,58	0,0145	1,51
24	Тоже	"	12,87	0,3887	3,02
	Концентрат	"	4,38	0,0145	3,31
	Хвосты	"	59,34	0,2306	3,88
25	Товарная проба	"	11,56	0,6333	2,88

№ и/и	Паспорт пробы	Пачка	Содержание в %		К
			Ас	Р	
26	Тоже . . . . .		7,72	0,0103	1,33
	Концентрат . . . . .		5,56	0,0182	3,58
	Хвосты . . . . .		64,58	0,0200	2,92
	Шахта „Комсомолец“ . . . . .				
27	Пласт Болдыревский . . . . .	общая	4,56	0,0228	5,00
28	Пластово-промышленная проба . . . . .		7,27	0,0257	3,54
	Тоже . . . . .		3,87	0,0029	7,49
	Концентрат . . . . .		66,22	0,0427	0,64
	Хвосты . . . . .	общая	8,27	0,0160	4,89
29	Пласт Болдыревский . . . . .				
	Пластово-промышленная проба . . . . .		8,25	0,0254	3,08
30	Пласт Брусницинский . . . . .				
31	Пластово-промышленная проба . . . . .	"	7,45	0,0130	1,74
	Тоже . . . . .				
	Пласт Мейеровский . . . . .		2,80	0,0237	8,47
32	Пластово-промышленная проба . . . . .				
33	Тоже . . . . .	"	6,29	0,0182	3,44
	Концентрат . . . . .		4,16	0,0201	4,83
	Хвосты . . . . .		64,59	0,0161	0,3
	Пласт Серебренниковский . . . . .				
34	Пластово-промышленная проба . . . . .	общая порода	4,79	0,0059	1,23
35	Тоже породный прослой . . . . .		76,20	0,0177	2,32
	Пласт Серебренниковский . . . . .	общая	5,43	0,0167	2,89
36	Пластово-промышленная . . . . .		2,93	0,0108	3,69
	Концентрат . . . . .		28,09	0,0457	1,63
	Хвосты . . . . .				
	Пласт Серебренниковский . . . . .	уголь порода	79,74	0,1658	2,08
37	Породный прослой . . . . .		4,47	0,0087	2,18
38	Тоже пластово-промышленный . . . . .		46,45	0,0129	0,20
39	Пласт Серебрянниковский . . . . .				
40	Товарная проба . . . . .	смесь всех пластов	10,46	0,0096	0,91
	Тоже . . . . .				
41	Шахта им. Ярославского . . . . .	"	8,25	0,0254	3,07
	Тоже . . . . .				
42	Пласт Болдыревский пластово-про- мышленная проба . . . . .	общая	3,48	0,0237	7,84
43	Тоже лава № 4. Чистый уголь . . . . .		2,79	0,0255	9,18
44	Тоже . . . . .		5,88	0,0423	7,19
	Концентрат . . . . .		3,07	0,0198	6,45
	Хвосты . . . . .	общая	38,32	0,3967	1,04
	Пласт Брусницинский . . . . .				
45	Пластово-промышленная . . . . .		7,30	0,0142	1,95
46	Тоже . . . . .		4,87	0,0126	2,58
47	Тоже . . . . .	"	5,44	0,0206	3,79
48	Тоже чистый уголь . . . . .		3,36	0,051	4,49
49	Товарная проба . . . . .		6,70	0,0115	1,72
	Тоже . . . . .				
50	Концентрат . . . . .	смесь всех пластов	7,67	0,0278	3,62
	Хвосты . . . . .		3,36	0,0099	2,94
	Тоже . . . . .		64,92	0,0774	1,19

Таблица 3

№ п/п	Паспорт пробы	Пачка	Содержание		К
			Ас	Р	
202	Шахта № 4 пласт Палкаштинский 2 лава № 6				
172	Тоже пластово-промышленный	кровля	9,60	0,1573	16,38
201	Тоже чистый уголь	общая	17,23	0,0263	1,58
199	Тоже породный прослоек	№ 2 уголь	7,35	0,0110	1,48
200	Тоже чистый уголь	№ 3 порода	58,98	0,0184	0,3
203	Тоже почва	№ 4	6,87	0,0119	1,73
206	Пласт Палкаштинский—2 лав № 48	№ 5 порода	69,94	0,9314	1,33
173	Тоже пластово-промышлен.	1	73,08	0,1217	1,66
204	Тоже диф. чистый уголь	общая	16,05	0,119	1,00
205	Тоже почва-пласты	№ 2	6,93	0,0131	1,89
207	Тоже пласт Палкаштинский 2 кровля лава 6	№ 3 порода	59,81	0,1420	2,37
174	Тоже пластово-промышлен.	№ 1 порода	75,60	0,1712	2,61
195	Пласт Палкаштинский 2 Лава № 6. чистый уголь	общая	17,83	0,0196	1,09
196	Тоже породный прослоек	№ 2 уголь	70,80	0,0170	2,4
197	Тоже чистый уголь	№ 3 порода	54,15	0,120	2,21
209	Тоже почва пласты	№ 4 уголь	7,21	0,0101	1,29
175	Тоже пластово эксплуат.	№ 5	71,34	0,149	2,08
171	Пласт Палкаштинский—3 лава № 51		13,58	0,0242	1,78
185	Тоже Пластово-промышлен.	кровля	68,49	0,1453	2,12
187	Тоже чистый уголь		9,56	0,0376	3,93
189	Тоже Породный прослоек	№ 1	9,74	0,0160	1,64
183	Тоже чистый уголь	№ 2	57,13	0,1262	2,21
194	Тоже почва	№ 3	2,07	0,5040	2,21
192	Тоже Пласт Палкаштинский 3 кровля		69,30	0,1500	1,33
184	Шахта № 4 Пласт Палкаштинский № 3		70,03	0,1330	1,75
186	Пластово-промышленная Осн. штрех	общая	11,29	0,0898	7,95
189	Тоже чистый уголь	№ 1	6,30	0,0270	4,29
187	Тоже породный прослоек	№ 2	59,41	0,1269	2,21
194	Тоже почва пласта	№ 3	5,53	0,0160	1,64
182	Тоже пластово-эксплуатационный	порода	81,34	0,1082	1,33
223	Пласт Палкаштинский № 4 Кровля пласта		12,61	0,025	1,98
215	Тоже пластово-промышленная лава № 41	порода	58,33	0,3570	4,29
210	Тоже чистый уголь	общая	12,06	0,0100	1,00
217	Тоже породный прослоек	№ 1	2,32	0,0158	6,81
212	Тоже чистый уголь	№ 2	71,34	0,2107	2,95
220	Почва	№ 3	7,86	0,0127	1,62
176	Шахта № 4 Пласт Кандаденский 1-й пластово-промышленная		79,60	0,1819	2,28
230	Тоже чистый уголь	Общая	31,31	0,0295	0,4
228	Тоже порода	№ 1	14,75	0,0370	4,60
226	Тоже чистый уголь	№ 2	81,9	0,380	4,27
227	Тоже порода	№ 3	5,69	0,0262	4,60
233	Тоже чистый уголь	№ 4	76,84	0,4155	5,41
232	Тоже порода	5	4,00	0,0233	5,82
229	Тоже уголь	6	73,30	0,2656	3,62
225	Тоже порода	7	46,29	0,2580	5,57
221	Тоже уголь	8	74,01	0,2670	3,61
		9	9,75	0,0420	4,30

Содержание фосфора в угле пластово-промышленных проб колеблется по шахте им. Кирова в пределах от 0,0139% до 0,02%. По шахте „Комсомолец“ от 0,0059% до 0,0257% и по шахте им. Ярославского от 0,0126% до 0,0423%.

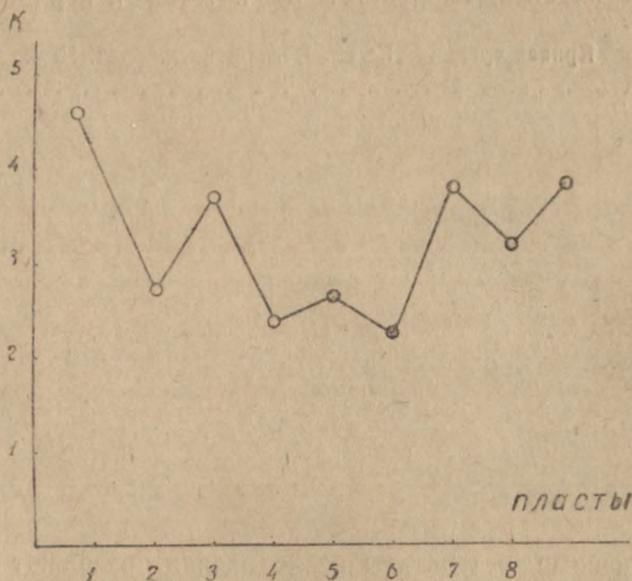
Какой-либо ясно выраженной закономерности в изменении содержания фосфора по простиранию или падению пласта по полученным данным вывести нельзя. Однако, связь значительной части фосфора с минеральной частью угля по этим данным отмечается довольно отчетливо. Необходимо заметить, выдерживающийся породный прослойки пласта Серебренниковского по шахтам имени Кирова и „Комсомолец“ имеет в некоторых случаях довольно повышенное содержание фосфора, значительно превышающее (10—20 раз) таковое в угольных пачках.

В подавляющем большинстве исследованных проб наблюдается неравномерность распределения фосфора в угольном пласте.

Так анализ трех проб пласта Болдыревского шахты им. Кирова показал содержание его—0,025%, 0,0273% и 0,0423%. По пласту Майеровскому шахты имени Ярославского соответствующие данные составляют—0,0126%, 0,051% и 0,0206%. По пласту Брусницинскому (шахты „Комсомолец“) содержание фосфора колеблется в пределах от 0,0130% до 0,0254%. Еще большие колебания в содержании фосфора наблюдаются для товарных проб. Так по шахте имени Кирова в одной пробе товарного угля (смесь всех разрабатываемых шахтой пластов) получено—0,0333% фосфора, а в другой пробе, взятой на следующие сутки—0,0103%. В аналогичных пробах угля, по шахте „Комсомолец“ соответствующие данные составляют—0,0096% и 0,0254%.

Кривая „К“—коэффициента обогащения фосфора по золе получается ломаная по всем пластам данного месторождения. (См. Кривую „К“ № 3).

Кривая средних „К“ пластов Ленинского месторождения



Исследование продуктов расслоения угля в тяжелых жидкостях показывает, что при обогащении угля имеет место снижение в содержании фосфора в концентрате и повышение его в хвостах. В некоторых случаях это повышение довольно значительно.

По Осиновскому месторождению исследованию на содержание фосфора был подвергнут уголь пластов шахты № 4. В момент исследования разрабатывались пласты Палкаштинские—2, 3, 4 и Кандалепский, с каждого пласта были набраны пробы: пластопромышленные, дифференциальные, породных прослоек, кровли, почвы и там, где можно, были взяты пластово-эксплоатационные.

Обогащения угля по золе не производилось.

Результаты анализа сведенные в таблицу № 3 позволяют сказать, что содержание фосфора по пластам в чистом угле колеблется в пределах: По Палкаштинскому 2 от 0,011% до 0,017%; Палкаштинскому 3—от 0,016% до 0,027%; по Палкаштинскому—4 от 0,0109% до 0,0158%.

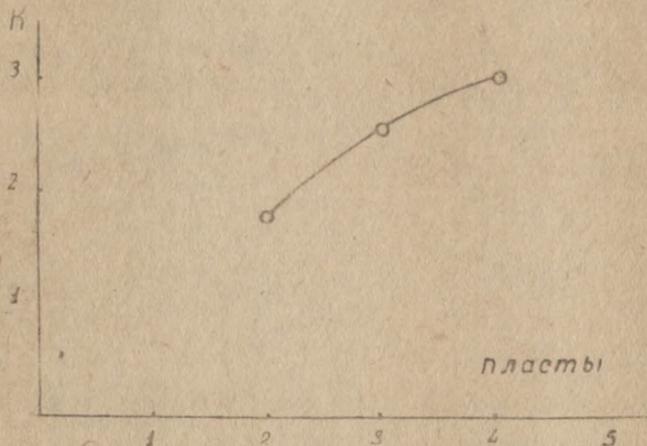
Содержание же его в пластово-промышленных пробах этих пластов не превышает 0,02%. Пластово-эксплоатационные пробы угля показывают содержание фосфора около 0,025%.

Анализ породных прослоек показывает, что содержание фосфора в них, как правило, значительно превышает содержание его в угле, что и наблюдалось уже и по пластам других месторождений.

Особо необходимо отметить повышенное содержание фосфора в их пластово-промышленной пробе пласта Кандалепского—1 около 0,04%, а так же содержание его даже в чистой угольной пачке (одной пробы) достигает 0,04%. Такое повышенное содержание фосфора можно объяснить с одной стороны засорением угля боковыми породами при его выемке, а также случайными включениями породных прослоек.

Коэффициент обогащения фосфора по золе „К“—средний по исследованным пластам возрастает от нижних к верхним (см. кривую № 4).

Кривая средних „К“ пл. Палкаштинских шх. № 4.



Все полученные результаты исследования позволяют сделать выводы в области установления происхождения фосфора в каменных

углях Кузнецкого бассейна, а также и в области их промышленного обесфосфоривания.

Однако, органическое происхождение фосфора в каменном угле не объясняет указанное выше крайне неравномерное распределение фосфора в угольных пластах и еще в меньшей степени может объяснить наличие его, также неравномерное, в сопровождающих угольный пласт горных породах.

Можно допустить, что значительная часть содержащегося фосфора в каменном угле, а также и вмещающих угольный пласт горных породах, имеет минеральное происхождение. Неравномерность его распределения как в том, так и в другом случае, дает возможность предполагать, что фосфористые соединения, вероятнее всего, соли фосфорных кислот, были инфильтрованы в эти пласты, возможно даже еще в самые ранние периоды их формирования, в виде отдельных конкреций.

Процессы инфильтрации в пласты осадочных пород различных соединений, выпадающих из водных растворов под действием тех или иных факторов исключительно широко распространены в природе и, собственно говоря, являются обязательным элементом генезиса любой горной породы осадочного происхождения. Именно этими процессами объясняется наличие в угольных пластах, таких конкреций, как оолоитовый железняк, прожилки кальцита, кристаллы пирита и т. д.

Трудность выделения подобных конкреций фосфоросодержащих соединений будет понятна, если учесть незначительность его общего содержания в угольном пласте, исчисляемого сотыми или даже тысячными долями процента. Эти конкреции могут быть тесно связаны не только со свободной породой и угольными породными участками, но и с так называемым „чистым“ углем, входя в состав золы. Этим обстоятельством можно объяснить недостаточную, в некоторых случаях эффективность обогащения угля по фосфору сравнительно с обогащением его по золе.

На основании анализа полученных данных можно сделать следующие выводы:

1. Фосфор в каменных углях Кузнецкого бассейна может быть органического и преимущественно минерального происхождения.

2. Установлена принципиальная возможность значительного снижения фосфора в отдельных случаях и при достаточно глубоком обогащении до 50% его первоначального содержания, в углях Внутренних пластов шахты им. Сталина и в углях пластов других месторождений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зиммербах.— „Основы химии кокса“ 1939 г.
2. Журнал.— „Химия твердого топлива“. 1936 г. март, Г. И. Демапат, И. М. Просвирнина и А. Б. Гуревич: „К методике определения содержания фосфора в углях и коксах“.
3. Журнал.— Заводская лаборатория № 3 1939 г. А. Антохина, И. Е. Пестов, В. Ф. Ширгородская: количественное определение фосфора в углях и коксе.
4. Журнал.— „Химия твердого топлива том VI, 1935 г. В. Лапин и В. Ноздрев: „Фосфор в торфе и торфяном коксе“.

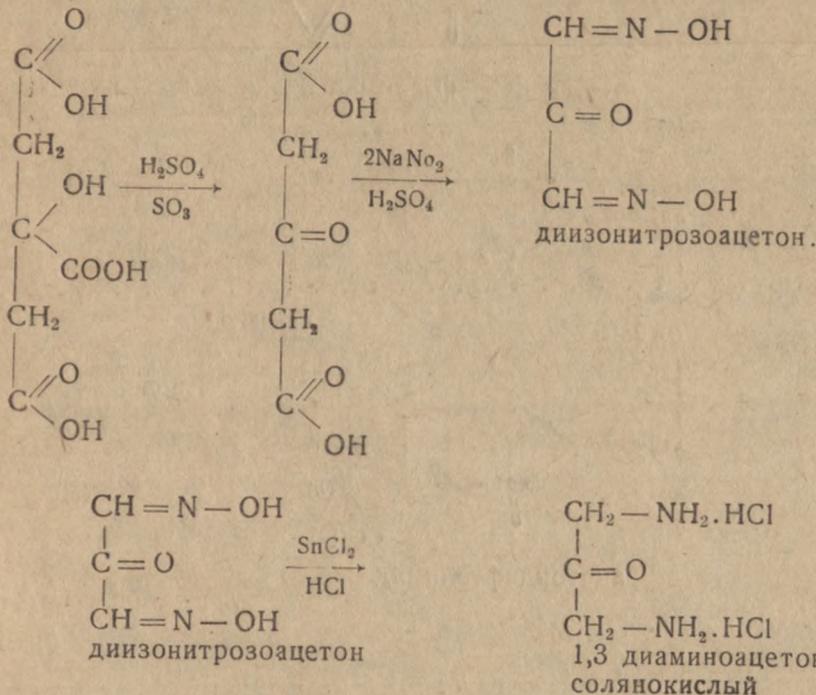


**О СИНТЕЗЕ 1,3 ДИАМИНОАЦЕТОНА КОНДЕНСАЦИЕЙ  
СИММЕТРИЧНОГО ДИХЛОРГИДРИНА С ФТАЛИМИДОМ  
КАЛИЯ**

*Л. П. Кулев и Ф. З. Горфинкель*

Симметричный диаминоацетон является исходным продуктом в синтезе алкалоида гистамина, осуществленного Пиманом в 1911 г.<sup>1)</sup> и подтвержденного Кесслером и Ханке в 1918 г.<sup>2)</sup> Большим препятствием в синтезе В-имидазолилэтил-амина является получение с хорошим выходом 1,3-диаминоацетона —NH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CO—CH<sub>2</sub>—NH<sub>2</sub>.

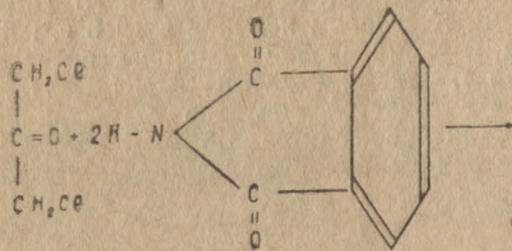
Из известных в литературе синтезов симметричного диаминоацетона представляет интерес синтез 1,3-диаминоацетона из лимонной кислоты через ацетондихлоруглеродную кислоту и диизонитрозоацетон<sup>3,6)</sup> по следующей схеме:



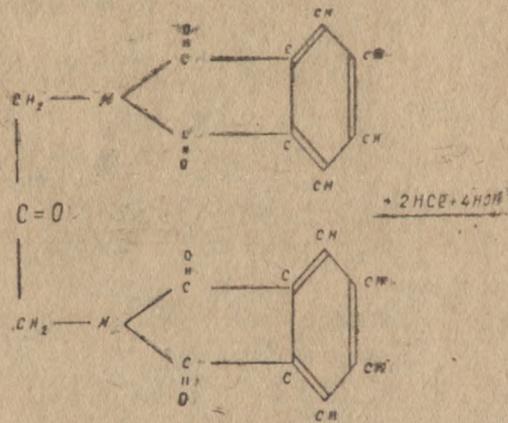
Но даже при хороших выходах ацетондихлоруглеродной кислоты (до 92%)<sup>8)</sup> и диизонитрозоацетона (до 70—72%) выход диаминоацетона симметричного мал, что объясняется легким распадом диизонитрозоацетона при восстановлении. Известна также попытка осу-

шесть синтез симметричного диаминоацетона действием  $\alpha, \alpha'$  дихлоргидрина глицерина на фталимид калия <sup>4)</sup> с последующим разложением ацетондифталимида смесью соляной и уксусной кислот на фталевую кислоту и ацетондиамин 1, 3.

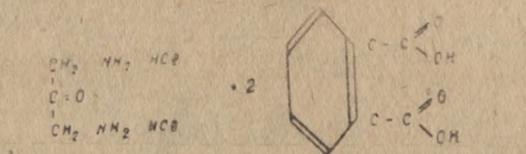
Габриэлем <sup>5)</sup> ацетондифталимид был получен, но разложение полученного ацетондифталимида даже при применении смеси соляной и уксусной кислот при температуре  $175^\circ$  не проходило, а нагревание до  $210^\circ$  приводило к глубокому распаду с разложением диаминоацетона. Поэтому Габриэль <sup>5)</sup> считает целесообразным получать симметричный диаминоацетон восстановлением диизонитрозоацетона. Но так как способ получения диаминоацетона симметричного из лимонной кислоты является сложным по выполнению и дорогим, одним из нас был предложен новый синтез симметричного диаминоацетона конденсацией  $\alpha, \alpha'$  дихлорацетона с фталимидом калия и последующим разложением полученного ацетондифталимида:



Фталимид калия



ацетондифталимид



Ацетондиамин симметричный

фталевая кислота

Синтез симметричного диаминоацетона согласно этой схеме нами был выполнен и кислотное расщепление ацетондифталимида успешно проведено.

### Экспериментальная часть

Для получения симметричного диаминоацетона были синтезированы следующие препараты:

1. 3 дихлоргидрин глицерина был получен действием хлористого водорода на глицерин (по способу Адамса<sup>7</sup>), с некоторыми изменениями, а именно:

1. Температура бани была снижена до 90—95° вместо рекомендуемых 110°.

2. Глицерин был предварительно просушен постепенным нагреванием до 180°.

3. В качестве катализатора применялась 80% уксусная кислота. (Выход дихлоргидрина 1,3 не превышал 48%).

Из полученного 1,3 дихлоргидрина глицерина были синтеризованы<sup>7</sup>) 1,3 дихлорацетон, фталимид<sup>7</sup>) и фталимид калия<sup>9</sup>).

Синтез 1,3 диаминоацетона конденсацией дихлорацетона с фталимидом калия.

#### Опыт 1-ый

1 грамм симметричного дихлорацетона и 2,5 г фталимида калия растираются в ступке. По мере растирания масса твердеет, становится сначала яркожелтой, потом коричневой, после чего она помещается в колбу с обратным холодильником и медленно нагревается до 140°.

Полученный продукт хорошо растворим в горячей воде. Из отфильтрованного раствора по охлаждению выпадают шелковистые иглы—кристаллы ацетондифталимида с температурой плавления 261°С.

Ацетондифталимид подвергнут разложению нагреванием до кипения в течение полутора часов с 6-ти кратным количеством разбавленной соляной кислоты (6-ти кратное количество соляной кислоты удельного веса 1,17 смешано с 20 см<sup>3</sup> воды).

После охлаждения из раствора выпадают длинные иглы фталевой кислоты. Отфильтрованный раствор выпаривался на водяной бане при температуре 50—60°С. Полученный осадок кремового желтого цвета хорошо растворим в воде, плохо в спирте и эфире и разлагается при температуре 200—202°.

Вес диаминоацетона симметричного 0,2 г; выход 17%.

#### Опыт 2-ой

1 грамм дихлорацетона симметричного и 2,6 грамма фталимида калия растираются в ступке до образования массы коричневого цвета, которая помещается в колбу с обратным холодильником. Смесь медленно нагревается на песчаной бане до 140°, после чего извлекается горячей водой и оставляется стоять до тех пор, пока раствор не приобретет желтоватый оттенок. По охлаждении из фильтрата выпадают тонкие шелковистые иглы ацетондифталимида с температурой плавления 260°. Полученный ацетондифталимид разла-

гается нагреванием с 6-ти кратным количеством разбавленной соляной кислоты (6-кратное количество соляной кислоты удельного веса 1,17, смешанной с 20 см<sup>3</sup> воды) на водяной бане при температуре 80°C. в продолжение 3-х часов. Раствор в течение длительного промежутка времени не изменяется, а затем из него выпадает осадок фталевой кислоты. Фильтрат выпаривают на водяной бане при температуре 60--70°. Полученный осадок желто-кремового цвета с температурой разложения 170°, хорошо растворяется в воде, плохо в спирте и эфире. После перекристаллизации выделяется продукт почти белого цвета с температурой разложения 201—202°.

Вес—0,25 грамма. Выход 21<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Анализ N по Кьельдалю:

Найдено—17,16<sup>0</sup>/<sub>0</sub>

Вычислено—17,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>

### Выводы:

1. Осуществлен синтез  $\alpha$ - $\gamma$ -диаминоацетона из симметричного дихлорацетона и фталимида калия.
2. Получение диаминоацетона можно осуществить действием разбавленной соляной кислоты на ацетондифталимид.
3. При применении дихлорацетона 1,3 и фталимида калия синтез ацетондиамина значительно упрощается.

### ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Puman. J. Ch. Soc. London (1911), 99, 669.
2. Koessler u Hanke, J. Amer. Ch. Soc. (1918) 40, 1716.
3. Beilstein Band IV.
4. Gabriel B. (1889), 1955.
5. Cabriel B. (1894) 1042. 1043.
6. Kalischer B (1893) 28. 1519.
7. Синтезы органических препаратов ч. I, стр. 211, стр. 218 Адамса.
8. Л. П. Кулев и Ф. З. Горфинкель (работа подготавливается к печати)
9. Vanino. Präparative Chemie. 1923, 628.

Лаборатория органической  
химии ТГУ

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ СТАРЕНИЯ СОВЕТСКИХ НАТУРАЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

*М. П. Орлова*

Натуральные каучуки представляют собой сложные физико-химические системы с преобладанием естественных высокополимерных соединений, носящих характер лиофильных коллоидов.

В химическом отношении высокополимерные соединения представляют собой смеси продуктов различной степени полимеризации членов одного и того же полимер-гомологического ряда. Название лиофильных коллоидов, предложенное впервые Фрейндлихом <sup>1)</sup>, показывает особое отношение этой группы коллоидов к растворителю и поэтому в трактовке таких явлений как растворимость, вязкость и набухание в растворах натуральных каучуков необходимо это учитывать.

Второе обстоятельство, которое необходимо учитывать при изучении натуральных каучуков как высокополимерных соединений, это их „молекулярное строение“.

Свойства естественных высокополимерных соединений физические и химические зависят от длины цепей, состава и строения конечных групп, наличия двойных связей (способности молекул соединяться за счет побочных валентностей), присутствия некоторых примесей и т. д.

Состав каучука определяется простейшей формулой  $(C_5H_8)_x$ . Группа  $C_5H_8$  является основной молекулой, которая полимеризуясь дает длинные цепи макромолекул каучука.

Относительно молекулярного строения каучука существует несколько теорий. Строение самой группы  $C_5H_8$  выяснено работами Гарриеса <sup>2)</sup>.



Ей можно приписать строение:  $=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-CH_2-CH_2-CH=$ . Из соединения таких групп образуются молекулы каучука, которым Гарриес приписывал циклическое строение. Вебером <sup>3)</sup> (1903) и Штаудингером <sup>4)</sup> была предложена цепная формула для молекулы каучука. Кирхгоф <sup>5)</sup>, Фикентшер и Марк <sup>6)</sup>, исходя из рентгеновских исследований, для объяснения эластических свойств каучука предложили спиральную модель молекулы каучука.

В настоящее время наиболее общепринятой считается цепная структура молекулы каучука.

Спиральную модель можно рассматривать, как ее дальнейшее развитие. В этой работе при объяснении явлений, происходящих в процессе старения каучука, я буду исходить из этой теории.

Старением каучука обычно называют совокупность тех процессов, которые происходят в каучуке современем.

Процесс старения зависит от многих факторов и может идти с большей или меньшей интенсивностью. Старение понижает качество каучука. Процесс старения наших каучуков выражается уменьшением вязкости их растворов, уменьшением их эластичности, „нерва“, потемнением каучука, часто появлением липкости и рядом других его изменений.

Одним из проявлений старения каучука является его окисление. Процесс старения имеет громадное экономическое значение в каучуковой и резиновой промышленности, так как от скорости его течения зависит качество этих материалов и срок их служения.

Процесс старения—это совокупность целого ряда физико-химических и чисто химических превращений.

Настоящая работа имела целью попытку теоретически разобраться в совокупности этих процессов, выяснить их сущность и указать наметки тех путей, которыми должна идти промышленность в борьбе с процессами старения.

Объектом исследования был взят сырой каучук, а не резина, так как мы считали, что здесь будет легче разобраться в совокупности всех происходящих процессов; ибо процесс вулканизации каучука, являясь сам по себе сложным процессом, будет мешать возможности разобраться в процессе старения.

Приступая к этой работе мы прежде всего поставили перед собой задачу наметить методы исследования, которые бы дали нам возможность учитывать изменения, происходящие в каучуке.

В нашей работе мы наметили: 1) изучить изменение соотношения между смолами и чистым каучуком в процессе старения, определяя соотношение ацетон-экстракт/хлороформ-экстракт; 2) изучить изменение абсолютного веса каучука в процессе старения, с учетом летучих продуктов; 3) изменение удельного веса его в процессе старения; 4) изменение показателя преломления каучука; 5) изменение вязкости его растворов; 6) изменение поверхностного натяжения растворов каучука; 7) изменение нерва каучука.

На основании всех намеченных исследований мы и предполагаем сделать вывод о структурных и химических превращениях, происходящих в каучуке в процессе старения, и наметить те пути, по которым можно идти в борьбе с процессом старения, а также разработать некоторые физико-химические методы качественной оценки каучука.

В настоящей работе кроме литературных данных я использую исследования, проведенные под моим руководством в Украинском Научно-Исследовательском Институте каучука и каучуконосов, работы проведенные в Ярославском Педагогическом институте и Иван. Химико-Технологическом Институте.

В этой работе принимал участие ряд молодых научных работников. Я и даю материал в форме отдельных сообщений, хотя и имеющих самостоятельное значение, но связанных общей задачей—задачей выяснить сущность процесса старения советских натуральных каучуков (см. стр. 71—110 настоящего сборника).

## ЛИТЕРАТУРА

- Сообщение I. Изменение перва каучука в процессе старения.  
Сообщение II. Рефрактометрическое исследование каучука в процессе старения.  
Сообщение III. Изменение вязкости и поверхностного натяжения растворов каучука Т. С. в процессе старения.
-



## ИЗМЕНЕНИЕ НЕРВА КАУЧУКА В ПРОЦЕССЕ СТАРЕНИЯ

М. П. Орлова и Е. П. Орлова

Сообщение I

„Нервом каучука“ принято называть совокупность свойств характеризующих его эластичность, упругость и прочность. Высококачественный каучук обладает большим „нервом“.

Для определения качества каучука и резины в технологии обычно применяются механические испытания—сопротивляемость на разрыв, остаточное удлинение, стираемость, пластичность и др. Большинство этих испытаний требует предварительной вулканизации каучука, значительной затраты времени и материалов и хорошо оборудованной лаборатории.

Нерв каучука можно рассматривать, как один из факторов, характеризующих технологические качества каучука. В процессе старения вместе с рядом других изменений снижается и нерв каучука.

Поэтому при изучении процесса старения очень важно было выбрать быстрый и легкий метод определения нерва каучука.

Таким быстрым и очень простым методом является метод капиллярности, предложенный Грейнертом и Бере<sup>1)</sup>. В 1931 г. Бере опубликовал сводку результатов позднейших работ в этом направлении<sup>2)</sup>. Нерв каучука определяется по капиллярному поднятию раствора каучука по полоске фильтровальной бумаги.

Методика определения нерва состоит в следующем: готовят бензольный раствор каучука, беря 0,5 г каучука на 100 мл бензола. Перед наблюдением раствор каучука встряхивается. Затем несколько миллиметров этого золь помещается в пробирку, куда опускается полоска фильтровальной бумаги, прикрепленная к шкале при помощи крючечка А и зажима В.

Раствор поднимается по бумажке. В течение 10 минут ежеминутно по шкале отмечается высота поднятия раствора. Так, как быстрота подъема в капилляре выражается уравнением  $h = kt^n$ , где  $h$  — высота подъема,  $k$  и  $n$  константы и  $t$  — время, то интерполируя зависимость не между непосредственно данными величинами, а между их логарифмами, найдем, что зависимость между высотой поднятия и временем геометрически интерполируется прямой линией. Затем наблюдения по бумажке чистого бензола и по данным опыта строят прямую для чистого бензола и данного раствора.

За меру нерва каучука принимается площадь, выраженной в квадратных миллиметрах и лежащая между

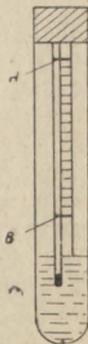


Рис. 1

прямой бензола и прямой соответствующего раствора. Чем больше эта площадь, тем больше и нерв каучука. В доказательство того, что измерение нерва каучука по методу капиллярности дает правильную оценку механических свойств каучука, Бере результаты испытания нерва каучука сопоставил с результатами некоторых механических испытаний.

Бере установил зависимость между нервом каучука и сопротивляемостью разрыву, вулканизированной горячим способом смеси каучука с серой. Оказалось, что между нервом и сопротивляемостью разрыву имеется простое соотношение, а именно частное этих двух данных постоянно.

Грейнерт и Бере указали на соотношение между нервом каучука в растворе и поверхностным натяжением самого каучука, определенном методом Берггрена. Это один из немногих методов, позволяющих вообще определить поверхностное натяжение твердых тел. Метод этот основан на том, что на подвешенный за один конец шнур испытуемого объекта одновременно действуют две силы: сила поверхностного натяжения, стремящаяся его укоротить и сила тяжести, стремящаяся его удлинить. Поверхностное натяжение определялось при наступившем равновесии (когда длина шнура делалась постоянной) по формуле:  $a = \frac{1}{2} g s l r \dots$ , где  $a$  — поверхностное натяжение,

$g$  — земное притяжение,  $s$  — плотность,  $l$  — длина и  $r$  — радиус испытуемого шнура, причем  $r$  должно быть меньше длины  $l$ . В своих испытаниях Грейнерт и Бере брали несколько образцов каучука, в различной степени провальцованного, и делали параллельные определения нервов этих образцов по методу капиллярности и поверхностного натяжения по методу Берггрена. При нанесении тех и других результатов на прямоугольные оси координат, получалась прямая линия. Очевидно, что поверхностное натяжение пропорционально силе притяжения мицелл, т. е. нерву каучука.

Капиллярный метод Грейнерта и Бере сравнивался также и с сталагмометрическим методом Траубе. Как известно поднятие в капилляре обуславливается поверхностным натяжением растворителя.

Поверхностное натяжение  $\sigma$  выражается формулой:  $\sigma = \frac{h r s}{2}$ , где  $h$

высота поднятия,  $r$  — радиус капилляра,  $s$  удельный вес. Высота подъема пропорциональна поверхностному натяжению. Прибавлением каучука к бензолу понижается высота подъема, следовательно понижается поверхностное натяжение и увеличивается поверхностная активность раствора. Таким образом, при капиллярном методе определяется работа, которую производит поверхностное натяжение в противоположность земному притяжению. Эта работа, равная площади между кривыми чистого бензола и раствора (т. е. это то, что считается мерой нерва каучука), выразит собою разницу поверхностных натяжений и, следовательно, будет пропорциональна поверхностной активности каучука. Сравнение методов капиллярного и сталагмометрического было произведено Бланкенштейном. Это сравнение вполне возможно, хотя при обоих последних методах измеряется поверхностное натяжение каучука, и понижение каучуком поверхно-

стого натяжения бензола, но последнее, как видно из выше сказанного, пропорционально первому.

Бланкенштейн брал каучук креп и подвергал его вальцеванию, затрачивая каждый раз определенное количество энергии, так как известно, что с усиленной прокаткой ослабляется нерв каучука. Затем по методу капиллярности определялся нерв каждого из пяти взятых образцов.

Параллельно с этими определениями он вел определения поверхностного натяжения растворов по сталагмометру Траубе.

При нанесении тех и других результатов на прямоугольные оси координат, получается линейная зависимость, все это является доказательством того, что капиллярным методом действительно измеряется поверхностная активность раствора.

Если сопоставить данные полученные методами: капиллярным, Бергрена и сталагмометрическим с энергией потребления при вальцевании, то нанося на оси абсцисс количество затраченной энергии, а на оси ординат данные методов, получим три совершенно аналогичных кривых (см. рис. 2), сначала резко падающих с усилением вальцевания, затем меньше и приближающихся асимптотически к оси энергии.

При сопоставлении же этих методов друг с другом получается линейная зависимость. Все это указывает на то, все три метода дают аналогичные данные и что при капиллярном методе Грейнерта и Бере действительно измеряется нерв каучука.

Используя в основном методику Грейнерта и Бере для изучения нерва наших каучуков и его изменения в процессе старения, мы несколько видоизменили ее и усовершенствовали применительно к нашим объектам.

Вышеуказанные авторы 0,5 г каучука растворяли в 100 мл бензола. Растворение производилось в болталке. Авторы не указывают во всех ли случаях получалось у них полное растворение. Такое растворение имеет место у каучука Smoked-sheets. Наши каучуки не все дают полное растворение. У них остается некоторое количе-

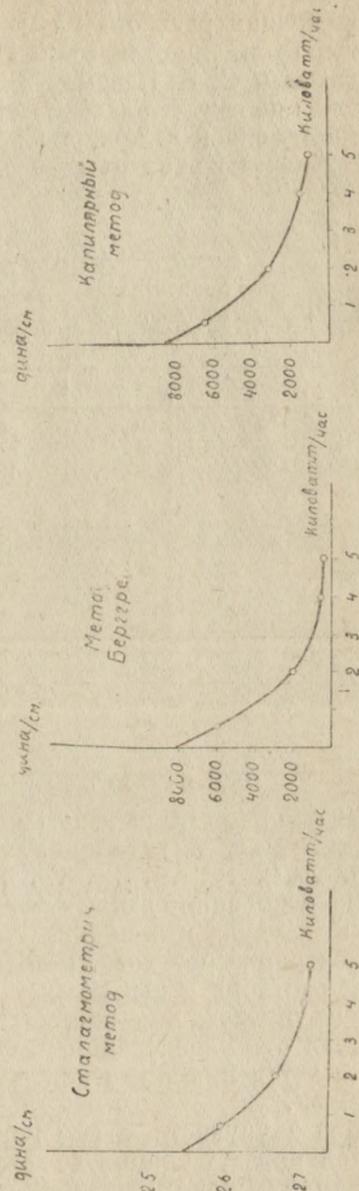


Рис. 2

ство нерастворимого остатка, видимо смеси более высоких полимеров.

Ввиду этого прежде всего было необходимо выяснить влияние концентрации раствора на определение нерва каучуков. Такого рода опыты были проведены Е. П. Орловой для каучуков смокед-шит и тау-сагыз и С. Б. Вейсман для каучука ваточника (*Asclepios cornuti*).

Для опытов брались растворы каучука различной концентрации и определялась величина их нерва по методу капиллярности.

Результаты этих опытов сведены в таблице 1.

Таблица 1

Концентрация раствора в г на 100 мл	Величина нервов в кв. мм		
	Смокед-шит	Тау-сагыз	Ваточник
0,05	—	—	200
0,10	650	1400	250
0,20	—	2650	350
0,25	1300	3550	—
0,30	—	3800	450
0,35	—	3950	—
0,40	—	4500	600
0,45	—	5300	—
0,50	2600	6000	900
0,60	—	—	1200
0,70	—	—	1550
0,75	3600	6990	—
0,80	—	—	1800
0,90	—	—	1950
1,00	5150	8000	2150
1,50	—	—	2450

Для опытов были взяты каучук смокед-шит—вальцованный и каучук тау-сагыз и ваточника обессмоленные и очищенные по методу Гарриеса<sup>3)</sup>.

На основании данных таблицы 1 построены изотермы изменения нерва каучука с концентрацией (рис. 3). На оси абсцисс отложена концентрация раствора, по оси ординат величина нерва соответствующего раствора в квадратных миллиметрах. Эти данные показывают, что с увеличением концентрации нерв растет. Зависимость нерва каучука от концентрации раствора для данного образца смокед-шит выражается прямой, а для растворов каучука тау-сагыз и ваточника кривыми.

Для каучука тау-сагыз при концентрации от 0,1 до 0,25 получается резкий подъем кривой вверх, изотерма в этом пределе приближается к прямой. Далее изменение идет более медленно и на изотерме получается изгиб. Для ваточника изгиб на изотерме выражен еще менее резко. Каучук тау-сагыз не растворяется полностью. Количество нерастворимого остатка обычно колеблется в пределе от 20% до 45% от величины навески. Поэтому когда мы берем навеску 0,5 г на 100 мл бензола, мы фактически переводим в раствор только часть каучука, т. е. его растворимую фракцию. Это необходимо учитывать и ввести в методику определения некоторые изменения в сравнении

с методикой Грейнерта и Бере. Из этого затруднения мы пытались выйти 2 способами:

Во-первых, мы брали так же, как Грейнерт и Бере, 0,5 г каучука на 100 мл бензола и, если оставался нерастворимый остаток, то центрифугируя раствор, сливали его с осадка. Остаток высушивали и взвешивали. Вес его являлся необходимым элементом характеристики каучука и учитывался для определения концентрации раствора. На величину нерва вводилась поправка на концентрацию по заранее построенной эмпирической кривой. Величины нерва приводились по ней к концентрации 0,5 на 100 мл.

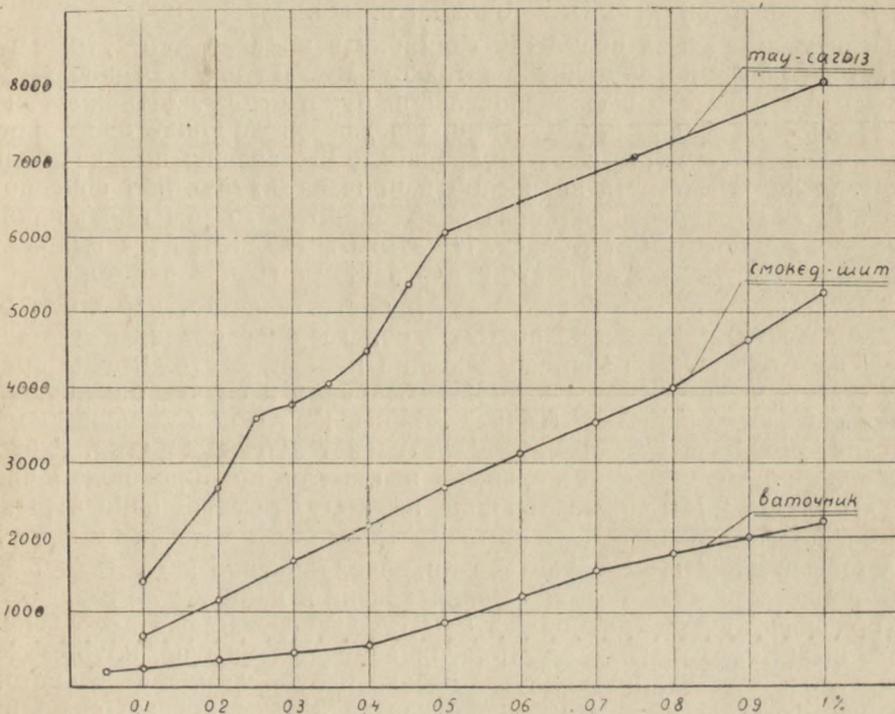


Рис. 3

Второй способ определения нерва при наличии „нерастворимого остатка“ состоит в том что бралась навеска, заливалась небольшим количеством бензола, который через некоторое время центрифугировался и сливался и навеска вновь заливалась чистым бензолом, так до тех пор пока оставшийся каучук еще растворялся в бензоле. Когда он видимо переставал переходить в раствор, остаток сушился и взвешивался. По разности веса первоначальной навески и веса нерастворившейся части определялось количество каучука, перешедшее в раствор, и тогда к полученному раствору приливался бензол, до определенной концентрации.

Всесоюз. науч. исслед. институт каучука и гуттаперчи применял еще 3-й способ: навеска рассчитывается приблизительно на

однопроцентный раствор, определяется его концентрация выпариванием и растворяющаяся часть разводится до концентрации 0,5%. Все три способа имеют один общий недостаток, то что они дают качественную оценку не всего каучука, а лишь его растворимой части, причем лучшим из них является первый способ в том отношении, что учитывая „нерастворимый остаток“, мы все же до некоторой степени характеризуем и весь каучук в целом, хотя бы в смысле его растворимости, чего нет в двух последних. По скорости определения последний способ имеет преимущество перед двумя первыми.

Вторым недостатком этого метода в условиях нашей работы является неоднородность бумаги и могущие возникнуть вследствие этого довольно значительные ошибки опыта.

Бере указывает на возможную ошибку в пределе  $\pm 5\%$ , тоже получается у нас при хороших сортах бумаги. По определению т. Сикорского плохие сорта фильтровальной бумаги могут дать колебания до 20%. Это конечно недопустимо. Но даже и хорошие более однородные сорта бумаги дают не сравнимые абсолютные величины нерва, если бумага эта не паспортизирована каким-либо способом. Поэтому для определения нерва необходимо было бы иметь какой-либо стандартный сорт бумаги. Из этого затруднения мы выходили применяя одну и ту же бумажку для растворителя и раствора.

Третьим неудобством является то обстоятельство, что когда раствор поднимается высоко по бумажке, граница смачивания становится плохо заметна. Резкое освещение прямым светом может вредно отозваться на растворе каучука, особенно в случае определения нерва каучука хондриллы. Подкрашивание раствора небольшим количеством подходящего красителя устраняет это неудобство. В этом отношении были проделаны работы в смысле подбора подходящего красителя. Мы остановились на метил-рот в концентрации около 0,01%.

Чтобы выяснить, не меняется ли поверхностное натяжение раствора и растворителя от прибавления краски и не будет ли разделяться при впитывании раствора в бумагу дисперсная фаза от дисперсионной среды, был поставлен ряд проверочных опытов, которые показали, что если и происходит смещение изотермы поднятие чистого бензола несколько вверх, то наблюдается точно такое же смещение изотермы раствора, т. е. в итоге величина нерва от прибавления красителя не меняется.

Прибавление красителя оказалось очень удобным в опытах, производимых в водяном термостате, для поддержания постоянной температуры, где наблюдения приходилось производить через слой воды. Каучук ваточника растворяется полностью и здесь методика Грейверта и Бере может быть использована полностью.

Здесь при низких концентрациях 0,05 до 0,3 изотерма также приближается к прямой, а далее мы имеем еще более резко выраженную кривизну.

Так как нерв каучука выражается через разность работ совершаемых силами поверхностного натяжения растворителя и раствора против сил земного тяготения и взаимного притяжения частиц, и является функцией  $\sigma$  коэффициента поверхностного натяжения, то из приведенных выше опытов можно сделать заключение, что при концент-

рациях 0,25 и 0,3 г на 100 мл бензола зависимость от концентрации отклоняется от закона

$$\sigma = \frac{h r s}{2}$$

Это отклонение можно объяснить тем, что при этих концентрациях начинается группировка молекул каучука в мицеллы.

Поэтому более целесообразно для выяснения структуры строения растворов брать растворы более низкой концентрации.

Прежде чем приступить к изучению изменения нерва каучука в процессе старения была проведена еще серия опытов по выяснению влияния температуры, при которой производится определение нерва каучука.

Опыты эти показали, что температура, как и следовало ожидать, заметно сказывается на определении нерва каучука по методу капиллярности, поэтому необходимо с одной стороны поддерживать ее постоянной и с другой условиться на определенной температуре, для того, чтобы можно было сравнивать отдельные опыты друг с другом. Нами была выбрана температура 20°C. Учитывая выше описанные особенности наших каучуков, были проведены 3 серии опытов изучения изменения нерва наших каучуков в процессе старения.

В I серии бралась навеска каучуков 0,5 г на 100 мл бензола, как это делал Бере. Расчет концентрации производился без вычета нерастворимой части.

Во II и III серии опытов, учитывая неполную растворимость каучука тау-сагыз и наличие линейного изменения нерва с концентрацией лишь при низких концентрациях, брался раствор каучука 0,2 г на 100 мл бензола.

Характер изменения нерва каучука получился аналогичный в обеих сериях.

Перейдем к описанию I серии опытов. Для сравнения величины нерва различных наших каучуков были произведены измерения нерва каучуков: тау-сагыза, ваточника и хондрилла.

Для опыта брались технические каучуки, полученные с экспериментального завода в сыром виде не вальцованные. Каучуки хранились около года. Анализ их дал следующее содержание смол (ацетонный экстракт) и каучука (хлороформовый экстракт).

Тау-сагыз : каучука	79,01%	смол	4,85%
Асклепиас : каучука	10,00%	смол	70,00%
Хондрилла : каучука	27,08%	смол	62,14%

Около 10 мл раствора каучука в бензоле наливалось в пробирку, куда опускалась полоска фильтровальной бумаги шириной в 4 мм, длиной 120 мм, прикрепленная к шкале вверху при помощи крючка и внизу зажима из платиновой проволоочки.

Раствор наливался с таким расчетом, чтобы шкала только касалась поверхности раствора; фильтровальная бумажка спускалась в раствор на 10 мм.

Сверху пробирка плотно закрывалась (рис. 1). Затем ежеминутно производилось 10 отсчетов высоты поднятия раствора или бензола.

Таблица II дает результаты этих опытов.

Таблица II

Время отсчета в мин.	lg времени	Логарифмы высоты подъема.				
		Бензол	Т. С.	Асклепиас	Хондрилла	Смокед-шит
1	0,000	1,316	0,699	0,892	1,215	0,100
2	0,301	1,471	0,875	1,143	1,401	0,276
3	0,477	1,556	1,005	1,206	1,498	0,418
4	0,602	1,620	1,113	1,294	1,534	0,498
5	0,699	1,668	1,164	1,374	1,584	0,577
6	0,778	1,706	1,215	1,403	1,624	0,631
7	0,845	1,739	1,245	1,444	1,657	0,680
8	0,903	1,763	1,276	1,481	1,682	0,709
9	0,954	1,789	1,307	1,524	1,702	0,740
10	1,000	1,808	1,336	1,544	1,721	0,775

Откладывая по оси абсцисс логарифмы времени, а по оси ординат логарифмы высоты поднятия, построим кривые бензола и соответствующих растворов, изображенные на рис. 4.

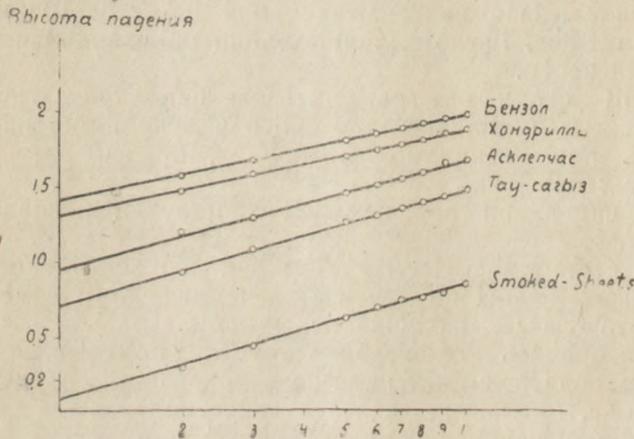


Рис. 4

Величина нерва выражается площадью между изотермами бензола и раствора. Величины нервов выраженные в  $\text{мм}^2$  представлены в таблице II.

Таблица III

Название каучука	Смокед-шит	Тау-сагыз	Асклепиас	Хондрилла
Величина нервов в $\text{мм}^2$	11245	5450	3550	925

Для изучения сравнительного изменения величины нерва наших каучуков в процессе старения, определение нерва производилось при следующих условиях:

- 1) До начала старения.
  - 2) При стоянии каучука на свету в атмосфере азота в течение 10 суток.
  - 3) При стоянии каучука на свету в атмосфере кислорода в течение 10 суток.
  - 4) При стоянии каучука в термостате при 60° в течение 7 суток.
- Результаты этих опытов сведены в таблице IV.

Таблица IV

Название каучука Условия старения	Тау-сагыз	Асклепиас	Хондрилла	Смокед-шит (вальц.)
	мм <sup>2</sup>	мм <sup>2</sup>	мм <sup>2</sup>	мм <sup>2</sup>
Нерв каучука до начала старения . . .	5450	3550	925	2995
В атмосфере азота на свету 10 суток . . .	4800	2655	650	2910
В атмосфере кислорода на свету 10 суток . . . . .	4650	2350	580	2910
В термостате при 60° 7 суток . . . . .	3200	600	300	2740

По величине нерва опробованные нами каучуки располагаются так:

1. Смокед-шит.
2. Тау-сагыз.
3. Асклепиас.
4. Хондрилла.

При старении каучука нерв его уменьшается. При старении в термостате при 60° нерв каучука уменьшается для смокед-шита (вальц.) в 1,09 раза

для Тау-сагыза в 1,7 раза  
 „ Асклепиаса „ 6 раз  
 „ Хондриллы „ 3 раза.

При старении в атмосфере азота

Смокед-шит в 1,02 раза  
 Тау-сагыз „ 1,13 раза  
 Асклепиас „ 1,34 раза  
 Хондрилла „ 1,42 раза

При старении в атмосфере кислорода.

Смокед-шит в 1,03 раза  
 Тау-сагыз „ 1,17 раза  
 Асклепиас „ 1,51 раза.  
 Хондрилла „ 1,60 раза.

Т. е. из испытанных образцов наших каучуков максимальной величиной нерва обладает каучук тау-сагыз, который является также наиболее стойким в процессе старения. На втором месте стоит каучук асклепиас, который уступает каучуку хондриллы только в сопротивляемости изменению под влиянием высокой температуры.

Вторая и третья серия опытов производилась тоже для выяснения вопроса об изменении нерва наших каучуков в различных условиях. Здесь, как выше уже было упомянуто, брался 0,2% раствор каучука в бензоле. Технически определение растворившейся части каучука производилось так: первоначальная навеска растворялась в 10 мл бензола. После того, как каучук растворился для полного отделения нерастворимого остатка центрофугировался в продолжение одного часа, сливался, и на оставшуюся часть каучука наливалась новая порция бензола (10 мл) и проделывалось тоже самое, что и раньше. И так до тех пор, пока раствор становился совершенно прозрачным и бесцветным; оставшийся нерастворимый осадок сушился до постоянства веса и исчезновения запаха бензола и взвешивался. После чего из веса первоначальной навески каучука высчитывался вес нерастворимого остатка и на получившийся вес растворившегося каучука производился расчет необходимого количества бензола для получения бензольного раствора с содержанием каучука 0,2% по весу.

Условия старения каучука были те же, разница была лишь в продолжительности опытов, и кроме того в серии III было учтено влияние света на изменение нерва каучуков.

Данные опытов сведены в таблицах V и VI.

Таблица V

	Первонач.	Через 154 час. старения в азоте на свету	Через 145 час. старения в кислороде на свету	Через 50 час. старения при 60° в терм.	Примечание
Тау-сагыз	2965	2900	2300	2050	Старение произв. только 23 час.
Асклепиас	1290	1200	750	575	
Хондрилла	925	550	500	540	

Таблица VI<sup>1)</sup>

Условия опыта	Продолжительность опыта час	Нерв каучука выраженный в м.м <sup>2</sup>					
		Тау-сагыз.		Асклепиас		Хондрилла.	
		Необессм	Обессм.	Необессм	Обессм.	Необ.	Обессм.
Первоначально		4000	2965	1850	1290	1500	925
В термостате при 60°	3	3850	2800	1550	900	1050	625
"	23	—	—	—	750	—	540
"	27	2650	—	950	—	525	—
"	50	2450	2050	650	575	350	—
В азоте в темноте	145	—	3000	—	1200	—	750
В азоте на свету	145	—	2300	—	1200	—	550
"	260	3900	—	—	—	1300	—
"	405	—	2250	—	950	—	500

<sup>1)</sup> Материал, для определения данных таблицы VI, взят из опытов старения каучука, произведенных Б. А. Гаццари.

Условия опыта	Продолжи- тельн. опыта в час.	Нерв каучука, выраженный в мм <sup>2</sup>					
		Тау-сагыз		Асклепиас		Хондрилла	
		Необесм.	Обесм.	Необесм.	Обесм.	Необесм.	Обесм.
В кислороде	145	—	2300	—	750	—	—
в темноте		—	—	—	500	—	—
В кислороде на свету.	145	—	2300	—	—	—	500

При старении каучука в термостате при 60° через 50 час. нерв каучука уменьшается.

Для Тау-сагыз в 1,45 раза

„ Асклепиаса „ 2,24 „

„ Хондрилла „ 1,02 раза (старение продолж. лишь 23 час.)

При стоянии в атмосфере азота 145 час.

Тау-сагыз в 1,02 раза.

Асклепиас „ 1,08 „

Хондрилла „ 1,68 „

При стоянии в атмосфере кислорода 145 час.

Тау-сагыз в 1,29 раза

Асклепиас „ 1,72 „

Хондрилла „ 1,85 раза

### Выводы

Из выше приведенных данных можно сделать следующее заключение <sup>1)</sup>. 1) Как в той, так и в другой серии получено, что наибольшей величиной нерва обладает каучук тау-сагыз, наименьшей—каучук хондрилла, на среднем месте стоит каучук асклепиас. 2) У всех трех каучуков в присутствии кислорода старение усиливается, т. е. нерв каучука падает. 3) Свет заметно влияет на уменьшение нерва только каучука хондрилла. Влияние света на изменение нерва других каучуков заметно не сказывалось.

4) Сильнее всех других факторов на изменение нерва каучука влияет температура. 5) Наиболее стойким по изменению нерва под влиянием различных факторов является каучук тау-сагыз.

### ЛИТЕРАТУРА

- 1) Greinert und Behre. Kautschuk (1926) L. 29—30.
- 2) Dr. J. Behre. Kautschuk—(1931). 9. 161—165.
- 3) Фон Роберт (1. 32) Методы исслед. в области естеств. каучука 70.

<sup>1)</sup> Материал для определения данных таблицы VI, взят из опытов старения каучука, произведенных Б. А. Гацари.

Итого		в том числе		в том числе	
количество	сумма	количество	сумма	количество	сумма
100	1000	50	500	50	500
200	2000	100	1000	100	1000
300	3000	150	1500	150	1500
400	4000	200	2000	200	2000
500	5000	250	2500	250	2500

Всего: 1000 шт. на сумму 10000 руб.

Средняя стоимость единицы хранения: 10 руб.

Всего: 1000 шт. на сумму 10000 руб.

Средняя стоимость единицы хранения: 10 руб.

Всего: 1000 шт. на сумму 10000 руб.

Средняя стоимость единицы хранения: 10 руб.

Всего: 1000 шт. на сумму 10000 руб.

Средняя стоимость единицы хранения: 10 руб.

## РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАУЧУКА В ПРОЦЕССЕ СТАРЕНИЯ

*Орлова М. П. и Орлова Е. П.*

Сообщение II

Показатель преломления чистого каучука был впервые определен Гейгером<sup>1)</sup>. Он дал значение  $n_D^{16} = 1,5222$ . Работы по изучению изменения показателя преломления каучука под влиянием различных факторов, по отношению к заграничным каучукам, были поставлены Кирхгофом<sup>2)</sup>.

Он изучал изменение показателя преломления тонких пленок каучука при помощи рефрактометра АББЕ—ЦЕЙС и показал влияние на показатель преломления нагревания, вальцования каучука, и присутствия смол.

По наблюдениям Кирхгофа значение  $n_D^{20}$  колеблется от 1,5222 до 1,5820 для различных сортов каучука.

По отношению к нашим натуральным каучукам работа по рефрактометрическому их изучению была впервые проведена в лаборатории коллоидной и физической химии Украинского научно-исследовательского института каучука и каучуконосов. Ею был разработан метод количественного определения каучука в растворе по показателю преломления при помощи рефрактометра Пульфриха<sup>3)</sup>. Эти работы и легли в основу изучения изменения показателя преломления каучука в процессе старения.

Методика работы была такова.

Брались растворы каучука различной концентрации и при помощи рефрактометра Пульфриха определялись их показатели преломления. Предельный угол  $\varphi$  определялся опытом.

Показатель преломления раствора  $n_s$  вычислялся по формуле

$$n_s = \sqrt{N^2 - \sin^2\varphi},$$

где  $N$  — показатель преломления куба рефрактометра, определяемый из предварительного опыта.

На основании полученных данных строилась изотерма изменения показателя преломления с концентрацией раствора. Причем на ось абсцисс наносились концентрации каучука в процентах, и на ось ординат соответствующие им показатели преломления.

Полученные таким образом изотермы для различных каучуков и использовались в дальнейшей работе для определения концентрации раствора по найденным показателям преломления.

В качестве растворителя мы остановились на четыреххлористом углероде, так как он является хорошим растворителем каучука и имеет показатель преломления наиболее отличный от его показателя, т. е. дает наиболее заметное изменение показателя преломления с концентрацией. Исследования изменения показателя преломления в зависимости от концентрации были проведены на импортном каучуке смокед-шит и наших каучуках тау-сагыз, кок-сагыз и гуттаперче уманского завода и смолах, выделенных из каучука и гуттаперчи.

С каучуком смокед-шит были получены следующие данные, сведенные в таблицах I, II, III, IV, V и VI.

Таблица I

Изменение показателя преломления растворов каучука смокед-шит в  $\text{CCl}_4$  с изменением концентрации при  $t^\circ = 25^\circ\text{C}$ .

Концентрация в %	Предельный угол отклонения	Показатель преломления
Чистый растворитель.	43°35'	1,4602
Раствор каучука		
0,25	43°33'	1,4604
0,50	43°30'	1,4607
0,75	43°28'	1,4609
1,00	43°26'	1,4611
1,50	43°20'	1,4617
2,00	43°15'	1,4622
2,50	43°09'	1,4628
3,00	43°02'	1,4635

Таблица II

Изменение показателя преломления раствора каучука тау-сагыз в  $\text{CCl}_4$  с изменен. концентрации при  $t^\circ = 20,8^\circ\text{C}$ .

Концентрация в %	Предельный угол отклонения	Показатель преломления
Чистый растворитель:	43°20'	1,4517
Раствор каучука		
0,025	43°19'	1,4519
0,05	43°16'	1,4619
0,10	43°14'	1,4623
0,20	43°11'	1,4626
0,30	43°08'	1,4629
0,40	43°06'	1,4631
0,50	43°04'	1,4633
1,00	42°57'	1,4640
2,00	42°50'	1,4647
3,00	42°41'	1,4605

Таблица III

Изменение показателя преломления раствора смол тау-сагыз в  $CCl_4$  при  $T^\circ = 16,0^\circ C$ .

Концентрация в %	Предельный угол отклоне- ния	Показатель преломления
Чистый раство- ритель	43°05'	1,4632
Растворы смол:		
0,14	43°05'	1,4632
0,24	43°05'	1,4632
0,28	43°05'	1,4632
0,32	43°05'	1,4632
0,38	43°05'	1,4632
0,50	43°05'	1,4632
0,52	43°04'	1,4633
0,60	43°03'	1,4634
0,69	43°02'	1,4635
1,00	43°01'	1,4636
1,39	43°00'	1,4637
1,68	42°57'	1,4640
2,00	42°53'	1,4644
4,00	42°35'	1,4663

Таблица IV

Изменение показателя преломления растворов каучука кок-сагыза в  $CCl_4$  с изменением концентрации при  $t^\circ 18^\circ C$

Концентрация в %	Предельный угол отклоне- ния	Показатель преломления
Растворитель	43°20'	1,4617
Раствор к-ка:		
0,1	43°18'	1,4619
0,2	43°17'	1,4620
0,3	43°15'	1,4622
0,4	43°14'	1,4623
0,5	43'12"	1,4625
0,7	43°10'	1,4627
1,0	43°08'	1,4629
1,5	43°03'	1,4634
2,0	42°57'	1,4640

Таблица V

Изменение показателя преломления раствора гуттаперчи в  $CCl_4$  с изменением концентрации при  $t = 14,0^\circ C$ .

Концентрация в %	Предельный угол отклонения	Показатель преломления
Растворитель	$42^\circ 56'$	
Раствор гуттап:		
0,085	$42^\circ 54'$	
0,170	$52^\circ 53'$	
0,25	$42^\circ 52'$	
0,32	$42^\circ 50'$	
0,42	$42^\circ 48'$	
0,59	$42^\circ 46'$	
0,85	$42^\circ 42'$	
1,27	$42^\circ 38'$	
1,69	$42^\circ 32'$	

Таблица VI

Изменение показателя преломления раствора смол гуттаперчи в  $CCl_4$  с изменением концентрации при  $t = 13^\circ C$ .

Концентрация в %	Предельный угол отклонения	Показатель преломления
Чист. раствор.	$42^\circ 50'$	1,4647
Раствор смол.		
0,06	$42^\circ 50'$	1,4647
0,12	$42^\circ 50'$	1,4647
0,23	$42^\circ 50'$	1,4647
0,41	$42^\circ 50'$	1,4647
0,51	$42^\circ 49'$	1,4648
0,68	$42^\circ 47'$	1,4650
0,82	$42^\circ 46'$	1,4651
1,02	$42^\circ 43'$	1,4654
1,36	$42^\circ 41'$	1,4656
2,04	$42^\circ 33'$	1,4664

Из приведенных данных видно, что показатель преломления, как раствора каучука, так и смол, с увеличением концентрации возрастает, но заметное изменение в показателе преломления у растворов смол начинается только при концентрации выше 0,4%—0,5%, меньшее содержание смол заметно на изменении показателя преломления не сказывается.

Изменение же показателя преломления растворов гуттаперчи и каучука заметно уже при 0,025% содержания каучука.

Таким образом в процессе старения окисление каучука и его деполимеризация должны сказываться на показателе преломления.

Характер изменения кривой показателя преломления с одной стороны смол и с другой стороны гуттаперчи и каучука К. С. и Т. С. очень сходны.

Эти наблюдения дали возможность попытаться определить изменение количества каучука в растворе по мере его старения. Кирхгоф в цитированной выше работе, определяя величину показателя пре-

ломления для твердых каучуковых пленок, показал влияние на изменение показателя преломления различных сортов каучука температуры в момент определения, вальцования и длительного нагревания. Влияние вальцевания, совместно с действием температуры (горячее вальцевание), видно из след. таблиц.

Таблица VII

Температура в момент отсчета	Влияние вальцевания на показатель преломления цейловского крепа (Кирхгоф).		
	Каучук не вальцеван	1 час горячего вальцевания и 1 год лежания в темноте.	4 часа горячего вальцевания и 6 недель лежания в темноте.
	$n_D$	$n_D$	$n_D$
70	1,5028	—	1,5008
65	1,5050	—	1,5826
60	1,5070	1,5060	1,5045
55	1,5090	1,5080	1,5068
50	1,5120 (49°)	1,5100	1,5038
45	1,5135	1,5120	1,5106
40	1,5150	1,5140	1,5125
35	1,5170 (36°)	—	1,5155(33,5°)
30	1,5196(29,5)	1,5180	1,5168
25	1,5210	1,5200	1,5185
20	1,5226	1,5220	1,5210

Таблица эта показывает, что с увеличением времени вальцевания показатель преломления снижается необратимо, т. е. продолжительное лежание в темноте не восстанавливает его до прежней величины.

Повышение температуры в момент отсчета еще более сильно снижает показатель преломления каучука, причем это снижение является обратимым, так как по мере охлаждения каучука показатели растут довольно значительно ( $n_D^{70} = 1,5028$ ,  $n_D^{20} = 1,5226$ ).

Это изменение показателя преломления с температурой наблюдается и для наших каучуков.

Таблица VIII дает его для 1% раствора каучука Т. С. и для чистого растворителя.

Таблица VIII

Изменение показателя преломления растворителя ( $CCl_4$ ) и 1% раствора каучука Т. С. с изменением температуры

Чистый растворитель		Раствор каучука Т. С. 1%	
Температура	Показатель преломлен.	Показатель преломлен.	Температура
12,0°	1,4647	1,4691	9,5°
13,5°	1,4640	1,4687	10,0°
14,0°	1,4633	1,4648	14,0°
15,0°	1,4636	1,4640	15,5°
16,0°	1,4631	1,4637	16,5°
18,0°	1,4627	1,4632	18,0°
24,9°	1,4607	1,4623	22,0°

Данные таблиц VII и VIII сведены в диаграмме рис. 1, где на ось ординат нанесены значения показателя преломления, а на оси абсцисс значение температур. Кривая I дает изменение  $n_D$  для растворителя, кривая II для 1% каучука Т. С. (опыты Орловой Е. П.) и кривая III изменение  $s$  с температурой для пленки из цейлонского крепа (по опытам Кирхгофа).

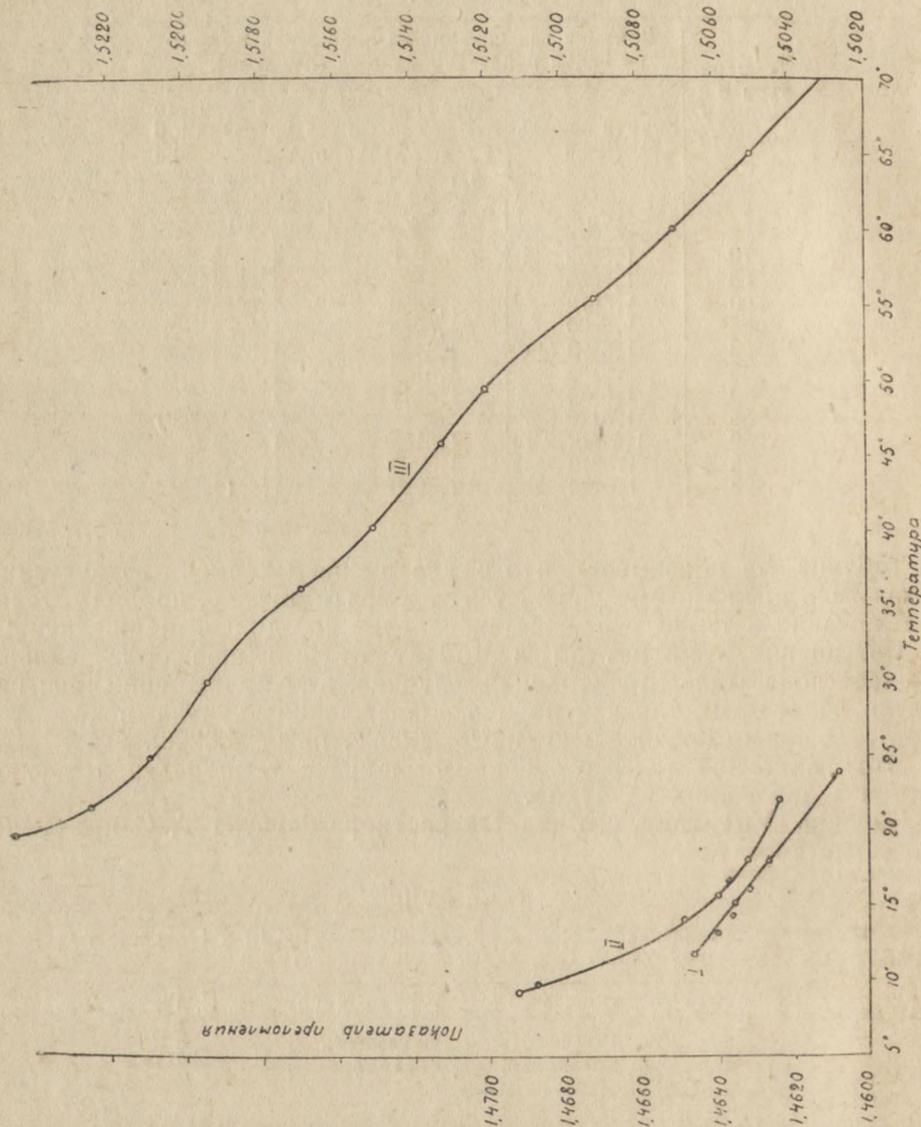


Рис. 1

Из рисунка 1 видно, что с изменением температуры показатель преломления растворителя изменяется по прямой, показатель же преломления раствора по некоторой кривой, причем в пределах температуры от 15° до 19°С кривая эта мало отличается от прямой и

идет почти параллельно прямой растворителя, поэтому определение показателя преломления растворов каучука следует производить в этих пределах температуры.

Дальнейшее исследование имело целью выяснить насколько процесс старения сказывается на показателе преломления растворов каучука.

На показателе преломления раствора каучука должно сказаться уменьшение его концентрации вследствие окисления, а также степень полимеризации и другие структурные превращения.

Для этих опытов был взят технический каучук Т. С. Он подвергался старению в термостате при 60°C. Был произведен его анализ до старения и после старения через известные промежутки времени, и параллельно производились рефрактометрические исследования.

Рефрактометрическое исследование его раствора было произведено 9 раз до старения, через 3, 6, 9, 12, 15, 18, 24 и через 27 суток.

Анализы производились 4 раза: до старения и через каждые 9 суток. Каждый раз для определения показателя преломления брался раствор 0,47% от растворившейся части каучука. Первоначальное исследование дало показатель преломления 1,4685. При старении показатель преломления уменьшался. За первые трое суток до 1,4677, а затем медленнее. За 27 суток он снизился до 1,4672.

Приведенная ниже таблица IX и построенная на основании ее кривая (рис. 2) дают картину изменения показателя преломления

Таблица IX

№ опыта	Продолжительность старения в сутках	Количество ацетон-экстракта в %	Количество хлороформ-экстракта в %	Зольность в %	Нерастворимый остаток в ‰	Показатель преломления раствора
1	0	4,91	83,60	1,08	10,41	1,4685
2	3	—	—	—	—	1,4677
3	6	—	—	—	11,58	1,4675
4	9	5,47	82,62	1,07	10,34	1,4675
5	12	—	—	—	—	1,4674
6	15	—	—	—	—	1,4673
7	18	6,07	81,34	1,03	11,58	1,4673
8	24	—	—	—	—	1,4673
9	27	7,07	80,47	1,02	10,31	1,4672

раствора в процессе старения и параллельные им результаты анализа.

На основании этих данных и рассчитано уменьшение концентрации каучука в растворе за все время старения. По данным экстракционного анализа оно = 0,38%.

По данным рефрактометрических исследований = 0,35%.

Таким образом снижение концентрации каучука, определяемое по показателю преломления, меньше на 0,03%

Так как изменение концентрации каучука сказывается на показателе преломления при его концентрации 0,025%, эта разница выходит за пределы погрешности опыта. Она может быть объяснена тем,

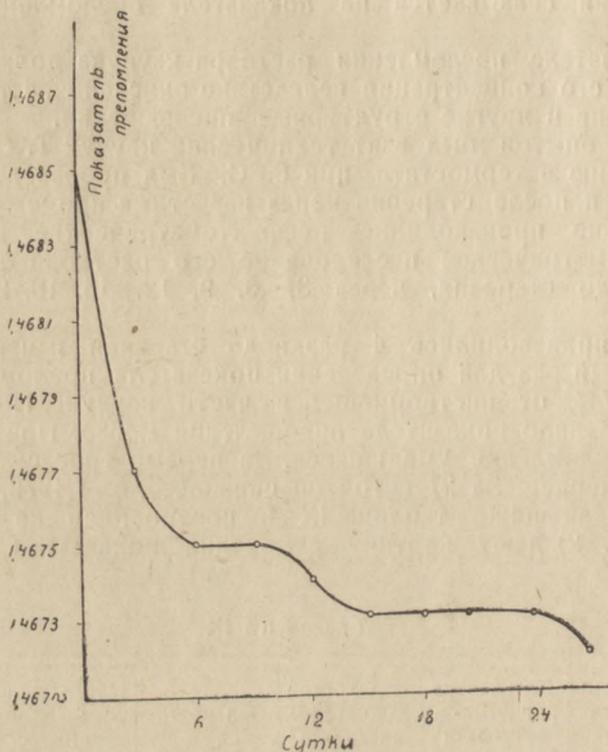


Рис. 2

что в процессе старения, кроме снижения концентрации каучука вследствие его окисления, происходит структурное превращение, различно отражающееся на растворимости каучука (экстракционный анализ) и показателе преломления (рефрактометрический анализ).

### Выводы

Подводя итог всему вышеизложенному необходимо отметить следующее:

1. Рефрактометрическое исследование каучука может быть использовано, как метод изучения одной из сторон процесса старения.
2. Для этой цели можно использовать рефрактометрическое исследование растворов каучука по методу Орловой Е. П.
3. В процессе старения происходит снижение показателя преломления каучука.
4. Снижение это происходит закономерно и с различной скоростью в различные моменты старения.

5. Изотерма изменения показателя преломления  $n$ -ра каучука имеет 2 перегиба посредине (более медленное падение), что может быть указанием на то, что изменение показателя является функцией нескольких переменных, входящих в сложный процесс старения.

6. Это положение подтверждается и сопоставлением результатов исследования концентрации  $n$ -ра каучука методом экстракции и методом рефрактометрии.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1) Geiger.—Über die Konstitution der Hochpolymeren, Dissertation. Zurich 31 (1926).
- 2) Kirchof. Kautschuk 1932 Heft 9. S—137.
- 3) Орлова Е. П.—Количественное определение каучука по методу рефрактометрии. Коллоидный журнал 1940. Том VI, вып. 1, 28.
- 4) Игнатъев А. М.—О каучуке крым-сагыза каучук и резина 6. 1939.



## ИЗМЕНЕНИЕ ВЯЗКОСТИ И ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ РАСТВОРОВ КАУЧУКА Т. С. В ПРОЦЕССЕ СТАРЕНИЯ

Сообщение III

*М. П. Орлова, Г. И. Бахарев, Б. А. Гаццари и Е. П. Орлова*

Рассматривая процесс старения каучука, как сложный физико-химический процесс, в котором наряду с чисто химическими превращениями (реакциями окисления, полимеризации, деполимеризации) происходит и ряд физико-химических процессов, можно ожидать, что изучение изменения вязкости и поверхностного натяжения растворов, дает значительный материал для суждения о сущности процесса старения. Поэтому при всестороннем изучении процесса старения каучуков необходимо было изучить и изменение вязкости и поверхностного натяжения растворов каучука.

Вязкость растворов каучука зависит от концентрации раствора, от степени полимеризации каучука, от коллоидных превращений в растворе (деагрегации и агрегации), от растворителя и других причин.

Вязкость растворов технического каучука зависит главным образом от углеводорода каучука, но на ней сказывается и наличие примесей, „смола“, белковых веществ и др. Поэтому при изучении вязкости каучука необходимо учитывать и степень его очистки. Почти все факторы, влияющие на вязкость растворов каучука сказываются и на их поверхностном натяжении. Поэтому прежде чем ставить опыты над изменением поверхностного натяжения и вязкости растворов наших советских каучуков в процессе старения, было проведено несколько серий опытов, выясняющих изменение вязкости и поверхностного натяжения с изменением растворителя, концентрации раствора и т. д.

Кратко остановимся на литературных данных по этому вопросу для импортных каучуков.

Работ по определению изменения вязкости растворов каучука довольно много. Здесь надо прежде всего отметить работы Штаудингера<sup>1)</sup>, который уделяет большое внимание вискозиметрическим определениям с целью выяснения структуры молекулы каучука и величины его молекулярного веса. Он вводит понятие об удельной вязкости  $\eta_{sp}$ , которая выражает собой повышение вязкости, вызываемое растворением вещества в данном растворителе, причем  $\eta_{sp} = \eta_r - 1$ , где  $\eta_r$  — относительная вязкость раствора. Зависимость вязкости от природы растворителя дается работами Гатчека<sup>2)</sup> и Вильямса<sup>3)</sup>. Зависимость вязкости от концентрации — работами Ван-Рос-

сем'а<sup>4</sup>), определившего ее для большого числа (почти 500) образцов, работами Догадкина и Панченкова<sup>5</sup>) для отдельных фракций золя очищенного каучука и других. Для технологической оценки каучука Фоль<sup>6</sup>) предложил „числа вязкости“, т. е. число квадратных сантиметров, которому равна площадь, ограниченная осями координат и изотермой вязкости раствора каучука при изменении его концентрации от 0 до 1%. Чем круче изотерма, тем больше „число вязкости“; условно принят масштаб: 0,1% концентрации=1 см и 2 единицы относительной вязкости=1 см.

Надо отметить также работы по определению так называемой „структурной вязкости“. Наличие отклонения от закона Гаген-Пуазейля для растворов каучука впервые было подмечено Кирхгофом<sup>7</sup>). Затем для различных сортов каучука (пара мытый, пара немый светлый крепи гваюла) дано Догадкиным и Певзнером<sup>8</sup>).

По вопросу изменения абсолютной вязкости растворов каучука с изменением температуры известно, что с повышением температуры вязкость падает и тем сильнее, чем выше концентрация раствора. Это происходит, вероятно, не только от обычного понижения коэффициента внутреннего трения, но и от структурных изменений в растворе каучука.

Буссе и Каррер<sup>9</sup>) установили, что эти изменения, когда они обратимы, выражаются уравнением Дюнна:

$$\lg \frac{1}{\eta} = \frac{A}{T} + B,$$

где  $\eta$ —абсолютная вязкость,  $T$ —абсолютная температура,  $A$  и  $B$ —константы. Необратимые изменения этому уравнению не подчиняются.

Для относительной вязкости изменения с температурой даны Догадкиным и Лавриченко<sup>10</sup>). Работ по изучению поверхностного натяжения растворов каучука значительно меньше. Изменение поверхностного натяжения светлого крепа, тщательно очищенного от смол и других примесей, изучалось Догадкиным и Панченковым, в выше цитированных работах на поверхности раздела воды (бензольный раствор) в пределах концентрации от 0 до 2% и Шеклоком<sup>11</sup>) для 3% растворов каучуков, подвергаемых различной обработке (мастификация, облучение ультрафиолетовым светом и т. д.) на границе газообразной фазы.

Нами для сравнения поверхностного натяжения растворов каучука и каучуковых смол в различных растворителях был взят каучук тау-сагыз, полученный по щелочному методу, обессмоленный по способу Гарриеса<sup>12</sup>), несколько видоизмененному нами с целью одновременного использования и „смол“ выделенных из каучука. Надо оговориться, что „смолами“ мы условно называем весь комплекс веществ, извлекаемых из технического каучука ацетоном.

Для того, чтобы выделить эти вещества, мы брали 150 гр. технического каучука тау-сагыз и экстрагировали ацетоном на водяной бане в колбе с обратным холодильником 9 часов, сменяя ацетон 3 раза, после каждой 3 часовой экстракции. Полученные таким образом смолы, после удаления ацетона, сушились при 60° до постоянного веса. Обессмоленный каучук растворяли в 3500 мл бензола. Полученный раствор центрифугировали и осаждали из него каучук, рав-

ным объемом спирта. Осевший каучук экстрагировали в аппарате Сокслета ацетоном 24 часа. Снова растворяли в бензоле и осаждали спиртом. Для проверки степени очистки была определена зольность каучука до очистки (0,95%) и после нее (0,30%). В дальнейшем работа велась с этим каучуком. Определенные навески этого каучука растворялись в необходимом количестве растворителя, отмеряемом по объему.

Вязкость определялась вискозиметром Оствальда для летучих жидкостей при 25°C, имеющим скорость вытекания для воды 9,9 секунды.

Нами была изучена вязкость и поверхностное натяжение растворов каучука тау-сагыз и смол в бензоле, четыреххлористом углероде и хлороформе.

Приведенные ниже таблицы I, II, III, IV и V дают результаты измерений вязкостей этих растворов.

Таблица I  
Изменение вязкости бензольных растворов  
каучука тау-сагыз

Концентр. раствора в %	Время истечения жидкости в секундах	Относит. вязкость	Удельная вязкость
0	6,8	1	0
0,25	16,1	2,3677	1,3677
0,33	20,0	2,9412	1,9412
0,5	28,2	4,1475	3,1475
1,0	65,2	6,6482	3,6482

Таблица II  
Изменение вязкости раствора каучука тау-сагыз в  $\text{CCl}_4$

Концентр. раствора в %	Время истечения жидкости в секундах	Относит. вязкость	Удельная вязкость
0	10,1	1	0
0,25	15,0	1,4742	0,4742
0,33	20,4	2,0036	1,0036
0,50	30,6	3,0036	2,0035
1,00	78,6	7,7004	6,7004

Таблица III  
Изменение вязкости раствора каучука тау-сагыз в  $\text{CHCl}_3$

Концентр. раствора в %	Время истечения жидкости в секундах	Относит. вязкость	Удельная вязкость
0	6,2	1	0
0,25	12,0	1,9334	0,9334
0,33	16,6	2,6737	1,6737
0,50	23,4	3,6808	2,6808
1,00	63,8	10,2490	9,2490

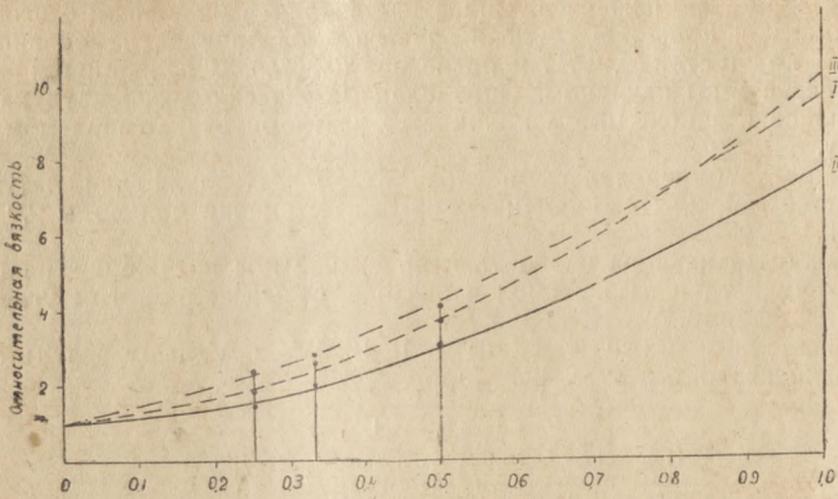


Рис. 1

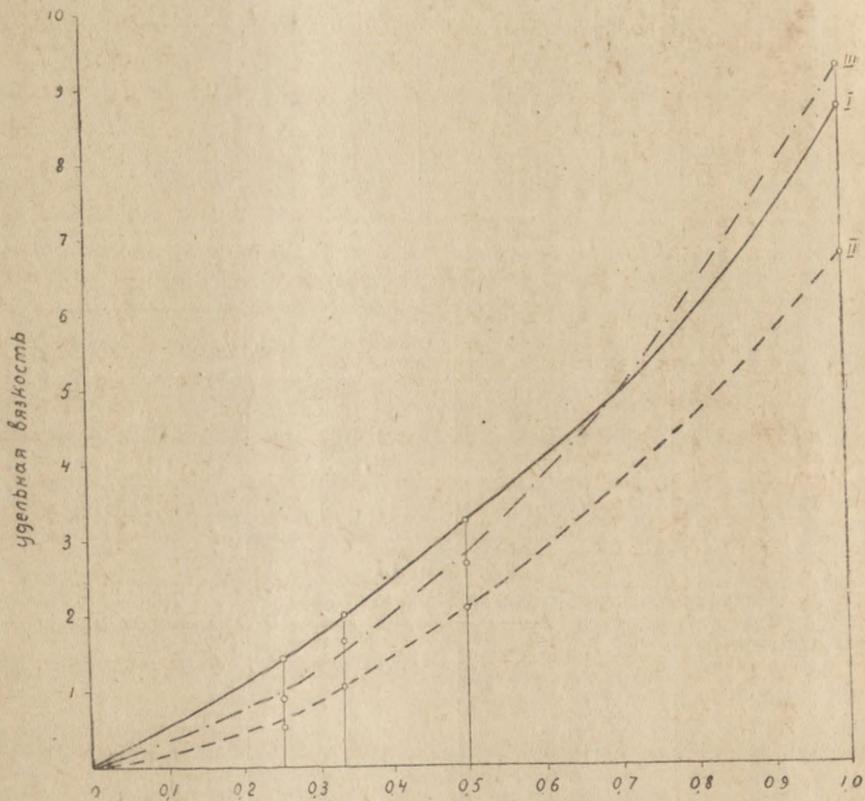


Рис. 2

Данные первых трех таблиц сведены в диаграмме рис. 1 и рис. 2, которые построены следующим образом: на оси абсцисс отложена концентрация раствора в процентах, а на оси ординат на рис. 1—относительная вязкость (масштаб сохранен предложенный Фол<sup>4</sup>ем для „чисел вязкости“), а на рис. 2—удельная вязкость по Штаудингеру.

Определение изменения вязкости раствора „смола“ с изменением концентрации было произведено с растворами их в четыреххлористом углероде и бензоле. Определение производилось также при температуре 25°.

Вязкость раствора смол значительно меньше, чем вязкость растворов каучука, поэтому растворы смол пришлось взять значительно большей концентрации. В четыреххлористом углероде концентрация менялась в пределах от 0,25 до 2%, а в бензоле—от 1,5 до 24,0%.

Таблицы IV и V дают результаты этих наблюдений, причем, учитывая незначительное увеличение удельного веса растворов смол по

Т а б л и ц а I V

Изменение вязкости раствора смол каучука тау-сагыз в бензоле

Концентрация в %	Время истечения в секундах	Относительная скорость истечения по сравнен. с растворителем
24,0	20,6	3,03
12,0	13,4	1,97
6,0	11,0	1,62
3,0	10,4	1,53
1,5	10,0	1,47
Бензол	6,8	1,00

Т а б л и ц а V

Изменение вязкости раствора смол каучука тау-сагыз в четыреххлористом углероде

Концентрация в %	Скорость истечения в секундах	Относительная скорость истечения по сравнен. с растворителем
2,00	51,5	1,12
1,00	49,1	1,07
0,57	48,7	1,06
0,25	48,0	1,04
CCl <sub>4</sub>	46,0	1,00

сравнению с чистым растворителем, здесь были определены лишь относительные скорости истечения растворов по сравнению со скоростью истечения растворителя. Данные таблиц IV и V иллюстрируются в диаграммах рисунков 3 и 4.

В виду того, что изотермы вязкости представляют плавные кривые несколько различного характера, как видно из рисунков 1, 3, 4,

мы думали использовать их для изучения соотношения каучук/смола в процессе старения, как это оказалось возможным на основании рефрактометрических изотерм <sup>13</sup>).

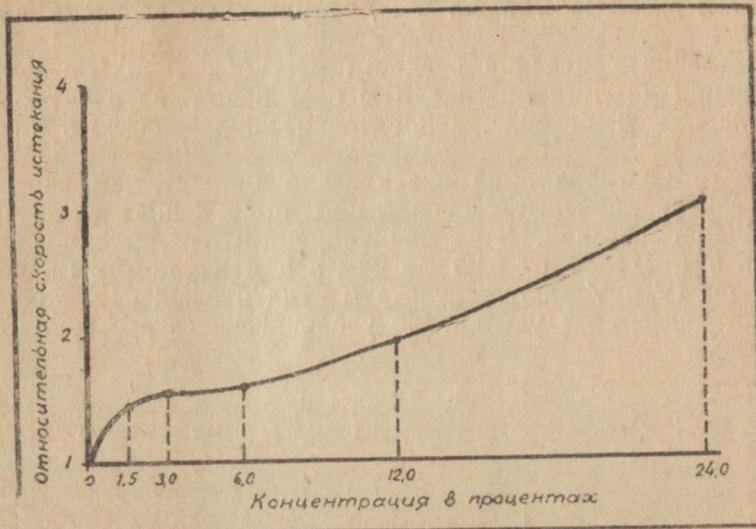


Рис. 3

Для этого были приготовлены искусственные смеси каучука и смол в растворе  $C_6H_6$  в различных концентрациях, причем суммарная

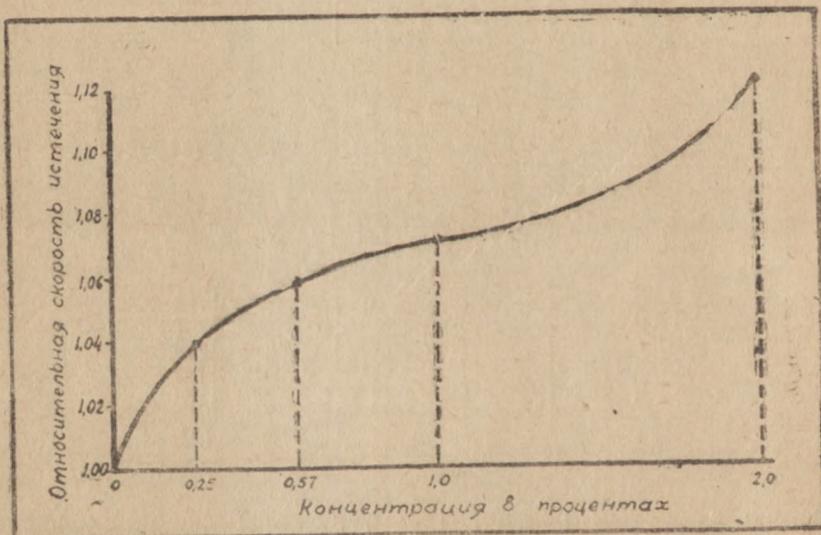


Рис. 4

концентрация всегда равнялась 1%. Исходя из этих кривых предполагалось анализировать изотермы изменения вязкости каучука в процессе старения. Но здесь мы натолкнулись на неожиданное препят-

стве. На изотерме вязкости при смешении 0,99% каучука и 0,01 смол получился перелом кривой, что помешало использовать ее для вышеуказанной цели и показало, что выводы, полученные на искусственно приготовленных смесях каучука и его смол, нельзя целиком переносить на технические каучуки.

Результаты этих опытов сведены в таблице VI и диаграмме—рис. 5.

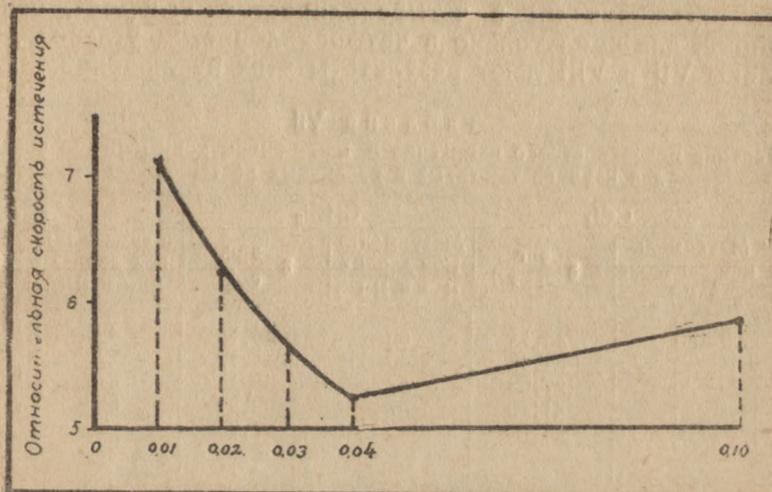


Рис. 5

Так как повышение удельного веса растворов 1% каучука очень незначительно для бензола (удельный вес бензола 0,879, удельный вес каучука 0,8875), то относительная вязкость заменена здесь относительной скоростью истечения растворов в вискозиметре Оствальда, практически выражаемой теми же числами, что и относительная вязкость.

Таблица VI

Колич. каучука в растворе	Колич. смол в растворе	Скорость истечения в секундах	Относит. скорость истечения
0,99	0,01	48,4	7,12
0,98	0,02	42,6	6,26
0,97	0,03	39,8	5,85
0,96	0,04	35,8	5,26
0,90	0,10	39,6	5,82

Этот перелом на изотерме вязкости может быть объяснен структурными изменениями в растворе каучука. Возможно, что смолы могут играть роль защитных коллоидов, и когда концентрация их достигает 0,1% они вызывают увеличение степени дисперсности мицелл каучука, и при цепеобразных частичках увеличение числа молекул, как показал Шгаудингер, вызывает меньшее нарастание вязкости, чем увеличение длины их при том же числе молекул.

Параллельно с изучением изменения вязкости растворов каучука и смол тау-сагыз в различных растворителях с изменением концентрации, были проведены опыты по изучению изменения их поверхностного натяжения на границе раствор/воздух<sup>1)</sup>.

Поверхностное натяжение растворов каучука и смол определялось в приборе Ребиндера<sup>15)</sup> при 20°C.

Для каучука были проведены определения коэффициента поверхностного натяжения (6) в четыреххлористом углероде, бензоле и хлороформе, для смол только в четыреххлористом углероде.

Таблицы VII и VIII дают результаты этих наблюдений.

Таблица VII

Изменение поверхностного натяжения с изменением концентрации раствора для каучука тау-сагыз в различных растворителях

Кон- центр. ра- створ. в % %	CCl <sub>4</sub>		CHCl <sub>3</sub>		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	
	Максималь- ное давление в мм	$\delta$ $\frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}$	Максималь- ное давле- ние в мм	$\delta$ $\frac{\text{эрг.}}{\text{см}^2}$	Максималь- ное давле- ние в мм	$\delta$ $\frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}$
1,00	60	45,15	60	45,15	42	31,62
0,50	45	34,46	48	36,12	27	20,32
0,33	50	37,63	52	39,14	47	35,37
0,25	55	41,39	57	42,89	52	39,19
0	—	33,42	—	27,2	—	29,40

Таблица VIII

Изменение поверхностного натяжения раствора смол каучука тау-сагыз в четыреххлористом углероде

Концентрация в %	Максимальное давление в мм	Коэффициент поверх- ност. натяжения в $\frac{\text{эрг.}}{\text{см}^2}$
2,00	17,0	33,42
1,33	14,5	28,50
1,00	13,0	25,55
0,80	14,0	27,52
0,73	14,0	27,52
0,66	14,5	28,50
0,57	15,0	29,49
0,50	15,2	29,78
0,25	15,0	29,49
0	—	33,42

Эти наблюдения сведены в диаграмме рис. 6, где на оси абсцисс нанесены концентрации растворов в процентах, а на оси ординат зна-

$$\text{чение } \sigma \text{ в } \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}.$$

Диаграмма эта показывает, что на поверхности раздела воздух/раствор каучук тау-сагыз (в той степени очистки, как мы имели) в

<sup>1)</sup> Поверхностное натяжение измерялось так же, как у Шоклека на границе раздела раствор/воздух исходя из некоторых соображений, связанных с нашей производственной работой в Ин-те каучук и каучуконосов в г. Киеве.

Большинство случаев является поверхностно инактивным веществом, т. е. он увеличивает поверхностное натяжение раствора по сравнению с чистым растворителем.

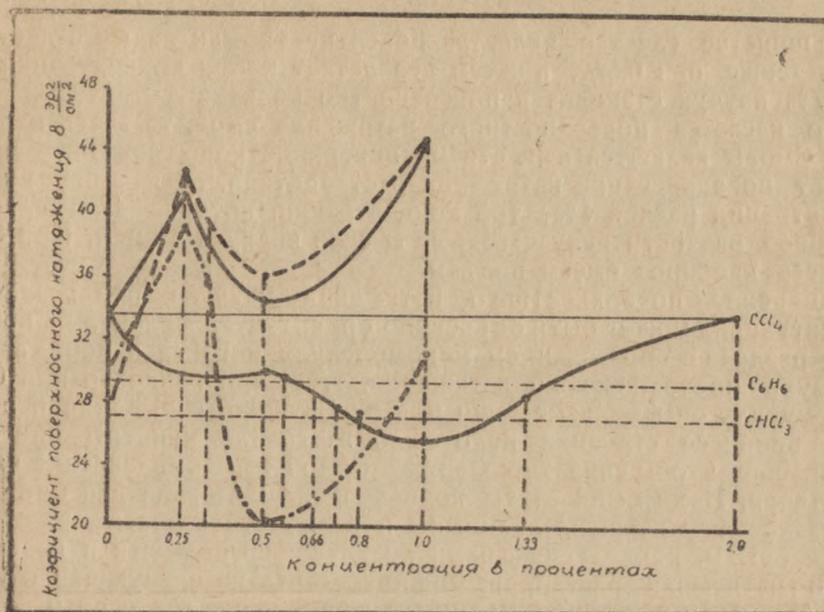


Рис. 6

Во всех трех растворителях при маленьких концентрациях поверхностное натяжение больше, чем у чистого растворителя и при концентрации 0,25% мы имеем максимум, затем при увеличении концентрации поверхностное натяжение уменьшается и около 0,5% мы получаем минимум во всех трех растворителях, причем для бензола этот минимум у бензольных растворов лежит ниже поверхностного натяжения чистого растворителя, т. е. каучук становится поверхностно активным веществом.

При дальнейшем увеличении концентрации поверхностное натяжение опять начинает расти и при концентрации 1% оно стоит значительно выше не только поверхностного натяжения растворителя, но и первого максимума. К сожалению для высших концентраций  $\delta$  не было определено.

По наблюдениям Шоклока, в выше цитированной работе, поверхностное натяжение 3% раствора  $\left(28,82 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}\right)$  мало отличается от поверхностного натяжения бензола  $\left(29,40 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}\right)$ , а при вальцовании оно растет до  $30,50 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}$ .

По опытам Догадкина и Панченкова на границе раздела бензольный раствор, вода где поверхностное натяжение  $32,3 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}$ , каучук

в большинстве случаев является поверхностно активным и дает минимум также при 0,5%, а затем возрастает и при концентрации выше 0,7% каучук становится поверхностно инактивным.

Что касается поверхностного натяжения смол, то здесь картина иная. Смолы являются веществами поверхностно-активными, они понижают поверхностное натяжение растворителя, давая минимум при концентрации равной 1%, той концентрации, которая дала перелом на кривой вязкости искусственных смесей каучука и смол. При 0,5% мы здесь наоборот имеем подъем.

Изменение поверхностного натяжения каучука при различных концентрациях может быть объяснено ориентацией молекул на поверхности раздела с образованием мономолекулярного слоя при наличии минимума поверхностного натяжения, т. е. при концентрации 0,5%. Поэтому для опытов изменения поверхностного натяжения и вязкости в процессе старения надо было взять или концентрации 0,5% или низшие, чтобы снизить содержание смол и взаимодействие частиц в растворе. Нами были взяты концентрации 0,2%, как для определения вязкости так для исследования поверхностного натяжения.

Все опыты, проведенные нами по изучению вязкости и поверхностного натяжения растворов, можно разбить на следующие группы:

1. Опыты, выясняющие общий ход изменения вязкости и поверхностного натяжения растворов с изменением концентрации и в процессе старения.

2) Опыты, выясняющие влияние света, кислорода воздуха и роль смол на изменение вязкости.

3) Опыты, выясняющие влияние солей марганца и железа.

В начале была проведена серия опытов, выясняющая общий ход изменения вязкости и поверхностного натяжения растворов при старении каучука в термостате при 60°C в течение 27 суток. Определение вязкости и поверхностного натяжения производилось в бензольных растворах 0,2%.

Для опытов был взят технический каучук тау-сагыз. Так как вязкость растворов каучука при стоянии заметно меняется, то условно было принято производить определение вязкости и поверхностного натяжения на четвертые сутки, после помещения каучука в растворитель.

Старению подвергался сухой каучук и отдельные его навески растворялись отдельно каждый раз. Расчет производился на действительно растворившуюся часть каучука. Технически определение растворившейся части каучука производилось так: взятая первоначальная навеска растворялась в бензоле (обычно навеска в 0,1—0,25 г растворялась в 10 мл бензола). После того, как каучук растворился (раствор был прозрачный, слегка окрашенный), раствор для полного отделения нерастворимого осадка центрифугировался в продолжении одного часа., сливался и на оставшуюся часть каучука наливалась новая порция бензола (10 см<sup>3</sup>) и прodelьвалась та же операция, что и в первом случае.

И так до тех пор, пока раствор становился совершенно прозрачным и бесцветным. Оставшийся нерастворимый остаток (после удаления растворителя) сушился до постоянного веса и исчезновения запаха бензола.

После чего из веса первоначальной навески каучука вычитался вес нерастворимого остатка и на получившийся вес растворившегося каучука производился расчет необходимого количества бензола для получения бензольного раствора с содержанием каучука в 0,2% (по весу).

Определение вязкости и поверхностного натяжения производилось через каждые сутки.

Результаты опытов сведены в таблице IX и диаграмме рисунка 7.

Таблица IX  
Изменение вязкости и поверхностн. натяжения бензольных растворов каучука тау-сагыз, подвергавшегося старению в термостате

№ опытов п/п	Время старения в сутках	Абсолютная вязкость раствора каучука	Относительная вязкость	Удельная вязкость	Поверхност. натяжение $\frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}$
1	0	0,01147	1,896	0,896	40,5
2	3	0,00818	1,349	0,349	58,7
3	6	0,00794	1,310	0,310	46,7
4	9	0,00770	1,272	0,272	40,5
5	12	0,00770	1,272	0,272	59,3
6	15	0,00756	1,249	0,249	65,1
7	18	0,00749	1,238	0,238	65,1
8	24	0,00742	1,226	0,226	42,9
9	27	0,00628	1,036	0,036	59,3

На рис. 7 на оси абсцисс нанесено время старения в сутках, на оси ординат соответствующее изменение поверхностного натяжения и вязкости в процессе старения. Изотерма II дает изменение абсолютной вязкости и III—относительной вязкости, I—изменение поверхностного натяжения.

Рис. 7 показывает, что каучук в данном опыте на границе воздух-раствор является ясно поверхностно инактивным веществом.

Изотермы изменения вязкости и поверхностного натяжения различны по своему характеру. Для поверхностного натяжения мы имеем два максимума на 3-и и 16—17-сутки и два минимума на 9-ые и 24-е сутки, дальше опять начинается подъем.

Сопоставление этой изотермы с изотермой изменения поверхностного натяжения с концентрацией раствора каучука в бензоле (рис. 6) и наличие на ней двух максимумов и двух минимумов заставляет предполагать, что эти изменения поверхностного натяжения не могут быть объяснены только уменьшением концентрации каучука вследствие его окисления.

Здесь, очевидно, до 9 и после 24 суток значительно большую роль играют структурные превращения каучука, агрегация и дезагрегация его молекул, т. е. процесс старения является сложным процессом, где структурные превращения в некоторые моменты иг-

рают значительно большую роль, чем чисто химические. Положение это подтверждается и изотермой удельной вязкости раствора, которая по своему характеру резко отличается от изотермы поверхностного натяжения, давая постепенное уменьшение вязкости. При этом

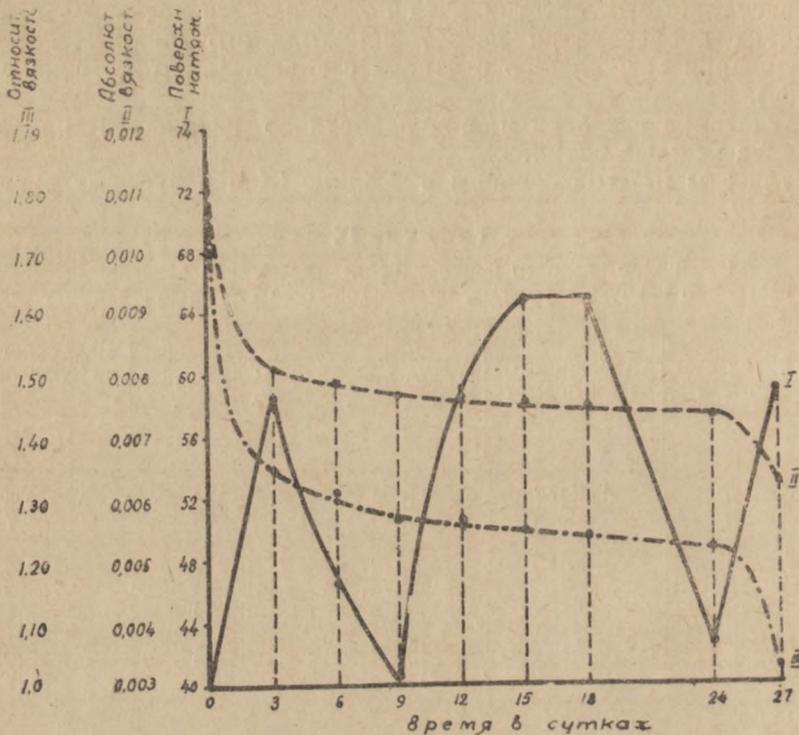


Рис. 7

в момент появления минимумов на изотерме 1-ой (9-ые и 24-ые сутки), изотермы II и III дают перегибы с резкой задержкой падения вязкости в эти промежутки времени. Совпадение этих перегибов изотерм очень интересно.

Согласно теории Штаудингера удельная вязкость мало изменяется от изменения химического характера конечных групп нитевидных молекул каучука, т. е. их окисления, но сильно зависит от длины их молекулярной концентрации полимергомологов.

Вероятно, в промежуток времени между 9 и 24 сутками преобладающее значение имеют процессы окисления (химические явления), тогда как в первый (до 9-суток) и последний (после 24 суток) преобладающее значение получают структурные превращения физико-коллоидного характера.

Мы имеем здесь сложное физико-химическое равновесие, подчиняющееся закону действующих масс и принципу Ла-Шателье. Отдельные процессы идут с различной скоростью. Процессы химические, постепенно увеличивая свою скорость, достигают максимума между 16—17 сутками (максимум изотермы 1), уступая затем преобладающее место структурным превращениям.

На изменение вязкости в процессе старения влияет: присутствие смол, некоторых солей, кислорода воздуха и света. Для выяснения влияния всех этих факторов было поставлено несколько серий опытов. При этом был взят не только каучук тау-сагыз, как в предыдущих опытах, но и каучуки хондриллы и асклепиаса (ваточник).

Для выяснения вопроса о роли смол в процессе старения было произведено обессмоливание каучуков и параллельное испытание на старение обессмоленных и необессмоленных образцов. Для обессмоливания каучук помещался в колбу с вертикальным холодильником, заливался ацетоном и кипятился в продолжении 5 часов, причем растворитель менялся каждый час.

Все опыты можно разбить на следующие серии:

Серия I—старение каучука в атмосфере азота в темноте.

Серия II—в атмосфере азота на свету.

Серия III—в атмосфере кислорода в темноте.

Серия IV—в атмосфере кислорода на свету.

Серия V—в атмосфере воздуха в термостате при 60°C.

Серия VI—Изменение вязкости в присутствии солей железа и марганца.

В каждую серию входили образцы каучука тау-сагыз, асклепиас и хондриллы обессмоленные и необессмоленные. Азот для опытов старения брался из бомбы и для поглощения остатков кислорода пропускался через щелочной раствор пирогаллола. Тот же раствор был налит на дно эксикатора, где выдерживался каучук. Кислород был получен из  $KClO_3$  и для очистки пропускался через раствор щелочи.

Определение вязкости производилось в отдельном вискозиметре для каждой из серий опытов, что значительно ускоряло работу.

Таблицы X, XI, XII и XIII дают сводку этих опытов.

Таблица X

Каучук тау-сагыз

Необессмоленный			Обессмоленный		
Условия опыта	Продолжительность старения	Вязкость отнесен. к воде	Условия опыта	Продолжит. старения в час.	Вязкость отнесенная к воде
Первоначальный		1,6842	Первоначальный		1,7732
В термостате при 60° С.	3 ч.	1,6429	В термостате при 60 С.	3	1,7217
	27 ч.	1,3261		23	1,3577
	50 ч.	1,3254		50	1,3577
В азоте в темноте	260 ч.	1,6163	В азоте в темноте	145	1,6701
				405	1,6600
В азоте на свету	260 ч.	1,5987	В азоте на свету	145	1,6600
				405	1,6495
			В кислороде в темноте	145	1,5930
			В кислороде на свету	145	1,5361

Т а б л и ц а X I

Каучук асклепиас					
Необессмоленный			Обессмоленный		
Условия опыта	Продолжи- тельн. ста- рения в час.	Вязкость отнесенная к воде	Условия опыта	Продолжит. старения в час.	Вязкость отнесенная к воде
Первоначальный		0,9872	Первоначальн.		0,9942
В термостате при 60°C	3	0,9800	В термоста- те при 60°C	3	0,9740
	27	—		23	—
	50	0,9307		50	0,9235
В азоте в темноте	260	0,9495	В азоте	145	0,9819
			в темноте	405	0,9653
			В азоте на свету	145 405	0,9524 0,9466
			В кислороде в темноте	145	0,9265
			В кислороде на свету	405	0,9235

Т а б л и ц а X I I

Каучук хондриллы					
Необессмоленный			Обессмоленный		
Условия опыта	Продолжи- тельность старения в час	Вязкость отнесенная к воде	Условия опыта	Продолжи- тельность старения в час	Вязкость отнесенная к воде
Первоначальный		0,8429	Первоначаль- ный		0,9500
В термостате при 60°C	3	0,8143	В термостате при 60°C	3	0,9375
	27	0,8000		23	—
	50	0,7929		27	0,8750
В азоте в темноте	260	0,8000	В азоте	145	0,9250
			в темноте	405	0,9000
В азоте на на свету	260	0,8143	В азоте на свету	145 405	0,9123 0,8790
			В кислороде на свету	145	0,8970

Таблица XIII

Сводка результатов старения каучуков тау-сагыз, асклепиас и хондрилла

Образцы каучука обессмоленные	Первоначальное значение вязкости	После 145 час. старен. в азоте в темноте	После 145 час. старен. в кислороде в темноте	После 145 час. старен. в азоте на свету	После 145 час. старен. в кислороде на свету	В термостате при 60°C	
						27 час.	50 час.
Тау-сагыз	1,7732	1,6701	1,5930	1,6600	1,5361	—	1,3577
Хондрилла	0,9506	0,9250	0,8970	0,9123	0,8970	0,8750	—
Асклепиас	0,9 <sup>0</sup> 42	0,9819	0,9264	0,9524	0,9264	—	0,9235

Подводя итоги сделанным наблюдениям приходится отметить следующее:

1) Во всех случаях в присутствии кислорода вязкость падает скорее, т. е. процесс старения усиливается.

2) Свет заметно влияет на старение каучуконоса хондриллы. Влияние света на другие каучуки слабее. На понижение вязкости оно заметно сказалось только после хранения в течение 145 часов.

3) Влияние повышенной температуры (60°C) сказывается заметнее, чем влияние всех других факторов, даже кислорода.

4) Старение обессмоленных каучуков особенно в начале идет интенсивнее, чем необессмоленных. Последнее может быть объяснено тем, что самый процесс обессмоливания, кипячение с ацетовом может влиять на снижение стойкости каучука, и кроме того смолы, вероятно, играют роль антиокислителей, но их защитное действие более энергичное, вначале в первой стадии старения, постепенно сглаживается, когда преобладающее значение получают, как говорилось выше, процессы структурных преобразований, т. е. физико-коллоидные процессы.

5) Сравнивая в процессе старения поведение трех каучуков, необходимо отметить, что в ходе этого процесса у каучуков тау-сагыз и асклепиас есть много общего. Каучук хондриллы стоит особняком.

Здесь несколько иной характер влияния смол, резко сказывается влияние света, тогда как влияние присутствия кислорода и высокой температуры меньше.

Каучук асклепиас особенно чувствителен к нагреванию и менее к действию кислорода. Свет на него действует еще слабее. Каучук тау-сагыз является самым стойким.

Переходя к описанию последней серии опытов, старение каучука в присутствии солей железа и марганца, необходимо отметить, что влияние солей меди, марганца и железа на процесс старения для импортных каучуков отмечалось в литературе.

Кирхгоф<sup>16)</sup> и Франит<sup>17)</sup> показали, что в присутствии этих солей старение идет интенсивнее.

Влияние солей железа и марганца на изменение вязкости каучука тау-сагыз в процессе старения было проведено Бахаревым Г. И. Для опыта был взят каучук тау-сагыз, полученный следующим спо-

собом: измельченные корни тау-сагыз обрабатывались в автоклаве 2% раствором щелочи при температуре 115—120°C в течение 6 час. Полученная масса была промыта водой и вальцевалась на рифленых и гладких вальцах, в момент вальцевания вводились соли железа и марганца. Для получения однородной смеси вальцевание с солями железа продолжалась 30—40 минут. Контрольные образцы вальцевались столько же времени без введения этих солей. Было приготовлено 2 образца каучука с примесью хлорного железа и 2 образца с примесью хлористого марганца. Полученные образцы каучука были высушены в эксикаторе до постоянного веса. Причем дальнейшее действие влаги устранялось. В полученных образцах было определено количество золы, железа и марганца (см. табл. XIV).

Таблица XIV

№ опы-сов	Образцы	Зола в %	В каучуке в %		В золе в % от веса соли	
			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO
1	Каучук без примесей	1,3	0,15	—	14,54	—
2	" с примесью железа	1,57	1,00	—	62,84	—
3	" " "	2,00	1,81	—	56,60	—
4	" " марганца	1,81	—	0,73	—	40,12
5	" " "	1,96	—	0,68	—	35,26

Железо и марганец определялись колориметрически, железо с роданистым калием, марганец окислением перекисью свинца и азотной кислотой. Для этих определений зола каучука сплавлялась с содой и сплав разлагался соляной (для Fe) или азотной (для Mn) кислотой. В образцах 1,2 и 3 марганца не обнаружено.

Старение учитывалось по изменению вязкости раствора каучука. Для определения изменения вязкости через определенные промежутки времени готовился 0,5% раствор и измерялась его вязкость. Навеска каучука растворялась в вычисленном количестве бензола и оставлялась стоять следующий день, и время от времени взбалтывалась. На третий день после центрифугирования производилось определение вязкости. Время взятия пробы и изменение вязкости видны из таблицы XV.

Таблица XV

№ опытов	Каучук	Время взятия пробы					
		29/11—31 г.	3/1—32 г.	8/1—32 г.	13/1—32 г.	20/1—32 г.	28/1—32 г.
1	Чистый . . . . .	79,0	73,6	78,0	73,6	73,0	67,0
2	С примесью железа	72,0	—	61,2	59,6	52,0	49,4
3	То же . . . . .	73,8	75,6	63,0	73,0	63,0	57,0
4	С примесью марганца	69,4	65,0	61,0	58,4	52,8	47,2
5	То же . . . . .	72,6	—	—	61,8	58,2	48,2
	Продолжительность старения	0	5 дне	10 дней	15 дней	22 дня	30 дней

На основании этих данных построена кривая (рис. 8) из которой видно, что вязкость раствора убывает со временем, что введение солей железа и марганца понижает вязкость раствора и понижение это увеличивается с увеличением количества соответствующей соли в золе каучука (сравнить кривую II с 62,84%  $Fe_2O_3$  в золе и III с 56,60%  $Fe_2O_3$ ), а также кривую IV 40,12%  $MnO$  в золе и V—35,26%  $MnO$  в золе.

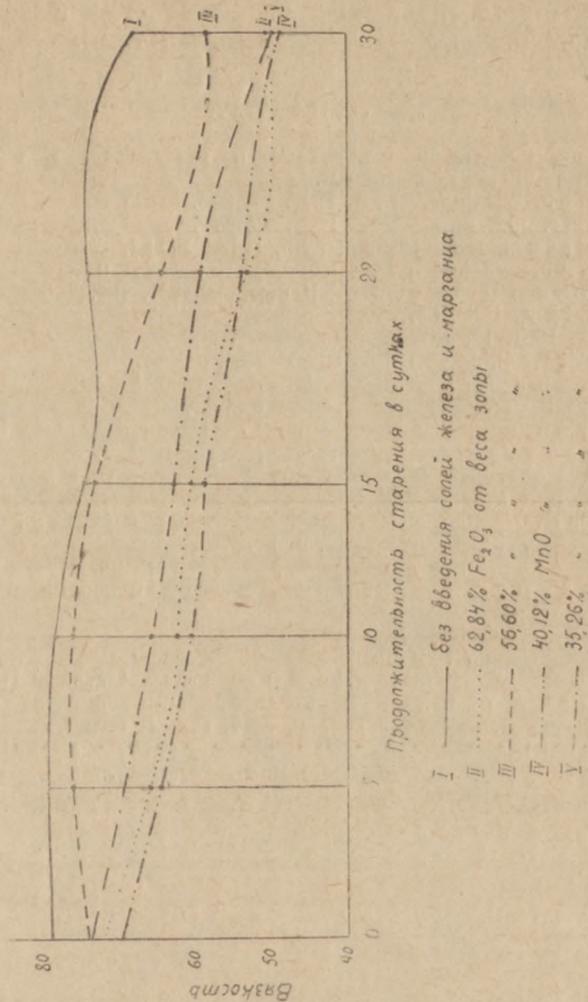


Рис. 8

Введение солей железа и марганца сказывается на появлении липкости каучука. Образцы, содержащие марганец, стали липкими к концу работы (30 дней). Образцы, содержащие железо приобрели липкость только через 2 месяца, контрольный образец не приобрел липкости и через 6 месяцев.

К этому сроку образцы, содержащие  $Mn$ , стали хрупкими и легко рассыпающимися.

Хотя приведенные данные далеко не дают еще достаточно полной картины влияния солей железа и марганца на каучук, все же можно сказать, что даже в количествах 0,68% (от веса каучука) соли марганца действуют разрушающе.

Действие солей железа несколько слабее, но в технологии получения и обработки каучука надо иметь его в виду.

В данной работе были взяты хлористые соли, желательнее было бы произвести опыты и с другими соединениями и железа и марганца (гидраты, окиси, лимонно-кисл. железа и т. д.).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Технология растительного каучука и гуттаперчи. Под редакцией проф. А. А. Ничипоровича (1944) Госхимиздат.
2. Natschek. Z.—Phys. Chem. 1927. 31. 383.
3. Williams. Jnd. Eng. Chem. 1937. 29. 172.
4. Van Rossem.—Kolloidchem. Beih. 1918. 10. 83.
5. Догадкин.—Учение о каучуке. 1938 г. 1 ч. 246 и Догадкин и Панчевков. Kautschuk, 1931. 198. и Kolloid Z. 1933. 65. 350.
6. Kolloid. Z. 1931. 12. 131.
7. Kirchhof—Kolloid Z. 1914. 15. 30.
8. Догадкин и Певзнер — Kolloid Z. 1930. 53. 239.
9. Busse und Carrer. Kolloid Z. 1933. 65. 211.
10. Догадкин и Лавриченко Ж. общ. химии 1933. № 3. 742.
11. Shacklock Frans. J. R. I.—1930. 6. 259 и 1932. 7. 354.
12. Метод этот описан в книжке Фой-Роберт „Методы в области исследования естественного каучука стр. 70.
13. Орлова Е. П. Количественное определение каучука по методу рефрактометрии. Коллоидный журнал 1940. т. IV. в. 1. 28.
14. Штаудингер.—Высокомолекулярные соединения. Каучук и целлюлоза 1935 г.
15. Ребиндер.—Журнал экспериментальной биологии и медицины 1927. IV. 14. 989.
16. Kirchhof. Kautschuk. 1931. 2.26.
17. Frank. Kautschuk. 1931. 4.75.
18. Сегал Э. Д.—Хондрилла. Каучук и резина. № 1 стр. 10 (1939).
19. Игнатьев А. М. и Устимова О.—Действие смол на растворы каучука кок-сагыза и тау-сагыза. Каучук и резина. № 7, стр. 21 (1930).
20. Догадкин Б.—О структурном изменении каучука вызываемом действием молекулярного кислорода. Жур. Общей химии. № 3 (1946).

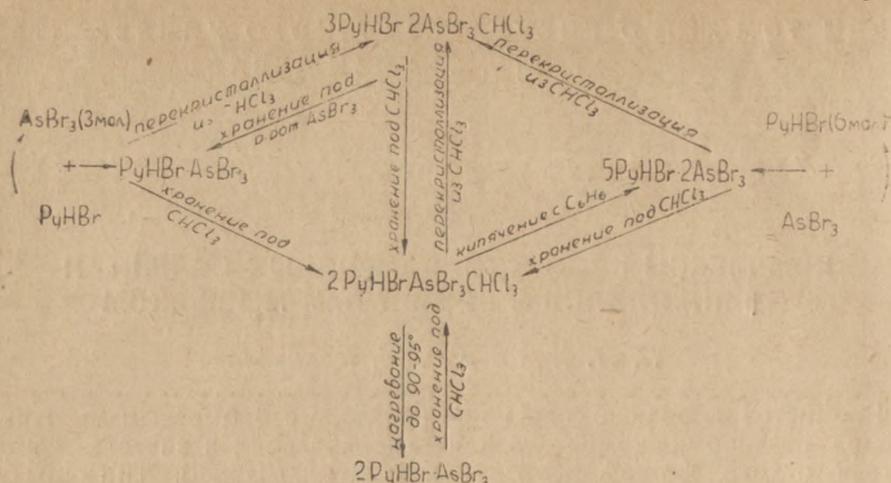
## КОМПЛЕКСЫ БРОМИСТОВОДОРОДНЫХ СОЛЕЙ $\alpha$ - и $\beta$ -ПИКОЛИНОВ С БРОМИСТЫМ МЫШЬЯКОМ

*П. П. Попов и Р. М. Куликова*

Бромистоводородная соль пиридина дает с бромистым мышьяком четыре различных комплекса при использовании в качестве растворителя сухого хлороформа (Ж. О. Х. 9. 1265 [1939]). Тип образующегося соединения определяется такими факторами, как относительная концентрация исходных веществ, порядок сливания растворов, температура и проч.

Так, при действии  $\text{PyHBr}$  ( $\text{Py} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) на избыток  $\text{AsBr}_3$  (3 мол.) образуется комплекс  $\text{PyHBr} \cdot \text{AsBr}_3$  в виде призматических кристаллов (Т. пл.  $127^\circ$ ). При перекристаллизации этого соединения из маточного раствора в первую очередь получают белые иглы состава  $3\text{PyHBr} \cdot 2\text{AsBr}_3 \cdot \text{CHCl}_3$  (Т. пл. в запаянном капилляре  $124^\circ$ ). При хранении последнего комплекса под первоначальным раствором в течение 2—3 суток при комнатной температуре происходит нацело обратный переход в  $\text{PyHBr} \cdot \text{AsBr}_3$ . Если эти два комплекса по отдельности поместить в чистый хлороформ, то за несколько дней наблюдается образование новой формы —  $2\text{PyHBr} \cdot \text{AsBr}_3 \cdot \text{CHCl}_3$  (желтые иглы с т. темп. пл.  $144^\circ$ ). Сушение  $2\text{PyHBr} \cdot \text{AsBr}_3 \cdot \text{CHCl}_3$  под вакуумом на кипящей водяной бане приводит к потере кристаллизационного хлороформа; получается белый порошок с темп. пл.  $150^\circ$ . Хранение последнего под хлороформом переводит его в исходную форму. При кипячении  $2\text{PyHBr} \cdot \text{AsBr}_3 \cdot \text{CHCl}_3$  с хлороформом наблюдается обесцвечивание вещества около точки кипения хлороформа. Из образовавшегося раствора при охлаждении выделяются бесцветные иглы  $3\text{PyHBr} \cdot 2\text{AsBr}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ . При приливании раствора  $\text{AsBr}_3$  к горячему раствору  $\text{PyHBr}$  (6 мол.) образуется еще один комплекс —  $5\text{PyHBr} \cdot 2\text{AsBr}_3$  в виде слабожелтых листочков (темп. пл.  $163^\circ$ ). Этот комплекс обладает наименьшей растворимостью в  $\text{CHCl}_3$ , по сравнению с остальными бромсодержащими формами. Хранение  $5\text{PyHBr} \cdot 2\text{AsBr}_3$  под чистым  $\text{CHCl}_3$  приводит нацело к образованию  $2\text{PyHBr} \cdot \text{AsBr}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ . При кипячении же с  $\text{CHCl}_3$  из охлаждающегося раствора выпадают белые иглы  $3\text{PyHBr} \cdot 2\text{AsBr}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ , переходящие за 2—3 часа при комнатной температуре в  $2\text{PyHBr} \cdot \text{AsBr}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ . В то же время кипячение  $2\text{PyHBr} \cdot \text{AsBr}_3 \cdot \text{CHCl}_3$  с бензолом дает остаток состава  $5\text{PyHBr} \cdot 2\text{AsBr}_3$ .

На основании приведенных данных, форму  $2\text{PyHBr} \cdot \text{AsBr}_3 \cdot \text{CHCl}_3$  следует считать наиболее устойчивой при обычной температуре. Все переходы описанных комплексов можно выразить следующей схемой:



В свете вышеизложенных фактов представлялось интересным проследить, как будет влиять на комплексообразование наличие привесок в пиридиновом кольце. В настоящем сообщении мы даем описание наших опытов по получению комплексов бромистоводородных солей  $\alpha$ - и  $\beta$ -пиколинов.

Эти соли готовились путем взаимодействия бромистоводородной кислоты [d 1,40] с  $\alpha$ - и  $\beta$ -пиколинами, полученных из кальбаумовских препаратов с отбором фракций, кипящих при 129—130° и 142—143° соответственно.

Образующиеся при этом растворы упаривались на водяной бане досуха и твердый остаток перекристаллизовывался из хлороформа. Бромистый мышьяк готовился действием мышьяка на раствор брома в хлороформе и последующей перегонкой с отбором фракции, кипящей при 218—220°.

При конденсациях применялись растворы исходных веществ в хлороформе. Нами получены следующие комплексные соединения:

$\alpha\text{C}_6\text{H}_7\text{NHNBr} \cdot \text{AsBr}_3$	Тем. пл. 63—65°	бесцветные пластинки.
$3\alpha\text{C}_6\text{H}_7\text{NHNBr} \cdot 2\text{AsBr}_3$	„ 97—100°	желтые ромбические пластинки.
$\beta\text{C}_6\text{H}_7\text{NHNBr} \cdot \text{AsBr}_3$	„ 61—63°	слабожелтые ромбические пластинки.
$2\beta\text{C}_6\text{H}_7\text{NHNBr} \cdot \text{AsBr}_3$	„ 136°	светложелтые ромбические пластинки.

Комплекс  $3\alpha\text{C}_6\text{H}_7\text{NHNBr} \cdot 2\text{AsBr}_3$  образуется при действии  $\text{AsBr}_3$  на избыток бромистоводородного  $\alpha$ -пиколина, причем он первоначально выделяется в виде желтого масла, кристаллизующегося при сушении под вакуумом. Этот комплекс при перекристаллизации из хлороформа превращается в  $\alpha\text{C}_6\text{H}_7\text{NHNBr} \cdot \text{AsBr}_3$ , образующийся также при действии соли  $\alpha$ -пиколина на избыток бромистого мышьяка.

Несколько иначе ведет себя бромистоводородная соль  $\beta$ -пиколина.

При действии бромистого мышьяка на избыток  $\beta\text{C}_6\text{H}_7\text{NHNBr}$  образуется комплекс  $2\beta\text{C}_6\text{H}_7\text{NHNBr} \cdot \text{AsBr}_3$  в виде желтого масла, превращаю-

щегося примерно за сутки в кристаллы, отличающиеся настолько малой растворимостью в хлороформе, что их не удалось перекристаллизовать.

При действии  $\beta$ - $C_6H_7NHBг$  на избыток  $AsBr_3$  получен комплекс  $\beta$ - $C_6H_7NHBг \cdot AsBr_3$ .

Сравнивая полученные нами комплексы солей пиколинов с соответствующими производными пиридина можно отметить, что введение метильных групп в пиридиновое кольцо ведет к уменьшению числа возможных типов этих комплексов, что можно объяснить как большим объемом пиколинового ядра, так и тем, что пиколиновые комплексы выделяются в начале в виде смолообразных продуктов.

Для уточнения данного вопроса следует поставить опыты по получению комплексов солей пиридина и пиколинов с бромистым мышьяком с применением другого растворителя, в качестве которого мы предполагаем использовать в дальнейшем бромистоводородную кислоту.

### Экспериментальная часть

#### 1. Конденсация $\alpha$ - $C_6H_7NHBг$ с $AsBr_3$ .

1) К раствору 11,18 г  $AsBr_3$  в 50 мл  $CHCl_3$  за 30 минут небольшими порциями прилит раствор 1,94 г  $\alpha$ - $C_6H_7NHBг$  в 80 мл

$CHCl_3$ .  $\left[ \frac{AsBr_3}{\alpha PicHBr} = 3,2 \right]$ . Выпал белый кристаллический осадок.

Осадок после промывания хлороформом (10 мл  $\times$  2) и сушки, по данным анализа (As 16,4%; Br 63,7%) не являлся индивидуальным веществом. При перекристаллизации из маточного раствора осадок превратился в бесцветные пластинки с темп. пл. 63—65°, состав которых по данным анализа отвечал формуле  $\alpha$ - $C_6H_7NHBг \cdot AsBr_3$ .

0,1644 г вещ.: 16,5 мл 0,04019 N.I

0,2656 г вещ.: 0,4076 г AgBr

для  $C_6H_7NHBг \cdot AsBr_3$ : найдено %: As 15,11; Br 65,30

вычислено %: As 15,33; Br 65,41.

При перекристаллизации из чистого хлороформа этот комплекс кристаллизовался с примесью желтых ромбических пластинок, сходных по внешнему виду с кристаллами, полученными во 2-м опыте и имевшими состав  $3C_6H_7NHBг \cdot 2AsBr_3$ . Желтые кристаллы, из-за малого их количества, не удалось выделить в достаточно чистом для анализа виде. Основной продукт имел состав  $C_6H_7NHBг \cdot AsBr_3$  с T пл. 63—65°.

0,1746 г вещ.: 18,5 мл 0,04019 н.И

0,1114 г вещ.: 0,1712 г AgBr

для  $C_6H_7NHBг \cdot AsBr_3$ : найдено %: As 15,95; Br 65,40

вычислено %: As 15,33; Br 65,41.

2) К раствору 9,23 г  $\alpha$ - $C_6H_7NHBг$  в 50 мл  $CHCl_3$  за 8 минут прилит раствор 5,58 г  $AsBr_3$  в 50 мл  $CHCl_3$ .  $\left[ \frac{C_6H_7NHBг}{AsBr_3} = 3,0 \right]$ .

Выделился желтый маслообразный продукт. Путем сушения под вакуумом отделенного от маточного раствора масла его удалось закристаллизовать. Кристаллы, в виде желтых ромбических пластинок после промывания хлороформом (20 мл×2) плавятся при 97—100° и имеют состав, отвечающий формуле  $3C_6H_7NHBBr \cdot 2AsBr_3$

0,1250 г вещ. : 21,3 мл 0,02057 н. I  
0,3880 г вещ. : 0,5672 г AgBr  
для  $3C_6H_7NHBBr \cdot 2AsBr_3$  найдено %: As 13,13; Br 62,21  
вычислено %: As 13,01; Br 62,47.

При перекристаллизации из  $CHCl_3$  этот комплекс переходит в  $C_6H_7NHBBr \cdot AsBr_3$ .

0,2490 г вещ. : 28,6 мл 0,03645 н. I  
0,2358 г вещ. : 0,3592 г AgBr, темп. пл. 63—65°.

## II. Конденсация $\beta$ - $C_6H_7NHBBr$ с $AsBr_3$

3) К раствору 17,99 г  $AsBr_3$  в 50 мл  $CHCl_3$  за 10 минут прилит раствор 4,97 г  $\beta$ - $C_6H_7NHBBr$  в 50 мл  $CHCl_3$   $\left(\frac{AsBr_3}{C_6H_7NHBBr} = 2,0\right)$ .

Образовавшееся при конденсации на дне реакционной колбы желтое масло было трижды промыто хлороформом (20×3) и высушено под вакуумом. Все закристаллизовалось в желтые кристаллы, не имевшие определенного состава (As 16,5%; Br 67,7%).

Осадок был прокипячен дважды с чистым хлороформом. При нагревании с  $CHCl_3$  кристаллы превратились в масло, которое при охлаждении полностью перешло в светложелтые ромбические пластинки состава  $\beta$ - $C_6H_7NHBBr \cdot AsBr_3$ .

0,1486 г вещ. : 34,30 мл 0,01785 н. I.  
0,2770 г вещ. : 0,4288 г AgBr. Т пл. 61—63°  
для  $C_6H_7NHBBr \cdot AsBr_3$ : найдено %: As 15,43; Br 65,87  
вычислено %: As 15,33; Br 65,41

4) К раствору 6,65 г  $\beta$ - $C_6H_7NHBBr$  в 40 мл  $CHCl_3$  за 30 минут прилит раствор 3,04 г  $AsBr_3$  в 30 мл  $CHCl_3$   $\left(\frac{C_6H_7NHBBr}{AsBr_3} = 3,96\right)$ .

Выделилось желтое масло, начавшее кристаллизоваться через 5 часов (темп. 16°). Через сутки масло полностью превратилось в массу кристаллов в виде слабозелтых ромбических пластинок. Кристаллы промыты хлороформом и высушены под вакуумом. Состав  $2\beta C_6H_7NHBBr \cdot AsBr_3$ . Тпл. 136°

0,1806 г вещ. : 20,5 мл 0,02695 н. I  
0,2796 г вещ. : 0,3962 г AgBr  
для  $2C_6H_7NHBBr \cdot AsBr_3$ : найдено %: As 11,46; Br 60,30  
вычислено %: As 11,31; Br 60,30

Маточный раствор был охлажден до -20°, причем выделилось дополнительное количество кристаллов, не растворившихся в заметной

степени в исходном растворе при нагревании до комнатной температуры.

Состав отвечал той же формуле— $2C_6H_7NHBr \cdot AsBr_3$  (As 11,65%; Br 60,45%).

Перекристаллизовать этот комплекс не удалось в виду очень малой его растворимости в  $CHCl_3$ .

#### Выводы

1. Получены комплексы бромистого мышьяка с бромистоводородными солями  $\alpha$ - и  $\beta$ -пиколинов.



## ПРОДУКТЫ КОНДЕНСАЦИИ БРОМИСТОГО МЫШЬЯКА С БРОМИСТЫМИ АЛКИЛХИНОЛИНИЯМИ

*П. П. Попов и П. Ермолаев*

При изучении комплексных соединений галоидных солей пиридина и хинолина с галогенидами мышьяка<sup>1)</sup> было замечено, что хинолиновые производные в некоторых отношениях отличаются от производных пиридина. Так, ни один из полученных комплексов хинолина не содержал кристаллизационного хлороформа, для хинолина не удалось получить комплексов состава  $3\text{Chin} \cdot \text{HX} \cdot 2\text{AsX}_3$  ( $\text{Chin} = \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ ), комплексы состава  $\text{ChinHX} \cdot \text{AsX}_3$  являлись наиболее устойчивой формой в то время, как для пиридина такой формой являются соединения состава  $2\text{C}_5\text{H}_5\text{NHX} \cdot \text{AsX}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ . С целью дальнейшего изучения подобного типа соединений нами было предпринято исследование продуктов взаимодействия бромистого мышьяка с бромэтил- и бромн-бутилхинолиниями, а также более детально изучены условия конденсации  $\text{AsBr}_3$  с бромистоводородным хинолином.

Конденсация проводилась в сухом хлороформе, в котором хорошо растворяются исходные продукты. В результате получены следующие комплексы:

$2 \text{Chin} \cdot \text{HBr} \cdot \text{AsBr}_3$	Т. пл. 136—138°	желтые призмы.
$2 \text{Chin} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \cdot \text{AsBr}_3$	„ 180—182°	зеленовато-желтые кристаллы
$\text{Chin} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \cdot \text{AsBr}_3$	„ 130—131°	желтые бипирамидальные шестигранные призмы.
$\text{Chin} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \cdot 2\text{AsBr}_3$	„ 95—97°	слабожелтые пластинки
$\text{Chin} \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{Br} \cdot \text{AsBr}_3$	„ 78°	светложелтые иглы.

При конденсации  $\text{AsBr}_3$  с избытком (3, 15 мол.) бромистоводородного хинолина образуется комплекс  $2\text{Chin} \cdot \text{HBr} \cdot \text{AsBr}_3$  с темп. пл. 136—138° в виде желтых призм. При перекристаллизации из хлороформа этот продукт переходит в уже описанный ранее комплекс состава  $\text{Chin} \cdot \text{HBr} \cdot \text{AsBr}_3$  с темп. пл. 148°.

При приливании раствора  $\text{Chin} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  к избытку (1,77 мол)  $\text{AsBr}_3$  получается комплекс  $\text{Chin} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \cdot 2\text{AsBr}_3$  с темп. пл. 95—97°. При перекристаллизации из хлороформа данный препарат частично перекристаллизуется без изменения в виде желтоватых пластинчатых кристаллов, а частично переходит в новый продукт— $\text{Chin} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \cdot \text{AsBr}_3$ , кристаллизующийся в виде тяжелых, желтого цвета бипирамидальных шестигранных призм с темп. пл. 130—131°.

Комплекс  $\text{Chin} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \cdot \text{AsBr}_3$  при промывании горячим хлороформом приобретает зеленовато-желтую окраску и после 4—5-кратной промывки имеет постоянный состав, отвечающий формуле  $2\text{Chin} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \cdot \text{AsBr}_3$  с темп. пл. 180—182°.

При действии  $\text{AsBr}_3$  на  $\text{ChinC}_2\text{H}_5\text{Br}$  удалось получить только комплекс  $\text{ChinC}_2\text{H}_5\text{Br} \cdot \text{AsBr}_3$ .

Для бромистого н. бутилхинолина получен только один комплекс —  $\text{ChinC}_4\text{H}_9\text{Br} \cdot \text{AsBr}_3$ , иглообразные, светложелтые кристаллы с темп. пл.  $78^\circ$ .

Сравнение полученных нами комплексов хинолина показывает, что замена атома водорода в бромистоводородной соли на алкильную группу не изменяет характера образующихся соединений: здесь, как и при солях хинолина, не были получены комплексы с кристаллизационным хлороформом, а также комплексы типа  $3\text{ChinAlkBr} \cdot 2\text{AsBr}_3$ . На основании этого можно сделать допущение, что хинолиновое ядро — в силу своего большого объема по сравнению с пиридиновым ядром, — создает пространственные заграждения, препятствующие вхождению молекул хлороформа и образованию типа  $3\text{ChinAlkBr} \cdot \text{AsBr}_3$ .

Что касается вопроса о строении данных комплексов, то мы пока не имели данных для того, чтобы приписать им определенную конфигурацию. Можно только считать весьма вероятным, — при учете существования аналогичных по составу комплексов галогенидов сурьмы и висмута с галоидными солями жирных аминов<sup>2-5</sup>) и с галогенидами щелочных и щелочноземельных металлов<sup>6</sup>), — что первая сфера образует за счет атомов галоида.

### Экспериментальная часть

#### Конденсация $\text{ChinHBr}$ с $\text{AsBr}_3$

1. К горячему раствору 4,73 г  $\text{ChinHBr}$  (3,15 мл) в 50 мл  $\text{CHCl}_3$  в течение 10 минут прилит раствор 2,25 г  $\text{AsBr}_3$  в 40 мл  $\text{CHCl}_3$ . Выпал обильный осадок в виде желтых призм. Кристаллы промыты хлороформом и высушены под вакуумом. Состав отвечает формуле:  $2\text{ChinHBr} \cdot \text{AsBr}_3$ .

Т. пл.  $136-138^\circ$

0,1726 г вещ.: 0,2194 г  $\text{AgBr}$

0,1626 г вещ.: 32,5 мл 0,1376 н. J

для  $2\text{ChinHBr} \cdot \text{AsBr}_3$  найдено %: As 10,31; Br 54,09

вычислено %: As 10,20; Br 54,39.

При перекристаллизации этого осадка из маточного раствора получен слабожелтый осадок в виде призматических игл состава  $\text{ChinHBr} \cdot \text{AsBr}_3$ . Т.пл.  $148^\circ$

0,1858 г вещ.: 0,2664 г  $\text{AgBr}$

0,1474 г вещ.: 41,8 мл 0,01376 н. J

для  $\text{ChinHBr} \cdot \text{AsBr}_3$  найдено %: As 14,62; Br 61,01

вычислено %: As 14,28; Br 60,93

Последний осадок из чистого хлороформа перекристаллизуется без изменения состава.

#### Конденсация $\text{ChinC}_2\text{H}_5\text{Br}$ с $\text{AsBr}_3$

2. К раствору 5,25 г (1,77 мол)  $\text{AsBr}_3$  в 50 мл  $\text{CHCl}_3$  прилит в течение 50 минут раствор 2,24 г  $\text{ChinC}_2\text{H}_5\text{Br}$  в 70 мл  $\text{CHCl}_3$ .

После того, как была прилита примерно половина раствора хинолина, начал выпадать слабожелтый мелкокристаллический осадок. Осадок был отделен от маточного раствора, промыт хлороформом (20 мл  $\times$  2) и высушен под вакуумом.

Состав комплекса— $\text{ChinC}_2\text{H}_5\text{Br} \cdot 2\text{AsBr}_3$ , Т. пл. 95—97°.

0,0414 г вещ.: 9,8 мл 0,01925 н. J

0,0500 г вещ.: 11,95 мл " " "

0,0518 г вещ.: 0,0782 г  $\text{AgBr}$ ,

для  $\text{ChinC}_2\text{H}_5\text{Br} \cdot 2\text{AsBr}_3$  найдено %: As 17,07; 17,23; Br 64,24  
вычислено %: As 17,27; Br 64,50.

При обработке этого осадка горячим хлороформом часть его растворилась и из раствора при охлаждении выпали тяжелые, желтого цвета кристаллы в виде бипирамидальных шестигранных призм состава  $\text{ChinC}_2\text{H}_5\text{Br} \cdot \text{AsBr}_3$  (I) с примесью пластинчатых, более мелких кристаллов желтоватого цвета, имеющих состав исходного продукта (II)

1. 0,0572 г вещ.: 10,7 мл 0,01925 н. J

0,0798 г вещ.: 0,1332 г  $\text{AgBr}$ ,

для  $\text{ChinC}_2\text{H}_5\text{Br} \cdot \text{AsBr}_3$  найдено %: As 13,49; Br 57,78

вычислено %: As 13,55; Br 57,84.

2. 0,0952 г вещ.: 22,9 мл 0,01925 н. J

для  $\text{ChinC}_2\text{H}_5\text{Br} \cdot 2\text{AsBr}_3$  найдено %: As 17,34

вычислено %: As 17,27.

Остаток от многократной обработки комплекса  $\text{ChinC}_2\text{H}_5\text{Br} \cdot 2\text{AsBr}_3$  горячим хлороформом приобрел зеленовато-желтую окраску и по анализу имел состав, близкий к формуле  $2\text{ChinHBr} \cdot \text{AsBr}_3$  и имел темп. пл. 180—182°.

0,1548 г вещ.: 20,9 мл 0,01925 н. J

0,0886 г вещ.: 12,00 мл 0,01925 " "

0,0460 г вещ.: 0,0562 г  $\text{AgBr}$

для  $2\text{ChinC}_2\text{H}_5\text{Br} \cdot \text{AsBr}_3$  найдено %: As 9,73; 9,76; Br 51,99

вычислено %: As 9,48; Br 50,53.

3. К раствору 2,27 г (1 мол)  $\text{ChinC}_2\text{H}_5\text{Br}$  в 100 мл  $\text{CHCl}_3$  в течение 23 минут прилит раствор 3,0 г  $\text{AsBr}_3$  в 50 мл  $\text{CHCl}_3$ . После того, как была прилита примерно треть раствора  $\text{AsBr}_3$ , начал выпадать светлый зеленовато-желтый осадок.

По окончании сливания растворов осадок был освобожден от маточного раствора, промыт хлороформом и высушен под вакуумом. Анализ осадка дал пониженные данные для продукта состава  $\text{ChinC}_2\text{H}_5\text{Br} \cdot \text{AsBr}_3$ , а именно 11,54% As и 55,95% Br.

0,1212 г вещ.: 19,4 мл 0,01925 н. J

0,1188 г вещ.: 0,1562 г  $\text{AgBr}$ .

При кипячении осадка с хлороформом часть его перешла в раствор, из которого при медленном охлаждении выпали кристаллы комплекса  $\text{ChinC}_2\text{H}_5\text{Br} \cdot \text{AsBr}_3$  с темп. пл. 130—132°.

0,1000 г вещ.: 18,5 мл 0,01925 н. J

для  $\text{ChinC}_2\text{H}_5\text{Br} \cdot \text{AsBr}_3$  найдено %: As 13,34

вычислено %: As 13,55.

Все полученные нами комплексы бромистого этилхинолина гигроскопичны, на воздухе медленно разлагаются, в воде растворяются с трудом.

#### Конденсация $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Br}$ с $\text{AsBr}_3$ .

4. К раствору 2,22 г бромистого н. бутилхинолина (1,0 мол) в 100 мл  $\text{CHCl}_3$  за 30 минут прилит раствор 2,67 г  $\text{AsBr}_3$  в 50 мл  $\text{CHCl}_3$ .

По окончании сливания растворов в дне реакционной колбы собралось очень густое, желтого цвета масло. Маточный раствор был слит. Через сутки значительная часть масла закристаллизовалась. Игольчатые, светложелтого цвета кристаллы были отделены от остатков масла, промыты хлороформом (20 мл  $\times$  2) и высушены под вакуумом. Состав отвечал формуле  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Br} \cdot \text{AsBr}_3$ , t. пл. 78°.

0,0362 г вещ.: 6,4 мл., 0,01925 н. J

0,0594 г вещ.: 10,2 мл., 0,01925 н. J

0,0770 г вещ.: 0,0988 г  $\text{AgBr}$ ,

для  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Br} \cdot \text{AsBr}_3$  найдено %: As 12,80; 12,47; Br 54,60

вычислено %: As 12,90; Br 55,05.

Кристаллы гигроскопичны, на воздухе медленно разлагаются. Перекристаллизацией из хлороформа (растворимость слабая) не удалось получить однородный продукт.

#### Выводы

1. Получены комплексы бромистого мышьяка с бромистоводородным хинолином и с бромистыми н. бутил- и этилхинолинами.
2. Замена кислотного атома водорода в солях хинолина на органические радикалы не изменяет характера образующихся комплексов. Это дает основание предполагать, что связь между исходными молекулами создается через атомы галоида.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Попов П. П.—Ж. О. Х. 9. 1265 (1939).
2. Ephraim, Weinberg. Berichte 42, 4452
3. Kraut, Heberland. Liebig's Ann. 210, 312
4. Kraut, Schlösser. " 210, 314
5. Kraut, Busse. " 210, 316
6. Ф. Эфраим.—Неорганическая химия. ч. II, стр. 214, ГХТИ, 1933.

## О ДВОЙНЫХ ГАЛОГЕНИДАХ МЫШЬЯКА И ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ

*П. П. Попов*

Органические производные мышьяка известны в настоящее время в весьма большом количестве. Особенно много было получено этих производных со времен работ П. Эрлиха. Этому способствовало, как известно, нахождение таких ценных лекарственных препаратов, как сальварсан, стоварсол и др., а также ряда соединений, нашедших применение в качестве О. В. чихательного действия.

Имеется значительное число обзорных работ, посвященных органическим производным мышьяка. Здесь можно указать на монографии Бертгейма<sup>1)</sup>, Шмидта,<sup>2)</sup> Моргана,<sup>3)</sup> Райзиса и Гаврона,<sup>4)</sup> Фрейдлиной<sup>5)</sup> и др.

В перечисленных монографиях авторы почти совсем не дают описания органических комплексов, содержащих в своем составе мышьяк.

Считая, что многие вещества при взаимодействии, — до создания достаточно устойчивых соединений первого порядка, — образуют между собой в первую очередь комплексные соединения, мы полагаем, что изучение органических комплексов мышьяка, возможно, может дать некоторый материал для суждения о механизме физиологического действия мышьяковых препаратов.

Эти соображения побудили нас заинтересоваться данной областью. При просмотре соответствующей литературы мы обратили внимание на весьма малую изученность комплексов азотсодержащих гетероциклов с галогенидами мышьяка. В результате ряда работ<sup>6-9)</sup> нам удалось, в известной мере, заполнить этот пробел.

В первую очередь нами изучались комплексы пиридина, являющегося одним из лучших органических комплексообразователей. Получены также комплексы хинолина,  $\alpha$ - и  $\beta$  пиколинов, пиперидина и галоидалкилатов пиридина и хинолина. Синтезированные нами до настоящего времени комплексы сведены в табл. 1. Эта группа комплексов интересна в том отношении, что здесь очень ярко проявляется зависимость состава образующихся соединений от условий проведения опыта.

Все эти соединения, а также описанные в литературе аналогичные производные галогенидов сурьмы и висмута, могут быть разбиты на 6 основных групп, отличающихся друг от друга отношением числа молекул исходных веществ ( $RHX$  и  $MX_3$ ), входящих в состав комплексов.

Указанные отношения равны следующим величинам: 3:1, 5:2, 2:1, 3:2, 1:1 и 1:2. Интересно, что если мы примем в этих груп-

Таблица 1

№ п. п.	Аналитический состав	Темп. плав.	Цвет и форма кристаллов
Комплексы солей пиридина и его производных (Py = C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N).			
1	2 PyHCl.AsCl <sub>3</sub> .CHCl <sub>3</sub> . . . . .	125°	Тонкие, бесцветные иглы.
2	PyHCl.AsCl <sub>3</sub> . . . . .	114	Бесцветные иглы.
3	5 PyHBr.2 AsBr <sub>3</sub> . . . . .	163	Бесцветные, тяжелые ромбические листочки.
4	2 PyHBr.AsBr <sub>3</sub> .CHCl <sub>3</sub> . . . . .	144	Желтые призмы.
5	2 PyHBr.AsBr <sub>3</sub> . . . . .	156	Слабожелтый порошок.
6	3 PyHBr.2 AsBr <sub>3</sub> .CHCl <sub>3</sub> . . . . .	124	Длинные, тонкие, бесцветные иглы.
7	PyHBr.AsBr <sub>3</sub> . . . . .	127	Слабожелтые призмы.
8	3 α PicolinHBr.2 AsBr <sub>3</sub> . . . . .	97—100°	Желтые ромбические пластинки.
9	α PicolinHBr.AsBr <sub>3</sub> . . . . .	63—65	Бесцветные пластинки
10	2 β PicolinHBr.AsBr <sub>3</sub> . . . . .	130	Светложелтые ромбические пластинки
11	β PicolinHBr.AsBr <sub>3</sub> . . . . .	61—63	Слабожелтые ромбические пластинки.
12	2 PyC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br.AsBr <sub>3</sub> . . . . .	—	Светложелтые иглы.
13	PyC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br.AsBr <sub>3</sub> . . . . .	110— —112	Бесцветные пластинки.
14	3 PyC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br.2 AsBr <sub>3</sub> .CHCl <sub>3</sub> . . . . .	68— —70	Светложелтые призматические иглы
15	PyHJ.ArJ <sub>3</sub> . . . . .	Разл.	Тонкие, оранжевые призматические иглы.
16	PyHJ.2 AsJ <sub>3</sub> . . . . .	"	Кирпично-красные медкие призмы

Комплексы солей хинолина и его производных (Ch = C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N)

17	ChHCl.AsCl <sub>3</sub> . . . . .	123°	Тонкие, бесцветные иглы.
18	2 ChHBr.AsBr <sub>3</sub> . . . . .	138	Желтые призмы.
19	ChHBr.AsBr <sub>3</sub> . . . . .	151	Зеленовато-желтые призмы квадратного сечения.
20	2 ChC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br.AsBr <sub>3</sub> . . . . .	180— —182	Зеленовато-желтые кристаллы.
21	ChC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br.AsBr <sub>3</sub> . . . . .	130— —131°	Желтые бипирамидальные шестигранные призмы.
22	ChC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br.2 AsBr <sub>3</sub> . . . . .	95— —97°	Слабожелтые пластинки.
23	ChC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br.AsBr <sub>3</sub> . . . . .	78°	Слабожелтые иглы.
24	ChHJ.AsJ <sub>3</sub> . . . . .	Разл.	Золотистые листочки.
25	ChHJ.2 AsJ <sub>3</sub> . . . . .	"	Оранжевые ромбические пластинки

Комплексы солей пиперидина (Pip = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N)

26	2 PipHCl.AsCl <sub>3</sub> .CHCl <sub>3</sub> . . . . .	134°	Бесцветные иглы.
27	3 PipHCl.2 AsCl <sub>3</sub> .CHCl <sub>3</sub> . . . . .	130	листочки.
28	2 PipHBr.AsBr <sub>3</sub> . . . . .	179	Шестигранные призмы.
29	2 PipHBr.AsBr <sub>3</sub> .CHCl <sub>3</sub> . . . . .	174	Светлозеленые, длинные иглолочки.
30	3 PipHBr.2 AsBr <sub>3</sub> .CHCl <sub>3</sub> . . . . .	—	Тонкие, бесцветные иглы.
31	PipHBr.2 AsBr <sub>3</sub> . . . . .	—	Светлые, зеленовато-желтые призмы.
32	2 PipHJ.AsJ <sub>3</sub> .CHCl <sub>3</sub> . . . . .	148	Красные иглолочки.

Примечание: Температура плавления комплексов, содержащих хлороформ, определялась в закрытых капиллярах. Все комплексы плавятся нерезко в пределах нескольких градусов. В таблице приведены температуры, при которых наблюдалось полное плавление продукта.

пах количество атомов элементов подгруппы мышьяка за 2, то число связанных с ними молекул гетероциклов составит непрерывный ряд от 6 до 1: 6:2, 5:2, 4:2, 3:2, 2:2 и 1:2.

Все известные нам двойные галогениды мышьяка, сурьмы и висмута с N-гетероциклами сведены в табл. 2. Подобные же комплексы солей жирных и ароматических аминов даны в табл. 3 и 4. Комплексы свободных органических оснований приведены в табл. 5. Аналогичные чисто неорганические соединения характеризуются табл. 6.

Комплексы этого типа образуются при взаимодействии исходных веществ, растворенных в подходящих органических и неорганических растворителях. В качестве последних обычно применяются галоидоводородные кислоты. Из органических растворителей применяются: ацетон, кислоты жирного ряда, диэтиловый эфир и,—в наших опытах,—хлороформ.

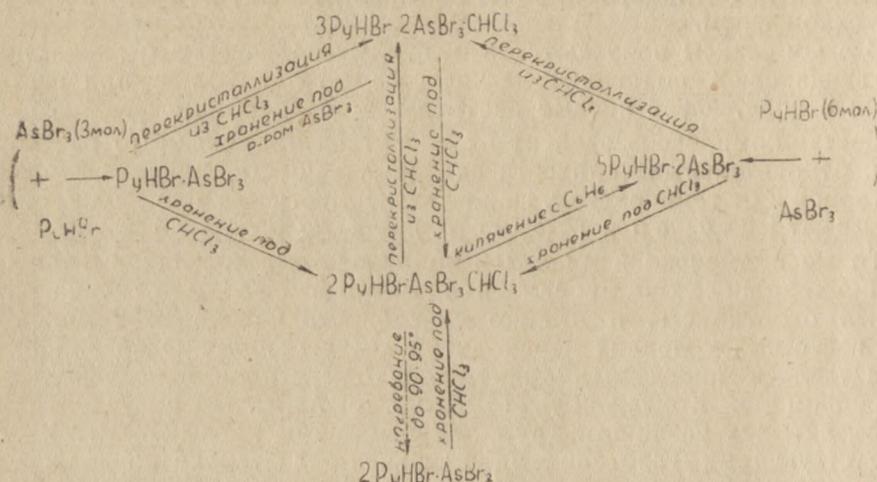
Все комплексы получают в виде кристаллических осадков, подвергающихся в подавляющем числе случаев гидролизу при растворении в воде, давая кислые растворы.

Состав комплексов зависит от характера применяемого растворителя, относительных количеств исходных веществ, порядка сливания растворов и от температуры. На эту зависимость для производных  $\text{BiCl}_3$  указывают Гутбьер и Мюллер<sup>12)</sup>, а также Реми и Пелленс<sup>22)</sup>.

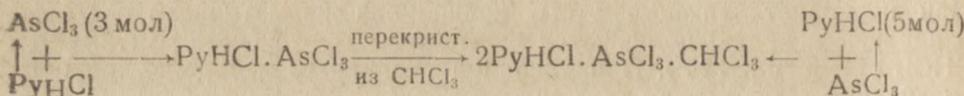
То же подмечено нами и для производных галогенидов мышьяка. На примере последних соединений выявлена еще одна весьма интересная особенность, а именно способность некоторых комплексов при известных условиях переходить в другую форму. Особенно полно пока удалось проследить такие переходы у производных пиридингидробромида. Конденсируя эту соль с  $\text{AsBr}_3$ , мы получили комплексы четырех различных групп. Конденсация  $\text{PyHCl}$  и  $\text{PyHJ}$  с соответствующими галогенидами мышьяка дала только по два соединения. Относительно условий образования и взаимных переходов для производных  $\text{PyHBr}$  и  $\text{AsBr}_3$  нами получены следующие данные. При действии  $\text{PyHBr}$  на избыток  $\text{AsBr}_3$  (3 мол.) образуется комплекс  $\text{PyHBr} \cdot \text{AsBr}_3$  в виде призматических кристаллов (Темп. плав. 127°). При перекристаллизации этого соединения из маточного раствора в первую очередь получают белые иглы состава  $3\text{PyHBr} \cdot 2\text{AsBr}_3 \cdot \text{CHCl}_3$  (Темп. пл. 124°). При хранении последнего комплекса под первоначальным раствором в течение 2—3 суток при комнатной температуре происходит нацело обратный переход в  $\text{PyHBr} \cdot \text{AsBr}_3$ . Если эти два комплекса по отдельности поместить в чистый хлороформ, то за несколько дней наблюдается образование новой формы— $2\text{PyHBr} \cdot \text{AsBr}_3 \cdot \text{CHCl}_3$  (желтые иглы, Темп. пл. 144°).

Сушение  $2\text{PyHBr} \cdot \text{AsBr}_3 \cdot \text{CHCl}_3$  под вакуумом на кипящей водяной бане приводит к потере кристаллизационного хлороформа; получается белый порошок с Темп. пл. 156° состава  $2\text{PyHBr} \cdot \text{AsBr}_3$ . Хранение последнего под хлороформом приводит к образованию первоначальной формы— $2\text{PyHBr} \cdot \text{AsBr}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ . При кипячении  $2\text{PyHBr} \cdot \text{AsBr}_3 \cdot \text{CHCl}_3$  с хлороформом наблюдается обесцвечивание вещества около точки кипения хлороформа (то же имеет место и при нагревании сухого препарата). Из фильтрата при охлаждении выделяется комплекс— $3\text{PyHBr} \cdot 2\text{AsBr}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ . При приливании раствора  $\text{AsBr}_3$  к горячему раствору  $\text{PyHBr}$  (6 мол.) образуется еще одно соединение—

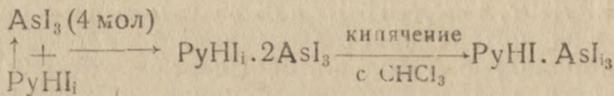
5  $\text{PuHBr} \cdot 2 \text{AsBr}_3$  — в виде слабозеленых листочков (Темп. пл.  $163^\circ$ ). Этот комплекс обладает наименьшей растворимостью в  $\text{CHCl}_3$  по сравнению с остальными Br-H содержащими формами. Хранение  $5\text{PuHBr} \cdot 2\text{AsBr}_3$  под чистым  $\text{CHCl}_3$  приводит нацело к образованию  $2\text{PuHBr} \cdot \text{AsBr}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ . При кипячении же с  $\text{CHCl}_3$  из охлаждающегося раствора выпадают белые иголки  $3\text{PuHBr} \cdot 2\text{AsBr}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ , довольно быстро (2—3 часа при комн. темп.) переходящие в  $2\text{PuHBr} \cdot \text{CHCl}_3$ . В то же время кипячение  $2\text{PuHBr} \cdot \text{AsBr}_3 \cdot \text{CHCl}_3$  с бензолом дает остаток состава  $5\text{PuHBr} \cdot 2\text{AsBr}_3$ . На основании приведенных данных, форму  $2\text{PuHBr} \cdot \text{AsBr}_3 \cdot \text{CHCl}_3$  следует считать наиболее устойчивой при обычной температуре. Все переходы Br-содержащих комплексов можно выразить следующей схемой:



Для производных  $\text{PuHCl}$  и  $\text{AsCl}_3$  мы имеем следующую схему:

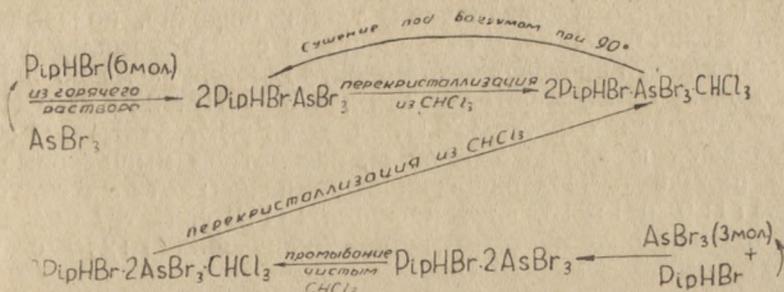


Для производных  $\text{PuHI}$  и  $\text{AsI}_3$  соответствующая схема выражается так:



Работа с иодистыми комплексами затруднена из-за весьма малой растворимости  $\text{AsI}_3$  в хлороформе (0,8 г в 100 мл). Сопоставление приведенных схем показывает, что система  $\text{PuHBr} - \text{AsBr}_3$  дает наибольшее количество различных форм.

Весьма интересные результаты получены для системы  $C_5H_{10}NHNHBr-AsBr_3$  —  $AsBr_3$ . Выражаются они следующей схемой:



$PipHBr \cdot 2AsBr_3$  устойчив только под довольно концентрированным раствором  $AsBr_3$ .

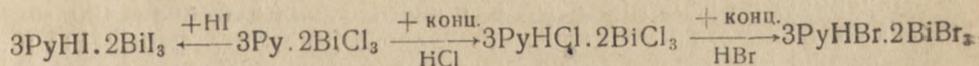
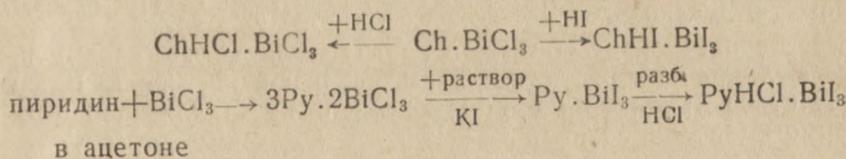
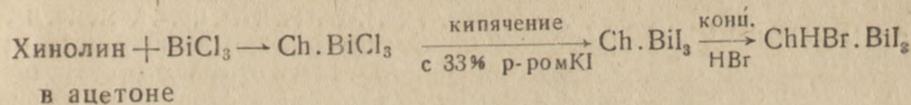
Для системы  $\alpha$ -пиколин  $HBr-AsBr_3$  удалось получить только две формы:  $\alpha PicHBr \cdot AsBr_3$  и  $3\alpha PicHBr \cdot 2AsBr_3$ .

$\beta$ -пиколин  $HBr$  и  $AsBr_3$  дали  $2\beta PicHBr \cdot AsBr_3$  и  $\beta PicHBr \cdot AsBr_3$ . Для системы  $ChHBr-AsBr_3$  мы имеем пока тоже только две формы:  $ChHBr \cdot AsBr_3$  и  $2ChHBr \cdot AsBr_3$ .

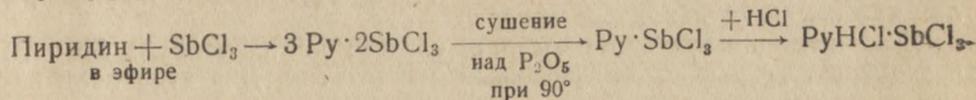
Для всех исследованных нами хинолиновых комплексов наиболее устойчивой формой является  $ChHX \cdot AsX_3$ . В системе  $ChHBr-AsBr_3$  это сказывается даже на температуре плавления. Комплекс  $ChHBr \cdot AsBr_3$  плавится при более высокой температуре, чем  $2ChHBr \cdot AsBr_3$  (151 и 138°), в то время, как у пиридиновых производных мы наблюдаем повышение температуры плавления по мере увеличения в комплексах относительного количества молекул солей пиридина.

О взаимных переходах комплексов галогенидов сурьмы и висмута имеется сравнительно мало данных.

Так, по работам Хаузера и Ванино, <sup>14, 23-25</sup>) можно составить следующие схемы для производных висмута:



Переходы производных  $SbCl_3$  можно выразить схемой (по работе Пфейффера и Шнейдера <sup>26</sup>):



Остановимся теперь на тех выводах, которые можно сделать на основе сравнения полученного нами материала и литературных данных.

В целях экономии места, где это возможно, будем изображать состав комплексных соединений тремя цифрами, показывающими последовательно количества входящих в состав комплекса молекул основания или его производного, молекул галогенида As, Sb и Bi и наконец, молекул растворителя. Так для  $3 \text{Py} \cdot \text{HBr} \cdot 2 \text{AsBr}_3 \cdot \text{CHCl}_3$  условное обозначение будет 3:2:1, для  $2 \text{Py} \cdot \text{HBr} \cdot \text{AsBr}_3$  — 2:1:0.

Обращаясь к влиянию галоида, рассмотрим мышьяковые производные пиридина. Иодсодержащие комплексы относятся только к типам 1:1:0 и 1:2:0, причем форма 1:1:0 является более устойчивой, так как она образуется при кипячении 1:2:0 с чистым хлороформом.

У бромсодержащих комплексов следует отметить большое число типов, — от 5:2:0 до 1:1:0. Наиболее устойчивой формой здесь является 2:1:1. Попытки получить комплекс 1:2:0 не дали положительного результата. Такой комплекс нами был получен только для пиперидина приливанием раствора  $\text{PipHBr}$  к избыточному, очень концентрированному раствору  $\text{AsBr}_3$ . При попытке отмыть чистым хлороформом от маточного раствора тяжелые, зеленовато-желтые, кристаллы 1:2:0 наблюдалось почти моментальное превращение этих кристаллов в объемистую массу легких, бесцветных, тонких иголочек состава 3:2:1.

Для хлорсодержащих комплексов пиридина (2:1:1 и 1:1:0) форма 1:1:0 образуется только при значительном избытке  $\text{AsCl}_3$ . При перекристаллизации из хлороформа 1:1:0 переходит в 2:1:1, которую и следует считать более устойчивой формой. Таким образом можно констатировать, что с уменьшением атомного веса галоида мы имеем сдвиг устойчивых форм от 1:1:0 к 2:1:1.

Видимо это следует связывать с уменьшением размера галоидных ионов и, возможно, с уменьшением их поляризуемости при переходе от иода к хлору. Для не полученных еще фторсодержащих комплексов можно ожидать появления форм 5:2:0 и 3:1:0.

Касаясь влияния радикала можно отметить, что при замене пиридина на хинолин наиболее устойчивой формой, вне зависимости от наличного галоида, является 1:1:0. Бросается в глаза отсутствие здесь форм 5:2 и 3:2 как у мышьяковых, так и у сурьмяных и висмутовых комплексов.

Естественнее всего объяснить эти различия за счет большего размера хинолинового ядра. Этим же, вероятно, можно объяснить и отсутствие хинолиновых комплексов с кристаллизационным хлороформом (экранирование).

Пиперидиновые комплексы, в общем, сходны с пиридиновыми за исключением того, что здесь не удалось выделить форму 1:1:0.

Переходя к выявлению влияния основного неорганического атома (As, Sb Bi), следует прежде всего отметить, что изучение сурьмяных и висмутовых комплексов велось предыдущими авторами в условиях редко дававших возможность получения максимального числа форм для каждых двух исходных веществ.

Мы предпринимаем проведение синтеза комплексов As, Sb и Bi в условиях, устраняющих указанный недостаток. Для этой цели на-

мечено использовать в качестве растворителя соответствующие галоидоводородные кислоты.

Однако и имеющиеся данные позволяют сделать некоторые выводы.

Беря в целом все отмеченные в нашей работе двойные галогениды можно отметить, что группа 1:1 является наиболее обширной, но у мышьяка почти наравне с ней идет группа 2:1. Для комплексов  $\text{BiCl}_3$  характерна уже группа 3:1. Производные  $\text{SbX}_3$ , видимо, еще мало изучены. То же можно сказать и о производных  $\text{BiF}_3$ .

Рассматривая висмутовые комплексы по отдельным галоидам, мы встречаем такую же закономерность, что и при мышьяковых: по мере уменьшения атомного веса галоида наблюдается перемещение форм от 1:1 к 3:1, но у висмута, имеющего больший, чем у мышьяка ионный радиус, при хлоридах появляется уже форма 3:1.

Переходя к вопросу о строении интересующих нас двойных галогенидов, следует прежде всего остановиться на роли элементов подгруппы мышьяка с валентностью, равной 3.

Эти элементы, в зависимости от природы присоединенных групп, могут нести отрицательный или положительный заряд. С отрицательным зарядом основного атома мы встречаемся при арсинах и стибинах. Например, для триэтиларсина известны комплексы  $2 \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{PtCl}_2$  (2 изомера),  $4 \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{PtCl}_2$ ,  $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{HgCl}_2$  <sup>54</sup>). Здесь мышьяк является только донором.

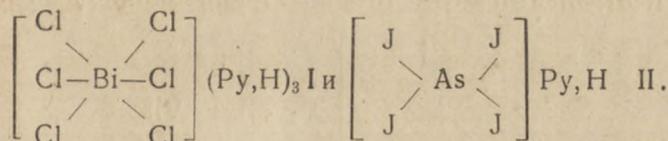
Положительный заряд мышьяк, сурьма и висмут имеют в галоидных производных и здесь они могут выступать в роли акцептора. Это подтверждается существованием комплексов с галоидными солями пиперидина, алифатических аминов и, наконец, с галогенидами щелочных металлов.

Производные  $\text{As}^{\dots}$  и  $\text{As}^{\dots}$  могут давать комплексы и друг с другом, например, иодистый тетраэтил-арсоний с  $\text{AsJ}_3$  образует  $[\text{AsJ}_4][\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^{55}$ , где связь между исходными молекулами осуществляется за счет атома иода. Координационное число атомов мышьяка в последнем соединении равно 4. Элементы подгруппы мышьяка могут также иметь координационное число 6, что видно из существования комплексов типа  $3\text{MeX} \cdot \text{SbX}_3$  для галогенидов щелочных металлов.

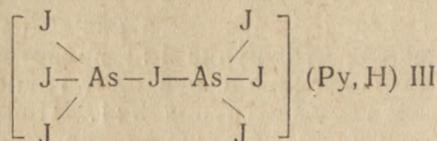
Беря ряд 3:1, 5:2, 2:1, 3:2, 1:1 и 1:2, — где слева стоят комплексы с координационным числом 6 (тип 3:1) и справа — тип 1:1 с координационным числом 4, — естественно предполагать, что где-то внутри этого ряда могут иметься комплексы с координационным числом 5.

Попытаемся на основе этого соображения дать схемы построения наших комплексов.

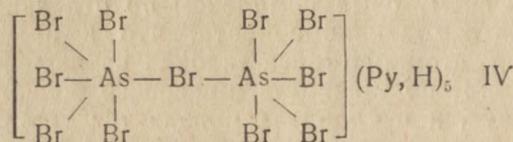
Для 3:1 и 1:1 наиболее естественными схемами будут:



Для типа 1:2, стоящего в вышеприведенном ряду правее типа 1:1, координационное число может быть только 4. Наиболее вероятной схемой здесь будет:

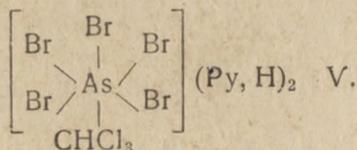


Комплекс 5:2, стоящий рядом с 3:1, мог бы быть построен так:



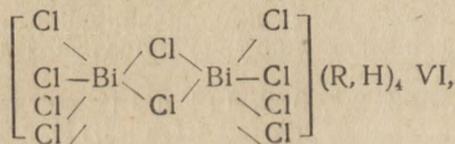
То, что комплекс  $5 \text{ PyHBr} \cdot 2 \text{ AsBr}_3$  имеется пока в единственном числе, можно объяснить удачным соотношением ионных радиусов мышьяка и брома и размеров пиридинового кольца, дающих в целом более устойчивую молекулу, чем 3:1.

Тип 2:1 известен в виде двух форм: 2:1:0 и 2:1:1, вторая из которых характерна только для наших, мышьяковых комплексов, так как только нами в качестве растворителя применяется хлороформ. Этой форме мы приписываем строение:



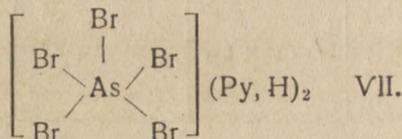
Связь здесь между As и  $\text{CHCl}_3$  довольно слабая: уже при нагревании до  $90^\circ$  хлороформ отщепляется нацело.

Для формы 2:1:0 в литературе имеется схема:



предложенная Гутбиером, Мюллером<sup>12)</sup> и Дубским, Вагенхофером.<sup>16)</sup> Здесь этой форме приписывается удвоенная молекула. Из-за наличия четырехчленного кольца, вообще являющегося непрочным, данная схема нам кажется не очень вероятной.

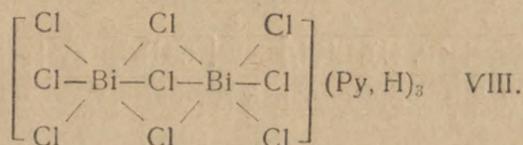
По нашему мнению, для формы 2:1:0 можно считать возможной схему, где центральный атом имеет координационное число 5.



Координационное число 5 встречается не часто, но оно возможно. Имеется ряд соединений, для которых доказано размещение пяти групп вокруг основного ядра. Так, Уэллс<sup>56</sup>) рентгеноанализом показал, что  $(\text{CH}_3)_3\text{SbBr}_2$  имеет строение трехгранной бипирамиды, где атомы брома занимают вершины пирамид. Оба расстояния  $\text{Sb}-\text{Br}$  одинаковы и являются промежуточными между требующимися для ковалентной и электрoвалентной связей (резонансная связь).  $\text{PX}_5$  и  $\text{SbCl}_5$  имеют подобное же строение<sup>57</sup>).

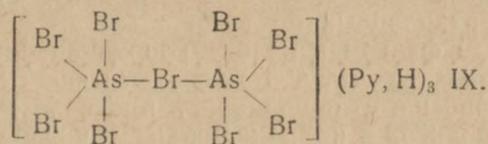
Для  $2\text{PyHBr}\cdot\text{AsBr}_3$  форма 2:1:0 недостаточно устойчива: при соприкосновении с хлороформом она довольно быстро переходит в 2:1:1 —  $2\text{PyHBr}\cdot\text{AsBr}_3\cdot\text{CHCl}_3$ .

Переходим к последнему типу—3:2. Гутбиер и Мюллер дают ему строение:

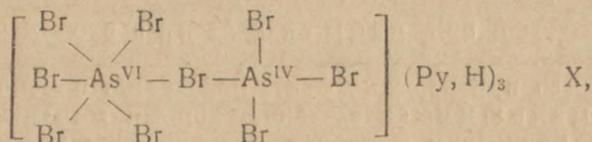


Здесь имеется уже три четырехчленных кольца и поэтому наши замечания против схемы VI в данном случае будут еще более уместны. Авторы этих схем не дают им экспериментального подтверждения и заявляют<sup>12</sup>), что „вынуждены базироваться в своих заключениях о конституции этих соединений на данных анализа и на заключениях по аналогии“.

После принятия схемы VII будет вполне естественным приписать типу 3:2 строение:

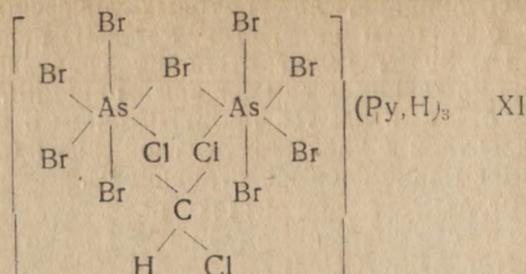


Возможна и такая схема:

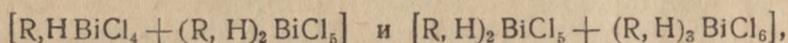


но она кажется нам мало вероятной: непонятно, почему два одинаковых атома должны иметь разные (4 и 6) координационные числа. В 3:2:1 молекула  $\text{CHCl}_3$ , вероятно, осуществляет связь между отдельными молекулами комплекса в узлах решетки кристалла.

Для наглядности форму 3:2:1 можно упрощенно изобразить так:



Реми и Пелленс<sup>29)</sup>, изучавшие комплексы  $\text{BiCl}_3$  с солями алифатических аминов, считают координационное число 5 наиболее характерным для своих соединений, но для типов 3:2 и 5:2 приводят схемы:



изображая их таким образом, как двойные соли одноядерных комплексов.

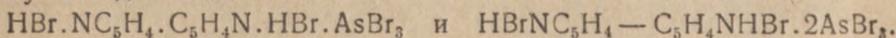
Итак, мы считаем возможными следующие основные схемы построения:

Тип		Строение	Координацион. число
1:1	$[\text{AsX}_4](\text{R}, \text{H})$	$[\text{X}_3\text{As} - \text{X} - \text{AsX}_3](\text{R}, \text{H})$	4
1:2			4
2:1	$[\text{AsX}_5](\text{R}, \text{H})_2$	$[\text{X}_4\text{As} - \text{X} - \text{AsX}_4](\text{R}, \text{H})_3$	5
3:2			5
3:1	$[\text{BiX}_6](\text{R}, \text{H})_3$	$[\text{X}_5\text{As} - \text{X} - \text{AsX}_5](\text{R}, \text{H})_5$	6
5:2			6

Эти схемы объясняют легкость перехода между 2:1:1 и 2:1:0; в них нет двух- и трехчленных мостиков.

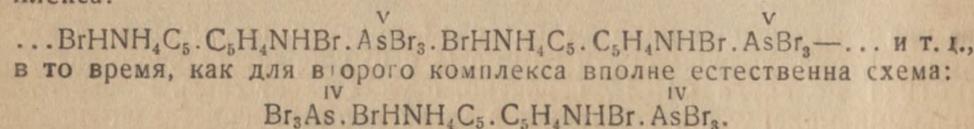
Дополнительным фактом в пользу координационного числа 5 для 2:1:0 и 3:2:0 является то, что только эти формы давали в наших опытах сольватированные соединения, проявляя этим тенденцию к образованию комплексов с координационным числом 6.

Следует привести здесь некоторые результаты наших опытов по синтезу комплексов бромистоводородного  $\gamma$ '-дипиридила с  $\text{AsBr}_3$ . Получены два комплекса:

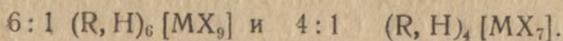


Первый образуется при избытке  $\text{AsBr}_3$ , а второй — при избытке соли дипиридила.

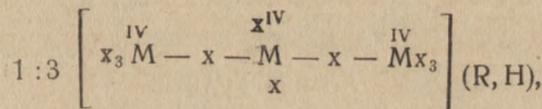
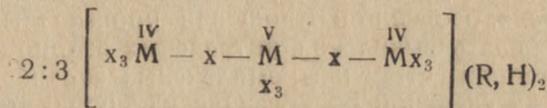
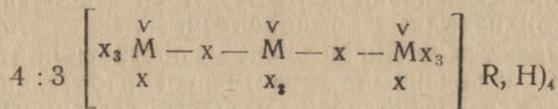
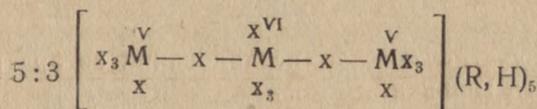
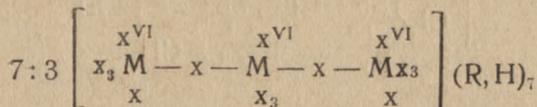
Тот факт, что при избытке  $\text{AsBr}_3$  образуется против обыкновения комплекс с меньшим содержанием бромистого мышьяка, объясняется легко принятием цепеобразного построения молекулы комплекса:



Что касается строения комплексов типов: 6:1, 4:1, 7:3, 5:3, 4:3, 2:3 и 1:3, встречающихся среди производных сурьмы и висмута, то для первых двух Реми и Пелленс дают схему:



Для остальных типов,—в отношении строения которых нами не найдено в литературе соответствующих указаний,—можно привести следующие возможные построения:



Рассматривая все приведенные в нашей работе схемы, следует помнить, что они являются попыткой дать строение кристаллических продуктов на основе аналитических формул.

Окончательное решение вопроса о строении может быть получено только проведением рентгеноанализа этих продуктов.

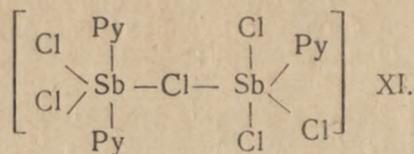
Попытаемся на основе приведенных схем объяснить подмеченные нами особенности изучаемых комплексов. Снижение координационного числа с переходом по рядам Cl—Br—J и Bi—Sb—As понятно без особых объяснений из сопоставления эффективных радиусов этих ионов<sup>37)</sup> с учетом увеличения поляризуемости от Cl к J.

Bi 1,63 Å	Cl 0,99 Å
Sb 1,41 „	Br 1,14 „
As 1,21 „	J 1,33 „

Из других особенностей следует рассмотреть отсутствие форм 5:2 и 3:2 для хинолиновых производных.

Мы считаем, что у комплексов этих типов три органических радикала располагаются вокруг центрального атома галоида в плоскости, перпендикулярной линии M—x. Для хинолина такое расположение затруднено из-за большого размера молекулы.

Что касается строения комплексов свободных оснований (табл. 5) то—за исключением пиперидина, который мы рассматриваем особо, — здесь аминный азот нужно считать донором и, следовательно, строение этих комплексов, можно считать аналогичным таковому для двойных галогенидов. Стоит только дать схему строения для типа 3:2. Мы представляем ее в следующем виде:



### Выводы

1. В работе дается сводка исследований автора в области двойных галогенидов мышьяка.
2. Устанавливается зависимость между составом данных комплексов и характером исходных компонентов.
3. Обосновываются возможные схемы построения этих комплексов.
4. Материал, изложенный в настоящей работе, показывает, что область двойных галогенидов элементов подгруппы мышьяка еще очень мало изучена, особенно в отношении производных  $\text{As}_2\text{X}_8$  и  $\text{Sb}_2\text{X}_8$ . Здесь можно ожидать выявления интересных закономерностей, важных как для теории строения комплексных соединений, так и для пополнения наших сведений об органических продуктах высшего порядка.

### ЛИТЕРАТУРА.

1. A. Bertheim.—Handbuch der organisch. Arsenverbb. Die Chemie in Einzeldarstellungen. IV, Stuttgart. (1913).
2. H. Schmidt.—Die aromatischen Arsenverbindungen.
3. G. T. Morgan.—Organic Derivatives of Arsenic and Antimony. London. (1913).
4. G. W. Raiziss a. I. L. Gavron.—Organic Arsenical Compouns. A. C. S. M. Series, New York. (1943).
5. Р. Х. Фрейдлина.—Синтетические методы в области металлоорганических соединений мышьяка. Изд. Ак. Наук СССР. 1945 год.
6. П. Попов.—Ж. О. Х. 9, 1265—73, (1939).
7. П. Попов, В. Новик.—Ученые записки ТГУ 5. (1947).
8. П. Попов, П. Ермолаев.—см. стр. 117
9. П. Попов, Р. Куликова.—см. стр. 111
10. И. И. Молодых.—Бюлл. В. Х. О. 1939, № 7, 33.
11. I. A. Hayes.—I. Am. Soc. 24, 360. 1902; C 1902. 1. 1165.
12. A. Gutbier, W. Müller.—Z. anorg. Ch. 128, 137, (1923).
13. A. Rosenheim, W. Stellmann, Ber. 34, 3377, (1901).
14. O. Hauser, L. Vanino.—Ber. 33, 2271. (1900).
15. R. L. Datta, I. N. Sen.—I. Am. Soc. 39. 756 (1917).
16. I. Dybsky, E. Wagenhofer.—Z. anorg. Ch. 230. 112—122. (1936).
17. Gabriel.—Ber. 21, 1051. (1888).
18. Ladenburg, Sieber.—Ber. 3. 2727 (1890).
19. Hirsch.—Ber. 23. 968 (1890).
20. Ladenburg.—Ber. 20. 443 (1887).
1. K. Kraut и сотрудн.ки. Liebig's Ann. 210, 312 (1881).
22. Oldach. Ber. 20. 1657 (1887).
23. L. Vanino, O. Hauser.—Ber. 34. 416 (1901).
24. O. Hauser, L. Vanino.—Ber. 36. 3682 (1903).

25. L. Vanino, O. Hauser.—Ber. 35. 662 (1902).
26. P. Pfeiffer, Schneider.—Ber. 68. 50 (1935).
27. H. Schiff.—Ann. d. Chemie u. Pharm. 131. 112 (1864).
28. W. M. Dehn.—I. Am. Soc. 48. 277 (1925).
29. H. Remy, L. Pellens.—Ber. 61. 862 (1928).
30. Mandal.—Ber. 48. 2056 (1915); Beilstein 4 (1E) 344.
31. Ber 52. 1492 (1919); Beilstein 4 (1E) 319.
32. F. Ephraim, S. Weinberg.—Ber. 42. 4452 (1909).
33. Gabriel, Eschenbach.—Ber. 30. 810 (1897).
34. Jörgensen.—I. pr. Ch. (2) 3, 344 (1834).
35. H. Schiff.—Ber. 34. 805 (1901).
36. May. I. Chem. Soc. L. 99. 1384 (1911).
37. Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина. Химическая связь и строение молекул. Госхимиздат. 229.
38. Haqbie.—Am. Chem. J. 23. 150 (1900).
39. Krömer.—Ber. 24. 2409 (1891).
40. Claus, Rautenberg.—Ber. 14. 622 (1881).
41. H. Schiff.—Comp. rend. 56. 1095 (1863).
42. A. Michaelis, F. Oster.—Liebig's Ann. 270. 137 (1892).
43. Dafert, Melinski.—Ber. 59. 788 (1926).
44. Leonard.—I. Am. Soc. 43. 2618 (1921).
45. Vanston.—I. Chem. Soc. L. 105. 1498 (1914).
46. Shirey.—I. Am. Soc. 52. 1720 (1930).
47. Doak.—I. Am. Pharm. Assoc. 24. 453 (1935); CA 1935. 6583.
48. Меншуткин.—Ж. Р. Ф. Х. О. 44. 1130 (1912).
49. Fränkel, Lowy, Ber. 46. 2546 (1913).
50. I. Mellor.—A Comprehensive Treatise in inorg. a. theoret. Chemistry. V. 9, (1929)  
London. i
51. Montemartini.—Gazz. chm. ital 32. П. 178. (1902); C. 1902 II 1324.
52. L. Vanino, Hartl.—Ar. d. Pharm. 244. 216 (1906); Beilstein 12, 180.
53. Partureau., Compt. rend, 127. 485 (1898). 1
54. Beilstein.—4 (2E) 980
55. Вернер.—Новые воззрения в неорганической химии, 105.
56. A. Wells, Z. Krist.—99. 367 (1938); L. Mann. I. ch. Soc. L, 1945. 65—73.
57. Некрасов.—Курс общей химии, 7 изд. 408, 429.

15 августа 1947 г.

г. Томск.

Университет.

Кафедра органической химии.

Двойные галогениды азотсодержащих гетероциклов

Таблица 2

3 RHX.MX <sub>3</sub>	5 RHX.2 MX <sub>3</sub>	2 RHX.MX <sub>3</sub>	3 RHX.2MX <sub>3</sub>	RHX.MX <sub>3</sub>	RHX.2 MX <sub>3</sub>
<p>PyHBr.2HBr.SbBr<sub>3</sub><sup>11)</sup></p> <p>3 PyHCl.BiCl<sub>3</sub><sup>14)</sup> 3 L PicHCl<sub>3</sub> 3 L PicHCl.BiCl<sub>3</sub> 3 β PicHCl.BiCl<sub>3</sub> 3 лутидин HCl.BiCl<sub>3</sub> 3 коллидин HCl.BiCl<sub>3</sub> 3 ChHCl.BiCl<sub>3</sub> 3 isoChHCl.BiCl<sub>3</sub></p>	<p>5 PyHBr.2AsBr<sub>3</sub><sup>9)</sup></p>	<p>2 PyHCl.AsCl<sub>3</sub>.CHCl<sub>3</sub><sup>9)</sup> 2 PyHBr.AsBr<sub>3</sub>.CHCl<sub>3</sub> 2 PyHBr.AsBr<sub>3</sub> 2 β PicHBr.AsBr<sub>3</sub><sup>9)</sup> 2 PyC<sub>9</sub>H<sub>5</sub>Br.AsBr<sub>3</sub> 2 PipHCl.AsCl<sub>3</sub>.CHCl<sub>3</sub> 2 PipHBr.AsBr<sub>3</sub>.CHCl<sub>3</sub> 2 PipHBr.AsBr<sub>3</sub> 2 PipHJ.AsJ<sub>3</sub>.CHCl<sub>3</sub> 2 ChHBr.AsBr<sub>3</sub><sup>9)</sup> 2 ChC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br.AsBr<sub>3</sub>  2 PyHBr.SbBr<sub>3</sub><sup>12)</sup></p> <p>2 PyHCl.BiCl<sub>3</sub><sup>14,15)</sup> 2 PyHBr.BiBr<sub>3</sub><sup>15)</sup></p>	<p>3 PyHBr.2AsBr<sub>3</sub>.CHCl<sub>3</sub><sup>9)</sup> 3 d' PicHBr.2AsBr<sub>3</sub><sup>9)</sup> 3 PyC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br.2AsBr<sub>3</sub>.CHCl<sub>3</sub> 3 PipHCl.2AsCl<sub>3</sub>.CHCl<sub>3</sub><sup>3)</sup> 3 PipHBr.2AsBr<sub>3</sub>.CHCl<sub>3</sub></p> <p>3 H<sub>2</sub>C   \ NHHJ.2BiJ<sub>3</sub><sup>17)</sup>   / H<sub>2</sub>C</p> <p>3 H<sub>2</sub>C   \ NHHJ.2BiJ<sub>3</sub><sup>18)</sup>   / CH<sub>2</sub></p> <p>3 H<sub>3</sub>C.CH   \ NHHJ.2BiJ<sub>3</sub><sup>19)</sup>   / H<sub>2</sub>C</p> <p>3 H<sub>2</sub>C-CH<sub>2</sub>   \ NHHJ.2BiJ<sub>3</sub><sup>20)</sup>   / H<sub>2</sub>C-CH<sub>2</sub></p> <p>3 Pip 3 Pip.HJ.2BiJ<sub>3</sub> 3 H<sub>3</sub>C.CH-CH<sub>2</sub>   \ NH.2HJ.2BiJ<sub>3</sub><sup>21)</sup>   / H<sub>2</sub>C-CH<sub>2</sub></p> <p>3 PyHCl.2BiCl<sub>3</sub><sup>22)</sup> 3 PyHBr.2BiBr<sub>3</sub><sup>22)</sup> 3 PyHJ.2BiJ<sub>3</sub><sup>22)</sup></p>	<p>PyHCl.AsCl<sub>3</sub><sup>9)</sup> PyHBr.AsBr<sub>3</sub></p> <p>L PicHBr.AsBr<sub>3</sub><sup>9)</sup> β PicHBr.AsBr<sub>3</sub> PyC<sub>9</sub>H<sub>5</sub>Br.AsBr<sub>3</sub> PyHJ.AsJ<sub>3</sub><sup>9)</sup> ChHCl.AsCl<sub>3</sub> ChHBr.AsBr<sub>3</sub> ChC<sub>9</sub>H<sub>5</sub>Br.AsBr<sub>3</sub><sup>9)</sup> ChC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br.AsBr<sub>3</sub> ChC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br.AsCl<sub>3</sub><sup>10)</sup> ChHJ.AsJ<sub>3</sub><sup>9)</sup> PyHCl.SbCl<sub>3</sub><sup>20)</sup> PyHCl(SbCl<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) PyHCl(SbCl<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>) PyHCl(SbCl<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>HCl) ChHCl.SbCl<sub>3</sub><sup>20,27)</sup> ChHCl.(SbCl<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>28)</sup> ChHCl.(SbCl<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>) ChHCl.(SbCl<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>HCl) ChC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br.SbCl<sub>3</sub><sup>10)</sup></p> <p>H<sub>2</sub>C   \ CH<sub>2</sub>   / CH<sub>2</sub> HJ.BiJ<sub>3</sub><sup>21)</sup></p> <p>H<sub>2</sub>C   \ CH<sub>2</sub>   / N.CH<sub>2</sub>COOH   N</p> <p>PyHCl.BiJ<sub>3</sub><sup>23)</sup> ChHCl.BiCl<sub>3</sub><sup>23)</sup> ChHBr.BiJ<sub>3</sub><sup>23)</sup> ChHJ.BiJ<sub>3</sub> ChHBr.BiBr<sub>3</sub> ChHCl.BiCl<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O<sup>24)</sup> ChC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br.BiCl<sub>3</sub><sup>25)</sup> ChC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J.BiJ<sub>3</sub><sup>26)</sup></p>	<p>PyHJ.2AsJ<sub>3</sub><sup>9)</sup> PipHBr.2AsBr<sub>3</sub><sup>7)</sup> ChHJ.2AsJ<sub>3</sub><sup>9)</sup> ChC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br.2AsBr<sub>3</sub><sup>8)</sup></p>



Двойные галогениды алифатических аминов

Таблица 3

3 RHX.MX <sub>3</sub>	5 RHX.2 MX <sub>3</sub>	2 RHX.MX <sub>3</sub>	3 RHX.2 MX <sub>3</sub>	RHX. MX <sub>3</sub>	RHX.2 MX <sub>3</sub>
<p>3 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> NHHCl.BiCl<sub>3</sub><sup>12</sup>)                      3 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> NHCl.BiCl<sub>3</sub><sup>12,29</sup>)                      3 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>HCl.BiCl<sub>3</sub>                      3 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NHHCl.BiCl<sub>3</sub><sup>12</sup>)                      3 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HCl.BiCl<sub>3</sub>                      3 CH<sub>3</sub>&gt;CH.NH<sub>2</sub>HCl.BiCl<sub>3</sub>                      3 CH<sub>2</sub>=CH.CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HCl.BiCl<sub>3</sub></p>	<p>5 CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>HCl.2BiCl<sub>3</sub><sup>29</sup>)</p>	<p>[ClCr(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>]Cl<sub>2</sub>.SbCl<sub>5</sub><sup>30</sup>)                      [Cr(CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>]Cl<sub>2</sub>.BiCl<sub>3</sub>                      2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NHHCl.BiCl<sub>3</sub><sup>29</sup>)                      2 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>HCl.BiCl<sub>3</sub>                      2 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBr.BiCl<sub>3</sub><sup>13</sup>)                      2 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HCl.PiCl<sub>3</sub><sup>29</sup>)                      2 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>HCl.BiCl<sub>3</sub></p>	<p>3 CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>HBr.2SbBr<sub>5</sub>3H<sub>2</sub>O<sup>32</sup>)                      3 CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>HJ.2SbJ<sub>5</sub>.5H<sub>2</sub>O                      3 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>HJ.2SbJ<sub>5</sub><sup>32</sup>)                      3 CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>HCl.2BiCl<sub>3</sub><sup>12</sup>)                      3 CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>HJ.2BiJ<sub>3</sub><sup>21</sup>)                      3 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NHHJ.2BiJ<sub>3</sub>                      3 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NHCl.2BiCl<sub>3</sub><sup>29</sup>)                      3 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NHJ.2BiJ<sub>3</sub><sup>21</sup>)                      3 (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NCl.2BiCl<sub>3</sub><sup>12</sup>)                      3 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NJ.2BiJ<sub>3</sub><sup>21</sup>)                      3 (CH<sub>2</sub>Br.CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NHHJ.2BiJ<sub>3</sub><sup>33</sup>)                      3 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>NHCl.2BiCl<sub>3</sub><sup>12</sup>)                      3 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NCl.2BiCl<sub>3</sub><sup>34</sup>)                      3 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBr.2BiBr<sub>3</sub>                      33 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NJ.2BiJ<sub>3</sub>                      3 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NHCl.2BiCl<sub>3</sub><sup>12</sup>)                      3 [CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>HCl].2BiCl<sub>3</sub>                      3 CH<sub>3</sub>&gt;CHCH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HCl.2BiCl<sub>3</sub>                      3 CH<sub>3</sub>&gt;CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HCl.2BiCl<sub>3</sub><sup>12</sup>)                      3 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>NJCH<sub>2</sub>COOH.2BiJ<sub>3</sub><sup>21</sup>)</p>	<p>CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>HCl.SbCl<sub>5</sub><sup>32</sup>)                      (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NHHCl.SbCl<sub>5</sub>                      (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NHHBr.SbBr<sub>5</sub>                      C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>HCl.BiCl<sub>3</sub><sup>29</sup>)                      (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>NHJ.BiJ<sub>3</sub><sup>21</sup>)                      CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HCl.BiCl<sub>3</sub><sup>29</sup>)                      CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NJ.BiJ<sub>3</sub><sup>15</sup>)                      (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NJ.BiJ<sub>3</sub></p>	<p>Иные соотношения                      5 CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>HJ.3BiJ<sub>3</sub><sup>21</sup>)                      5 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NHJ.3BiJ<sub>3</sub>                      5 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NHJ.3BiJ<sub>3</sub>                      5 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NHJ.3BiJ<sub>3</sub>                      4 CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>HCl.BiCl<sub>3</sub>                      4 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NHCl.BiCl<sub>3</sub>                      4 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>HCl.BiCl<sub>3</sub>                      4 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HCl.BiCl<sub>3</sub>                      6 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>HCl.BiCl<sub>3</sub></p>

Двойные галогениды ароматических аминов

Таблица 4

3 RHX.MX <sub>3</sub>	5 RHX.2 MX <sub>3</sub>	2 RHX.MX <sub>3</sub>	3 RHX.2 MX <sub>3</sub>	RHX.MX <sub>3</sub>	RHX.2 MX <sub>3</sub>
<p>3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>HCl.SbCl<sub>3</sub><sup>25)</sup>            " " " " .H<sub>2</sub>O            " " " " .3 H<sub>2</sub>O            3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>.2 HCl.SbCl<sub>3</sub><sup>36)</sup>            3 (o.CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>HBr).SbBr<sub>3</sub><sup>78)</sup>            3 (m.CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>HCl).SbCl<sub>3</sub>            3 (p.CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>HCl).SbCl<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O            3 (p.CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>HBr).SbBr<sub>3</sub>            3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>HCl.BiCl<sub>3</sub><sup>14)</sup>            3 " " " " .3 H<sub>2</sub>O<sup>35)</sup>            3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>HCl.BiCl<sub>3</sub><sup>25)</sup>            3 (o.CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>HCl).BiCl<sub>3</sub><sup>14)</sup>            3 (p.CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>HCl).BiCl<sub>3</sub></p>		<p>2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>HBr.SbBr<sub>3</sub>            2 (o.CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>HCl).SbCl<sub>3</sub><sup>78)</sup>            2 (m. " " " " ).SbCl<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O            2 2(m.CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>HBr).SbBr<sub>3</sub>            2 (p.CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>HCl).SbCl<sub>3</sub><sup>1/2</sup>.H<sub>2</sub>O            2 (p.CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>HBr).SbBr<sub>3</sub>            2 (p. " " " " ).SbBr<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O            2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.HCl.BiCl<sub>3</sub><sup>25)</sup>            2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>HJ.BiJ<sub>3</sub><sup>21)</sup>            2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>HCl.BiCl<sub>3</sub><sup>25)</sup></p>	<p>3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>HJ.2SbJ<sub>3</sub><sup>78)</sup>            3 (o.CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>HJ).2 SbJ<sub>3</sub>            3 (m.CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>HJ).2 SbJ<sub>3</sub>            3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>HJ.2 BiJ<sub>3</sub><sup>21)</sup></p>	<p>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>HCl.SbCl<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O<sup>38)</sup>            C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>HJ.SbJ<sub>3</sub>            o.CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>HJ.SbJ<sub>3</sub>            p.CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>HJ.SbJ<sub>3</sub>            C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl.SbCl<sub>3</sub>            m.ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl.SbCl<sub>3</sub>            C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>HJ.BiJ<sub>3</sub><sup>21)</sup>            C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>HJ.BiJ<sub>3</sub>            m.CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>HJ.BiJ<sub>3</sub><sup>38)</sup>            p.CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>HJ.BiJ<sub>3</sub><sup>21)</sup>            p.CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>J.BiJ<sub>3</sub><sup>15)</sup>            (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HJ.BiJ<sub>3</sub><sup>39)</sup></p>	<p>Иные соотношения            4 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>HBr.SbBr<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O<sup>38)</sup>            4 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>HJ.SbJ<sub>3</sub>            4 (p.CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>HBr).SbBr<sub>3</sub>            4 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>HJ.3 BiJ<sub>3</sub><sup>21)</sup>            6 " " " " .5 BiJ<sub>3</sub>            2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>HJ.3 BiJ<sub>3</sub><sup>40)</sup></p>

Комплексы свободных оснований

Таблица 5

3 R.MX <sub>3</sub>	5 R.2 MX <sub>3</sub>	2 R.MX <sub>3</sub>	3 R.2 MX <sub>3</sub>	R.MX <sub>3</sub>	R.2 MX <sub>3</sub>
<p>3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>.AsCl<sub>3</sub><sup>41)</sup>                      3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>.AsJ<sub>3</sub>                      3 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH.NH<sub>2</sub>).AsCl<sub>3</sub><sup>42)</sup>                      3 Py.AsJ<sub>3</sub><sup>43)</sup>                      3 Pip.AsCl<sub>3</sub><sup>44)</sup></p> <p>3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>.SbCl<sub>5</sub><sup>35)</sup>                      3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>.SbJ<sub>5</sub>                      3 Pip.SbCl<sub>5</sub><sup>44)</sup></p> <p>3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>.BiCl<sub>5</sub><sup>41)</sup></p>		<p>2 Py.AsCl<sub>3</sub><sup>46)</sup>                      2 Py.AsBr<sub>3</sub><sup>43)</sup>                      2 Pip.AsCl<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>47)</sup></p> <p>2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>.SbCl<sub>5</sub><sup>46)</sup></p> <p>2 α-нафтиламин.BiJ<sub>5</sub><sup>24)</sup></p>	<p>3 Py.2 SbCl<sub>5</sub><sup>26)</sup></p> <p>3 Py.2 BiCl<sub>5</sub><sup>23)</sup></p>	<p>Py.AsCl<sub>3</sub><sup>43)</sup>                      Ch.AsCl<sub>3</sub><sup>49)</sup>                      C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N.AsCl<sub>3</sub>                      oxiCh.AsCl<sub>3</sub></p> <p>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>.SbCl<sub>5</sub><sup>38)</sup>                      p.ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>.SbCl<sub>5</sub><sup>36)</sup>                      o.CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>.SbCl<sub>5</sub>                      p.CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>.SbCl<sub>5</sub>                      Py.SbCl<sub>5</sub><sup>26)</sup>                      Ch.SbCl<sub>5</sub><sup>27)</sup>                      Py.BiJ<sub>5</sub><sup>23)</sup>                      Ch.BiCl<sub>5</sub>                      Ch.BiBr<sub>5</sub><sup>51)</sup>                      Ch.BiJ<sub>5</sub><sup>23)</sup>                      (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH.BiCl<sub>5</sub><sup>52)</sup>                      C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>.BiOCl<sup>41)</sup>                      (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N.NO.BiCl<sub>5</sub><sup>52)</sup></p>	<p>Иные соотношения</p> <p>4 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>.SbCl<sub>5</sub><sup>48)</sup>                      6 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>.SbCl<sub>5</sub>                      C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-N    .4 SbCl<sub>5</sub><sup>45)</sup>                      C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-N</p> <p>6 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHNH<sub>2</sub>).BiCl<sub>5</sub><sup>53)</sup>                      2 [ON.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>BiCl<sub>5</sub><sup>2)</sup>                      2 L-нафтиламин.3 BiCl<sub>5</sub><sup>23)</sup></p>



Неорганические двойные галогеносоли<sup>50)</sup>

Таблица 6

3 AX.MX <sub>3</sub>	5 AX.2 MX <sub>3</sub>	2 AX.MX <sub>3</sub>	3 AX.2 MX <sub>3</sub>	AX.MX <sub>3</sub>	AX.2 MX <sub>3</sub>	
<p>3 NaF.SbF<sub>5</sub> 3 K.F.SbCl<sub>5</sub></p>		<p>2 NH<sub>4</sub>F.SbF<sub>5</sub> 2 NH<sub>4</sub>Cl.SbCl<sub>5</sub> 2 KF.SbF<sub>5</sub> 2 CsF.SbF<sub>5</sub> 2 LiCl.SbCl<sub>5</sub>.5H<sub>2</sub>O 2 KCl.SbCl<sub>5</sub> и т. п. CaCl<sub>2</sub>.SbCl<sub>5</sub>.8 H<sub>2</sub>O BaCl<sub>2</sub>.SbCl<sub>5</sub>.2 1/2 H<sub>2</sub>O MgCl<sub>2</sub>.SbCl<sub>5</sub>.5 H<sub>2</sub>O BeCl<sub>2</sub>.SbCl<sub>5</sub>.3 H<sub>2</sub>O и т. п. 2 NH<sub>4</sub>Cl.BiCl<sub>5</sub> 2 NaCl.BiCl<sub>5</sub>.3 H<sub>2</sub>O и т. п. CaCl<sub>2</sub>.BiCl<sub>5</sub>.7 H<sub>2</sub>O SrCl<sub>2</sub>.BiCl<sub>5</sub>.H<sub>2</sub>O и т. п. 2 KBr.BiBr<sub>5</sub> 2 NH<sub>4</sub>Cl.BiBr<sub>5</sub>.3 H<sub>2</sub>O и т. п.</p>	<p>3 RbCl.2 AsCl<sub>3</sub> 3 CsCl.2 AsCl<sub>3</sub> 3 RbJ.2 AsJ<sub>3</sub> 3 CsJ.2 AsJ<sub>3</sub> 3 NH<sub>4</sub>Cl.2SbCl<sub>3</sub> 3 LiF.2 SbF<sub>3</sub> 3 KCl.2 SbCl<sub>3</sub> 3 NH<sub>4</sub>Br.2 SbBr<sub>3</sub> 3 NH<sub>4</sub>J.2 SbJ<sub>3</sub>.3 H<sub>2</sub>O 3 NaJ.2 SbJ<sub>3</sub>.12 H<sub>2</sub>O и т. п.</p>	<p>3 CsCl.2 BiCl<sub>3</sub> 3 NaJ.2 BiJ<sub>3</sub>.12 H<sub>2</sub>O 3 KJ.2 BiJ<sub>3</sub>.2 H<sub>2</sub>O 3 CsJ.2 BiJ<sub>3</sub> [CO(NH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Cl]J<sub>3</sub>.2 BiJ<sub>3</sub></p>	<p>CsCl.AsCl<sub>3</sub> RbBr.AsBr<sub>3</sub> CsBr.AsBr<sub>3</sub>  LiF.SbF<sub>3</sub> NH<sub>4</sub>Cl.SbCl<sub>3</sub> NH<sub>4</sub>J.SbJ<sub>3</sub>.2 H<sub>2</sub>O  и т. п.  NH<sub>4</sub>F.BiF<sub>3</sub> KCl.BiCl<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O NH<sub>4</sub>Br.BiBr<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O  и т. п.  CaCl<sub>2</sub>.2 BiCl<sub>3</sub>.7H<sub>2</sub>O BaCl<sub>2</sub>.2 BiCl<sub>3</sub>.5 H<sub>2</sub>O MgJ<sub>2</sub>.2 BiJ<sub>3</sub>.12 H<sub>2</sub>O  и т. п.</p>	<p>CsF.2 SbF<sub>3</sub> TlF.2 SbF<sub>3</sub> RbCl.2 SbCl<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O         KJ.2 BiJ<sub>3</sub> KJ.2 BiJ<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O MgCl<sub>2</sub>.4 BiCl<sub>3</sub>.16H<sub>2</sub>O SrCl<sub>2</sub>.4 BiCl<sub>3</sub>.12H<sub>2</sub>O FeCl<sub>2</sub>.4BiCl<sub>3</sub>.12 H<sub>2</sub>O NiCl<sub>2</sub>.4BiCl<sub>3</sub>.12 H<sub>2</sub>O MnCl<sub>2</sub>.4 BiCl<sub>3</sub>.12 H<sub>2</sub>O CoCl<sub>2</sub>.4 BiCl<sub>3</sub>.12H<sub>2</sub>O ZnJ<sub>2</sub>.4 BiJ<sub>3</sub>.12 H<sub>2</sub>O</p>
<p>3 NaCl.BiCl<sub>3</sub> 3 CsCl.BiCl<sub>3</sub> 2 NH<sub>4</sub>Cl.KCl.BiCl<sub>3</sub> 3 NH<sub>4</sub>Cl.BiBr<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O 3 NH<sub>4</sub>Cl.BiBr<sub>3</sub>.3 H<sub>2</sub>O 3 NaJ.BiJ<sub>3</sub>  и т. п.  [Co(NH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]J<sub>3</sub>.BiJ<sub>3</sub> [Co(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]J<sub>3</sub>.BiJ<sub>3</sub> [Co(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>]J<sub>3</sub>.BiJ<sub>3</sub></p>	<p>5 NH<sub>4</sub>Cl.2 BiCl<sub>3</sub> 5 NH<sub>4</sub>Cl.2 BiCl<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O</p>					

## ФЕНОЛЬНАЯ ТЕОРИЯ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕЙ И НЕКОТОРЫЕ ПРАКТИЧЕСКИЕ ВЫВОДЫ ИЗ НЕЕ

*Б. В. Тронов*

### 1. Литературный обзор

Большим злом в угольной промышленности является окисление углей кислородом воздуха. В тех случаях, когда окисление идет быстро и выделяющееся тепло не успевает уходить, возникают пожары, которые выводят из строя шахты и уничтожают большие массы угля. От самовозгорания особенно страдают как раз наиболее богатые месторождения угля. Например, в Кузбассе, особенно в Прокопьевском районе, насчитывается много десятков подземных пожаров.

Когда окисление идет более медленно и уголь не доходит до самовозгорания, качество его однако всегда в большей или меньшей степени меняется, причем меняется в сторону ухудшения. Понижается теплотворная способность, хороший коксующийся уголь после хранения и перевозки может потерять способность коксоваться.

Чтобы рационально поставить борьбу с самовозгоранием угля и иметь возможность наиболее целесообразно использовать добываемый уголь, необходимо изучить процесс окисления во всех деталях. Необходимо изучить местные условия залегания и разработки угольных пластов и всесторонне исследовать в лабораториях образцы углей. Исследование требует согласованной работы геологов и петрографов, физиков, физико-химиков, химиков-органиков и аналитиков.

Кафедрами органической химии Томского политехнического института и Томского государственного университета проведена работа по выяснению механизма окисления углей в начальной его стадии, когда еще не началось собственно горение и термическое разложение органических веществ, входящих в состав каменного угля.

В этой работе мы, прежде всего, поставили себе целью решить вопрос, с каких составных частей угля начинается процесс окисления.

В 1881 г. Гундман (8, 32) высказал мнение, поддержанное потом Либихом (8, 32, 18) и рядом других ученых, что основной причиной явлений окисления и самовозгорания являются примешанные к углю сернистые соединения железа—пирит и марказит. Это мнение до сих пор еще находит себе сторонников. Однако, многие ученые указывают, что не все угли с высоким содержанием сернистого железа способны самовозгораться. Напротив, угли с малым содержанием пирита, как замечает, например, В. С. Крым (9), загораются легче богатых им углей. Поведение углей Кузбасса также противоречит пиритной теории. Эти угли содержат мало серы вообще, в частности мало пиритной серы, а горят часто. Наблюдае-

мые противоречия пиритной теории с фактами заставили подумать о преобладающем значении для окисления угля его органической части. Подходя к выяснению причин самовозгорания угля с этой стороны, надо изучить отношение к окислению:

- а) петрографических компонентов угля,
- б) химических соединений, составляющих органическое вещество угля,
- в) отдельных атомных групп, из которых состоят молекулы этих соединений.

Большая часть литературных данных по вопросу об окисляемости отдельных петрографических компонентов угля фузита, витрита, кларита и дурита говорят за то, что химическому действию кислорода легче поддается вещество витрита и кларита (Стопс и Уилер (47), Френсис и Уилер (37), Крейлен (44)). Однако предшествующая собственно окислению адсорбция легче идет у фузита, который в естественном состоянии имеет наибольшую поверхность соприкосновения с воздухом (47).

Что касается отдельных классов органических соединений, входящих в состав каменного угля, то по данным Френсиса и Уилера (38) легче всего окисляются гумины, на втором месте стоят смолы, дальше структурные остатки и, наконец, углеводороды. Те же авторы нашли, что из битумов, извлекаемых при обработке угля пиридином и хлороформом, наиболее склонным к окислению оказался компонент, растворимый в пиридине и осаждаемый из него хлороформом. Этот компонент отличается большим содержанием кислорода и содержит гуминовые вещества. Эрманд (33) считает наиболее окисляемой частью углей остаточный уголь. Изученные им бурые угли Германии (а следовательно, и полученный из них остаточный уголь) имели гумусовый характер.

Все это вполне согласуется с тем, что гумусовые угли загораются легче сапропелитовых (например, для барзасского сапропелита случаев самовозгорания до сих пор не было зарегистрировано (15)).

В состав молекул гуминовых веществ входят следующие активные атомы и группы атомов:

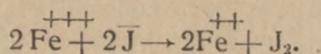
Атомы и группы	Число на мол. вес 1400	%
—COOH	4	Около 13
—OH	4	5
CH <sub>3</sub> —CO—	1	3
—O—	2	2
—CH=CH—	1	2
H замещаемый	1	0.1
H дегидрируемый	4—8	0.1

Эти данные, взятые из работ Фукса (39, 40, 41, 42) относятся не посредственно к гуминовым кислотам, извлекаемым из бурых углей. В каменных углях находятся более сложные гуминовые вещества— до гумусового остаточного угля включительно, которые образуются из гуминовых кислот, повидимому, путем декарбоксилирования и, может быть, дегидратации за счет некоторых гидроксидов (не феноль-

ного характера) (19). Что касается самого скелета, как кислот, так и более сложных гуминовых соединений, то мнения о его строении расходятся. Фукс (41) считает, что этот скелет представляет конденсированную систему шестичленных колец, частью бензольных, частью гидроароматических, частью гетероциклических с кислородом. Другие авторы (45) предлагают схему, согласно которой в угле и гуминовых кислотах преобладают бензольные кольца, связанные через открытые цепи и частично через кислородные гетероциклы.

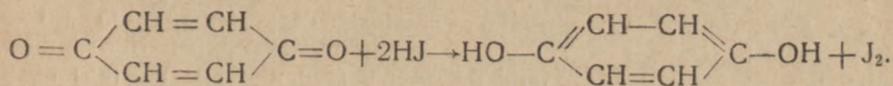
Чтобы выяснить, с каких частей молекулы, с каких функциональных (т. е. наиболее активных) групп атомов начинается окисление углей, полезно определить сначала, каким изменениям подвергаются при окислении те или иные функциональные группы, какие активные группы исчезают и какие при этом появляются.

Судя по всем литературным данным, при соприкосновении угля с воздухом прежде всего происходит физическая адсорбция кислорода, который потом уже вступает в более глубокое взаимодействие с органическими веществами угля, образуя сначала нестойкие перекисные соединения. Доказательством наличия в углях перекисей считают выделение иода при реакции с подкисленным иодистым калием. Однако, В. С. Крым и С. И. Семенихин (12) справедливо указывают, что иод может выделяться и за счет действия трехвалентного железа:



По их мнению, перекисные соединения, которые могут образоваться при окислении углей, должны быстро превращаться в более устойчивые кислородосодержащие вещества.

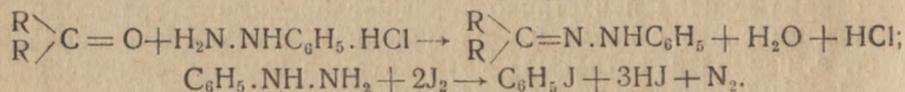
Необходимо добавить еще, что иод в тех же условиях могут выделять хиноны:



О других изменениях в функциональных группах известно следующее. При окислении углей возрастает число гидроксильных групп. В образце угля из шахты Амур (Донбасс) содержание OH с 0,17 г на 100 г свежего угля через 15 дней окисления при 150° поднялось до 4,92 г. Для угля из шахты Н. Чайкино найдено 0,59 г и 5,10 г. Впрочем в этих опытах В. С. Крым и С. И. Семенихин (12) определяли гидроксилы с помощью едкого кали в присутствии фенолфталеина, что дает сумму фенольных и карбоксильных групп. К такому же результату пришли К. И. Сысков и А. А. Ушакова (22), изучавшие поглощение различных реагентов свежими и окисленными углями. Этими авторами были взяты: коксовый уголь пласта „Атаман“ из шахты „Альберт“ Первомайского района (Донбасс), коксовый уголь из шахты Капитальной Макеевского рудоуправления Донбасса и энтбитуминированный кварцельский лигнит. В числе примененных реагентов была гидроокись бария, которая дала наиболее последовательное возрастание поглощения по мере окисления углей. Это тоже указывает на увеличение содержания фенольных и кислотных гидроксилы.

Есть и другие указания (29) на образование при окислении карбониллов.

В. С. Крым и С. И. Семенихин отмечают также повышение содержания карбонильных групп, которые определялись по реакции с солянокислым фенилгидразином; избыток последнего разрушался потом иодом, а непрореагировавший иод оттитровывался гипосульфитом:



Угли из шахт Амур и Н. Чайкино при указанных выше условиях окисления повысили содержание карбонильных групп с 0.41 г (на 100 г угля) до 0.77 г и с 0.32 г до 0.58 г. При этом содержание групп СО после некоторого окисления достигало максимума (0.79 и 0.68 г), а к концу опыта несколько снижалось.

По основному разбираемому в настоящей работе вопросу, какие атомные группы в углях в первую очередь подвергаются действию кислорода, наибольшим признанием до последнего времени пользовалась теория Фердинанда Фишера (34). Этот автор нашел (в 1899 г.), что угли при действии на них бромной воды или раствора  $\text{KBrO}_3$  и  $\text{KBr}$  в присутствии соляной кислоты могут поглощать большое количество (в его опытах до 30—36% от веса угля) брома. Те же угли после некоторого окисления поглощали брома много меньше. Хлор реагировал еще более энергично, иод, по словам Фишера, действовал на угли только очень медленно.

Из этих фактов Фишер сделал вывод, что галогены и кислород действуют на одни и те же составные части угля, а именно на ненасыщенные группы атомов, так как бром и иод применяются в качестве реагентов на непредельные соединения. Он рекомендовал поэтому определять склонность углей к самовозгоранию по их способности реагировать с подкисленным раствором бромноватокислого и бромистого калия. Габерман (30) и Деринг (35) также указывают, что по способности углей присоединять бром можно судить об их окисляемости. Подтверждение этого мнения мы находим и у ряда последующих авторов. Так, в работе Е. В. Войтовой (1) помещена таблица, в которой сопоставлены точки самовозгорания нескольких углей в токе кислорода по Эрдману и иодные числа по Гюблю. Были взяты угли: тквибульские газовые, тварчельские каменные, карагандинские каменные, александрийские бурые, челябинские бурые и подмосковные бурые. В двух рядах чисел таблицы, действительно, замечается достаточный параллелизм, который дает основание думать, что легче окисляются те атомные группы в углях, которые активны и по отношению к иоду.

В работе Фишера немного говорится еще о возможном значении для окисления угля сернистых органических соединений, но ведущую роль в процессе самовозгорания автор приписывает соединениям непредельным.

Э. Эрдман (33) в 1922 г. обратил внимание на то, что с кислотой легко реагируют также многоатомные фенолы, и объяснил легкую окисляемость остаточного угля, полученного из германских бурых углей, наличием ароматических ядер с несколькими гидро-

кислами. Однако, в более новой литературе это мнение не нашло признания. Я встретил упоминание о нем у Г. Л. Стадникова (20), который со своей стороны добавляет, что он считает предложенное Эрдманом объяснение приемлемым для бурых углей Германии, но не имеющим общего значения. Эрдман указывает также на легкую окисляемость альдегидных групп.

Муллерт (14) говорит еще о возможности участия в окислительных процессах гидроароматических соединений.

В общем, в литературе последнего времени некоторые авторы все еще высказываются в пользу пиритной теории, большинство же находит, что основное значение в процессе самовозгорания углей имеют составляющие уголь органические вещества, причем в этих органических веществах легче всего окисляются ненасыщенные группы атомов.

## II. Фенольная теория окисления углей

Чтобы выяснить, с каких атомных групп в сложных органических веществах каменного угля начинается окисление последнего, полезно было бы иметь сведения об окисляемости более простых соединений, содержащих те же группы атомов, какие имеются в углях.

В лабораториях органической химии Томских ВУЗов в течение ряда лет (с 1923 г.) ведется работа по определению скорости окисления органических соединений различных классов (23). Изучались и изучаются с этой стороны углеводороды предельные, цикланы и ароматические, галогеноорганические соединения, спирты и фенолы, эфиры простые и сложные, альдегиды и кетоны, карбоновые кислоты, углеводы, сульфокислоты, амины предельного ряда, ароматические и гетероциклические, аммониевые соли, аминокислоты. Из окислителей применялись пока перманганат калия в нейтральной, кислой и щелочной среде, хромовая кислота, ее ангидрид и соли, разбавленная азотная кислота и соли серебра. Начаты опыты с кислородом воздуха.

Наиболее удобным окислителем оказался перманганат, который применим почти ко всем взятым органическим соединениям (около 200). Азотная кислота может еще нитровать и этерифицировать. Хромовая кислота и ее производные в малых концентрациях действуют слишком слабо, кроме того иногда дают (например, с фенолами) окрашенные продукты, затрудняющие титрование.

Результаты опытов с перманганатом показали, что из всех изученных органических веществ первое место по активности по отношению к этому окислителю занимают фенолы и ароматические амины. Сравнивая, например, различные группы спиртов, находим что третичные спирты реагируют с перманганатом при одинаковых условиях концентрации и температуры в сотни и тысячи раз медленнее метилового. Первичные и вторичные одноатомные спирты предельного ряда, циклогексанол и бензиловый спирт окислялись в несколько раз, иногда в десятки раз легче  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , многоатомные иногда в сотни раз. Из фенолов самый простой  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  окислялся во всех средах нейтральной и кислой в десятки тысяч раз быстрее метилового спирта. Крезолы и нафтолы реагировали еще в несколько раз легче фенола. Для фенолов с двумя гидроксильными группами относительной скорости реакции с перманганатом (если скорость

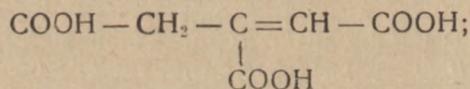
окисления метилового спирта принять за единицу) равнялись сотням тысяч и миллионам.

Кислоты предельного и бензольного ряда показали значительно меньшую скорость окисления, чем спирты. Только щавелевая (в кислой среде) и особенно муравьиная кислота реагировали легче спиртов, но во много раз уступали фенолу. Оксикислоты по окисляемости близки к спиртам. Эфиры окислялись медленнее спиртов, кетоны в нейтральной и кислой среде довольно медленно, в щелочной быстрее, но опять во много раз уступали фенолам. Альдегиды наиболее близки (из кислородных соединений предельного ряда) к фенолам, но все-таки все они реагировали в несколько раз труднее.

Амины предельного ряда и пиперидин резко повышали скорость реакции с  $\text{KMnO}_4$  в щелочной среде. Однако и в этих условиях они окислялись заметно медленнее фенола. Пиридин реагировал сравнительно очень медленно, хиолин и изохиолин значительно его быстрее, всех легче из азотистых гетероциклических соединений окислялся пиррол, но и он оказался заметно более стойким, чем  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ .

Скорость окисления ароматических аминов (с аминогруппой при углероде бензольного кольца) перманганатом была лишь немного меньше скорости окисления фенолов. При реакции с солями серебра (азотнокислое и бромистое серебро) аминифенолы оказались несколько более активными, чем соответствующие фенолы с двумя гидроксильными группами.

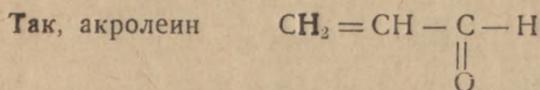
Из непредельных соединений аллиловый спирт  $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  реагировал с  $\text{KMnO}_4$  в несколько раз медленнее фенола. Непредельные кислоты по большей части (кротоновая, малеиновая, фумаровая, коричневая, даже сорбиновая с двумя двойными связями  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COOH}$ ) окислялись перманганатом или медленнее или почти так же, иногда немного быстрее  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , но заметно медленнее крезолов и нафтолов. Легче окислялась аконитовая кислота



однако и она много уступала двухатомным фенолам и тем более пирогаллолу. Хромовая кислота в своем действии на органические вещества резко отличается от перманганата тем, что сравнительно очень медленно окисляет непредельные соединения. Аллиловый спирт и непредельные кислоты реагировали с этим окислителем лишь немного быстрее соответствующих соединений без двойной связи.

Наши опыты проводились не с тем окислителем, который действует на уголь в естественных условиях, но все известные факты показывают, что свободный кислород также на фенолы, ароматические амины и аминифенолы действует легко и, можно думать, реагирует с ними не труднее, а иногда и легче, чем с соединениями непредельными. Почти все фенолы и ароматические амины на воздухе довольно быстро окрашиваются. Пирогаллол даже применяется в газовом анализе для поглощения кислорода и является, повидимому, наиболее легко окисляемым из всех хорошо изученных органических веществ.

Косвенное доказательство очень легкой окисляемости фенолов можно видеть еще в том, что именно фенолы применяются с целью предохранения некоторых непредельных соединений от быстрого окисления и осмоления на воздухе.



сам по себе быстро осмоляется благодаря полимеризации. Полимеризация, повидимому, ускоряется каталитическим влиянием перекиси, которая образуется при действии на акролеин кислорода. Ненасыщенные бензины крекинга и полукоксования при доступе воздуха также частично превращаются в темные смолистые продукты. Для стабилизации акролеина к нему прибавляют многоатомных фенолов. Ненасыщенные бензины значительно лучше сохраняются при прибавлении нафтола, технических фенолов каменноугольного дегтя (7) и т. п. Влияние этих „ингибиторов“ основано, вероятнее всего, именно на том, что они отнимают кислород у образующейся перекиси. Не случайно, конечно, применение для этой цели как раз легко окисляемых фенолов ( $\alpha$ -нафтол, многоатомные фенолы), а так как бензин с содержанием 20—30% непредельных и 0.1%  $\alpha$ -нафтола в течение нескольких месяцев предохраняется последним от окисления и осмоления, то надо думать, что первая стадия действия кислорода—образование перекиси—идет довольно медленно. Иначе нафтол быстро весь прореагировал бы.

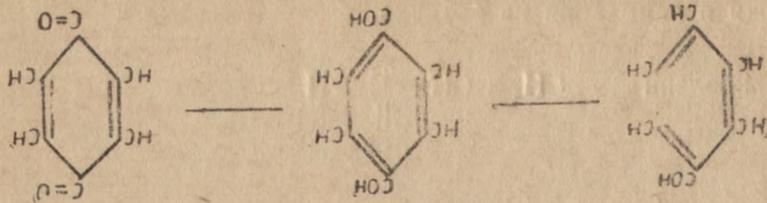
В общем, хотя прямого сравнения скорости реакции фенолов и ненасыщенных соединений с кислородом еще не было проведено, надо считать достаточно доказанной более легкую окисляемость фенолов. Таким образом, из атомных групп, находящихся в органическом веществе каменных углей, первое место по активности при окислительных процессах принадлежит, можно думать, фенольным группам.

Как мы видели выше, в ископаемых углях особенно легко окисляются гуминовые вещества до остаточных углей гумусового происхождения включительно. Более простые и более изученные из этих веществ гуминовые кислоты имеют в своих молекулах довольно много фенольных групп (значительно больше, чем групп ненасыщенных), которые, повидимому, сохраняются в основном и при превращении в более сложные продукты.

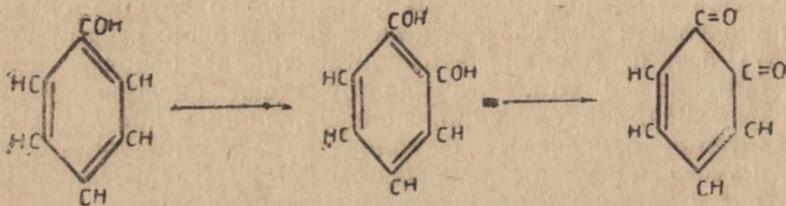
Все это приводит к мысли, что кислород воздуха в первую очередь действует именно на фенольные группы углей, причем окисляются и те бензольные кольца (а их должно быть больше), которые имеют только один гидроксил. Второстепенное значение могут иметь непредельные группы, аминированные бензольные кольца (их в углях должно быть значительно меньше, чем фенольных групп) и, быть может, отчасти органическая сера.

При окислении фенолов с одним кислородом происходит гидросилирование углеводородных звеньев. Так  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  при действии воздуха дает хинон (соединяющийся с фенолом в комплексный

фенохинон), а промежуточным продуктом должен быть гидрохинон:



В следующую стадию процесса гидроксилы теряют водородные атомы с образованием карбонильных групп. Обнаружены также пирокатехин и, повидимому, ортофенохинон, т. е. частично окисляются звенья СН в орто-положении к гидроксилу фенола:



Аналогично должно идти окисление фенольных групп в углях. Если окисляется бензольное кольцо с несколькими гидроксильными группами, то сразу могут уходить водороды, и гидроксилы будут заменяться карбонильными кислородами. При окислении групп с одним гидроксильным атомом сначала появятся новые OH, а потом уже будет происходить накопление карбониллов.

Так как кислородные атомы ослабляют связи между углеродами, то при дальнейшем действии кислорода может разорваться кольцо, причем один из карбониллов уйдет в виде угольного ангидрида, а второй атом из молекулы  $O_2$  может занять его место, образуется ангидрид, который при действии воды дает кислоту. Если связь между карбонильными группами разорвется без участия кислорода, то должна выделиться окись углерода.

Указанные превращения можно выразить примерно следующей схемой (см. стр. 143).

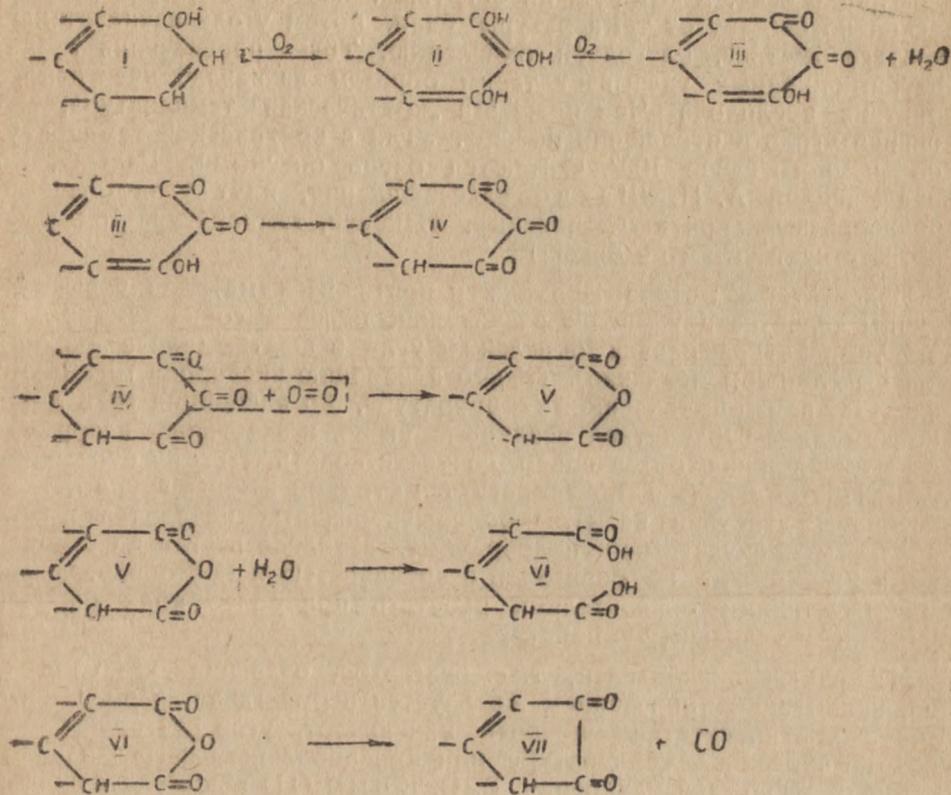
Описанному здесь процессу глубокого химического изменения вещества угля предшествует, конечно, физическое поглощение кислорода—адсорбция. Не исключена и возможность образования нестойких перекисей.

Фенольная теория дает возможность сделать ряд практических выводов, касающихся борьбы с подземными пожарами и условий хранения и использования углей. В дальнейшем будут разобраны выводы по следующим вопросам:

- 1) Определение способности углей к окислению и самовозгоранию.
- 2) Возможность распознавать ранние стадии пожара по составу воздуха в шахте.

3) Определение окисленности углей.

4) Изменение технических свойств углей при окислении и химизм процесса коксования.



### III. Химические методы определения окисляемости углей

Для определения способности углей к окислению и склонности их к самовозгоранию предложен целый ряд методов. Сюда относятся:

1) Методы, основанные на изучении действия на угли чистого кислорода или воздуха. При этом определяют скорость поглощения кислорода, температуру начала быстрого окисления угля, температуру его воспламенения, скорость самонагрева угля в адиабатических условиях, количество легко уловимых продуктов окисления (гуминовых кислот, окислов углерода), образовавшихся при окислении угля в определенных условиях.

2) Методы, основанные на действии на угли других окисляющих реагентов.

3) Методы, основанные на поглощении таких реагентов, которые, как некоторые думают, только адсорбируются углем физически, не вступая в химическое взаимодействие.

Методы первой группы лучше в том отношении, что берется тот же окислитель, который действует на угли в естественных условиях.

Наиболее общепринятым из этих методов является способ Эр д м а - ш а (32). В приборе Эр д м а н а кислород проходит через измельченный уголь при постепенно возрастающей температуре. С помощью двух термометров производятся отсчеты температуры внутри прибора и в масляной бане, в которую он погружен. Сначала температура угля несколько отстаёт от температуры бани, потом уголь начинает нагреваться быстрее, благодаря окислению. Точка пересечения температурных кривых указывает таким образом на начало энергичного действия кислорода. Чем ниже эта „критическая“ температура, тем опаснее уголь в отношении пожара. Угли с критической температурой немного выше  $100^{\circ}$  считаются очень опасными. Дальше, по предложенной А. П. Ша х н о классификации, идут угли опасные, среднеопасные, почти безопасные. Наконец, температура  $180-200^{\circ}$  соответствует углям безопасным.

Недостатком метода Эр д м а н а и почти всех методов указанной группы является применение значительно более высоких температур, чем температура начала окисления угля в шахтах (иначе реакция шла бы слишком медленно). Только адсорбцию кислорода можно определять при обыкновенной температуре, но адсорбция есть лишь первая стадия воздействия воздуха на уголь, и энергичная адсорбция вовсе не должна обязательно соответствовать легкому окислению угля. Поэтому нельзя пренебрегать методами второй группы, т. е. изучением действия на угли более энергичных окислителей. Это окислители искусственно подобранные, активность угля по отношению к ним может не совпадать с активностью к кислороду, но мы можем с такими окислителями работать при более подходящей к природным условиям температуре.

Из прямых окислителей, т. е. реагентов, отдающих углю кислород, наибольшим признанием пользуется перманганат калия. С ним, особенно в присутствии щелочей или кислот, угли реагируют уже при обыкновенной температуре или при небольшом нагревании достаточно легко для измерения. В. С. К р ы м (11) рекомендует окисление в присутствии серной кислоты. Мы заметили, однако, что при таком окислении выделяется газообразный кислород. Очевидно, происходит разложение марганцовой кислоты, каталитически ускоренное мелко раздробленным углем. Подтверждение этого нашли также у Ф р е н с и с а (42), который наблюдал даже, что иногда перманганат терял столько кислорода, сколько было бы достаточно для полного сжигания угля, а на самом деле вес угля менялся сравнительно немного.

Нейтральный раствор действует слишком медленно (31). Английские и американские исследователи предпочитают пользоваться щелочным раствором  $KMnO_4$  (43). При этом иногда еще предварительно экстрагируют уголь пиридином и для лучшего смачивания прибавляют специального реагента „перминаля“. Однако пиридин не так легко полностью отмыть, так как он может химически присоединяться к кислотным частям в составляющих уголь молекулах. Между тем пиридин сам способен реагировать с перманганатом. Неясно также, вполне ли безразличен к перманганату „перминаль“ и не может ли он быть, например, катализатором, влияющим на скорость окисления и, быть-может, различно для разных углей.

Другой часто применяемый в органической химии окислительный реагент—хромовая смесь—при углях не получил такого распространения, повидимому, благодаря более слабому действию.

Из косвенных окислителей, которые сами не содержат кислорода, привлекло некоторое внимание хлорное железо. Г. И. Стадников (21), В. П. Пентегов и Р. И. Нянкoвская (16) предложили использовать  $FeCl_3$  для определения способности углей к адсорбции. М. В. Вологдин (2, 3) обратил внимание на возможность окислительного действия этого реагента, благодаря способности трехвалентного железа переходить в двухвалентное. Он рекомендует с помощью хлорного железа определять для углей число адсорбции (А) и число восстановления (В).

Наконец, как уже указывалось, Ф. Фишер предложил применить для определения окисляемости углей свободные галогены или выделяющие галоген смеси, например, подкисленный раствор бромистого и бромноватокислого калия.

Что касается методов третьей группы, при которых определяется способность угля к адсорбции того или иного реагента, то от них трудно ожидать хороших результатов. Способность к адсорбции может не совпадать с окисляемостью. Кроме того, далеко не все испытанные в этом отношении реагенты химически относятся безразлично к углям. Так гидроокись бария и пиридин будут реагировать с карбоксилами и фенольными гидроксилами, шавелевая кислота с аминными группами и т. д. При этом если поглощаемый углем реагент вступает во взаимодействие не с теми атомными группами, которые легче всего окисляются, то опыты с таким реагентом, конечно, не могут дать правильной характеристики окисляемости угля.

Желая выбрать из многочисленных методов, предложенных для определения склонности углей к самовозгоранию, такой метод, который был бы по возможности прост (проще, например, способа Эрдмана) и в то же время давал бы правильные результаты, мы испытали на углях Кузбасса действие ряда реагентов, принадлежащих ко второй из перечисленных выше групп. Были испробованы:

- 1) Перманганат калия в кислой, нейтральной и щелочной среде.
- 2) Хромовая смесь.
- 3) Хлорное железо.
- 4) Иод.

Учитывая механизм окисления углей по фенольной теории, можно было опасаться, что галогены, в частности иод, окажутся неподходящими для определения окисляемости. Судя по литературным данным, галогены в первую очередь должны действовать на углеродную двойную связь, а окисление начинается с фенольных групп. В то же время ряд авторов, начиная с Ф. Фишера, указывали на хороший параллелизм между способностью углей к окислению и к поглощению галогенов. Это заставило нас поставить серию опытов по определению иодных чисел фенолов (25). Иодные числа определялись по наиболее обычному методу Гюбля (т. е. в растворе хлороформа и в присутствии  $HgCl_2$ ) и по более простому способу Маргошеса—в водно-спиртовом растворе. В первом случае реакцию вели в течение 24 часов, во втором в течение 5 минут. Концентрация фенолов была 0.00025 г-мол. на литр, иода 0.01 г-мол. Температура 16—20°.

В таблице 1-й даны иодные числа нескольких фенолов в граммах иода на 100 г фенола и в г-мол. на 1-г.молекулу.

Таблица 1

Фенолы	Иодные числа			
	По Гюблю		По Маргошесу	
	В г на 100 фенола	В г мол. на 1 г-м. фенола	В г на 100 г фенола	В г мол на 1 г-м фенола
Фенол	152	0.56	195	0.72
$\alpha$ -нафтол	350	1.98	546	3.09
$\beta$ -нафтол	211	1.10	310	1.81
Пирокатехин	369	1.60		
Резорцин	736	3.19	459	1.99
Гидрохинон	217	0.94	834	1.39
Пирогаллол	679	3.36	742	3.68

Скорость реакции определялась в водноспиртовой среде при концентрации фенола и иода по 0.01 моля на литр и температуре 16—20°. Получены следующие результаты (табл. 2):

Таблица 2

Фенолы	Количество иода в г-мол. на г-мол. фенола, прореагир. за время:			
	2 сек.	1 мин.	5 мин.	30 мин.
Фенол	0.47	0.56	0.78	0.94
$\alpha$ -нафтол	2.10	2.38	3.04	3.94
$\beta$ -нафтол	0.98	1.52	1.82	1.89
Резорцин	1.59	1.88	1.96	3.39
Гидрохинон	1.08	1.39	1.39	1.39
Пирогаллол	3.09	3.23	3.46	4.13

Таким образом, фенолы оказались весьма активными по отношению к иоду. При этом они располагаются по величине иодных чисел и по скорости реакций с иодом в общем в том же порядке, как по своей активности к окислителям, например, к перманганату (27). Следовательно, и при фенольной теории окисления углей иод вполне может быть использован в качестве реагента для определения способности углей к самовозгоранию.

Для определения иодного числа углей (24) мы пользовались в дальнейшем исключительно методом Маргошеса, как более удобным и в смысле доступности реактивов и по скорости проведения опыта. Методика работы была такая: навеска угля в 1 г, измельченная под сито 2500 отв. на кв. см, заливается 25 мл. двудецинормального раствора иода в спирте. Приливается еще 200 мл водного раствора спирта (1:1), и смесь тщательно взбалтывается в течение 5 минут, после чего оставляется в покое еще на 5 минут. Потом уголь отфильтровывается на воронке Бюхнера, осадок на фильтре промывается водным раствором спирта (1:1) до исчезновения желтой окраски, и фильтрат оттитровывается двудецинормальным раствором гипосульфита.

Для тех же углей были проведены опыты с хлорным железом, серноокислым железом (окисным) и хромовой смесью <sup>1)</sup>. Окисление хлорным железом велось так, как рекомендует М. В. Вологдин. Хромовая смесь приготавливалась из 50 мл 2% раствора двуххромокислого калия и 25 мл 20% серной кислоты. Эта смесь приливалась к 0,1 г угля, измельченного под сито с 900 отверстий на квадратный сантиметр. Опыт продолжался один час.

Эти же образцы углей Кузбасса были испытаны в аппарате Эрдмана, причем определялись температура начала энергичного окисления и температура вспышки.

Сопоставление всех полученных цифр показывает, что иодные числа углей лучше всего совпадают с результатами определений по Эрдману. Наибольшее иодное число 17,7 мг иода на 1 г угля, получено у угля с самой низкой температурой самовозгорания (135°), а наименьшее, 6,5 мг иода, у угля, который загорался труднее всех (при 175°). Все образцы с температурой начала энергичного окисления по Эрдману ниже 157° имели иодные числа от 12,5° и выше. Температурам самовозгорания от 162° до 173° соответствовали иодные числа 9, 6—8, 9.

Абсолютного параллелизма не было, именно у углей со средней окисляемостью наблюдались некоторые колебания, но при несовершенстве самого метода Эрдмана и при таких сложных и непостоянных объектах исследования, как каменные угли, полного параллелизма нельзя и ожидать. Однако, если подразделять угли на группы, имея в виду их способность к самовозгоранию, то распределение по иодным числам получится такое же, как по Эрдману.

С хромовой смесью некоторые угли вели себя так, как можно было ожидать, но у других наблюдались резкие отклонения. Образец, наиболее легко загоравшийся и давший самое большое иодное число, раскислил хромовую смесь также больше всех (59,1 мг двуххромокислого калия на 1 г угля), но на втором месте стоял уголь с точкой самовозгорания 173°, т. е. трудно окисляемый воздухом. Дальше шли угли с точками самовозгорания 170° (34,2 мг хромпика), 153° (24,9 мг), 147° (21,3 мг), 168° (20,1 мг). Медленнее всех реагировал (14,5 мг на 1 г угля), один из углей со средней самовозгораемостью (155°). Таким образом, хромовая смесь не показала почти никакого параллелизма ни с поведением углей в аппарате Эрдмана, ни с их иодными числами.

Действие хлорного железа было наиболее сильным (22,8 мг  $FeCl_3$  на 1 г угля) у того же угля с самой низкой точкой самовозгорания. Однако со средними и трудно окисляемыми углями получились еще более неопределенные результаты, например, 2,4 мг при температуре самовозгорания 152°, 12,8 мг при 155°, 0,9 мг при 157°, 0 мг при 168° и 3,5 мг при 170°. Надо заметить еще, что для большей части углей полученные с  $FeCl_3$  числа слишком малы, а это ведет к большим относительным ошибкам при титровании.

Наконец, опыты с  $Fe_2(SO_4)_3$  привели к таким данным, которые никак не могут считаться хоть сколько-нибудь характеризующими окисляемость углей. Здесь наибольшее полученное значение равно 4,2 мг на 1 г угля и относится оно к образцу со средней окисляемостью

<sup>1)</sup> Окисление перманганатом проводилось с другими углями.

(точка самовозгорания  $152^\circ$ ). Легче всего загорающийся уголь дал 3.4 мг, т. е. чуть-чуть меньше угля с температурой самовозгорания  $153^\circ$  (3.5 мг на 1 г) и немного больше одного из трудно окисляемых образцов (3.1 мг при точке самовозгорания  $170^\circ$ ). Все это не согласуется ни с иодными числами, ни с результатами действия хромовой смеси и даже хлорного железа. Например, образец угля, поглотивший 22.8 мг  $\text{FeCl}_3$  на 1 г, с сернокислым железом показал только поглощение 3.4 мг, т. е. почти в 7 раз меньше; с другим углем (точка самовозгорания  $152^\circ$ ) имеем 2.4 мг  $\text{FeCl}_3$  и 4.2 мг  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , с третьим ( $168^\circ$ ) даже 0 мг и 2.1 мг.

Вообще железные соли приходится признать худшими из всех реагентов, какие были у нас испытаны, и совершенно непригодными для оценки способности углей к самовозгоранию.

Особенно хорошее совпадение иодных чисел с результатами испытаний в аппарате Эрдмана объясняется, вероятно, тем, что иод применяется в органических растворителях, хорошо смачивающих уголь. В этом его преимущество перед перманганатом, хромовой смесью и многими другими окислителями. Кроме того с другими окисляющими реагентами часто бывают возможны еще различные осложнения, например, выделение кислорода ( $\text{KMnO}_4$  в кислом растворе, хромовая смесь) или гидролиз ( $\text{FeCl}_3$ ). Наконец, иод наиболее удобен и по самой процедуре проведения опыта. Он прямо оттитровывается гипосульфитом, а непрореагировавшие  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{CrO}_3$  и многие другие, все равно, приходится оттитровывать в виде иода же, но после дополнительной операции прибавления иодистого калия и кислоты. Действовать на угли иодом выгоднее по методу Маргошеса, т. е. просто в спиртовом или водноспиртовом растворе.

Если дальнейшие испытания на большем числе углей дадут такое же совпадение с критическими температурами по Эрдману, какое мы имели до сих пор, то в будущем можно надеяться громоздкий и требующий значительного времени метод Эрдмана заменить много более простым и доступным даже вне какой-либо лаборатории определением иодного числа.

Однако при пользовании самыми лучшими методами определения окисляемости углей надо иметь в виду следующее: 1) Угли в шахтах и штабелях доходят до самовозгорания, т. е. до очень энергичного окисления с сильным разогреванием, не сразу, а после медленного окисления (в течение месяцев) при температуре обыкновенной или немного превышающей обыкновенную. За это время уголь подвергается определенному химическому изменению, которое должно сказаться на способности его к дальнейшему окислению.

Многочисленные штабельные опыты В. С. Крыма (9) и других исследователей показали, что некоторые угли нагревались в течение нескольких месяцев до  $50-70^\circ$ , даже до  $90^\circ$  (но не выше  $100^\circ$ ), а потом температура самопроизвольно снижалась. Очевидно, частичное окисление этих углей делало их менее чувствительными к дальнейшему действию кислорода. У других углей вслед за медленным разогреванием до этих же температур наступал быстрый подъем температуры, кончавшийся воспламенением. Это могло обуславливаться или простым повышением скорости реакции под влиянием нагревания или, может быть, тем, что вещество угля стало более активным под влиянием окисления. В потушенных пожарных очагах

наблюдаются иногда рецидивы пожара. Здесь также может влиять или сохранявшаяся в некоторых местах повышенная температура или изменение вещества угля в сторону более легкой окисляемости.

Теоретически возможно изменение свойств угля в разных направлениях. По фенольной теории, в первой стадии окисления бензольные кольца с одним гидроксилем становятся более гидроксильрованными. Так как многоатомные фенолы окисляются легче одноатомных, то это должно вызвать повышение окисляемости угля. Следующее далее образование карбонильных и карбоксильных групп понижает окисляемость. В отдельных частях сложных молекул и в разных молекулах органической массы угля могут одновременно идти оба рода превращений. Следовательно, и результаты частичного окисления могут быть различными в зависимости от того, какое изменение преобладает.

Отсюда для более полной характеристики данного угля в смысле его способности к самовоспламенению должна быть экспериментально определена не только его окисляемость в свежем виде, но и ее изменение при тех температурах, до которых уголь нагревается в шахте или штабеле перед началом быстрого разогревания.

В одной из прежних работ (26) мы подвергали пять образцов углей Кузбасса окислению воздухом при обыкновенной температуре в течение трех месяцев или при  $70^\circ$  в течение 15 дней. Найдено, что после действия воздуха при обыкновенной температуре все угли стали более стойкими к дальнейшему окислению перманганатом. Из углей, на которые воздух действовал при  $70^\circ$ , три образца реагировали с  $\text{KMnO}_4$  труднее, остальные два легче.

Было проведено также определение изменения окисляемости по иодному числу. Предварительное окисление воздухом велось по большей части при  $100^\circ$ , в одном случае при  $75^\circ$ . Продолжительность опыта была 4 часа, 2 дня и 15 дней. Из девяти взятых углей пять дали снижение иодных чисел после окисления, например, с 7.3 до 6.5, с 16.5 до 13.2, с 19.1 до 15.3. Однако, у двух образцов наблюдалось сначала понижение иодного числа, а потом новое повышение.

Один уголь, с иодным числом 15.0, снизил его после двух суток окисления до 11.0, а через 15 суток иодное число было 17.8; у другого угля имели соответственно  $15.0 \rightarrow 12.0 \rightarrow 18.3$ . Наконец, при окислении двух углей иодные числа стали возрастать с самого начала:  $12.5 \rightarrow 14.7 \rightarrow 19.7$  и  $12.5 \rightarrow 16.8 \rightarrow 21.3$ . Надо думать, что во всех случаях при дальнейшем окислении опять последовало бы снижение иодного числа, но мы до этого не дошли. Отметим еще, что повышение иодного числа у нас давали более молодые угли.

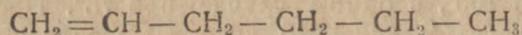
К сожалению, эти опыты ставились не с теми углями, которые изучались перманганатным методом. Кроме того, ни для тех, ни для других углей не было сделано определений самовозгораемости по Эрдману. Это несколько затрудняет сравнение, но во всяком случае общая картина ясна. Результаты данных серий опытов показывают, что изменение окисляемости углей после предварительного действия воздуха при температурах, за которыми еще не обязательно следует пожар, может идти в разных направлениях. Иногда способность угля к дальнейшему окислению понижается, иногда повышается, иногда сначала понижается, потом повышается. Очевидно, для безошибочного отнесения угля к категории опасных

или безопасных в пожарном отношении одного простого определения окисляемости каким бы то ни было способом мало. Такое определение может иметь только ориентировочное значение. Для основательного знакомства со свойствами угля необходимо провести более сложное исследование. 2) Всякое лабораторное определение может дать лишь характеристику самого вещества угля. Возникновение пожара в шахте зависит не только от свойств угля, но и от мощности и залегания его пластов, от свойств окружающих пород, от системы разработки и т. д. Следовательно, чтобы судить о степени опасности возникновения пожара в данном участке, надо учесть и результаты лабораторных испытаний и все местные условия. Значение местных условий видно, например, из того, что лабораторное определение окисляемости указывает на большую способность к самовозгоранию ленинских углей, а не прокопьевских, в штабелях тоже ленинские угли загораются легче, а пожары в шахтах значительно чаще бывают в Прокопьевском районе.

#### IV. О распознавании ранних стадий пожара по составу воздуха в шахте

Большое значение в деле борьбы с подземными пожарами имеет разрешение вопроса, нельзя ли по результатам анализа воздуха в шахте узнать о начале самовозгорания угля, в частности, не является ли признаком пожара нахождение в воздухе окиси углерода.

Если объяснить самовозгорание углей быстрым окислением непредельных соединений, то надо было бы принять, что окись углерода должна появляться только при высоких, характерных для пожара температурах. Было замечено (31), например, образование CO при действии воздуха на гексилен:



при 125—145°. Фенольная теория, как показано выше, предлагает очень простой механизм выделения CO и заставляет считать вероятным образование обоих окислов углерода (CO<sub>2</sub> и CO) даже при обыкновенной температуре. Известно, что наиболее легко окисляемый фенол пирогаллол образует CO при действии воздуха уже без всякого нагревания.

Что касается угля, то опыт практиков уже давно указывал на появление окиси углерода и в таких местах, где нет никаких признаков пожара. Так Грехем и Сторров (17) в южном Йоркшире (Англия) нашли в воздухе нормальных старых выработок от 0.006% до 0.022% CO. К таким же результатам приводят и результаты некоторых лабораторных исследований. А. П. Шахно и Д. А. Поджарская (28), анализируя воздух в банках, в которых в течение нескольких месяцев хранились образцы углей среднеазиатских месторождений Кизил-Кия и Кок-Янгак, везде обнаружили и CO<sub>2</sub> (от 0.36% до 0.88%) и CO (от 0.05% до 0.21%). Н. Ф. Денисова в научно-исследовательском ин-те Кузбассугля (в 1937 г.) проделала ряд опытов с действием на большие куски угля (кубы с ребром в 12 см) воздуха, кислорода, смеси воздуха с кислородом и газа с содержанием 11—15% O<sub>2</sub> и 6—10% CO<sub>2</sub>. Продолжительность опытов была от 58 до 73 дней. Температура 25 и 45°. Везде также найдена окись углерода, содержание которой при 25° доходило до 1%.

В лаборатории органической химии Томского университета были сделаны анализы воздуха в банках с измельченными образцами углей Кузбасса, стоявшими немного больше года. Во всех банках обнаружены угольный ангидрид в количестве 0.1%—0.24% и окись углерода—от 0.05% до 0.28%.

Таким образом опыт показывает, что окись углерода является одним из нормальных продуктов окисления углей воздухом не только при нагревании, но и при обыкновенной температуре. Угли, действительно, ведут себя в этом отношении подобно некоторым фенолам. Следовательно, один факт нахождения СО в воздухе шахты еще не говорит с несомненностью о начале пожара. Возможно, что присутствие окиси углерода укажет на большую способность угля к окислению и на необходимость внимательно следить за данным участком, но во всяком случае оно не может служить основанием к немедленному проведению дорого стоящих мероприятий по устройству перемычек, заливанию и т. д.

Уже после доклада о первых результатах наших работ по изучению процесса окисления углей (на заседании научно-технического совета научно-исследовательского ин-та Кузбассугля 24 декабря 1938 года), на опытном участке шахты № 3 Киселевского рудника, в воздухе была найдена окись углерода, но при подробном обследовании всего участка пожара не было обнаружено.

## V. Определение окисленности углей

Технические свойства ископаемых углей при окислении резко меняются. Всегда наблюдается падение теплотворной способности, почти всегда уменьшается способность к коксованию, меняются выход и состав первичного дегтя при полукоксовании и т. д. Поэтому для народного хозяйства имеет большое значение разработка методики быстрого и точного определения степени окисления угля.

До сих пор такое определение производится по совокупности различных свойств углей, причем особенное внимание обращают на изменение адсорбционной способности, гигроскопичности и показателей, характеризующих способность к коксованию.

Мы разберем здесь методы, основанные на действии на угли различных реагентов, адсорбируемых углем или вступающих с ним в более глубокое взаимодействие.

В качестве таких реагентов берут вещества, убыль концентрации которых в растворе может быть легко определена по изменению окраски или с помощью индикаторов. Были испытаны, например, хлорное железо, иод, метиленовая синь, щавелевая кислота, пиридин, едкий барит.

Хорошо изучено действие на угли хлорного железа. Этот реагент рекомендуется в работах Г. Л. Стадникова и Н. Г. Титова (21), Б. П. Пентегова и Р. Н. Нянковской (16) и М. В. Володина (2, 3), который обратил внимание на то что  $\text{FeCl}_3$  может не только адсорбироваться углем, но и окислять последний, переходя в  $\text{FeCl}_2$ . Это значительно усложняет методику работы. Кроме того, раствор хлорного железа при стоянии портится вследствие гидролиза. Результаты наших опытов (6) и аналогичного исследования, проведенного В. А. Веховым в институте Кузбассугля в Новосибирске, показали также, что определенные по М. В. Володину числа

адсорбции (А) и восстановления (В) получаются слишком малы, что ведет к большой относительной ошибке, и не обнаруживают ясной связи с другими свойствами углей. Как выше было показано (см. табл. 3), числа В резко отклоняются от других показателей окисляемости. Числа А (адсорбции) при окислении регулярно падали, но у некоторых углей они и без окисления были очень малы, даже равнялись нулю; в таких случаях, естественно, нельзя было заметить никакого изменения.

В работе К. И. Сыскова и А. А. Ушаковой (22) мы находим сопоставление величин адсорбции, полученных с иодом, щавелевой кислотой, метиленовой синью и едким баритом. Опыты делались с коксовыми углями Донбасса (шахта „Альберт“, пласт „Атаман“ и шахта „Капитальная“) и с энтбитуминированным тиварчельским лигнитом. Угли окислялись воздухом при температурах до 170°.

Результаты некоторых опытов из указанной работы даны в табл. 5. Приводятся: время окисления в часах, температура и количества поглощенных реагентов в процентах к первоначальным их концентрациям. Концентрации в миллиэквивалентах на 100 мл раствора были при разных углях для иода от 8,98 до 9,85, для щавелевой кислоты почти всегда 6,666, для метиленовой сини от 1,6 до 12, для едкого барита 6,00. Растворы брались в количестве 35 мл на 0,1 г угля.

Таблица 3

	Время окисления в час	Температура	Величина адсорбции по			
			Иоду	Щавел. кисл.	Метилен. сини	Ва (ОН) <sub>2</sub>
Коксовый, шахт. „Альберт“, пл. „Атаман“	0		0,14	—	8,8	—
	20	90°	—	—	—	0,38
	146	160°	0,44	—	12,6	0,99
	200	170°	0,32	0,90	11,2	3,06
	300	170°	0,15	—	7,9	4,80
	340	170°	0,18	—	8,4	5,98
	668	170°	—	1,28	7,8	6,12
Коксовый, шахт. Капитальная	0		0,17	0,13	2,1	0,06
	4	70°	0,14	0,12	1,7	0,06
	52	70°	0,14	—	1,6	0,08
Тиварчельск. лигнит, энтбитуминирован спиртобензолом	0		0,18	0,62	12,8	5,70
	100	140°	0,85	1,22	11,9	6,53
	200	150°	0,39	—	7,9	7,65
	442	150°	0,26	—	8,9	7,94
	570	150°	—	—	—	8,34

Эти данные подтверждают высказанные другими авторами (например, В. С. Крым (11)) положение, что выводы, сделанные на основании величин адсорбции по растворенным в воде веществам, будут зависеть от того, с каким из веществ будет сделан опыт. Такой вывод вполне понятен уже потому, что применявшиеся „адсорбируемые“ вещества, на самом деле далеко не всегда просто адсорбируются. Как мы видели выше, иод действует на угли подобно окислителям и активность углей по отношению к иоду служит мерой не

адсорбционной, а восстановительной их способности. Щавелевая кислота может химически взаимодействовать с теми частями составляющих угли молекул, которые имеют основной характер. Едкий барит и пиридин должны реагировать с кислотными группами, например, с карбоксилем и фенольными гидроксильными группами. Чтобы получить правильное указание на степень окисленности углей, необходимо учесть, какие атомные группы в углях изменяются при окислении и применить реагент, действующий именно на эти группы или группы, в которые они превращаются в процессе окисления. Согласно фенольной теории легче всего реагируют с кислородом воздуха фенольные группы. При этом сначала происходит накопление фенольных гидроксильных групп, дальше появляются карбонильные и, наконец, ангидридные группы и карбоксильные. По изменению содержания каждой из указанных групп можно, следовательно, судить о ходе окисления.

Фенольные, карбоксильные и ангидридные группы проще всего можно определять с помощью реагентов щелочного характера. Действительно, как видно из табл. 5, у К. И. Сыскова и А. А. Ушаковой довольно хороший параллелизм со степенью окисленности углей показал только едкий барит.

При двух хорошо изученных углях (коксовый шахты „Альберт“ и тварчельский лигнит) наблюдалось непрерывное возрастание величины адсорбции по  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  по мере окисления. Уголь шахты „Капитальной“ дал снижение этой величины, но для него было сделано слишком мало определений. Кроме того недостатком в постановке опытов было применение водных растворов, плохо смачивающих угли. Хорошие результаты получили также В. С. Крым и С. И. Семеновичин, пользуясь в качестве реагента на окисленность едким кали (см. выше).

КОН выгодно отличается от едкого барита тем, что допускает использование в качестве растворителя спирта, хорошо смачивающего измельченные угли. Ангидридные группы, если они были в углях, тоже должны были перереагировать и с едким кали и с  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

Недостатком всех щелочных реагентов является то, что они не позволяют определять по отдельности фенольные группы и карбоксильные. Для этой последней цели К. И. Сысков и А. А. Ушакова подвергали исследованные ими угли метилированию диазметаном (действует на все активные гидроксильные) и метиловым спиртом в присутствии  $\text{HCl}$  (этерифицирует только карбоксильные и ангидридные группы). Потом определялось содержание метоксильных групп. По разности можно было вычислить, сколько было в угле фенольных гидроксильных групп. Уголь пласта „Атаман“ после этерификации метанолом дал метоксильное число (в проц.) 0.42. Такая же обработка угля, подвергавшегося окислению в течение 146 час. при  $160^\circ$ , привела к метоксильному числу 2.69. При дальнейшем окислении шло непрерывное возрастание до 3.86% у наиболее окисленного образца (668 час. при  $170^\circ$ ). После действия диазметана для исходного угля получено метоксильное число 2.08, для угля, окислявшегося 140 час. при  $160^\circ$ , тот же уголь дал 11.60%. По разности находим для содержания метоксильных групп, образовавшихся за счет фенольных групп, значения: 1.66%, 3.68, 7.74%. Таким образом, окисление угля привело к возрастанию содержания и фенольных гидроксильных и кислотных групп. У тварчельского лигнита наблюдалось то осложнение, что исходный

уголь давал значительное метоксильное число (10.25). При окислении оно снизилось (до 7.25% после 200 часов действия воздуха при 150°). Однако, для угля, метилированного  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$  и  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , содержание метоксидов в свежих и окисленных образцах осталось почти прежним (11.25% и 11.17%, 21.02% и 21.0%), очевидно за счет образования новых  $\text{OH}$  и  $\text{COOH}$ . Окисление в течение 570 час. при той же температуре привело соответственно к величинам 6.21, 11.35 и 21.30.

Как уже упоминалось, В. С. Крым и С. И. Семенихин в той же своей работе проследили еще за изменением в углях содержания карбонильных групп с помощью фенилгидразина.

Мы проделали такие же определения с углями различных месторождений Кузбасса: Ленинского (пласты Болдыревский, Поджуринский, Байкаимский, Майеровский, Емельяновский), Прокопьевского (пласты III и IV Внутренние, Характерный), Анжерского (пл. Восточный, Андреевский, Десятый), Араличевского, (пл. III Внутренний), Киселевского (шахта 4), Байдаевского (пл. 4). Опыты ставились с фенилгидразином и с гидразингидратом, который также реагирует с альдегидами и кетонами, а избыток его разрушается иодом.

При работе с фенилгидразином после окончательного оттитрования гипосульфитом наблюдалось через некоторое время новое синее окрашивание. Вероятно, часть фенилгидразина окислялась иодом в хинон или какое-нибудь производное последнего, а хиноны постепенно выделяют иод из иодистоводородной кислоты. Опыты с гидразингидратом проводились так: измельченные образцы углей обливались 0.5% водно-спиртовым раствором гидрата (10 мл на 1 г угля). После 30-ти минутного взбалтывания прибавлялся избыток иода (25 мл двудецинормального спиртового раствора). Еще через 10 минут избыток иода оттитровывался. Определение производилось при температуре 10–20°.

Почти все исследованные угли в свежем состоянии показали содержание карбонила не более 0.25%. Только поджуринский дал 0.43% с фенилгидразином и 0.46% с гидразингидратом. Окисленный в природных условиях уголь пласта Емельяновского содержал 0.87% карбонильных групп.

В таблицах 4-й и 5-й приведены данные, характеризующие карбонильные числа углей при их окислении. Для двух углей были определены еще числа мягкости по И. В. Геблеру (6) и значения тепло-творной способности в кал. на кг.

Таблица 4

Опыты с фенилгидразином

Угли	% карб. групп. на орг. массу	Q	Число мягк.
Прокопьевск, шахт. 7, пл. IV, свежий уголь	0.04	7800	212
Он же, окисл. возд. 20 час. при 15° . . .	0.035	7653	102
Он же, окисл. возд. 40 час. при 135° . . .	0.04	7530	15
" " " 60 " " . . . . .	0.08	7538	0
Ленинск, пл. Поджуринск., св. уг. . . . .	0.43	6692	0
Он же, окисл. возд. 20 час. при 135° . . .	0.55	6399	0
" " " 40 " " . . . . .	0.68	6399	0
" " " 80 " " . . . . .	0.66	6337	0



возможности определения зон окисленности углей тут же, на месте, химическое определение окисленности может быть без труда поставлено и в любом месте хранения и потребления угля. Надо отметить еще, что если указанные определения производить в массовом масштабе, то исследование каждого угля займет очень немного времени. Один сотрудник в течение рабочего дня может определить кислотное или карбонильное число для двадцати и более образцов.

Чтобы решить, какой из химических способов определения окисленности углей наиболее пригоден для практической работы, необходимо (как было сказано и об определении окисляемости) испытать эти способы на большом числе образцов угля и притом на углях разных типов. У нас, например, почти не были затронуты бурые угли, а между тем весьма интересно научиться быстро отличать их от окисленных каменных. Испытание на окисленность и определение содержания карбониллов проводилось большей частью на разных углях, что мешало сравнительной оценке методов. Важно не ограничиваться окислением при нагревании, а сделать больше опытов с углями, окисленными при естественных условиях и т. д.

## VI. Изменение коксующести углей при окислении и химизм процесса коксования

Способность углей давать при нагревании пригодный для металлургии кокс меняется при окислении более резко, чем состав и многие другие свойства. Почти всегда качество углей в этом отношении ухудшается. Только в немногих случаях угли после частичного окисления давали кокс более прочный. На это указывают, например, Шмидт, Эдлер, Дэвис (46), И. В. Геблер и А. И. Шустова (5) и другие.

Самый процесс коксования до сих пор рассматривается почти исключительно с физической стороны. Наблюдают, что при нагревании уголь расплавляется, потом расплав в результате химического разложения с выделением газов и паров—затвердевает. Вопрос о том, не происходит ли при затвердевании химическое соединение более простых молекул в более сложные, остается почти не затронутым. Есть предположение только, что бензольные кольца могут соединяться с выделением водорода, давая графитоподобную структуру. Однако согласно данным рентгенографии кокс по своему строению значительно отличается от графита. Кроме того, кокс часто бывает тверже графита, что тоже заставляет допустить еще и другие типы связей, иногда более прочные, чем в графите.

Разбирая, какие активные группы атомов в составляющих каменный уголь молекулах могут реагировать между собой при коксовании, нельзя не обратить внимание на группы фенольные и карбонильные. В статье Р. В. Randall, M. Bengel и С. М. Grooscock (45) „О желочном перманганатном окислении органических веществ, выбранных по их отношению к химическому строению углей“ мы находим замечание, что при образовании некоторых углей может происходить конденсация фенольных и аминных тел с альдегидными телами наподобие образования смол (как, например, фенол конденсируется с формальдегидом, давая бакелит).

Можно думать, что не исключена возможность применения этого объяснения к коксованию углей. В углях есть фенольные группы и

карбонилы (не альдегидные, а кетонные, но кетоны тоже способны к реакциям конденсации). При нагревании те и другие вполне могут конденсироваться между собою. В результате, если уголь состоит из сравнительно небольших молекул, то эти молекулы будут соединяться в более сложные агрегаты. Если же вся масса органического вещества, положим, какого-нибудь куска угля, связана так, что в ней нельзя различить отдельных молекул, так сказать, представляет одну молекулу, то таким же образом могут сцепляться отдельные части этой молекулы. И в том и в другом случае вещество должно стать более прочным, что как раз характеризует кокс.

Наряду с этим в других местах может происходить и графитоподобное сцепление бензольных колец. Кроме того, должна иметь значение также способность угля или некоторых составных частей его расплавляться, так как реакции лучше идут в растворах, чем в твердой фазе. Однако это последнее обстоятельство, не являясь решающим.

В Донбассе в последние годы успешно проводятся опыты с получением подобного коксу вещества из антрацита. Как известно, антрацит непосредственно для доменной плавки непригоден, так как при нагревании легко рассыпается. Опыты с предварительным прокаливанием антрацита (подобно коксованию каменных углей) с подогревом от постороннего источника тепла не дали хороших результатов. Тогда Г. К. Мирошниченко (13) предложил использовать тепло от частичного сжигания самого антрацита.

Антрацит засыпают в особые печи, разжигают и пропускают воздух с водяным паром. Максимальная температура при этом достигает 1150—1350°. Около 10% топлива выгорает, остальное превращается в так называемый термоантрацит, очень напоминающий кокс и вполне пригодный для выплавки чугуна в домне и для изготовления электродов, вообще заменяющий различные виды кокса. Испытания в барабане и в приборе на сбрасывание показали, что термоантрацит превосходит по механической прочности антрацит и не уступает коксу. При раздавливании антрацит показывает в среднем сопротивление 200 кг/см<sup>2</sup>, термоантрацит 650 кг/см<sup>2</sup>, кокс 123 кг/см<sup>2</sup> древесный уголь 26 кг/см<sup>2</sup>. При испытании на раздавливание в раскаленном виде (термическая стойкость), что особенно важно для доменного процесса, термоантрацит оказался в несколько раз (до 6,7 раз) прочнее взятого за образец кокса и раз в 20 прочнее антрацита. При этом раздавливание термоантрацита и кокса приводило только к появлению трещин, антрацит же рассыпался в мелочь. Очень интересно также, что твердость термоантрацита по шкале Мооса доходила до 8 и даже до 9 при твердости антрацита не более 5.

Состав антрацита при обработке по способу Г. К. Мирошниченко менялся так. Резко убывало содержание водорода: с 1.35%—1.73% у антрацита до 0.25%—0.48%. Содержание углерода немного повышалось: с 94.73%—96.17% до 97.0—97.95%. Количество серы колебалось в разные стороны. Количество азота и кислорода убывало с 1.61%—2.64% до 1.08%—1.48%.

Учитывая эти изменения в составе, большую прочность и твердость, а также тот факт, что для получения термоантрацита антрацит подвергают не только нагреванию, но и частичному окислению,

химизм образования термоантрацита можно мыслить следующим образом:

Сам антрацит имеет слишком мало фенольных и карбонильных групп, чтобы при нагревании могла произойти конденсация с образованием прочного продукта. Однако в состав органического вещества антрацита входят бензолные кольца, при углеродах которых еще сохранились в довольно большом числе водородные атомы. При окислении в первую очередь образуются фенольные группы, за счет внедрения кислорода между атомами углерода и водорода. Дальше идет превращение групп СОН в карбонилы (см. фенольную теорию), которые могут конденсироваться с оставшимися в других местах фенольными группами. При наиболее благоприятном соотношении этих активных групп может получиться продукт с весьма большой механической прочностью и твердостью, так как по своей структуре он в некоторых частях похож не на графит, а на алмаз (прочные связи во всех направлениях, а не только в одной плоскости). Вторая и третья части этого процесса (окисление в карбонилы и конденсация) должны вести как раз к убыли содержания водорода и отчасти кислорода, если в реакции принимают участие еще те карбонильные группы, которые могли быть в антраците. Превращение антрацита в термоантрацит происходит при этом, повидимому, вовсе без появления жидкой фазы.

Если высказываемые здесь соображения справедливы, то у углей способность к коксованию при некотором окислении иногда должна возрастать. Это будет происходить в тех случаях, когда в свежем виде уголь имеет слишком мало фенольных или карбонильных групп (может быть, и тех и других), а на определенной стадии окисления их соотношение делается более благоприятным. Этим могут объясняться приводимые в литературе факты повышения прочности кокса из частично окисленных углей.

Определив, при каком содержании фенольных групп и карбониллов уголь дает лучший кокс, и проследив за изменением в этих группах в процессе окисления того или иного угля, мы могли бы судить могут ли технические свойства последнего улучшиться при действии на него воздуха и насколько именно нужно его для этой цели окислить.

Это объяснение химизма коксования может быть использовано практически еще в другом направлении. Из углей, содержащих много фенольных групп и мало карбониллов и, наоборот, с большим содержанием карбонильных и малым фенольных групп, можно надеяться получить хороший кокс после смешения тех и других в надлежащей пропорции. Если угли неплавки, то может быть полезно добавить еще третьего компонента, который создал бы жидкую среду. Таким образом, можно было бы составлять шихту для коксовых печей на основании некоторых химических определений.

Сказанное здесь имеет пока только предварительный характер. Для проверки требуется большая экспериментальная работа. До сих пор способность углей к коксованию определяется только на основании испытаний физического характера (различные пластометрические показатели, числа мягкости и т. д.) Весьма интересно было бы вместе с этими испытаниями определять для тех же углей содержание наиболее важных атомных групп: фенольных, карбонильных,

может быть, еще карбоксильных. Только проведя сотни таких опытов, можно будет судить о том, насколько правильны даваемые мною объяснения происходящих с углями процессов и возможно ли будет заранее оценивать технические свойства углей и вычислять состав шихты из некоксуемых по отдельности углей на основании двух-трех простых химических определений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Войтова.—ХТТ, 7, № 3, стр. 249—262, 1936 г.
2. М. В. Вологдин.—ХТТ, 8, № 4, стр. 311—324, 1937.
3. М. В. Вологдин и Е. А. Камендровская.—ХТТ 7, № 1, стр. 22—31 1936 г.
4. И. В. Геблер.—Природа пластического состояния каменных углей, методика определения качества угольного расплава и систематика углей в отношении коксующих и иных свойств (диссертация, Томск, 1939 г.).
5. И. В. Геблер и А. И. Шустова.—Изв. ТИИ, 60, № 2, стр. 11—36, 1940 г.
6. М. Ю. Григорьев и А. И. Плеханова.—Изв. ТИИ 60 № 3, стр. 53—56 1940 г.
7. Н. Ф. Ершов.—Жур. Прик. Химии, 12, 875—877, 1939 г. и др.
8. В. С. Крым.—Химия твердого топлива, изд. 2-е, стр. 272, 1936 г.
9. В. С. Крым.—ХТТ, 1, № 4, стр. 3, 1930 г.
10. В. С. Крым.—Химия твердого топлива, стр. 156.
11. В. С. Крым.—ХТТ, 3, № 2—3, стр. 161, 1932 г.
12. В. С. Крым и С. И. Семенихин.—ХТТ, 8, № 9, стр. 782—785, 1937 г.
13. Г. К. Мирошниченко.—Термоантрацит, как новый вид металлургического топлива (Москва, 1938 г.).
14. Ф. Муллерт—Сера в углях, стр. 10—11, 1932 г.
15. В. Т. Пальвелев.—ХТТ, 8, № 9, стр. 793, 1937 г.
16. Б. П. Пентегов и Р. Н. Нянковская.—Труды Дальневосточного ун-та серия VII, № 6.
17. А. Путили.—Новейшие данные о самовозгорании угля, стр. 106—107, 1933 г.
18. Г. Л. Стадников.—Химия угля, стр. 280, 1933.
19. Г. Л. Стадников.—Химия угля, стр. 156.
20. Г. Л. Стадников.—Химия угля, стр. 282.
21. Г. Л. Стадников и Н. Г. Титов.—ХТТ, 4, № 1, 1933.
22. К. И. Сысков и А. А. Ушакова.—ХТТ, 8, № 8, стр. 692—702, 1937 г.
23. Б. В. Тронов.—Труды ТГУ, 94, 3—35 (1938) и др.
24. Б. В. Тронов и М. Ю. Григорьев.—Изв. Томск. индуст. ин-та, 60, № 3, стр. 46—49, 1940 г.
25. Б. В. Тронов и В. З. Григорьева.—Изв. ТИИ, 60, № 3, стр. 41—45 1940 г.
26. Б. В. Тронов и А. И. Кравченко.—О возможности применения перманганатного метода для определения окисляемости углей (стр. 175).
27. Б. В. Тронов, А. И. Кравченко и Е. Л. Юденичев а.—Скорость окисления фенолов перманганатом калия (стр. 161).
28. А. П. Шахло и Д. А. Поджарская.—ХТТ, 8, № 9, стр. 813—820, 1937 г.
29. Шевченко.—Хим. рефер. журн. 1935 г. № 12.
30. Штрахе-Лант.—Химия угля, стр. 263, 1931 г.
31. E. Afferni. Ann. chim. appl. 27, 366—372, 1937.
32. E. Erdmann. Brennstoff—Chemie. 3, 258, 1922.
33. E. Erdmann. Br.—Ch. 3, 266, 1922.
34. F. Fischer. Zeit. angew. Chem. 1899, 764—767; 787—790.
35. Fischers Jahresber. 39, 13, 1908.
36. W. Francis. Fuel. 17, № 12, 363—372, 1938.
37. W. Francis. R. W. Wheeler. Journ. Chem. Soc. 127, 112, 1925.
38. W. Francis. R. W. Wheeler. Fuel. 11, 356—359, 1932.
39. W. Fuchs. Br.—Ch. 11, 332, 1930.
40. W. Fuchs. Zeit. angew. Chem. 44, 116, 1931.
41. W. Fuchs, W. Stengel. Br.—Ch. 10, 303, 1929.
42. W. Fuchs, W. Stengel, F. Bangert. Br.—Ch. 9, 181, 1928.

43. H. Heatcoat. Fuel. 12, I, 4. 1933.
44. D. J. W. Kreulen. Chem. Weekbl. 29, 282; Chem. Zbl. 1932 II, 2402
45. R. B. Randall, M. Benger, C. M. Groocock. Proc. Roy. Soc. (London),  
A. 165, 432—52. 1938.
46. L. D. Schmidt, J. L. Edler, J. D. Davis. Industr. engin. Chem. 23, № 11  
1346—1353. 1938.
47. M. Stopes, R. W. Wheeler. Fuel. 2, 122. 1923.

## К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ КАМЕННОГО УГЛЯ И О ПРИЧИНАХ ЕГО САМОВОЗГОРАНИЯ

*Б. В. Тронов, А. И. Кравченко и Е. В. Юденичева*

### Скорость окисления фенолов перманганатом калия

Органическая масса каменного угля есть смесь сложных органических соединений с очень большими молекулами. Даже извлекаемые из угля с помощью различных реагентов вещества, которые являются отчасти уже продуктами разложения исходного материала, отчасти представляют более простые составные части его, часто имеют молекулярный вес порядка тысяч. Так, для извлекаемых щелочами гуминовых кислот найдены величины молекулярного веса до 1700 (1). Строение этих кислот окончательно не установлено, но несомненно присутствие в их молекулах различных колец (бензольных и др.), непредельных углеводородных групп, различных кислородсодержащих групп атомов: карбоксила, фенольного и спиртового гидроксидов, эфирных групп и т. д. (2). Очень сложно также строение выделяемых органическими растворителями битумов. Еще сложнее должен быть ни в чем не растворимый „остаточный уголь“.

Желая подойти к выяснению механизма окисления каменного угля в различных условиях, полезно предварительно изучить отношение к окислителям более простых органических соединений, содержащих те же активные группы, которые мы находим в составных частях угля. Таким путем можно надеяться определить, какие из содержащихся в угле функциональных групп будут окисляться в первую очередь и могут давать начало процессу самовозгорания, а это могло бы привести к разработке удобного и быстрого метода определения способности к самовозгоранию.

В производственных условиях, в шахтах, штабелях и т. д., уголь подвергается действию кислорода воздуха, однако этот окислитель для лабораторного исследования менее удобен и его стараются заменить при определении активности угля перманганатом калия, хлорным железом, азотной кислотой и другими окисляющими реагентами.

В нашей лаборатории давно уже ведется работа по изучению окислительного действия перманганата на каменные угли и на разнообразные более простые органические вещества.

Из соединений, для которых была определена скорость реакции с перманганатом калия, особенно активными оказались непредельные спирты (3), непредельные монокарбоновые, дикарбоновые и трикарбоновые кислоты жирного ряда (4), кислоты бензольного ряда с двойной связью в боковой цепи (5). Весьма быстро окисляются также

жирные амины в щелочной среде (6) и ароматические амины во всяких условиях (7).

Группы с двойными связями между углеродами в каменном угле, несомненно, имеются, и в литературе встречается мнение, что эти группы в первую очередь присоединяют кислород. Это мнение настолько распространено, что некоторые исследователи как будто считают правильность его почти очевидной. Так, Войтова Е. В. в статье „Изменяемость тквибульских углей при хранении в штабелях“ (8) пишет: „Явления самовозгорания и самоокисления углей при хранении в значительной степени зависят (по крайней мере—по мнению большинства исследователей) от наличия в них ненасыщенных соединений, поглощающих довольно жадно кислород и обусловливающих течение экзотермических реакций. По количеству таких соединений можно судить о склонности таких углей к окислению“. Дальше она приводит результаты определения для углей одного числа.

О нахождении в углях аминных групп известно очень мало. Возможность их влияния на окисляемость углей, насколько нам известно, никем не учитывалась. Можно думать еще о сернистых органических соединениях, окисляемость которых количественно не определялась, но, по видимому, довольно значительна. Легко окисляются также альдегиды, углеводы и некоторые другие.

Очень большого внимания, по нашему мнению, заслуживают фенольные группы. Известно, что из всех хорошо изученных и легко доступных органических веществ особенной активностью по отношению к окислителям, в частности к кислороду, отличается пирогаллол. Он является лучшим реагентом на кислород при анализе газовых смесей; пирогаллолом же освобождают иногда азот воздуха от кислорода, когда хотят работать в атмосфере азота с примесью только еще более инертных газов (9). Другие фенолы, напр., обыкновенный фенол, крезолы, нафтолы, гидрохинон и др., не так активны, но все-таки окисляются довольно легко, заметно окрашиваясь, напр., при стоянии на воздухе.

В каменном угле фенольные группы есть, и, вероятно, в довольно большом количестве. Не исключена возможность, что процесс окисления начинается именно с них.

В прежних исследованиях по скорости окисления органических соединений перманганатом фенолы не были нами затронуты потому, что с ними очень трудно проводить опыты. За несколько секунд перманганат раскислялся иногда почти нацело.

Теперь мы решили все-таки определить скорость реакции, хотя бы и с меньшей точностью, беря продолжительность опытов от 1 секунды. Из фенолов были взяты: фенол, орто-крезол, мета-крезол, пара-крезол, пирокатехин, резорцин, гидрохинон. Для выяснения влияния других заместителей мы исследовали еще орто-оксибензальдегид и салициловую кислоту. Взяли еще хинон, как промежуточный продукт при окислении фенола, и спирты аллиловый, пропиловый и изопропиловый для сравнения фенолов с предельными и непредельными соединениями жирного ряда.

Окисление велось в нейтральной, кислой ( $H_2SO_4$ ) и щелочной (KOH) среде. Почти во всех опытах концентрация всех реагирующих компонентов была 0,01 г-мол. на литр, т. е. меньше, чем в других

работах. С фенолом и алиловым спиртом окисление проведено еще при обычной концентрации 0,03 г-мол. на литр; в этих же условиях были окислены медленно реагирующие пропиловый и изопропиловый спирты. Так как фенолы со щелочами образуют феноляты, то мы брали еще по 2 г-мол. щелочи на 1 г-мол. фенола. Результаты получились почти такие же, как при эквимолекулярном отношении. При салициловой кислоте для создания нейтральной и щелочной среды добавлялась, конечно, лишняя молекула щелочи на нейтрализацию карбоксила.

Реакция велась при температуре от 17 до 22°. За ходом окисления следили, оттитровывая оставшийся активный кислород (гипосульфитом после прибавления  $K_2$  и  $HCl$ ).

Опыты дали следующие результаты.

### Окисление в нейтральной среде

#### 1. Фенол. Конц. $C_6H_5OH$ и $KMnO_4 = 0,01$ .

Продолж. опыта в сек.	1	2	3	4	5	7				
% истрач. активн. кисл.	4,9	15,6	25,4	33,2	39,5	48,8				
Время в сек.	10	15	20	25	30	60	300	600	900	3600
%	54,6	60,2	61,7	63,1	63,3	65,6	69,3	70,7	71,7	72,2

#### 2. Фенол. Конц. $C_6H_5OH$ и $KMnO_4 = 0,03$

Время в сек.	1	2	3	4	5	10
%	25,0	43,6	49,0	53,7	55,7	59,8

#### 3. Ортокрезол. Конц. 0,01

Время в сек.	1	2	3	4	5	10	30	60	300	3600	7200
%	48,3	54,7	56,9	59,5	60,8	62,5	65,5	67,3	70,3	72,4	73,3

#### 4. Мета-крезол. Конц. 0,01.

Время в сек.	1	2	3	4	5	10	30	60	3600	7200
%	25,4	51,7	54,2	58,1	61,0	63,1	66,1	69,9	74,2	75,4

#### 5. Пара-крезол. Конц. 0,01.

Время в сек.	1	2	3	4	5	10	30	60	3600	7200
%	22,0	50,0	53,8	55,9	56,8	59,3	61,0	62,7	68,6	69,5

#### 6. Пирокатехин. Конц. 0,01.

Время в сек.	1	2	3	4	5	10	30	60	900	3600	7200
%	53,6	55,4	57,1	59,4	60,3	64,3	72,8	76,3	80,4	83,0	84,4

#### 7. Резорцин. Конц. 0,01.

Время в сек.	1	2	3	4	5	10	60	1800	3600	7200
%	63,6	65,5	66,4	67,0	67,7	68,3	70,3	79,7	81,0	82,1

### 8. Гидрохинон. Конц. 0,01

Время в сек.	1	2	3	4	5	10
%	48,4	49,3	49,5	50,0	51,4	53,7
Время в сек.	15	20	25	30	60	300
%	54,6	56,6	57,1	57,6	61,4	70,7

### 9. Пирогаллол. Конц. 0,01.

Время в сек.	1	2	3	4	5	10
%	77,0	82,7	83,2	84,1	85,0	87,6
Время в сек.	30	60	300	3600	7200	
%	89,4	90,3	92,0	92,9	93,8	

### 10. Ортооксibenзальдегид. Конц. 0,01.

Время в сек.	3	4	5	10	15	20	25
%	0,43	0,83	1,66	12,1	22,5	30,0	40,0
Время в сек.	30	45	60	300	3600	7200	
%	44,6	54,2	58,8	67,5	71,3	71,7	

### 11. Салициловая кислота. Конц. 0,01.

Время в мин.	1	2,5	5	7,5	10	15
%	0,8	6,1	14,9	23,0	28,2	35,5
Время в мин.	30	45	60	90	120	
%	43,5	50,0	55,6	61,3	62,9	

### 12. Хинон. Конц. 0,01.

Время в сек.	1	2	3	4	5	10
%	48,0	56,1	58,2	59,4	61,1	62,7
Время в сек.	30	60	300	600	3600	
%	66,4	69,3	75,8	78,7	83,6	

### 13. Аллиловый спирт. Конц. 0,01.

Время в сек.	1	2	3	4	5	10
%	8,6	15,9	21,1	25,0	28,9	36,2
Время в сек.	30	900	1800	3600	7200	
%	45,7	47,4	51,3	59,6	60,1	

### 14. Аллиловый спирт. Конц. 0,03

Время в сек.	1	2	3	4	5	10	30	60	300
%	18,9	26,0	30,7	34,5	36,8	39,5	42,6	44,6	49,3

### 15. Пропиловый спирт. Конц. 0,03,

Время в часах.	1	3	24	48,	67	96
%	0,67	2,02	10,7	18,0	22,0	26,3
Время в час.	114	135	166	27	237	284
%	31,3	35,2	40,5	42,9	46,8	48,7

16. Изопропиловый спирт. Конц. 0,03.

Время в час.	4	8	25	48	69	96	119	136	167	189
%	3,66	7,33	14,7	26,0	33,0	38,7	47,8	44,0	44,7	46,7

Окисление в щелочном растворе

17. Фенол. Конц.  $C_6H_5OH$ ,  $KMnO_4$  и  $KOH = 0,01$ .

Время в сек.	1	2	3	4	5	7	10
%	19,3	28,0	34,4	39,9	45,0	51,8	55,0
Время в сек.	15	20	30	60	300	3600	7200
%	58,7	60,3	62,8	34,3	68,2	69,1	69,5

18. Фенол. Конц. 0,03

Время в сек.	1	2	3	4	5
%	27,2	44,6	54,1	57,8	60,2

19. Орто-крезол. Конц. 0,01.

Время в сек.	1	2	3	4	5	10	30	60	3600	7200
%	45,8	52,1	54,2	56,4	58,5	60,2	61,9	65,3	66,1	66,5

20. Мета-крезол. Конц. 0,01.

Время в сек.	1	2	3	4	5	10	30	60	3600	7200
%	39,8	48,0	53,8	57,6	58,5	61,4	64,4	66,9	68,6	69,5

21. Пара-крезол. Конц. 0,01.

Время в сек.	1	2	3	4	5	10	30	60	3600	7200
%	34,7	48,7	51,3	53,4	54,7	58,3	59,3	60,2	66,1	66,5

22. Пирокатехин. Конц. 0,01.

Время в сек.	1	2	3	4	5	10	30	60	3600	7200
%	54,4	57,5	59,3	61,5	63,7	68,6	74,8	76,1	81,9	83,2

23. Резорцин. Конц. 0,01.

Время в сек.	1	2	3	4	5	10	60	300	1800	3600	7200
%	60,5	62,1	62,7	63,6	65,5	66,8	71,3	75,4	80,8	83,0	83,0

24. Гидрохинон. Конц. 0,01.

Время в сек.	1	2	3	4	5	10	20	30	60	300	600
%	47,5	48,2	49,1	50,9	52,5	55,7	56,8	59,1	66,8	76,8	78,2

25. Пирогаллол. Конц. 0,01.

Время в сек.	1	2	3	4	5	10	30	60	300	720
%	76,1	82,3	82,3	83,3	85,0	86,7	89,4	89,9	91,2	91,2

### 26. Ортооксибензальдегид. Конц. 0,01.

Время в сек.	1	2	3	4	5	7	10
%	5,4	13,8	19,6	21,2	26,3	34,2	41,7
Время в сек.	15	20	30	60	300	3600	7200
%	50,0	53,7	58,2	62,3	68,0	73,8	74,2

### 27. Салициловая кислота. Конц. 0,01.

Время в сек.	10 с.	30 с.	1 м.	2,5 м.	5 м.	7,5 м.	10 м.	15 м.	30 м.	60 м.	120
%	2,38	6,34	13,5	23,0	33,3	43,7	46,4	52,0	58,7	62,7	68,5

### 28. Хинон. Конц. 0,01.

Время в сек.	1	2	3	4	5	10	30	60	300	3600	7200
%	46,5	54,1	56,6	57,4	59,0	61,1	65,2	68,0	82,0	91,4	93,4

### 29. Аллиловый спирт. Конц. 0,01.

Время в сек.	1	2	3	4	5	10	30	1800	3600	7200	8000
%	7,0	14,0	18,4	22,8	25,4	27,2	34,6	44,3	55,3	59,2	63,2

### 30. Аллиловый спирт. Конц. 0,03.

Время в сек.	1	2	3	4	5	10	30	60	300	600
%	13,5	21,3	15,4	27,9	29,4	33,4	36,1	38,2	42,9	50,7

### 31. Пропиловый спирт. Конц. 0,03.

Время в час.	1	3	24	48	67	94	114
%	0,67	2,36	13,3	20,3	24,3	27,7	32,7
Время в час.	135	166	187	217	237	284	48,4
%	86,2	39,1	41,4	43,2	46,8	48,4	

### 32. Изопропиловый спирт. Конц. 0,03.

Время в час.	1	3	4	6	8	24	47	68	94	118	136
%	3,33	14,0	23,7	30,0	34,0	43,0	52,0	54,3	55,5	56,2	56,9

### Окисление в кислой среде.

### 33. Фенол. Конц. $C_6H_5OH$ , $KMnO_4$ и $H_2SO_4 = 0,01$ литр.

Время в сек.	1	2	3	4	5	7	15
%	16,7	46,5	64,3	77,5	83,6	87,6	89,0
Время в сек.	60	300	600	900	1800	3600	7200
%	90,1	91,4	92,8	93,7	95,5	97,3	97,7

### 34. Фенол. Конц. 0,03.

Время в сек.	1	2	3	4	5
%	51,0	80,1	82,1	85,5	87,2

35. Ортокрезол. Конц. 0,01.

Время в сек.	1	2	3	4	5	10	30	60	3600	7200
%	26,3	59,7	76,7	81,8	85,2	85,6	89,0	90,0	96,6	97,5

36. Метакрезол. Конц. 0,01.

Время в сек.	1	2	3	4	5	10	30	60	3600	7200
%	46,6	69,9	79,7	81,4	83,1	86,4	88,1	90,3	95,8	97,0

37. Пара-крезол. Конц. 0,01.

Время в сек.	1	2	3	4	5	10	30	60	3600	7200
%	8,4	35,2	52,5	68,6	78,4	83,9	86,4	87,3	91,5	95,8

38. Пирокатехин. Конц. 0,01.

Время в сек.	1	2	3	4	5	10	30	60	3600	7200
%	65,0	75,7	78,3	79,6	80,5	81,4	82,7	86,3	96,4	97,3

39. Резорцин. Конц. 0,01.

Время в сек.	1	2	3	4	5	10	30	60
%	77,0	91,8	93,8	95,0	95,7	95,9	96,6	97,2

40. Гидрохинон. Конц. 0,01.

Время в сек.	1	2	3	4	5	10	30	60	900	1800
%	76,5	77,0	77,4	77,8	78,3	78,7	79,6	80,9	81,3	82,2

41. Пирогаллол. Конц. 0,01.

Время в сек.	1	2	5
%	92,0	98,2	98,2

42. Орто-оксибензальдегид. Конц. 0,01.

Время в сек.	1	2	3	4	5	7
%	5,73	25,4	46,3	55,7	70,1	79,5
Время в сек.	10	30	60	300	600	7200
%	85,7	88,5	89,3	92,6	97,5	98,4

43. Салициловая кислота. Конц. 0,01.

Время в сек.	1	2	3	4	5	7	10
%	3,57	24,6	27,8	34,5	41,7	48,4	57,9
Время в сек.	15	30	60	3600	7200		
%	64,3	73,0	79,0	88,9	89,9		

44. Хинон. Конц. 0,01.

Время в сек.	1	2	3	4	5	10	30	60	3600
%	66,1	68,5	69,4	70,2	71,0	72,2	75,4	77,4	87,1

45. Аллиловый спирт. Конц. 0,01.

Время в сек.	1	2	3	4	5	10
%	8,77	16,2	26,8	30,70	34,2	45,2
Время в сек.	30	60	900	1800	3600	7200
%	53,9	57,5	66,7	68,9	78,9	81,1

46. Аллиловый спирт. Конц. 0,03.

Время в сек.	1	2	3	4	5
%	22,0	39,5	47,3	51,4	51,1

47. Пропиловый спирт. Конц. 0,03.

Время в час.	1	1,5	2	3	4	5	6	7	8
%	8,00	18,0	20,4	29,0	36,3	43,0	47,0	48,7	51,3

48. Изопропиловый спирт. Конц. 0,03.

Время в час.	2	4	8	26	46	67
%	3,33	6,66	11,3	24,3	31,7	35,7
Время в час.	94	114	136	166	188	
%	38,3	40,7	42,4	42,4	44,1	

Вычисление констант скорости не дало удовлетворительного результата. Замечается возрастание константы по мере хода процесса. Во многих случаях это можно объяснить тем, что при очень малых промежутках времени (порядка 1—2 сек.) реагирующие вещества не успевают хорошо смешаться, но, повидимому, имеет место и автокатализ (как иногда уже наблюдалось (10)). Напр., окисление пропилового спирта шло часами; следовательно, смесь была хорошо перемешана, и все-таки за 1,5 часа в кислом растворе перманганат раскислялся на 18%, а за 1 час—только на 8%. Примерно от 50% окисление в щелочной и нейтральной среде обыкновенно очень замедлялось, так как в этих условиях некоторые вещества могут раскислить перманганат только до  $MnO_2$  (т.е. на 60%). Дальнейшая реакция почти всегда или вовсе не идет или (при особенно активных восстановителях) идет, но заметно медленнее. В кислом растворе ход окисления более равномерен.

Сравнение скоростей пришлось провести по промежуткам времени, в которые тратился одинаковый процент активного кислорода. За единицу была принята скорость раскисления перманганата фенолом. Были взяты промежутки через 5% и из полученных величин относительной скорости выведены средние. Так как отношение скоростей иногда резко менялось, то мы приводим две таблицы: одну для общего промежутка от 0 до 50%, другую для 50—70%. В последнюю таблицу включены еще (в скобках) некоторые числа, соответствующие еще большим процентам (до 98%). Напр., пирогаллол в присутствии кислоты дал в одну секунду 92%. Здесь точность еще меньше—тем более, что при особенно активных фенолах и при аллиловом спирте возможна еще реакция с иодом<sup>1)</sup>. Однако, полученные результаты дают все же понятие о порядке величин скорости и помогают разрешению основного интересующего нас вопроса.

<sup>1)</sup> Определение скорости действия иода на фенолы будет предметом отдельной работы.

Таблица 1

Средние величины относительной скорости реакции для промежутка от 0% до 50% при конц 0,01

№ п/п	Окисляемые вещества	Относит. скорость реакции для среды		
		нейтр.	щел.	кисл.
1.	Фенол . . . . .	1, [1402]	1,51	2,63
2.	Орто-крезол . . . . .	6,96	5,62	3,65
3.	Мета-крезол . . . . .	3,61	4,34	6,34
4.	Пара-крезол . . . . .	3,34	3,94	1,92
5.	Пирокатехин . . . . .	—	—	—
6.	Резорцин . . . . .	—	—	—
7.	Гидрохинон . . . . .	6,80	5,86	—
8.	Пирогаллол . . . . .	—	—	—
9.	Орто-окси-бензальдегид . . . . .	0,18	0,73	1,64
10.	Салициловая кислота . . . . .	0,0053	0,021	1,06
11.	Хинон . . . . .	6,91	6,10	—
12.	Аллиловый спирт . . . . .	0,83	0,68	0,97

Таблица 2

Средние величины относительной скорости реакции для промежутка от 50% до 70% при конц 0,01.

№ п/п	Окисляемые вещества	Относ. скор. реакции для среды.		
		нейтр	щел.	кисл.
1.	Фенол . . . . .	1	0,72	28,9
2.	Орто-крезол . . . . .	3,68	2,67	39,2
3.	Мета-крезол . . . . .	3,50	2,42	50,2
4.	Пара-крезол . . . . .	1,89	1,41	23,9
5.	Пирокатехин . . . . .	9,41	13,1	124
6.	Резорцин . . . . .	22,2	11,9	(~2000)
7.	Гидрохинон . . . . .	0,93	1,53	(~500)
8.	Пирогаллол . . . . .	(~150)	(~50)	(~50000)
9.	Орто-окси-бензальдегид . . . . .	0,27	0,48	19,7
10.	Салициловая к-та . . . . .	0,0029	0,008	4,89
11.	Хинон . . . . .	4,71	3,69	83,8
12.	Аллиловый спирт . . . . .	0,0037	0,0024	0,19

Таблица 3

Средние величины относительной скорости реакции при конц. 0,03 (для 0%—48%).

№ п/п	Окисляемые вещества	Относ. скор. реакц. для среды.		
		нейтер.	щел.	кисл.
1.	Фенол . . . . .	1 [10565]	1,16	3,05
2.	Аллиловый спирт . . . . .	0,32	0,10	0,89
3.	Пропиловый спирт . . . . .	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
4.	Изопропиловый спирт . . . . .	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$

Примечание: в скобках приведена относительная скорость окисления фенола по сравнению с метиловым спиртом, скорость реакции которого с перманганатом принималась за единицу в прежних работах.

## Выводы

### 1. Сравнение фенолов с предельными и с непредельными спиртами жирного ряда

Результаты наших опытов показывают, что фенолы раскисляют перманганат в сотни тысяч и миллионы раз быстрее одноатомных спиртов предельного ряда и несколько быстрее даже непредельного аллилового спирта. Впрочем, сравнивая  $C_6H_5OH$  и  $CH_2=CH-CH_2OH$ , необходимо учесть, что первый промежуточный продукт окисления аллилового спирта—глицерин дальше реагирует не так быстро (11), а промежуточные продукты, даваемые фенолом, как гидрохинон или хинон, окисляются легче самого фенола. Поэтому каждая молекула фенола сразу раскислит несколько молекул  $KMnO_4$ . Следовательно, хотя для скорости окисления  $C_6H_5OH$  получились формально несколько большие величины, на самом деле фенол реагирует с перманганатом, вероятно, немного медленнее аллилового спирта. Однако, порядок величин одинаков. Что же касается некоторых других фенолов, особенно пирогаллола, то они окисляются иногда во много тысяч раз легче аллилового спирта.

Отсюда вполне возможно, что и в каменном угле именно фенольные группы являются теми частями и составляющими его молекул, которые окисляются в первую очередь. Такое предположение надо считать во всяком случае не менее вероятным, чем мнение об особенной активности двойных связей. Для окончательного выяснения необходимо, конечно, взять из непредельных соединений не только аллиловый спирт и изученные в прежних работах кислоты; кроме этого надо испытать действие разнообразных окислителей, в том числе свободного кислорода <sup>1)</sup>.

### 2. Влияние на окисляемость фенола различных заместителей

Здесь также можно отметить следующее.

а) Крезолы почти всегда (кроме пара-крезола в кислой среде) реагировали с перманганатом несколько быстрее  $C_6H_5OH$ . Следовательно, метильная группа немного расшатывает молекулу фенола.

б) Второй гидроксил, как и следовало ожидать, вызывает возрастание скорости реакции часто во много раз. В таком же направлении действует третья гидроксильная группа. Влияние положения гидроксильных групп в наших опытах оказалось не таким, как бывает при действии других окислителей. Напр., при фотографическом проявлении применяются пирокатехин и гидрохинон, но не резорцин, который, повидимому, труднее восстанавливает соли серебра. У нас же резорцин при всяких условиях реагировал легче гидрохинона, а иногда и легче пирокатехина,—это зависит от природы окислителя.

---

<sup>1)</sup> Наблюдавшаяся некоторыми авторами (см., напр., работу Войтовой Е. В.) зависимость между иодным числом и способностью углей к окислению может между прочим обуславливаться тем, что фенолы также легко реагируют с галоидами. Сделанные Григорьевыми М. Ю. и В. З. предварительные опыты дали для наиболее активных фенолов (резорцина и особенно пирогаллола) очень большие иодные числа.

в) Орто-оксибензальдегид, несмотря на наличие легко окисляемой альдегидной группы, реагировал несколько медленнее фенола. Салициловая кислота окислялась много труднее.

В таблицах 4-ой и 5-ой приведены отношения скоростей реакции всех взятых соединений к скорости окисления фенола при тех же условиях.

Таблица 4

Отношения скоростей окисления различных фенолов и др. к скорости окисления  $C_6H_5OH$  в одинаковых условиях (для 0% — 50%).

№ п. п.	Окисляемые соединения	Отнош. скор. окисл. для среды.		
		нейтр.	щел.	кисл.
1.	Фенол . . . . .	1	1	1
2.	Орто-крезол . . . . .	7	4,7	1,3
3.	Мета-крезол . . . . .	3,6	3,4	2,0
4.	Пара-крезол . . . . .	3,3	3,0	0,78
5.	Пирокатехин . . . . .	—	—	—
6.	Резорцин . . . . .	—	—	—
7.	Гидрохинон . . . . .	6,8	4,9	—
8.	Пирогаллол . . . . .	—	—	—
9.	Оксибензальдегид . . . . .	0,18	0,40	0,65
10.	Салициловая к-та . . . . .	0,0053	0,0088	0,41
11.	Хинон . . . . .	6,9	5,2	—
12.	Аллиловый спирт . . . . .	0,83	0,21	0,36

б л и ц а

Отношение скоростей окисления различных фенолов и др. к скорости окисления  $C_6H_5OH$  в одинаковых условиях (для 50% — 70%).

№ п. п.	Окисляемые вещества	Отнош. скор. окисл. для среды		
		нейтр.	щел.	кисл.
1.	Фенол . . . . .	1	1	1
2.	Орто-крезол . . . . .	3,7	2,8	1,3
3.	Мета-крезол . . . . .	3,5	2,8	1,6
4.	Пара-крезол . . . . .	1,9	1,2	0,74
5.	Пирокатехин . . . . .	9,4	63	1,8
6.	Резорцин . . . . .	22	37,5	(~80)
7.	Гидрохинон . . . . .	0,93	6,3	(~20)
8.	Пирогаллол . . . . .	(~150)	(~80)	(~2000)
9.	Оксибензальдегид . . . . .	0,27	1,9	0,64
10.	Салициловая к-та . . . . .	0,0029	0,0082	0,19
11.	Хинон . . . . .	4,7	10,8	1,6
12.	Аллиловый спирт . . . . .	0,0037	0,0021	0,026

### 3. Влияние среды

В таблицах 6-ой и 7-ой для каждого окисляемого вещества за единицу принята скорость раскисления им перманганата в нейтральной среде (также отдельно для промежутков 0% — 50% и 50% — 70%).

Таблица 60%—50%

№ п. л.	Окисляемые вещества	Среда		
		нейтр.	щел.	кисл.
1.	Фенол . . . . .	1	1,5	2,6
2.	Орто-крезол . . . . .	1	0,8	0,6
3.	Мета-крезол . . . . .	1	1,1	1,5
4.	Пара-крезол . . . . .	1	1,1	0,6
5.	Пирокатехин . . . . .	1	—	—
6.	Резорцин . . . . .	1	—	—
7.	Гидрохинон . . . . .	1	0,96	—
8.	Пирогаллол . . . . .	1	—	—
9.	Оксибензальдегид . . . . .	1	4,2	8,9
10.	Салициловая к-та . . . . .	1	3,7	212
11.	Хинон . . . . .	1	0,9	—
12.	Аллиловый спирт . . . . .	1	0,6	7,7

Таблица 7 50%—70%

№ п. л.	Окисляемые вещества	Среда		
		нейтр.	щел.	кисл.
1.	Фенол . . . . .	1	0,7	29
2.	Орто-крезол . . . . .	1	0,6	3,8
3.	Мета-крезол . . . . .	1	0,8	13
4.	Пара-крезол . . . . .	1	0,6	20
5.	Пирокатехин . . . . .	1	1,3	48
6.	Резорцин . . . . .	1	0,97	( ~ 100)
7.	Гидрохинон . . . . .	1	1,8	( ~ 500)
8.	Пирогаллол . . . . .	1	0,96	( ~ 300)
9.	Оксибензальдегид . . . . .	1	1,8	47
10.	Салициловая к-та . . . . .	1	2,8	360
11.	Хинон . . . . .	1	1,3	14
12.	Аллиловый спирт . . . . .	1	0,7	59

Таблица показывает, что простые фенолы с одним гидроксильным группой реагируют со щелочным раствором перманганата несколько медленнее, чем с нейтральным; в присутствии  $H_2SO_4$  скорость реакции заметно повышается. Тем и другим фенолы (13) напоминают монокарбоновые кислоты (12), а замедлением окисления в щелочной среде резко отличаются от спиртов предельного ряда (13). Аллиловый спирт в этом отношении примыкает к фенолам. При двух или трех гидроксильных группах щелочь почти не замедляет, а иногда и несколько ускоряет реакцию с перманганатом, кислота же ускоряет ее во много раз. Так же ведут себя резко выделяющиеся по абсолютной скорости окисления оксибензальдегид и оксикислота бензольного ряда. У хинона щелочь несколько ускоряет окисление, кислота несколько больше.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fuchs W.—Angew. Chem. 44, 116, 1931.
2. Fuchs W.—Brennst-Chem. 332, 1930.
- Крым В. С.—Химия твердого топлива, 2-е изд., стр. 139—141. 1936.
3. Тронов Б. В., Луканин А. А. и Павлинов И. И.—ЖРХО 59, 1173—1197. 1927.

4. Тронов Б. В. и Яловая М. Т.— Труды ТГУ. 94, 1938.
  5. Тронов Б. В. и Григорьева А. А.—ЖРХО. 61, 663—665. 1929.
  6. Никонова Л. С.—Изв. СХТИ № 2. 1931.
  7. Тронов Б. В., Дьяконова Л. Н. и Ходалевич М. Т. Изв. ТИИ 59, № 3, стр. 118—126. 1942.
  8. Войтова Е. В.—Хим. тверд. топл. 7, № 3, стр. 249—262. 1936.
  9. Шахно А. П. и Поджарская Д. А.—Хим. тв. топл. 8, 813—820. 1937.
  10. Тронов Б. В. и Жариков И. И.—Изв. СХТИ. № 2. 1931.
  11. Тронов Б. В. и Синявин М. П.—ЖРХО. 61, 2389. Изв. СХТИ № 2. 1931.
  12. Тронов Б. В. и Яловая М. Т.—Изв. ТИИ. 54, № 11, стр. 3—17. 1935.
  13. Тронов Б. В. и Кравченко А. И.—Труды ТГУ. 87. № 2, стр. 100—104  
1935.
-



## К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ КАМЕННОГО УГЛЯ И О ПРИЧИНАХ ЕГО САМОВОЗГОРАНИЯ

*Б. В. Тронов и А. И. Кравченко*

Статья 3-я.

### О возможности применения перманганатного метода для определения окисляемости и окисленности углей

В литературе приводится много методов определения активности ископаемых углей по отношению к окислителям. В качестве окислителей применялись: свободный кислород, т. е. тот окислитель, действию которого подвергаются угли в естественных условиях, озон, азотная кислота, марганцовокислый калий, хлорное железо. Выведен ряд закономерностей, позволяющих по результатам лабораторных испытаний судить до некоторой степени о способности угля к самовозгоранию.

Значительно меньше внимания уделялось вопросу о том, как узнать, не подвергся ли уголь уже раньше частичному окислению, и о том, легче или труднее такой уголь поддается дальнейшему окислению.

Из работ последнего времени по этому вопросу особенно можно отметить статью Вологдина М. В. (1) „Угли Храмцовской площади Черемховского месторождения“. Автор указанной работы действовал на измельченные угли водным раствором хлорного железа и определял:

- 1) количество адсорбированного  $FeCl_3$  (число адсорбции А),
- 2) количество восстановленного  $FeCl_3$  (число восстановления В).

Сравнивая различные типы углей, Вологдин находит, что бурые угли дают большое число адсорбции и большое число восстановления. У каменных углей адсорбция очень слаба, число восстановления несколько меньше, чем у бурых. Наконец, окисленные каменные угли опять сильно адсорбируют  $FeCl_3$ , но еще слабее его восстанавливают. При этом изменение адсорбции становится заметным раньше каких-либо других изменений в угле, например, в его химическом составе.

Этот как будто довольно хорошо разработанный метод исследования имеет однако и некоторые недостатки и, повидимому, не может получить общего признания.

Мы решили испытать в качестве реагента для определения окисленности угля более простой в экспериментальной работе перманганат калия.

Объектами исследования были следующие угли Кузбасса

№ и. п.	Место-рожден.	№ проб.	Шахта	Пласт.	Крыло	Мощность	Wp.	Wa.	Ac.
1	Прокопьевск		Коксующийся, мало окисленный*)						
2	"	—	ш. № 5	Мошный	Северн.	12,85	—	—	—
3	"	—	Зиминка	—	—	—	—	—	—
4	Кемерово (несамовоз- горающийся)	2486	№ 11	Мошный	Северн.	9,15	2,91	0,84	4,25
5	" (несамовоз- горающийся)	3119	Черная гора	Гон-гор.	Юг	1,62	2,86	1,18	12,16

Что касается условий проведения реакции, то некоторые авторы применяли перманганат в кислой среде, другие пользовались щелочным раствором. Так Крым В. С. (2) брал децинормальный раствор  $KMnO_4$  с прибавлением разбавленной серной кислоты. У Крейлена (3) был 0,01 N  $KMnO_4$ , также с  $H_2SO_4$ , при чем окисление велось при кипячении. Фрэнсис (4) и Гиткуш (5) считают, что, например, при определении склонности углей к самовозгоранию более точные результаты дает  $KMnO_4$  в присутствии щелочи. При этом для окисления берется не непосредственно уголь, а остаток после экстракции его пиридином. Реакция ведется также при кипячении.

Ввиду имеющихся разногласий в предлагаемых методах мы поставили опыты в разных средах—нейтральной, щелочной и кислой и при разных температурах—комнатной ( $17-18^\circ$ ) и при  $70^\circ$ .

Каждый образец угля брался прежде всего неокисленным (точнее: слабо окисленным, так как у нас были пробы, сохранявшиеся без специальных предосторожностей). Эти же угли и в таком же измельчении подвергались окислению воздухом при комнатной температуре в течение 3 месяцев. Наконец, часть образца окислялась на воздухе при  $70^\circ$  в течение 15 дней; фактически окисление при этой температуре продолжалось около 150 часов, так как на ночь нагревание прекращалось. Угли измельчались до прохождения через сито в 400 отверстий на 1 см и задерживались на сите в 900 отверстий на 1 см. Навеска угля в 1,00 г обливалась 10 мл раствора перманганата, иногда еще в  $KOH$  или  $H_2SO_4$ . Концентрация всех компонентов была 0,03 г мол. на литр. Смесь по возможности чаще взбалтывалась. Через определенное время брались пробы реагирующей смеси и в них (после отфильтровывания от угля) определялся титрованием с гипосульфитом (с  $KJ$ ,  $HCl$  и крахмалом) оставшийся активный кислород.

\*) Точное месторождение нам неизвестно.

Результаты опытов выражены в следующих таблицах.

Таблица 1

1. Уголь № 1 (коксующийся), не подвергавшийся окислению воздухом  
Опыт велся при 17–18°

Время в час.	Процент прореагир. активного кислорода		
	Нейтр. раствор	Щелочн. раствор	Кисл. раствор
5	1,5	6	6,5
10	3,0	12,5	13
15	5,0	19	19,5
20	7	23,5	26
25	9	28	32
35	11	32	37
45	13	35,5	40,5
55	16	38	43,5
65	19	40	44
75	24	42	46
85	30	46	48
95	36	49	50,5

Таблица 2

2. Уголь № 1 (коксующийся), окисленный воздухом при комнатной температуре в течение 3 месяцев  
Опыт при 17–18°

Время в час.	Процент прореагир. активного кислорода		
	Нейтр. раств.	Щелочн. раств.	Кисл. раств.
5	0,5	7,1	8,0
10	0,8	10,0	9,9
15	1,1	13,2	13,1
25	1,5	17,0	15,0
35	2,0	19,5	16,1
45	2,2	23,5	17,5
55	2,5	25,0	19,0
65	3,0	27,1	20,0
75	4,1	29,5	21,5
85	4,5	32,0	22,5
105	5,0	36,0	23,5
125	—	41,0	30,3

Таблица 3

3. Уголь № 1 (коксующийся), окисленный воздухом при 70° в течение 15 дней.  
Опыт при 17–18° Опыт при 70°

Время в час.	% истрач. активн. кислорода			Время в мин.	% истрач. активн. кислорода		
	Нейтр. раств.	Щелочн. раств.	Кисл. раств.		Нейтр. раств.	Щелочн. раств.	Кисл. раств.
3	1,5	5,2	10,4	15	2,1	5,0	10,0
5	2,5	8,5	15,5	30	4,6	10,1	15,0
10	5	15,2	19,7	60	6,6	15,2	21,7
15	7	23,0	23,0	75	8,9	20,2	25,1
25	10	35,0	29,2	90	13,5	28,2	35,0

Время в час.	% истрач. активн. кислорода			Время в мин.	% истрач. активн. кислорода		
	Нейтр. раств.	Щелочн. раств.	Кисл. раств.		Нейтр. раств.	Щелочн. раств.	Кисл. раств.
35	11,5	42,5	33,2	105	16,0	34,6	37,1
45	12,5	48,0	32,5	120	20,0	36,4	38,6
55	16	51,2	34,2	135	24,9	40,0	40,0
65	21	53,1	35,1	150	29,0	42,3	43,0
75	24,5	55,2	36,3	165	32,5	45,0	—
85	26	57,4	37,5	180	36,1	48,0	—
95	28	59,2	39,3	210	40,0	—	—
105	30,5	60,0	40,6	360	44,9	—	—

Таблица 4

4. Прокопьевский уголь (шахта № 5), неокисленный.  
Опыт при 17—18° Опыт при 70°

Время в час.	% истрач. активн. кислорода			Время в час.	% истрач. активн. кислорода		
	Нейтр. раств.	Щелочн. раств.	Кисл. раств.		Нейтр. раств.	Щелочн. раств.	Кисл. раств.
1	0,7	2,0	5,0	0,5	6,3%	8,3	16,1
5	4,0	10,0	16,8	1,0	9,3	15,1	24,8
10	7,0	13,5	22,0	—	—	—	28,4
20	11,1	18,3	27,4	1,5	10,3	18,6	33,3
30	13,0	22,9	31,6	2,0	12,7	26,0	36,7
40	15,2	27,2	36,8	3,0	20,8	28,4	44,6
50	17,5	31,3	40,4	4,0	24,8	38,2	49,0
60	20,0	34,2	43,1	5,0	27,7	45,8	66,1
70	22,0	37,2	45,2	8,0	51,4	60,7	70,0
80	24,0	40,0	—	10,0	60,7	66,1	—
90	26,0	43,1	—	—	—	—	—
110	29,1	—	—	—	—	—	—
140	34,0	—	—	—	—	—	—
190	46,0	—	—	—	—	—	—

Таблица 5

5. Прокопьевский уголь (шахта № 5), окисл. при комнатной температуре в течение 3 месяцев  
Опыт при 17—18° Опыт при 70°

Время в час.	% истр. активн. кисл.			Время в час.	% истр. активн. кислор.		
	Нейтр. раств.	Щелочн. раств.	Кисл. раств.		Нейтр. раств.	Щелочн. раств.	Кисл. раств.
1,7	1,8	2,7	8,3	0,25	1,5	2,2	10,9
5,0	2,7	3,7	10,8	0,5	3,3	4,1	15,7
24	4,1	11,1	13,0	1,0	5,6	13,1	21,8
48	6,7	17,6	20,6	1,5	9,7	20,6	25,9
72	11,6	22,5	28,1	2,0	10,9	25,8	31,9
115	15,3	36,8	30,2	2,5	13,9	28,7	33,3
140	17,3	49,2	32,8	4,25	15,4	35,4	37,9
				5,0	16,5	44,6	40,1

Таблица 6

6. Прокопьевский уголь (шахта № 5), окисл. при 70° в течение 15 дней  
Опыт при 17–18°

Время в час.	% истрач. активн. кислорода		
	Нейтр. раств.	Щелочн. раств.	Кисл. раств.
1,0	0,9	1,8	7,4
4,0	1,8	4,6	11,1
16,5	4,1	14,8	15,3
24	6,5	19,0	16,7
48	11,1	26,5	17,6
72	13,4	34,1	24,2
98	16,2	39,0	28,3
143	20,4	49,0	34,0
170	26,5	57,6	37,2

Таблица 7

7. Прокопьевский уголь (шахта Зиминка), неокисленный  
Опыт при 17–18° Опыт при 70°

Время в час.	% истрач. активн. кисл.			Время в час.	% истрач. активн. кисл.		
	Нейтр. раств.	Щелочн. раств.	Кислый раств.		Нейтр. раств.	Щелочн. раств.	Кисл. раств.
5	2,4	5,5	14,8	1	6,9	9,3	—
18	13,7	25,0	25,9	2	13,9	23,4	—
49	18,6	31,3	33,3	3	15,2	36,2	—
71	21,6	39,3	38,7	—	—	—	—
96	25,4	41,1	40,2	4	16,8	39,0	—
113	26,4	48,0	41,2	5	17,2	46,4	—
191	36,2	61,7	46,0	7	20,5	—	—
240	41,1	63,7	50,0	—	—	—	—
264	42,1	65,2	51,4	—	—	—	—

Таблица 8

8. Прокопьевский уголь (шахта Зиминка), окислявшийся 3 месяца  
при комнатной температуре  
Опыт при 17–18° Опыт при 70°

Время в час.	% прореаг. акт. кисл.			Время в мин.	% прореаг. акт. кислор.		
	Нейтр. раств.	Щелочн. раств.	Кисл. раств.		Нейтр. раств.	Щелочн. раств.	Кисл. раств.
2	—	2,7	5,3	15	0,37	2,6	13,1
6	3,2	3,7	13,9	30	3,30	7,0	17,6
24	4,2	11,6	16,2	60	7,5	11,2	21,4
50	6,0	20,6	20,1	90	8,2	19,1	26,5
71	7,5	24,4	25,6	120	10,9	22,9	29,9
93,5	9,0	28,5	28,9	150	13,1	26,6	34,2
120	9,9	—	—	255	17,2	32,3	37,4
141	—	38,3	32,5	300	19,8	40,2	40,6

Таблица 9

9. Прокопьевский уголь (шахта Зиминка), окислявшийся 15 дней при 70°  
Опыт при 17—18° Опыт при 70°

Время в час.	% истрач. акт. кисл.			Время в час.	% истрач. акт. кисл.		
	Нейтр. раств.	Щелочн. раств.	Кисл. раств.		Нейтр. раств.	Щелочн. раств.	Кисл. раств.
3	1,8	4,1	7,9	0,25	3,3	9,5	10,9
16,5	6,0	15,8	9,5	0,5	4,1	11,6	13,4
24	8,1	20,9	12,8	1	5,6	13,9	17,3
47	10,2	29,8	18,1	1,5	7,0	16,3	22,1
93	14,5	43,7	30,2	2,0	9,7	18,9	27,0
141	18,0	52,5	41,7	3,0	12,8	24,4	30,2
214	23,1	—	48,9	4,0	15,0	31,5	33,9
				5,0	16,6	36,8	37,9

Таблица 10

10. Кемеровский уголь № 2486 (самовозгорающийся), неокисленный

Время в час.	Опыт при 17—18°			Время в час.	Опыт при 70°		
	% истрач. акт. кисл.				% истрач. акт. кисл.		
	Нейтр. раств.	Щелоч. раств.	Кисл. раств.		Нейтр. раств.	Щелочн. раств.	Кисл. раств.
2,5	—	2,6	8,5	0,25	2,6	3,3	8,6
18,5	1,5	7,5	12,5	0,5	3,1	6,0	14,4
43,5	3,0	12,7	15,4	1,0	4,5	10,4	18,0
67	5,1	18,7	19,7	1,5	6,9	15,5	20,3
115	10,5	23,8	22,6	2,0	7,6	18,9	22,6
168	14,2	32,6	25,3	3,0	—	22,4	25,4
216	15,0	42,4	34,4	4,0	9,8	27,2	29,2
310	15,8	50,0	37,5	5,0	11,1	31,2	34,6

Таблица 11

11. Кемеровский уголь № 2486, окислявшийся 15 дней при 70°. Опыт при 17—18°

Время в час.	% истрач. активн. кисл.		
	Нейтр. раств.	Щелочн. раств.	Кисл. раств.
22	4,5	11,2	13,4
47	7,2	16,5	15,5
71	9,1	21,3	18,9
97	10,8	25,6	22,3
144	14,5	34,9	24,2
168	15,3	40,2	25,8
200	18,7	42,8	28,5
288	20,5	45,9	31,8

Таблица 12

12 Кемеровский уголь № 3119 (несамовозгорающийся), неокисленный

Время в час.	Опыт при 17—18°			Опыт при 70°			
	% истрач. акт. кисл.			% истрач. акт. кисл.			
	Нейтр. раств.	Щелоч. раств.	Кисл. раств.	Время в мин.	Нейтр. раств.	Щелочн. раств.	Кисл. раств.
9	2,2	3,6	8,6	8	—	—	10,1
18,5	4,0	6,0	10,5	15	1,8	3,3	14,6
43	7,2	10,4	14,1	30	3,8	4,9	19,1
64	9,3	15,8	17,3	60	5,6	7,8	—
116	12,4	24,9	21,0	90	—	9,7	26,2
168	16,3	34,5	26,2	180	8,1	16,8	32,9
210	20,7	41,6	29,8	240	10,2	21,0	36,6
				300	11,9	25,5	39,8

Таблица 13

13. Кемеровский уголь № 3119 (несамовозгорающийся),  
окислявшийся 15 дней при 70°. Опыт при 17—18°

Время в час.	% истрач. акт. кислор.		
	Нейтр. раств.	Щелочн. раств.	Кисл. раств.
6	—	0,8	9,1
22	2,1	4,5	15,0
47	4,5	8,5	15,5
71	5,8	10,9	16,3
96	6,4	13,8	18,5
144	8,5	19,1	20,1
168	9,9	22,2	21,3
200	12,1	27,3	24,6

При таком сложном и нерастворимом в воде объекте, как уголь, не было смысла вычислять какую-либо константу скорости реакции. Поэтому мы ограничиваемся сравнением промежутков времени, в течение которых тратился одинаковый процент активного кислорода. В таблицах 14—18 приводятся средние величины относительной скорости, вычисленные так же, как мы делали во всех работах по окислению органических соединений.

Таблица 14

Величины средн. относит. скор. реакции для Прокопьевского угля, шихты Заминка  
Средн. относительная скорость реакции

	Нейтр. раств.				Щелочн. раств.				Кисл. раств.							
	0—10		10—20		20—30		30—40		0—10		10—20		20—30		30—40	
	0	10	20	30	0	10	20	30	0	10	20	30	0	10	20	30
1. Свежий уголь, реакция при 17—18° . . . . .	0,99	1,00	0,78	0,69	2,0	3,0	2,5	1,93	4,0	4,2	3,12	1,93				
2. Свежий уголь, реакция при 70° . . . . .	8,9	9,1	—	—	13,9	50	70,2	53,8	—	—	—	—				
3. Уголь, окисл. при 17—18°, реакция при 17—18° . . . . .	0,2	—	—	—	0,6	1,7	1,56	1,30	3,0	1,1	1,40	1,17				
4. Уголь, окисл. при 17—18°, реакция при 70° . . . . .	7,9	17,0	—	—	15	60	53	50,4	69	65,6	49,9	34,4				

	Нейтр. раств.				Щелоч. раствор				Кисл. раств.			
	0-10	10-20	20-30	30-40	0-10	10-20	20-30	30-40	0-10	10-20	20-30	30-40
5. Уголь, окисл. при 70°, реакция при 17-18° . . . . .	0,3	0,2	—	—	3,0	3,3	2,5	2,14	0,89	1,2	1,87	1,45
6. Уголь, окисл. при 70°, реакция при 70° . . . . .	6,9	10,0	—	—	20,0	30,2	35,6	34,5	45,5	40,0	34,8	27,6

Т а б л и ц а 15

Величины средн. относит. скорости реакции для Кемеровского угля № 2486

	Средн. относ. скорость реакции											
	Нейтр. раств.				Щелочн. раств.				Кисл. раств.			
	0-10	10-20	20-30	30-40	0-10	10-20	20-30	30-40	0-10	10-20	20-30	30-40
1. Свежий уголь, реакция при 17-18° . . . . .	0,24	0,19	—	—	0,68	0,55	0,60	0,67	1,22	0,66	0,66	1,07
2. Свежий уголь, реакция при 70° . . . . .	5,44	—	—	—	24,00	24,8	20,4	—	75,0	24,8	20,4	—
3. Уголь, окисл. при 70°, реакция при 17-18° . . . . .	0,27	0,17	—	—	1,16	0,66	0,72	—	1,29	0,50	0,30	—

Т а б л и ц а 16

Величины средн. относит. скорости реакции для Кемеровского угля № 3119

	Средн. относит. скорость реакции											
	Нейтр. раств.				Щелочн. раств.				Кисл. раств.			
	0-10	10-20	20-30	30-40	0-10	10-20	20-30	30-40	0-10	10-20	20-30	30-40
1. Свежий уголь, реакция при 17-18° . . . . .	0,24	0,20	—	—	0,53	0,51	0,72	0,94	1,22	0,29	0,47	—
2. Уголь, окисл. при 70°, реакция при 17-18° . . . . .	0,17	—	—	—	0,36	0,35	0,47	—	2,54	0,21	—	—

### Выводы

1) Окисляемость различных углей при одинаковых условиях

В таблицах 17-й и 18-й за единицу везде принята скорость окисления угля из шахты № 5 Прокопьевского рудника.

Как показывают числа этих таблиц, имевшиеся у нас три образца углей Прокопьевского месторождения окисляются перманганатом заметно легче двух Кемеровских углей.

Определенного соотношения между скоростью реакции с перманганатом и способностью угля к самовозгоранию из результатов наших опытов вывести нельзя. О Кемеровском угле № 2486 нам было сообщено, что он подвержен самовозгоранию. Уголь № 3119 не за-

горадся. Между тем скорость окисления обоих углей перманганатом оказывается почти одинаковой (при всяких условиях).

Наконец, сравнение чисел таблиц 17-й и 18-й показывает, что разные угли дают большую разницу в скорости реакции с  $KMnO_4$  при 17—18°, чем при 70°. Следовательно, для более четкой характеристики угля лучше подвергать его окислению перманганатом без нагревания.

Таблица 17  
Относительная скорость реакции для различных углей

	Нейтр. раств.				Щелочн. раств.				Кисл. раств.			
	0—10	10—20	20—30	30—40	0—10	10—20	20—30	30—40	0—10	10—20	20—30	30—40
1. Прокоп. уголь, шахта № 5 . . . . .	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2. Прокоп. уголь № 1 . . . . .	0,52	0,75	1,10	1,57	0,60	1,03	0,98	0,60	0,19	0,40	1,47	1,67
3. Прокоп. уголь, шахта Зиминка . . . . .	0,99	1,00	0,78	0,69	0,67	1,00	0,89	0,74	0,40	0,53	1,04	1,67
4. Кемер. уголь № 2486 . . . . .	0,24	0,19	—	—	0,23	0,18	0,21	0,26	0,12	0,08	0,22	0,36
5. Кемер. уголь № 3119 . . . . .	0,24	0,20	—	—	0,18	0,17	0,26	0,35	0,12	0,04	0,16	—

Таблица 18  
Относительная скорость реакции для различных углей. Опыты при 70°

	Нейтр. раствор				Щелочн. раствор				Кисл. раствор			
	0—10	10—20	20—30	30—40	0—10	10—20	20—30	30—40	0—10	10—20	20—30	30—40
1. Прокоп. уголь шахты № 5 . . . . .	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2. Прокоп. уголь № 1 . . . . .	1,25	0,44	0,97	1,03	0,60	0,73	1,50	1,71	0,40	0,35	0,40	0,87
3. Прокоп. уголь шахты Зиминка . . . . .	0,89	0,30	—	—	0,28	0,96	1,38	1,08	—	—	—	—
4. Кемер. уголь № 2486 . . . . .	0,54	—	—	—	0,48	0,48	0,40	—	—	—	—	—

## 2. Влияние среды

Если для каждого угля принять за единицу скорость раскисления перманганата в нейтральном растворе, то для щелочной и кислой среды получаются следующие числа:

Таблица 19  
Относительная скорость реакции для каждого угля при разных условиях

Угли	Щелочн. раств.				Кисл. раств.			
	0—10	10—20	20—30	30—40	0—10	10—20	20—30	30—40
Уголь № 1	3,8	4,1	2,5	1,0	3,6	4,3	4,0	3,2
Шахта № 5	3,0	3,0	2,8	2,6	10,0	8,0	3,0	3,0
Шахта Зиминка	2,0	3,0	3,2	2,8	4,0	4,2	4,0	2,8
Уголь № 2486	2,9	3,0	3,0	3,0	5,1	3,5	3,6	4,8
Уголь № 3119	2,2	2,5	2,5	2,5	5,1	1,4	1,6	—

Из чисел этой таблицы видно, что прибавление щелочей и кислот ускоряет реакцию углей с перманганатом, причем кислота действует в общем несколько сильнее. Впрочем, надо отметить, что в кис-

лой среде относительная скорость реакции иногда бывает в начале очень велика, а потом резко падает. Может быть, это связано с другим возможным здесь процессом, именно с разложением марганцовой кислоты или ее ангидрида при каталитическом воздействии угля (7). Поэтому скорость раскисления перманганата в кислом растворе не может (во всяком случае для некоторых углей) служить характеристикой восстановительной способности угля. Лучше применять  $KMnO_4$  в нейтральном или щелочном растворе.

Щелочная среда имеет некоторое преимущество перед нейтральной в том отношении, что здесь опыт занимает меньше времени.

### 3) Влияние окисления угля воздухом на активность по отношению к перманганату

Таблица 20 позволяет судить об изменении восстановительной способности углей после предварительного окисления их воздухом. Для каждого угля здесь принята за единицу скорость его реакции с перманганатом в свежем виде.

Таблица 20  
Относительной скорости окисления свежих и окисл. углей при 17—18°  
относительн. скорость реакции

Угли	Нейтральн. раств.				Щелочной раств.				Кислый раств.			
	0—10	10—20	20—30	30—40	0—10	10—20	20—30	30—40	0—10	10—20	20—30	30—40
Уголь № 1 свежий	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
окис. при 17—18°	0,2	—	—	—	0,79	0,37	0,40	0,80	0,75	0,19	0,13	—4
окис. при 70°	1,1	0,9	0,8	0,85	1,2	1,2	1,6	3,1	2,0	0,88	0,5	0,1
Уголь ш. № 5 свеж.	1	1	—	—	1	1	1	1	1	1	1	1
окис. 17—18°	0,5	0,6	—	—	0,47	0,40	0,50	0,58	0,6	0,13	0,3	—
окис. при 70°	0,7	0,8	—	—	0,97	1,0	0,75	0,71	0,6	0,14	0,33	0,33
Уголь ш. Зиминка свеж.	1	1	—	—	1	1	1	1	1	1	1	1
окис. при 17—18°	0,2	—	—	—	0,35	0,57	0,63	0,64	0,75	0,26	0,45	0,61
окис. при 70°	0,3	0,2	—	—	1,0	1,1	1,0	1,1	0,23	0,29	0,60	0,75
Уголь 248 свеж.	1	1	—	—	1	1	1	1	1	1	1	1
окис. при 70°	1,1	0,9	—	—	1,7	1,2	1,2	—	1,05	0,75	0,45	—
Уголь № 3119 свеж.	1	—	—	—	1	1	1	1	1	1	1	—
окис. при 70°	0,69	—	—	—	0,68	0,69	0,65	—	2,1	0,7	—	—

Угли, подвергавшиеся окислению на воздухе при обыкновенной температуре в течение трех месяцев, при последующем окислении перманганатом во всех случаях и при всяких условиях оказывались менее активными. Это вполне согласно с теми сведениями, которые имеются в литературе.

Более интересные результаты дало испытание образцов углей, которые подвергались действию воздуха при 70°. Эти образцы иногда реагировали с перманганатом труднее, а иногда легче таких же углей в свежем состоянии.

Разница особенно резко сказывается при опытах в щелочном растворе. Если сравнить, например, кемеровские угли № 2486 и № 3119, то они без предварительной обработки воздухом окислялись марганцовокислым калием приблизительно с одинаковой скоростью. После окисления на воздухе при 70° первый уголь стал реагировать с

$\text{KMnO}_4$  в присутствии щелочи вдвое легче второго; у одного восстановительная способность повысилась, у другого понизилась.

Сопоставим это с тем, что известно о поведении углей в производственных условиях, в шахтах и штабелях. В шахтах одни угли загораются, другие подвергаются только небольшому нагреванию, не доходящему до пожара, но такая разница может объясняться местными условиями. Однако то же наблюдается и в штабелях, где условия почти одинаковы. Крым В. С. (6) провел наблюдения над многими десятками (всего около сотни) штабелей одинаковых размеров и формы. Эти штабеля оставались на воздухе три месяца, и в различных точках измерялась время от времени температура. Оказалось, что все угли сначала несколько нагревались, но некоторые, нагревшись до  $40^\circ$ — $50^\circ$ , иногда до  $90$ — $95^\circ$ , начинали снова охлаждаться; у других углей самовозгорание продолжается и кончается воспламенением.

Можно это сводить отчасти также к местным условиям, например, к различному измельчению углей, но возможно и химическое объяснение разницы в отношении углей к воздуху. Не исключена возможность—и результаты наших опытов делают эту возможность еще более вероятной,—что угли по своим химическим свойствам разделяются на два типа. Одни угли при частичном окислении становятся менее активными по отношению к дальнейшему действию окислителей, у других, напротив, восстановительная способность при этом возрастает.

Если наше предположение справедливо, то для суждения о склонности того или иного угля к самовозгоранию было бы полезно не просто определить его восстановительную способность, а проследить за изменением этой способности после некоторого окисления воздухом при повышенной температуре. Предварительное окисление желательно проводить при температурах, не превышающих крайней точки, до которой могут самопроизвольно нагреваться неспособные к самовозгоранию угли, т. е. примерно до  $100^\circ$ . Именно при этих температурах в сущности решается вопрос, загорится уголь или не загорится.

Внешние условия также имеют значение. Например, если сравнительно активный уголь имеет слишком малую поверхность окисления или от него быстро отводится тепло, то он может не нагреться до температуры начала опасных изменений. Однако нельзя упускать из виду и отмеченной разницы в химическом поведении углей.

Наши выводы основаны пока на изучении очень малого числа образцов угля. Для проверки необходимо, конечно, провести опыты на более обширном материале, что явится предметом дальнейшей работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вологдин М. В.—ХТТ. 8, 311—325, (1937).
2. Крым В. С.—ХТТ 3, 161, (1932).
3. Kreulen J. W.—Br.—Ch. 10, 397, (1929).
4. Francis. W. — „Fuel“, 1932, № 5, 171.
5. Neotcoat F.— „Fuel“, 1933, № 1, 4.
6. Крым В. С.—ХТТ 1, 3, 1930.
7. Francis W.— „Fuel“, 1938, № 12, 363—372.





Концентрации окислителя и окисляемого вещества были равны 0,06 г моля на литр. Кислота и щелочь брались в концентрации 1N. Окисление велось при температуре 16—20°.

За ходом процесса следили путем оттитровывания через определенные промежутки времени непрореагировавшего активного кислорода.

Результаты определения скорости реакции приводятся ниже.

### Опыты в нейтральной среде.

#### 1. $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_3$

Продолжительность опытов, время в минутах . . . . .	20	60	120	180	420	960	1440
% прореагировавшего свободного кислорода . . . . .	2,0	7,0	12,06	18,09	20,0	24,5	29,8

#### 2. $\text{CH}_3\text{—CO—O—CH}_3$

Продолжит. опытов, время в минутах . . . . .	3	5	15	30	45	70	120	360	1440
% прореагир. своб. кислорода . . . . .	2,1	4,3	5,0	6,5	8,7	9,8	14,2	20,8	24,0

#### 3. $\text{CH}_3\text{—CO—O—CH}_2\text{—CH}_3$

Продолжит. опытов, время в минутах . . . . .	60	120	180	540	960	1440	2880
% прореагир. своб. кислорода . . . . .	1,1	12,02	18,0	22,5	24,0	29,2	31,9

#### 4. $\text{CH}_3\text{—CO—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$

Продолжит. опытов, время в минутах . . . . .	2,5	15	25	120	240	420	1440	7200
% прореагир. своб. кислорода . . . . .	4,5	8,7	9,8	10,9	14,4	15,6	21,7	22,8

### Опыты в щелочной среде

#### 1. $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_3$

Продолжит. опытов, время в минутах . . . . .	1	2	3	10	15	25	45	70	120	240	480	1440
% прореагир. своб. кислорода . . . . .	5,4	13,0	18,5	25,0	30,4	31,5	32,6	33,7	34,8	45,7	46,7	60,8

#### 2. $\text{CH}_3\text{—CO—O—CH}_3$

Продолжит. опытов, время в минутах . . . . .	1	2	5	10	15	20	36	210	475	1440
% прореагир. своб. кислорода . . . . .	8,5	15,3	32,6	35,8	40,6	46,7	51,1	55,0	62,0	67,4

3.  $\text{CH}_3\text{—CO—O—CH}_2\text{—CH}_3$

Продолжит. опытов, время в минутах . . . . .	1	8	30	45	60	70	96	125	150	180	480	1440
% прореагир. своб. кислорода . . . . .	0,5	3,2	10,8	13,1	16,3	20,0	26,1	32,0	38,1	45,6	51,1	59,3

4.  $\text{CH}_3\text{—CO—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$

Продолжит. опытов, время в минутах . . . . .	1	6	8	10	15	24	50	70	245	1440
% прореагир. своб. кислорода . . . . .	8,0	14,6	20,2	25,0	26,5	28,0	34,0	38,0	46,0	60,6

5.  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$

Продолжит. опытов, время в минутах . . . . .	1	2	10	20	30	60	120	480	1440	2880
% прореагир. своб. кислорода . . . . .	33,7	35,7	38,05	41,3	44,5	53,27	54,35	60,0	76,09	81,53

Опыты в кислой среде

1.  $\text{CH}_3\text{—CO—O—CH}_3$

Продолжит. опытов, время в минутах . . . . .	2	17	22	40	60	90	240	340	480	640	900	1440
% прореагир. своб. кислорода . . . . .	4,0	6,2	8,2	12,0	12,9	14,5	16,0	20,0	24,8	30,0	37,0	51,1

2.  $\text{CH}_3\text{—CO—O—CH}_2\text{—CH}_3$

Продолжит. опытов, время в минутах . . . . .	4	15	30	35	50	68	75	90	120	1440	14400
% прореагир. своб. кислорода . . . . .	2,2	6,5	10,8	16,0	22,8	30,0	34,0	40,0	53,2	59,8	90,6

3.  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_3$

Продолжит. опытов, время в минутах . . . . .	10	15	30	45	60	90	180	1440	5760
% прореагир. своб. кислорода . . . . .	6,53	9,2	16,3	23,9	32,6	44,57	59,8	60,8	61,9

$\text{CH}_3\text{—CO—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$

Продолжит. опытов	2 м	3 м	5 м	20	45	65	75	120	240	480	1 с	4 с
% истрач. активн. кислорода . . .	8,7	10,1	16,31	17,4	17,8	20,0	21,74	28,27	36,0	40,0	65,22	76,09

$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$

Продолжит. опытов	2 м	10 м	15 м	30 м	20 м	34	40	50	60	75	90	1 с	
% истрач. активн. кислорода . . .		14,4	16,31	33,7	24,8	40,0	50,0	52,1	56,5	59,0	63,0	64,1	70,6

При сложных эфирах в щелочной или кислой среде возможен гидролиз. Однако поставленные отдельные опыты показали, что в наших условиях он шел лишь в незначительной степени и не влиял заметно на скорость окисления.

Таблица 1

Окисляемые соединения	Среда	Через ск. време- ни оттитров. по- сле приб. окис.	Разница в скорости окисления	
			окис- ли- лось	окис. без предв. гидрол.
CH <sub>3</sub> .COO.CH <sub>3</sub> (Отт. через 1 сутки стоя- ния CH <sub>3</sub> CO-O-CH <sub>3</sub> с КОН)	КОН	20 мин.	43.5%	46.7
		36 мин.	45.7%	51.09
CH <sub>3</sub> .CO.O.CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub> Через 13 суток стояния	КОН	70 мин.	35.87	36.57
			36.07	39.05
CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub> с КОН	N-p.			

Сравнение результатов опытов производилось по промежуткам времени, в течение которых тратилось одинаковое количество активного кислорода. Для интервалов в 10% мы имеем следующие величины промежутков времени в секундах.

(Вычислено по кривым хода реакции).

Нейтральная среда

Таблица 2

% истраченного активного кислорода за время в секундах	Нейтральная среда		
	10 %	20 %	30 %
Окисляемые соединения			
CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .O.CH <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub>	1368	11363	68160
CH <sub>3</sub> .CO.O.CH <sub>3</sub>	1864	10310	
CH <sub>3</sub> .CO.O.CH <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub>	3600	13662	66553
CH <sub>3</sub> .CO.O.CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub>	584,5	10096	
CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .OH	1323	8733	47018

Щелочная среда

Таблица 3

% истраченного кисло- рода за время в секун.	Щелочная среда					
	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %
Окисляемые соединения						
CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .OH	9.9	26.4	42.7	425.9	4863	22463
CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .O.CH <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub>	57.6	211.5	717.6	6860	48336	83160
CH <sub>3</sub> CO.O.CH <sub>3</sub>	47.2	140.5	239.0	597.0	1538	14315
CH <sub>3</sub> .CO.O.CH <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub>	976.0	3458.0	5922	8576	21018	82260
CH <sub>3</sub> .CO.O.CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub>	45.3	298.3	955	3708		

Таблица 4

Кислая среда

% истраченного кислорода	Окисляемые соединения					
	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	225	807	1393	1795	2320	
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	612	1717	2873	4269	6597	19500
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2$	1023	10873	32332	58748	79077	117360
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	509.5	2172	3472	4820	7018	61362
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	91.7	1201	6896	18544	63000	77040

В таблице 5 даны средние величины относительной скорости, причем за единицу принята скорость реакции с уксусно-этиловым эфиром в присутствии серной кислоты.

Таблица 5

Окисляемые соединения	Относительная скорость реакции в среде		
	Нейтр.	Щелочн.	Кислая
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	1.99	50.2	2.73
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	0.30	5.76	1.09
$\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{OCH}_3$	0.26	12.5	0.19
$\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$	0.16	0.64	3.17
$\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_7$	0.70	7.48	1.63

Выводы

Таблицы 6 и 7 дают характеристику влияния на окисляемость функциональной группы, связанной с одним и тем же радикалом, и влияния реакции среды на скорость окисления одного и того же соединения. За единицу приняты в первом случае скорость окисления этилового спирта, во втором скорость окисления каждого соединения в нейтральной среде.

Таблица 6

Окисляемые соединения	Относительная скорость реакции в среде:		
	Нейтр.	Щелочн.	Кислая
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	1	1	1
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	0.15	0.115	0.40
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$	0.08	0.013	0.37

Таблица 7

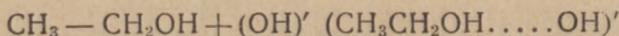
Окисляемые соединения	Относительная скорость реакции в среде		
	Нейтр.	Щелочн.	Кислой
CH <sub>3</sub> ·CH <sub>2</sub> OH	1	25	1.35
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·O·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1	19	3.6
CH <sub>3</sub> ·CO·O·CH <sub>3</sub>	1	48	0.73
CH <sub>3</sub> ·CO·O·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1	4	6.3
CH <sub>3</sub> ·CO·O·C <sub>8</sub> H <sub>7</sub>	1	10,7	2.3

Числа этих таблиц прежде всего показывают, что спирт в щелочной среде реагирует с перманганатом много легче, чем в нейтральной или кислой, и значительно легче простого и сложного эфиров с тем же радикалом.

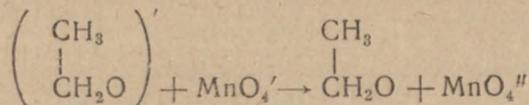
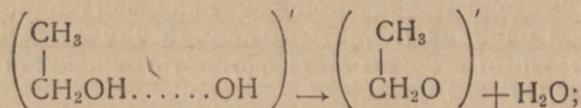
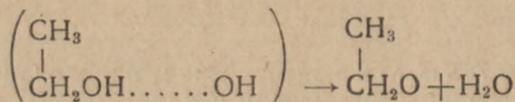
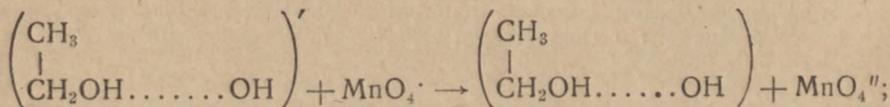
Это делает вероятным непосредственное участие в реакции гидроксильного водорода.

Можно наметить такую схему процесса:

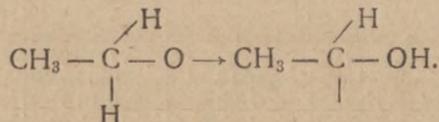
Гидроксильный ион щелочи присоединяется комплексно к водороду спиртового гидроксила:



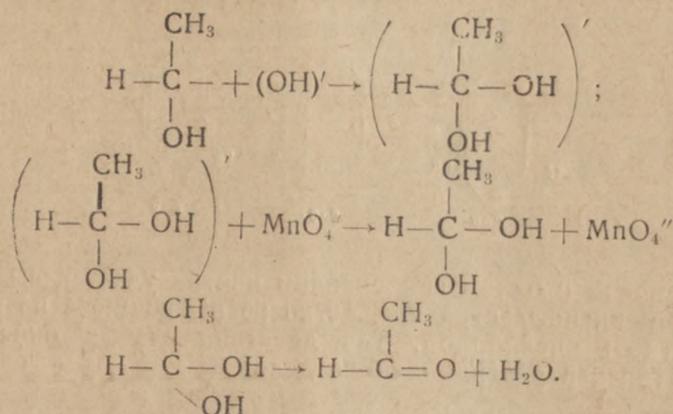
Получившийся отрицательно заряженный комплекс может сам отдать электрон иону MnO<sub>4</sub>' (или молекуле KMnO<sub>4</sub>), или предварительно теряет воду, а потом уже окисляется:



Радикал CH<sub>3</sub> - CH<sub>2</sub>O с одновалентным кислородом сейчас же перегруппировывается:



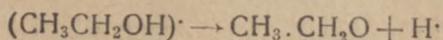
Дальше снова происходит присоединение  $(OH)'$  и отдача электро- на иону  $MnO_4'$ , затем отщепление воды:



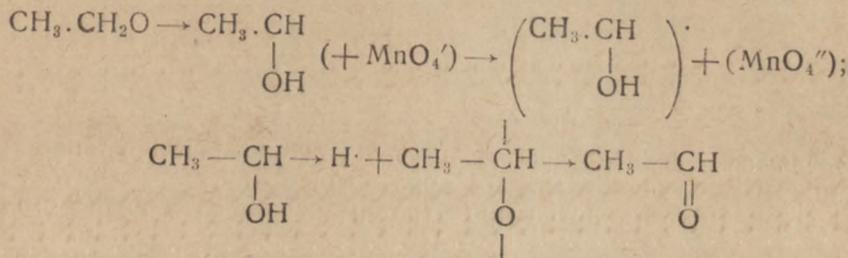
Альдегид окисляется в кислоту.

В нейтральной среде возможна прямая отдача электрона молеку- лой спирта:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + MnO_4' \rightarrow (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})' + MnO_4''$

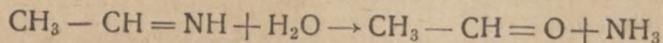
Дальше отрывается водородный ион:



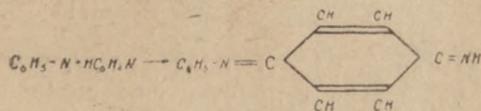
Радикал  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$  перегруппировывается, как было указано раньше, и снова отдает электрон и ион  $\text{H}'$ , переходя в альдегид.



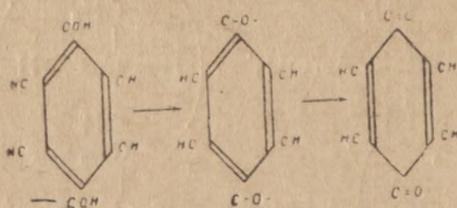
Предлагаемое нами объяснение хода окисления спиртов в щелоч- ном и в нейтральном растворе сближает этот процесс с современ- ным толкованием окисления аминов, где принимают образование в качестве промежуточных продуктов соединений с одновалентным азотом:  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{N} \cdot \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH} = \text{NH}$ ;



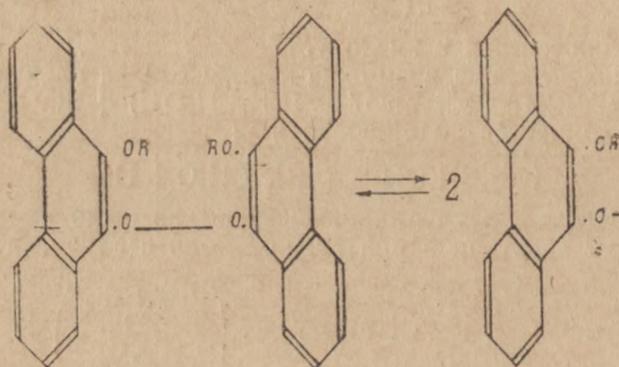
У аминов бензольного ряда в таких случаях может происходить перегруппировка с образованием хиноидной системы и конденсация с другой такой же молекулой:



Окисление фенолов приводит к хинонам и, вероятно, тоже через промежуточные продукты с одновалентным кислородом, например:



При фенолах с одним гидроксильным иногда удается выделить соединения перекисного строения, легко распадающиеся на радикалы с одновалентным кислородом. Так, действие слабых окислителей на моноэфиры фенантренидгидрохинона дало:

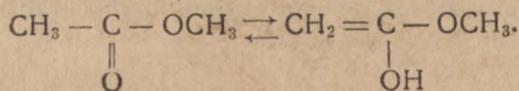


Здесь замена водорода в другой гидроксильной группе менее подвижным радикалом мешает образованию хинона и, действительно, дает возможность константировать образование соединений с одновалентным O.

У простых эфиров нет далеко выдающихся и мало нейтрализованных водородных ядер. Поэтому здесь и гидроксильный ион труднее притягивается и водород труднее отрывается при последующих стадиях процесса. В результате простой эфир окисляется труднее спирта с тем же радикалом как в щелочной, так и в нейтральной среде.

Сложные эфиры могут присоединять гидроксил углеродом карбонильной группы.

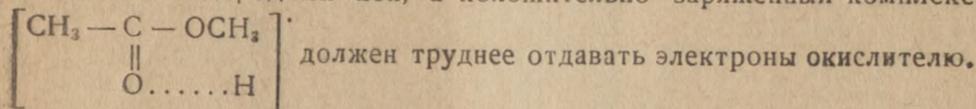
Кроме того, у сложных эфиров возможна энолизация, которая также ускоряет окисление: <sup>4)</sup>



Результаты настоящей работы показывают, что наибольшее ускорение реакции наблюдается в присутствии щелочи у уксуснометилового эфира, который имеет наиболее активный карбонил <sup>5)</sup>, т. е. у него оба указанных процесса должны идти легче.

В кислом растворе почти все эфиры окисляются несколько быстрее, чем в нейтральном. Вероятно, это можно объяснить тем, что свободная марганцовая кислота диссоциирует несколько меньше своих солей, а нейтральная молекула должна сильнее притягивать электроны, чем ион  $MnO_4'$ .

Исключение составляет уксусно-метилловый эфир, окисляющийся в кислой среде труднее, чем в нейтральной. Возможно, что благодаря большей активности карбонила этот эфир в большей степени присоединяет водородный ион, а положительно заряженный комплекс



#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Тронов и А. А. Луканин. ЖРХ.О. LX, 181 (1927).
2. Б. В. Тронов и А. А. Луканин. ЖРХ. О. LIX, 1162 (1927).
3. Б. В. Тронов и А. А. Луканин. ЖРХ. О. LX, 182 (1928).
4. А. И. Кравченко. Труды ТГУ. 94, 46 (1938).
5. Б. В. Тронов и Л. Н. Дьяконова-Шульц ЖРХ.О. LIX, 340 (1927).



## ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ЭЛЕКТРОДВИЖУЩУЮ СИЛУ РЕАКЦИИ ФЕНОЛОВ С НАТРИЕМ

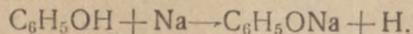
*Б. В. Тронов и Н. А. Предтеченская*

В нескольких предыдущих работах было показано, что электродвижущая сила (ЭДС) реакции с металлами, в частности с натрием, является хорошим показателем химической активности многих органических соединений (1). Это относится прежде всего к спиртам (2) и кислотам (3). Некоторые неопределенные соединения (4) также при соприкосновении с натрием в определенных условиях дают заметную ЭДС. Этот же метод может быть использован при изучении комплексных соединений. Так, были изучены, напр., смеси карбоновых кислот с нитросоединениями (5) и аминами (6), фенолов с аминами (7), спиртов с нитросоединениями и аминами и т. д. При некоторых системах величина ЭДС реакции с натрием меняется в зависимости от состава почти аддитивно, но иногда наблюдаются резкие максимумы, что надо считать несомненным признаком образования какого-то нового соединения (комплекс, соль и др.)

В большей части прежних работ по ЭДС опыты ставились или без растворителя или (чаще) в бензоле, как растворителе, который не реагирует с натрием, хорошо смешивается с очень многими жидкими органическими веществами и химически инертен по отношению к ним.

Однако не исключена возможность, что иногда и бензол давал комплексы, хотя бы непрочные. Кроме того, на величину ЭДС могли влиять физические свойства растворителя, напр., диэлектрическая постоянная и др. Поэтому интересно было провести ряд измерений с другими растворителями.

Мы выбрали пока соединения ароматического ряда: бензол, толуол, ксилол (смесь изомеров), хлорбензол, бромбензол, фенетол, анилин, нитробензол. В качестве основного реагента, активного по отношению к натрию, был взят в большей части опытов фенол. Определялась, таким образом, ЭДС реакции



Было поставлено также несколько опытов с орто-, мета- и паракрезолами. При тех растворителях, поведение которых определено указывало на образование с фенолом высоко активных соединений (нитробензол, анилин) были проведены еще измерения в инертных растворителях (бензол, ксилол). Интересно также было изучить систему из двух твердых компонентов, фенола и—нитронафталина, так как эта система была исследована А. Ф. Мальцевым и Л. Малаховой по методу термического анализа. Фенол и нитронафталин мы брали в растворе бензола.

Взятые для работы вещества тщательно очищались перегонкой и кристаллизацией.

Методика определения ЭДС была в общем такая же, как в прежних работах. Одним электродом служил натрий, выдавливаемый из стеклянной трубки, другим— платиновый тигель. В тигель наливают испытуемую смесь. Получался таким образом гальванический элемент. Самое измерение производилось посредством гальванометра экспериментальной мастерской Ленинградского университета— типа CV с сопротивлением 2800 ом (шкала на 22,4 mv). При больших величинах ЭДС пользовались более грубым милливольтметром.

Указанный метод не дает истинной величины ЭДС. Получается некоторая производная величина, зависящая еще от других факторов, особенно от электропроводности (так как непосредственно определяется сила тока), но, как показали результаты предыдущих работ, наблюдаемые значения ЭДС все-таки могут служить для характеристики химической активности изучаемых соединений и смесей; в практическом же выполнении этот способ отличается простотой и доступностью для любой лаборатории. Чтобы электропроводность системы меньше влияла на результаты измерений, мы взяли гальванометр с возможно большим сопротивлением.

Опыты велись при комнатной температуре (18—20°). Бралась навески фенола 0,47 г (т. е. 0,005 г.-мол.), 0,94 г; 1,41 г и т. д.

Крезолы применялись в эквимолекулярных фенолу количествах. Так как при малых концентрациях фенолов ЭДС была иногда очень мала, то при некоторых растворителях мы начинали опыты с больших навесок (напр., с 0,2 г.-мол. и т. д.). Фенол растворялся в 5 куб. см растворителя; дальше отбиралось 5 куб. см раствора и помещалось в прибор. Через определенные промежутки времени (1 мин., 2 мин., 5 мин., 10 мин. и т. д.) записывались показания милливольтметра, причем опыт продолжался до заметного понижения ЭДС. Для каждой навески делались два и больше измерений.

Опыты дали следующие результаты.

Опыты с растворителями, не образующими резко заметных комплексов.

1. Фенол + натрий в бензоле.

№ п.п.	Навеска фенола	Время в мин.	ЭДС в mv		№ п.п.	Навеска фенола	Время в мин.	ЭДС в mv		Примечание
			I опыт	II опыт				I опыт	I опыт	
1	0,4700	0	0,000	0,000	3	1,4100	0	0,000	0,000	
		20	0,000	0,000			5	0,112	0,112	
2	0,9400	0	0,0000	0,0000	10	0,168	0,168			
		5	0,0224	—	15	0,112	0,112			
		10	0,0560	0,0560	20	0,0500	—			
		15	0,0560	0,0560	Максимум достигается в течение 10 мин. — 0,168 mv					
4	1,8800	0	0,000	0,000			0	0,000	0,000	
		5	0,0224	—			5	0,504	0,448	
		10	0,0560	0,0560			10	0,672	0,672	
		15	0,0560	0,0560			15	0,504	0,504	
		20	0,0000	0,0000			20	0,168	0,168	
Максимум достигается в течение 10 мин. — 0,0560 mv				Максимум достигается в течение 10 мин. — 0,672 mv						

№ п. п.	Навеска фенола	Время в мин.	ЭДС в мв		№ п. п.	Навеска фенола	Время в мин.	ЭДС в мв		Примечание
			I опыт	II опыт				I опыт	II опыт	
5	2,3500	0	0,000	0,000	7	3,2900	0	0,000	0,000	Больше оп- ределений сделать не удалось, так как стрелка гальваном- тра вышла из шкалы
		5	1,568	—			5	3,808	4,480	
		10	1,736	1,736			10	9,184	8,624	
		15	1,230	1,230			15	10,110	10,110	
		20	—	1,230			20	8,624	8,624	
Максимум достиг. в течение 10 мин. — 1,736 мв					Максимум достиг. в течение 15 мин. — 10,110 мв					
6	2,8200	0	0,000	0,000	8	3,7600	0	0,000	0,000	
		5	1,792	1,792			5	8,292	8,292	
		10	4,256	4,256			10	14,890	14,890	
		15	5,000	5,000			15	17,922	17,922	
		20	2,688	2,688			20	20,608	20,608	
Максимум достиг. в течение 15 мин. — 5 мв					Максим. достиг. в течение 20 мин. — 20,60 мв					

### II. Фенол + натрий в толуоле

№ п. п.	Навеска фенола	Время в мин.	ЭДС в мв		№ п. п.	Навеска фенола	Время в мин.	ЭДС в мв		Примечание
			I опыт	II опыт				I опыт	II опыт	
1	0,4700	0	0,000	0,00	4	1,8800	0	0,000	0,000	
		20	0,000	0,00			2	0,391	0,448	
2	0,9400	0	0,000	0,000			5	—	0,952	
		5	0,056	0,056			8	1,120	1,120	
		10	0,112	0,112			10	1,008	1,008	
		15	0,112	0,110	15	—	0,996			
Время достижения максим. 10 мин. — 0,112 мв					Время достигн. макс. 8 мин. — 1,12 мв					
3	1,4100	0	0,000	0,000	5	2,3500	0	0,000	0,000	
		5	0,268	0,268			5	1,120	1,132	
		10	0,290	0,290			10	2,240	2,240	
		15	0,168	0,168			14	2,856	2,856	
Время достиг. макс. 10 мин. — 0,290 мв					Время достиг. макс. 14 мин. — 2,856 мв					
6	2,8200	0	0,000	0,000			0	0,000	0,000	
		3	2,128	2,184			3	2,128	2,184	
		10	6,048	6,048			10	6,048	6,048	
		15	6,720	6,720			15	6,720	6,720	
		20	6,048	6,048			20	6,048	6,048	
Время достиг. макс. 15 мин. — 6,72 мв										

№ п. п.	Навеска фенола	Время в мин.	ЭДС в мV		№ п. п.	Навеска фенола	Время в мин.	ЭДС в мV		Примечание
			I опыт	II опыт				I опыт	II опыт	
7	3,2900	0	0,000	0,000	8	3,7600	0	0,000	0,000	
		5	6,496	6,620			1	1,120	1,792	
		10	10,976	10,976			5	13,440	13,480	
		15	11,536	11,536			10	17,247	17,920	
		20	11,090	11,076			15	21,392	21,392	
		25	7,784	7,784			20	15,900	15,920	
				25	—	15,80				
		Время достиг. макс. 15 мин. — 11,53 мV					Время достиген. макс. 15 мин. — 21,39 мV			

### III. Фенол + натрий в ксилоле.

№ п. п.	Навеска фенола	Время в мин.	ЭДС в мV		№ п. п.	Навеска фенола	Время в мин.	ЭДС в мV		Примечание
			I опыт	II опыт				I опыт	II опыт	
1	0,4700	0	0,000	0,000	5	2,3500	0	0,000	0,000	
		20	0,000	0,000			5	2,240	2,240	
2	0,9400	0	0,000	0,000			10	4,480	3,921	
		3	0,056	0,056			15	4,480	4,480	
		5	0,112	0,112			20	3,920	3,920	
		10	0,112	0,168			Время достиг. макс. 15 мин. — 4,48 мV			
		15	0,168	0,168	6	2,8200	0	0,000	0,000	
		16	0,112	0,112			5	1,344	1,344	
20	0,056	0,056	10	8,680	8,720					
Время достиг. макс. 15 мин. — 0,168 мV				15	9,744	9,74				
3	1,4100	0	0,000	0,000	20	10,416	10,416			
		5	0,280	0,336	25	9,408	9,408			
		10	0,448	0,560	30	8,736	8,512			
		16	0,616	0,616	Время достиг. макс. 20 мин. — 10,416 мV					
		20	0,560	0,504	7	3,2900	0	0,000	0,000	
		Время достиген макс. 16 мин. — 0,616 мV					5	6,720	6,720	
4	1,8800	0	0,000	0,000	10	13,888	13,216			
		5	0,738	0,796	15	16,128	—			
		10	1,288	1,344	20	19,712	19,712			
		15	1,792	1,680	25	16,464	17,920			
		20	1,960	1,960	Время достиг. макс. 20 мин. — 19,712 мV					
		25	1,680	1,080						
Время достиг. макс. 20 мин. — 1,96 мV										

IV. Фенол + натрий в хлорбензоле.

№	Навеска фенола	Время в мин.	ЭДС в mv		№	Навеска фенола	Время в мин.	ЭДС в mv		Примечание
			I опыт	II опыт				I опыт	II опыт	
1	0,4700	0	0,000	0,000			20	17,248	17,248	
		5	0,000	0,000			25	15,680	15,680	
		10	0,000	0,000			Время достижен. макс.			
		15	0,000	0,000			20 мин.—17,248 mv			
2	0,9400	0	0,000	0,000	4	1,8800	0	0,000	0,000	
		5	2,016	2,240			1	2,240	2,240	
		10	2,912	2,912			2	6,496	6,490	
		15	3,410	3,416			5	10,030	10,082	
		20	3,750	3,750			7	13,440	13,440	
		25	2,024	3,020			9	22,400	22,402	
Время достижения макс. 20 мин.—3,75 mv					Время достижен. макс. 9 мин.—22,40 mv					
3	1,4100	0	0,000	0,000						
		5	4,480	4,480						
		10	15,680	15,680						
		15	15,680	15,680						

V. Фенол + натрий в бромбензоле.

Шкала измерительного прибора оказалась мала для дальнейших измерений. Определения с 5 и 6 граммэквивалентами производить уже нельзя. С небольшой навеской фенола реакция в хлорбензоле протекает медленно; с увеличением навески фенола скорость реакции значительно возрастает, а также возрастает и ЭДС.

№	Навеска фенола	Время в мин.	ЭДС в mv		№	Навеска фенола	Время в мин.	ЭДС в mv		Примечание
			I опыт	II опыт				I опыт	II опыт	
1	0,4700	0	0,000	0,000	3	1,4100	0	0,000	0,000	
		2	0,448	0,448			0,5	2,40	2,240	
		5	0,784	0,784			2	9,408	9,184	
		10	0,896	0,896			4	12,768	12,718	
		15	0,784	0,784			5	2,40	2,240	
Время достижен. макс. 6 мин.—0,896 mv					Время достижен. макс. 4 мин.—12,768 mv.					
2	0,9400	0	0,000	0,000	4	1,8800	0	0,000	0,000	
		5	2,464	2,464			2	3,80	3,360	
		9	5,264	5,264			5	20,160	20,160	
		10	5,704	4,704			6	20,440	20,440	
		15	1,568	—			10	12,320	12,320	
Время достижен. макс. 9 мин.—5,264 mv					Время достижен. макс. 6 мин.—20,44 mv					
							14	4,480	4,480	
							15	3,808	3,808	

Реакция в бромбензоле протекает очень быстро и бурно. Было замечено сравнительно большое разогревание. Большого числа цифровых данных, как и в случае хлорбензола, получить не удалось.

VI. Фенол + натрий в фенололе.

№	Навеска фенола	Время в мин.	ЭДС в мв		№	Навеска фенола	Время в мин.	ЭДС в мв		Примечание
			I опыт	II опыт				I опыт	II опыт	
1	0,4700	0	0,000	0,000	4	1,8800	0	0,000	0,000	
		5	0,170	0,179			3	2,744	2,740	
		10	0,280	0,280			5	5,600	5,600	
		20	0,896	0,896			10	8,176	8,176	
		30	1,120	1,120			15	8,960	8,960	
		35	1,008	0,941			20	8,512	8,512	
						30	8,288	8,288		
						40	6,720	6,720		
Время достижен. макс. 30 мин. — 1,12 мв					Время достижен. макс. 15 мин. — 8,96 мв					
2	0,9400	0	0,000	0,000	5	2,3500	0	0,000	0,000	
		5	0,448	0,448			5	6,940	6,944	
		10	1,680	1,613			10	15,456	15,232	
		20	1,904	1,900			15	17,920	17,920	
		30	2,128	2,128			20	17,024	17,024	
		40	2,352	2,352			30	13,440	13,440	
45	2,016	2,016	35	11,200	11,640					
Время достижен. макс. 40 мин. — 2,35 мв					Время достижен. макс. 15 мин. — 17,92 мв					
3	1,4100	0	0,000	0,000						
		5	2,440	2,400						
		10	4,256	4,256						
		20	4,590	4,592						
		30	4,800	4,800						
		40	4,080	4,030						
45	3,520	3,520								
Время достижен. макс. 30 мин. — 4,35 мв										

Примечание: При небольших навесках реакция протекала очень медленно; с увеличением навески увеличивается скорость реакции.

Из этих данных можно видеть, что о-и м-крезолы очень близки друг другу по ЭДС реакции с Na. Пара-крезол по своей ЭДС близок к фенолу. Замечено, что реакция с пара-крезолом протекает быстрее и более бурно, чем с о-и м-крезолами.

В растворителях: бензоле, толуоле, ксилоле реакция протекает очень медленно. В растворителях: фенололе, хлорбензоле и бромбензоле реакция протекает более быстро и кривые изменения ЭДС заметно различаются. Наиболее быстро реакция идет в бромбензоле (в минутах и долях минуты): быстро достигается максимум, и имеется резкое падение ЭДС. Для последних трех растворителей кривые из-

менения ЭДС с изменением количества фенола не дали наличия максимума, позволяющего думать об образовании комплексного соединения фенола с растворителем; но из хода изменения ЭДС во времени при этих же растворителях следует, что характер растворителя все-таки оказывает значительное влияние. Более подробные исследования, в дальнейшем, возможно, дадут данные для установления характера этого влияния.

VII. Орто-мета-и паракрезол + натрий в бензоле.

№	Навеска крезоло	Время в мин.	ЭДС в мв		№	Навеска крезоло	Время в мин.	ЭДС в мв		Примечание
			I опыт	II опыт				I опыт	II опыт	
А. О—крезол					С.р—крезол					Звездочка означает максимальное значение ЭДС
1	2,1600	0	0,000	0,000	1	0,5400	0	0,000	0,000	
		2	0,056	0,056			10	0,000	0,000	
		5	0,214*	0,224*	2	1,0800	0	0,000	0,000	
	10	0,168	0,168		5		0,040	0,040		
2	2,7000	0	0,000	0,000			10	0,040	0,040*	
		5	0,336	0,316*	3	1,6200	15	0,024	0,024	
	10	0,224	0,224		0		0,000	0,000		
3	3,2400	0	0,000	0,000			5	0,224*	0,269*	
		1	0,168	0,224		10	0,201	0,201		
		5	0,560	0,500*		15	0,179	0,179		
4	3,7800	0	0,000	0,000	4	2,1600	0	0,000	0,000	
		1	0,168	0,118			2	1,176*	1,176*	
		5	0,504	0,504			3	0,896	0,896	
		7	0,784	0,784			5	0,896	0,896	
5	4,3200	0	0,000	0,000		10	0,179	0,179		
		2	0,112	0,112	5	2,700	15	0,044	0,050	
		3	0,168	0,168			20	0,021	0,024	
		8	0,392	0,392			0	0,000	0,000	
		15	0,840	0,840	6	3,2400	3	3,360*	3,360	
		17	1,120*	1,120*			5	2,464	2,464	
		20	1,120	1,120			0	0,000	0,000	
		25	0,784	0,784			3	4,480	4,480	
		30	0,659	0,650			4	4,870	4,870	
		35	0,602	0,602			5	7,392*	7,390*	
	40	0,580	0,550		10	4,872	4,872			
В.м—крезол						20	4,704	4,704		
1	1,6100	0	0,000	0,000		30	4,480	4,480		
		2	0,112	0,112	7	3,7800	0	0,000	0,000	
		5	0,168	0,168			2	8,960	8,900	
		7	0,179	0,179			8	12,880*	12,880*	
		10	0,112	0,112			9	12,320	12,320	
	15	0,067	0,067	8	4,3200		0	0,000	0,000	
2	2,7000	0	0,000	0,300			2	17,024	17,024	
		5	0,448	0,448			10	20,160*	20,160*	
		10	0,672	0,672*			20	17,024	17,024	
		15	0,504	0,504						
		20	0,403	0,403	3	4,3200	0	0,000	0,000	
	5	0,616	0,616		5		0,616	0,616		
	10	1,568	1,564		10		1,568	1,564		
	15	1,904	1,904		15		1,904	1,904		
	20	2,072	2,072		20		2,072	2,072		
	25	2,128*	2,128*		25		2,128*	2,128*		
	30	1,972	1,972		30		1,972	1,972		

### Опыты с комплексообразующими растворителями.

Из комплексообразующих растворителей были исследованы нитробензол и анилин и затем система фенол—нитронафталин. В лаборатории физической химии Томского государственного университета А. Ф. Мальцевым и студенткой Малаховой был проведен физико-химический анализ этой системы методом построения диаграмм плавкости. Полученные ими первоначально данные отрицают наличие комплекса. При более тщательном исследовании найден комплекс состава  $2C_6H_5OH \cdot C_{10}H_7NO_2$ . На основании прежних исследований и, главным образом, исследования системы фенол—нитробензол (1) мы имели основание предполагать наличие комплекса, что и подтвердилось экспериментальными данными, приводимыми ниже.

Первой была исследована реакция фенола с натрием с добавками нитробензола. Из предварительных опытов было выяснено, что фенол с нитробензолом образует комплексы. Отношения фенола и нитробензола мы взяли в процентах, исходя из 0,94 г фенола, считая это за 100%, и 1,23 г нитробензола, т. е. из эквимолекулярных количеств. Так как чистые смеси  $C_6H_5OH$  с  $C_6H_5NO_2$  давали слишком большие величины ЭДС, выходящие за пределы шкалы гальванометра, то были поставлены также опыты в бензольном растворе. Результаты приведены в следующей таблице.

VIII Система фенол—нитробензол (в бензоле)

№	Навеска фенола	Навеска нитробенз.	Время	ЭДС в мв	№	Навеска $C_6H_5OH$	Навеска $C_6H_5NO_2$	Время	ЭДС в мв
1	0,9400	0,0000	0	0,000	4	0,6580	0,3750	0	0,900
			5	0,112*				2	0,448
			10	0,000				5	0,896
								10	1,344
2	0,8460	0,1250	0	0,000				15	1,792
			5	0,112				20	2,296
			10	0,224				25	2,576
			15	0,336				30	2,632
			20	0,448*				35	2,688*
			25	0,392				40	2,576
			30	0,336				45	2,124
3	0,7520	0,2500	0	0,000	5	0,5640	0,5000	0	0,000
			1	0,224				1	1,568
			3	0,336				5	1,904
			5	0,504				6	2,016
			10	0,896				7	2,240
			15	1,120				8	2,464
			20	1,344*				10	2,968
			25	1,344				15	3,920
			30	1,232				20	4,928
			35	1,232				25	5,824
			40	1,120					

№	Навеска фенола	Навеска нитробенз.	Время	ЭДС в мВ	№	Навеска $C_6H_5OH$	Навеска $C_6H_5NO_2$	Время	ЭДС в мВ						
			30	6,496	8	0,2820	0,8750	0	0,000						
			35	6,832				15	10,080						
			40	7,392				20	12,992						
			45	7,612				25	13,328						
			50	7,840				30	14,112						
			55	8,512				35	14,784						
			60	10,976				45	16,800						
			65	11,200*				50	17,920						
			70	10,976				55	18,764						
			75	10,124				60	20,160*						
								65	19,712						
								70	18,764						
			6	0,4730				0,6150	0	0,000	9	0,1880	1,0000	0	0,000
									3	2,240				1	4,032
									5	2,912				5	10,752
10	3,808	10			12,768										
15	4,816	15			14,560										
20	6,048	20			16,576										
25	7,168	25			18,592										
30	7,925	30			18,816										
35	8,288	35			18,879										
40	8,960	40			19,712*										
45	9,016	45			18,928										
50	9,408	50			18,368										
55	9,968														
60	10,304														
65	10,758														
70	11,648	10	0,0940	1,1250	0	0,000									
75	11,982				1	1,120									
80	12,544				5	3,584									
85	13,140				10	4,302*									
90	14,112				15	4,320									
95	14,560*				20	3,920									
100	15,568				25	3,808									
110	14,372				30	3,472									
120	13,894														
7	0,3760	0,7500	0	0,000	11	0,0000	1,2300	0	0,000						
			10	6,272				1	0,112						
			15	10,080				5	0,168*						
			20	11,200				10	0,112						
			25	13,104				15	0,000						
			30	13,888											
			40	16,128											
			45	17,472											
			50	18,144											
			55	18,816											
			60	19,040											
			65	20,160											
70	20,302														
75	21,280*														
80	20,160														
85	19,854														

Максимальное значение ЭДС приходится на отношение 40<sup>0</sup>/<sub>0</sub> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH и 60<sup>0</sup>/<sub>0</sub> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>, т. е. довольно близко к составу C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH. 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>.

IX. Система фенол—нитронафталин (в бензоле)

№	Навеска C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	Навеска C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	Вре- мя	ЭДС в мв	№	Навеска C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	Навеска C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	Вре- мя	ЭДС в мв
1	0,9400	0,0000	0	0,000	6	0,4700	0,8650	0	0,000
			5	0,112*				2	1,120
			10	0,000				5	1,848
2	0,8460	0,1730	0	0,000				10	2,128
			1	0,112				15	2,576
			5	0,224*				20	3,080
			10	0,168				30	4,126
			50	7,616				40	8,512
			55	7,728				45	9,184
			60	8,064*				50	10,080
3	0,7520	0,3460	0	0,000				55	10,360
			1	0,336				60	10,640
			5	0,448				65	11,312
			10	0,560				70	12,432*
			15	0,672				75	12,320
			20	0,784				80	12,208
			25	1,120				85	11,872
			30	1,232				90	11,200
			35	1,344				95	10,752
			40	1,456				100	10,080
			45	1,456					
			50	1,568					
55	1,680								
60	1,792								
6	2,128								
70	2,240*								
75	2,016								
80	2,016								
85	1,904								
4	0,6580	0,5190	0	0,000				7	0,3700
			2	0,448	3	2,464			
			5	0,896	5	4,928			
			10	1,344	10	6,72			
			15	1,904	15	6,914			
			20	2,240	20	7,616			
			25	2,688	25	8,400			
			30	3,136	30	9,408			
			35	3,336	35	10,752			
			40	3,584	45	11,648			
			45	3,808*	50	12,880			
			50	3,528	55	14,112			
55	3,360	60	15,120						
60	3,248	65	16,576						
5	0,5640	0,6920	0	0,000	70	16,128			
			1	1,232	75	15,680			
			5	2,016					
			10	2,800					
			15	3,472					
			20	4,480					
			25	5,152					

№	Навеска $C_6H_5OH$	Навеска $C_{10}H_7NO_2$	Вре- мя	ЭДС в мВ	№	Навеска $C_6H_5OH$	Навеска $C_{10}H_7N_2$	Вре- мя	ЭДС в мВ
8	0,2820	1,2110	0	0,000	10	0,0940	1,5570	25	12,763
			1	1,568				30	13,888
			5	9,408				35	14,336
			10	10,304				40	14,504*
			15	11,312				45	1,224
			20	12,00				50	13,388
			25	14,616				0	0,000
			30	16,128				1	0,224
			35	17,472				3	0,424
			40	18,480				5	1,680
			45	19,712				10	1,904
			50	20,720				20	1,792
			55	21,728				0	0,000
			60	22,176				2	0,168*
			65	22,176				5	0,112
			70	24,640*				10	0,000
			75	23,520				0	0,000
80	22,848	2	0,168*						
85	22,176	5	0,112						
9	0,1880	1,3840	0	0,000	11	0,0000	1,7300	0	0,000
			3	0,448				2	0,168*
			5	3,360				5	0,112
			10	8,176				10	0,000
			15	9,408					
			20	11,480					

Для системы фенол—нитронафталин максимальное значение ЭДС приходится на 70%  $C_{10}H_7NO_2$  и 30%  $C_6H_5OH$ , т. е. приблизительно на  $C_6H_5OH \cdot 2C_{10}H_7NO_2$ .

Х. Система фенол—анилин (растворитель ксилол)

№	Навеска $C_6H_5OH$	Навеска $C_6H_5NH_2$	Вре- мя	ЭДС в мВ	№	Навеска $C_6H_5OH$	Навеска $C_6H_5NH_2$	Вре- мя	ЭДС в мВ
1	1,8800	0,0000	0	0,000	3	1,5040	0,3720	0	0,000
			2	0,456				5	1,116
			5	4,180				10	2,280
			10	6,688*				15	3,648
			15	6,232				20	4,104*
			20	5,776				25	3,952
			25	4,864				30	3,648
								35	3,040
								40	2,432
2	1,6920	0,18600	0	0,000	4	1,3160	0,5580	0	0,000
			1	0,304				4	0,304
			5	2,432				5	0,532
			10	5,648				10	1,368
			15	4,500*				15	2,432
			20	4,156				20	3,040
			25	3,952				25	3,192*
			30	3,192				30	2,964
								35	2,584
								40	2,280
		45	1,824						

№	Навеска $C_6H_5OH$	Навеска $C_6H_5NH_2$	Вре- мя	ЭДС в вт	№	Навеска $C_6H_5OH$	Навеска $C_6H_5NH_2$	Вре- мя	ЭНС в вт						
5	1,1280	0,7440	0	0,000	9	0,3760	1,4880	0	0,000						
			1	0,152				5	0,304						
			5	0,380				10	0,456						
			10	0,760				15	0,532*						
			15	1,216				20	0,486						
			20	1,596				25	0,456						
			25	1,824				30	0,456						
			30	2,128				35	0,456						
			32	2,280				40	0,456						
			35	2,432*				50	0,394						
			40	2,402											
			45	2,371											
			50	1,976											
			55	1,456											
			6	0,9400				0,9300	0	0,000	10	0,1880	1,6740	0	0,000
2	0,608	2			0,152										
5	0,912	5			0,912*										
6	1,004	10			0,791										
8	1,216	15			0,736										
10	1,368	20			0,736										
12	1,520	25			0,736										
14	1,672	30			0,736										
15	1,748	35			0,658										
17	1,824	40			0,620										
18	1,976														
20	2,128*														
25	2,128														
25	2,128														
30	1,964														
7	0,7520	1,1160			0	0,000	11		0,0000	1,8600				0	0,000
					1	0,912								5	0,000
					5	1,140								10	0,000
			10	1,155	15	0,000									
			15	1,216	20	0,000									
			20	1,270*	30	0,000									
			25	1,270	40	0,000									
			30	1,270											
			35	1,216											
			40	1,155											
8	0,5640	1,3020	0	0,000											
			1	0,0758											
			3	0,532											
			5	0,608											
			10	0,758											
			15	0,836											
			20	0,851*											
			25	0,684											
			30	0,532											
			35	0,456											

Кривая изменения ЭДС для данной системы резко отличается от двух предыдущих, причем необходимо заметить, что в областях, близких к 100% содержанию анилина, быстро достигается максимальное значение ЭДС и очень медленно происходит падение. Так как в одной из прежних работ было указание на то, что фенол с анилином все-таки дают соединение, то были проделаны еще опыты без бензола, причем растворителем служил сам анилин.

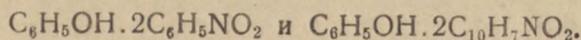
Фенол + На ванилине

№ п. п.	Навеска фенола	Время	ЭДС в mv		№ п. п.	Навеска фенола	Время	ЭДС в mv		Примечание
			I опыт	II опыт				I опыт	II опыт	
1	0 (т. е. чистый C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> )	0	0,000	0,000	4	0,1175	0	0,000	0,000	* Опре- ление прер- вано. так как 30,4 mv — предел шкалы галь- ванометра. После до- стижения максимума происходит очень мед- ленное па- дение ЭДС
		5	0,988	0,988			2	2,432	2,432	
		10	0,912	0,912			3	3,344	3,340	
		15	0,760	0,760			5	5,472	5,472	
		Время достиг. максим. = 5 мин. ЭДС — 0,988 mv					10	11,552	11,552	
		11	11,856	11,856						
2	0,4700	0	0,000	0,000	15	11,856	11,856	После до- стижения максимума происходит очень мед- ленное па- дение ЭДС		
		1	30,40	30,40*	20	11,552	11,550			
		5	26,752	26,752	25	11,096	11,096			
		10	20,672	20,672	30	10,944	10,944			
		Время достижен. макс. = 1 мин; макс. ЭДС не получена (см. примечан.)			35	10,868	10,868			
		Время достижен. макс. = 6 мин. ЭДС — 21,888 mv			Время достиг. макс. = 11 мин. ЭДС = 11,856 mv					
3	0,2350	0	0,000	0,000						
		1	2,128	2,128						
		5	18,848	18,848						
		6	21,888	21,888						
		8	19,760	19,762						
		10	18,848	18,848						

Заключение

Результаты опытов ясно показывают, что полученная таким методом величина ЭДС реакции фенола с натрием в большой степени зависит от растворителя. Наименьшую ЭДС дают растворы фенола в углеводородах—бензоле, толуоле и ксилоле. Большие величины получились в простом эфире, феноле и галоидопроизводных бромбензоле и хлорбензоле, причем из этих трех растворителей максимум дал C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl. Сильнее всех повышают ЭДС анилин и особенно нитробензол. Они отличаются от других взятых растворителей еще тем, что ЭДС при определенном составе смесей достигает максимума, в то время как в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.O.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br она непрерывно возрастает с увеличением концентрации фенола. При опытах в бензольном (для анилина в ксилольном) растворе смеси фенола с нитробензолом и нитронафталином тоже дали резкий максимум ЭДС, но при анилине здесь максимума не наблюдалось.

Все это заставляет прийти к выводу, что фенол с нитробензолом и нитронафталином дает определенные комплексные соединения<sup>1)</sup>. С анилином, очевидно, тоже образуется соединение (комплекс или соль), но, повидимому, менее прочное, так как в ксилольном растворе его не удается обнаружить. Что касается состава комплексов, то максимум ЭДС у нас соответствовал



Мальцев и Малахова термическим анализом нашли комплекс  $C_{10}H_7NO_2 \cdot 2C_6H_5OH$ . Впрочем, еще не выяснено, соответствует ли максимум ЭДС комплексу или некоторой смеси комплекса, с одним из его компонентов. Решение этого вопроса требует новых исследований.

Не исключена возможность образования комплексов и с некоторыми другими растворителями. В этом отношении интересно сопоставить найденные нами величины ЭДС с диэлектрическими постоянными растворителей.

Диэлектр. постоянная

$C_6H_6$ . . . . .	2.25
$C_6H_5Cl$ . . . . .	5.57
$C_6H_5Br$ . . . . .	9.82
$C_6H_5OCH_3$ . . . . .	4.32
$C_6H_5NO_2$ . . . . .	34.0

Почти везде замечается параллелизм, но хлорбензол, имеющий меньшую диэлектрическую постоянную, чем бромбензол, больше повышает ЭДС реакции фенола с натрием. Это заставляет предполагать в действии растворителей не простое электрическое влияние, а наличие какого-то химического взаимодействия, может быть, также образование комплексных соединений, хотя и очень непрочных или мало активных по отношению к металлам. Весьма заслуживает внимания фторбензол, который может оказаться еще более активным, чем хлорбензол. Не надо забывать, что фтористые соединения в неорганической химии известны как хорошие комплексообразователи (см.  $H_2F_2$ ,  $KHF_2$ ,  $HBF_4$ ,  $H_2SiF_6$ ,  $Na_3AlF_6$ ).

ЛИТЕРАТУРА

1. Тронов Б. В. и Кулев Л. П.—Известия ТИИ 55 (юбилейный сборник), стр 335—360 (196).
2. Тронов Б. В. и Кулев Л. П.—Журн. общ. хим., 4, 197—202 (1934).
3. Тронов Б. В. и Кулев Л. П.—ЖОХ, 4, 783—789 (1934).
4. Тронов Б. В. и Кулев Л. П.—ЖОХ, 5, 1007—1015 (1935).
5. Тронов Б. В. и Кулев Л. П.—ЖОХ, 5, 401—412 (1935).
6. Тронов Б. В. и Кулев Л. П.—Работа печатается.
7. Кулев Л. П.—ЖОХ 5, 1566 (1935).
8. Тронов Б. В. и Кулев Л. П.—ЖОХ, 5, 1233—1239 (1935).
9. Hrupakowski K., Staszewski H., Szmytowa M.—Roczniki Chemii 17, 189—195 (1937); Chem. Zbl. 1937. II, 2146.

<sup>1)</sup> Интересно, что Гринаковский, Сташевский и Шмитовна 9, исследуя систему фенол—нитробензол классическим методом термического анализа, нашли только простую эктектику с 58,3 мол.-%  $C_6H_5NO_2$  и  $t^\circ$  пл.—21,2°. Повидимому, наш метод оказывается более чувствительным, чем термический анализ.

## СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ НЕКОТОРЫХ УГЛЕГАЛОИДОВО- ДОРОДОВ СО СПИРТАМИ И КИСЛОТАМИ ЖИРНОГО РЯДА

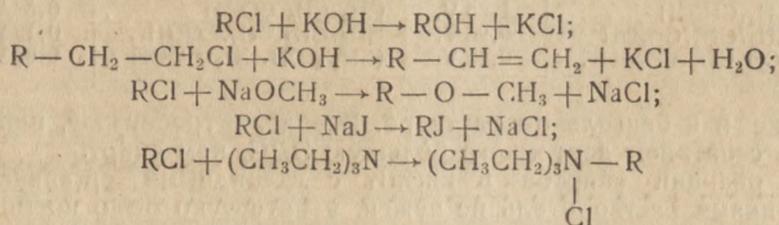
*Б. В. Тронов, И. С. Карпенко и И. И. Желнов*

При выполнении настоящей работы были поставлены следующие задачи:

1) Определить активность галоидов в некоторых галоидных соединениях жирного и ароматического ряда с помощью сравнительно редко применяемых для этой цели реагентов—спиртов и кислот.

2) Определить таким же путем активность гидроксильного водорода в спиртах и кислотах по скорости реакции их с галоидными соединениями.

Определение активности галоидов в органических веществах производится чаще всего по скорости реакции с металлами (1), щелочами (2, 3), алкоголятами (4, 5, 6, 3, 7, 8, 9), солями (3, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17), аминами (3, 7, 8, 9, 18, 19).



и т. д.

Выведен целый ряд закономерностей (13, 20, 21 и др.), выражающих зависимость скорости реакций: 1) от природы галоида; 2) от состава и строения радикала; 3) от числа галоидных атомов; 4) от положения галоида в молекуле.

Эти закономерности частично нашли себе объяснение с точки зрения электронных и других теорий.

Однако действие многих реагентов из тех, которые могут отнимать галоид, остается еще почти не изученным. К таким принадлежат, напр., гидроксильные органические соединения—спирты и кислоты. Вероятно, это объясняется в значительной степени тем, что и те и другие действуют сравнительно медленно. О скорости реакций органических галоидопроизводных со спиртами говорится лишь в немногих работах (25). Кислоты затрагивались еще меньше (26).

По вопросу об активности водорода в гидроксильных соединениях имеется очень много работ. Для карбоновых кислот (как и для

кислот вообще) наиболее характерной константой является константа электролитической диссоциации, выражающая как раз активность их гидроксильного водорода. Об активности водорода в спиртах можно судить по скорости этерификации их кислотами, ангидридами и особенно галоидоангидридами (22). Но применяемые методы обычно бывают пригодны для одной группы гидроксильных соединений и мало подходят для другой. Так, константу электролитической диссоциации можно легко и точно определить для кислоты, но не для спирта, этерифицируется же кислотой спирт, но не другая кислота. Кроме того, константа диссоциации определяется в растворе, а растворитель совсем не безразлично относится к исследуемому веществу. Можно с достаточным основанием считать, что кислые свойства имеет, наприм., не уксусная кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , а комплекс ее с водой, и т. д.

Из методов, позволяющих сравнивать активность гидроксильного водорода и в спиртах и в кислотах, притом в чистых соединениях, а не в растворах, можно назвать определение электродвижущей силы реакции с металлами, например, с натрием (23). Этот метод привел к результатам (24), не соответствующим привычному представлению о более сильной кислотности, например, уксусной кислоты сравнительно с этиловым спиртом. Оказалось, что в чистом виде спирт при реакции с натрием развивает ббльшую электродвижущую силу (ЭДС), чем карбоновая кислота с таким же углеродным скелетом.

Спирты	ЭДС реакции с Na	Кислоты	ЭДС реакции с Na
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ . . . . .	1,05 V.	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ . . . . .	0,57 V.
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ . . .	0,26 V.	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ . . .	0,15 V.
$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ . . .	0,10 V.	$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ . . .	0,07 V.

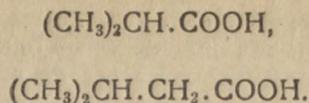
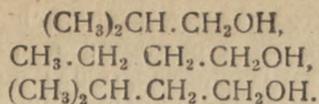
Также и в бензольном растворе. В воде, нитробензоле, пиридине кислота с натрием дает много ббльшую ЭДС, чем спирт.

При реакции спиртов и кислот с галоидными органическими соединениями растворитель не нужен, и интересно было посмотреть, получают ли здесь результаты, аналогичные тому, что наблюдается при определении электропроводности водных растворов, или гидроксилсодержащие вещества будут вести себя так же, как при реакции с натрием без растворителя. Последнее казалось нам более вероятным.

В настоящей работе применялись галоидопроизводные углеводов жирного ряда:  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CH}_3\text{J}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ,  $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$  и  $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$  и ароматического:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , 1, 2, 4, 6— $\text{ClC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ .

Из спиртов и кислот применялись для реакции:

- |  |                                   |
|--|-----------------------------------|
| а) спирты:   | б) кислоты:                       |
| $\text{CH}_3\text{OH}$ ,                                     | $\text{HCOOH}$ ,                  |
| $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ ,                   | $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ , |
| $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ , |                                   |
| $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ ,                                |                                   |



Отсутствие ряда галоидоуглеводородов не позволило нам проверить активность галоида в реакции со спиртами и кислотами в зависимости от радикала галоидоуглеводорода, от положения галоида в цепи и активность различных галоидов (Cl, Br, J) при прочих равных условиях.

Даже из приведенных в работе некоторые галоидоуглеводороды, как-то  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{J}$  и  $\text{BrCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ , из-за недостаточного количества их проверены в реакциях только с этиловым спиртом.

Ввиду отрицательных показателей  $\text{BrCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  в реакции с этиловым спиртом (первоначально опыты ставились только с последним)—с другими спиртами и кислотами опыты не ставились.

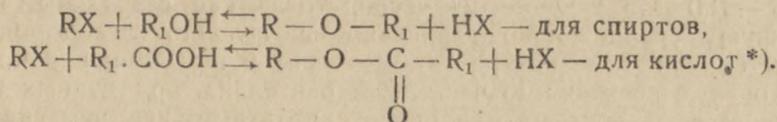
Все галоидоуглеводороды испытаны в реакции с этиловым спиртом (результаты см. в табл. 1) и, кроме этого,  $\text{CH}_3\text{J}$ ,  $\text{BrCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$  и 1, 2, 4, 6 =  $\text{ClC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ —с уксусной кислотой (результаты см. в табл. 2).

Наиболее активное галоидопроизводное (по нашим опытам)— $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$  испытано со всеми вышеперечисленными спиртами и кислотами (результаты см. в табл. 3).

Перед употреблением вещества высушивались общепринятыми методами ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$  и др.) и перегонялись. Очищенные препараты запаивались в пробирки в соотношении: 1 моль галоидоуглеводорода на 4 моля спирта или кислоты. Таким образом спирт (кислота) являлся и средой, в которой протекала реакция этерификации.

Опыты ставились при комнатной температуре (18—20°C), при 35—40°C, 65—70°C и для некоторых—при 95—100°C, если температура кипения участвующих в реакции веществ была выше 100°C. В качестве термостата применялась водяная баня, которая предварительно доводилась до желаемой температуры, после чего в нее погружались запаиваемые пробирки. Нагревание проводилось в течение 5 и 24 часов. При комнатной температуре (18—20°C) продолжительность опытов устанавливалась 1, 5, 10, 20 и более суток—до 3 месяцев.

По истечении определенного времени пробирки вскрывались и, титрованием по Фольгарду, определялось количество образовавшегося, в результате реакции, галоидоводорода. Последнее служило критерием активности галоида того или иного соединения—с одной стороны, гидроксильного водорода спиртов и кислот—с другой стороны. Схема реакции общепринятая:



Полученные нами величины скорости реакции имеют, разумеется, относительный характер, так как здесь возможны были ошибки: во-

\* X означает тот или иной галоид (Cl, Br, J).

первых, потому, что при малых количествах образовавшегося галоидоводорода неизбежны ошибки при самом титровании; во вторых, при больших количествах образовавшегося галоидоводорода возможны значительные потери последнего при вскрытии пробирки перед титрованием. Больше того, при вскрытии имели место взрывы пробирок за счет газообразного галоидоводорода. Последнее обстоятельство, в частности, для реакции  $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$  и  $HCOOH$  (при  $95-100^\circ C$ ), не дало возможности провести нагревание в течение 24 часов, а заставило ограничиться временем в 10 часов (см. табл. 3). Результаты опытов приведены в таблицах 1, 2 и 3.

## Выводы

Рассматривая данные таблицы 1, можно заметить следующее:

1. Увеличение числа атомов галоида в молекуле галоидного алкила ( $CH_2J$ ,  $CHJ_2$ ) вызывает уменьшение скорости реакции.  $CHCl_3$  и  $CCl_4$  представляют исключение из этого ряда. Возможно, что произошло разложение  $CCl_4$  вследствие продолжительного стояния на свету.

2. Сравнение активности алкилбромидов ( $CH_3 \cdot CH_2Br$ ,  $BrCH_2 \cdot CH_2Br$  и  $BrCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ ) позволяет сделать заключение, что монобромиды активнее дибромидов; в ряду же дибромидов активность увеличивается с возрастанием расстояния между атомами брома, или, что тоже самое,—с увеличением количества метиленовых групп, так как в этом случае дибромид выступает, как монобромид—с одной стороны; а с другой,—чем ближе стоят галоиды друг к другу, тем прочнее они связаны с углеводами.

3. По реакциям  $C_6H_5Br$ ,  $C_6H_5Cl$  и  $1, 2, 4, 6 = ClC_6H_2(NO_2)_3$  можно судить, что активность галоида зависит от наличия заместителей в бензольном ядре (группа  $-NO_2$ ); если  $C_6H_5Br$  и  $C_6H_5Cl$  в наших условиях не реагировали совсем, то  $1, 2, 4, 6 = ClC_6H_2(NO_2)_3$  дал заметные результаты.

4. Галоид, находящийся в привеске, несравненно активнее галоида, находящегося в бензольном ядре [ $C_6H_5CH_2Cl$  и  $C_6H_5Cl$  или даже  $1, 2, 4, 6 = ClC_6H_2(NO_2)_3$ ].

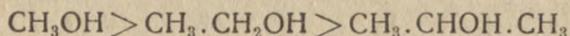
Все вышеуказанные замечания не могут быть приняты, как вполне обоснованные и доказанные выводы, ввиду недостаточного количества подтверждающего материала. Авторы ставят это задачей своего дальнейшего исследования.

Из таблицы 2—сравнение активности гидроксильного водорода этилового спирта и уксусной кислоты в реакции с наиболее активными галоидоуглеводородами—видно, что с уксусной кислотой реагирует только  $C_6H_5CH_2Cl$  и то лишь при нагревании при температуре  $95-100^\circ C$  в течение 24 часов, тогда как с этиловым спиртом реагируют сравнительно энергично все галоидоуглеводороды и при более низких температурах (комнатная) и при меньшей продолжительности нагревания (5 час.). Следовательно, при данных условиях гидроксильный водород этилового спирта активнее, чем гидроксильный водород уксусной кислоты.

Как мы уже оговаривались, наиболее активным из взятых нами галоидоуглеводородов оказался  $C_6H_5CH_2Cl$ . С ним-то и были поставлены опыты для более тщательного изучения активности гидроксиль-

ного водорода спиртов жирного ряда и соответствующих им кислот. Данные, приведенные в табл. 3, показывают, что:

1. Активность водорода гидроксильной группы спиртов понижается с увеличением цепи углеродных атомов молекулы спирта. По указанной зависимости спирты можно расположить в ряд:



и т. д.

2. Положение гидроксильной группы в молекуле спирта резко отражается на активности гидроксильного водорода. Нормальный бутиловый спирт, в реакции с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$  дал заметные результаты, тогда как третичный бутиловый спирт в тех же условиях совсем не реагировал. Это же подтверждается тем, что изопропиловый спирт, имеющий вторичную спиртовую группу, оказался менее активным, чем первичные бутиловый и изобутиловый спирты.

К сожалению, мы не имели всех спиртов в ряду от  $\text{C}_1$  до  $\text{C}_5$ , а поэтому и не могли вывести строгой закономерности. Это также явится предметом дальнейшего исследования.

3. Активность гидроксильного водорода карбоновых кислот, так же как и у спиртов, понижается с увеличением цепи углеродных атомов; это явление можно было бы ставить в прямую зависимость от степени диссоциации кислот, о чем нами проблематично упоминалось в одной из работ (27).

Так же как и для спиртов, пока строгой закономерности в ряду карбоновых кислот от  $\text{C}_1$  до  $\text{C}_6$ , установить нельзя, так как мы не имели пропионовой, *n*-масляной, *n*-валериановой и одной из изовалериановых к-т. Впрочем, уже теперь можно сказать, что с увеличением молекулярного веса активность кислот в общем понижается.

Рассматривая полученные нами данные в целом, можно прийти к заключению, что при реакции чистых веществ—галоидоводород + спирт или галоидоводород + кислота, а не их растворов, в которых возможно образование комплексов, влияющих на ход реакции, гидроксильный водород спиртов жирного ряда активнее гидроксильного водорода соответственных карбоновых кислот. Это целиком подтверждает выводы по данному вопросу, сделанные ранее по методу определения электродвижущей силы реакции с натрием (24).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Hartel H, Meer N., Polanyi M.,—Zeitsch. phys. Chem B. 19. 139—163 (1932). L.
2. Zengfeld P.—Amer. Chem. Journ. I, 40. Zeitschr. phys. Chem. III, 230 (1889)
3. Молодых И. И.—Труды IV Менделеевского съезда, стр. 142 (1925).
4. Hecht W., Conrad M.—Zeitser. phys. Chem. II, 450 (1889).
5. Hecht W., Conrad M., Brückner C.—Zeits. phys. Chem. IV, 273 (1889).
6. Nef J. U.—Lieb. Ann. 309. 126 (1899).
7. Тронов Б. В. и Гершевич А. И.—ЖРХО, 59, 727, 739 (1927).
8. Тронов Б. В. и Крюгер Е. А.—ЖРХО, 58, 1270—1277 (1926).
9. Тронов Б. В. и Болдырева Л. Г.—Известия СХТИ, № 2 (1931 г.).
10. Slaton A.—Chem. Zbl. 1905. I, 1460.
11. Slaton A.—D. F. Twiss. Chem Zbl. 1909. I, 1313.
12. Burke K. A.—F. G. Donnan J. Ch. Soc. 85, 556 (1904).  
J. ph. Ch. 69, 148 (1910).

13. Petrenko P.—Kritschenko P., Opotzky V.—Ber. D. Ch. G. 59, 2131—2140 (1926).
14. Бирон Е. В.—ЖРХО, 32, 667 (1900).
15. Conant J. B., Kirner W. R.—J. Am. Ch. S. 46, 232, (1924).
16. Conant J. B., Hussey R. E.—J. Am. Ch. S. 47, 476 (1925).
17. Conant J. B., Kirner W. R., Hussey R. E.—J. Am. Ch. S. 47, 488 (1925).
18. Меншуткин Н. А. с соавт. ЖРХО, 22, 346, 393 (1890); 27, 96, 137 (1895); 29, 444, 616 (1897); 30, 232 (1898); 32, 41 (1900); 40, 411 (1902).
19. Clarke H. T.—J. Ch. S. 95, 93 (1909).
20. Тронов Б. В.—ЖРХО, 28, 1278—131.
21. Тронов Б. В. и Ладыгина Л. В.—Изв. СХТИ № 2 (1931).
22. Norris J. F., Ashdown A. A.—J. Am. Ch. S. 47, 873.
23. Тронов Б. В. и Кулев Л. П.—Журн. общ. хим., 4, 197—202 (1934).
24. Тронов Б. В. и Кулев Л. П.—ЖОХ, 4, 783—9 (1934).
25. См., напр., Hughes E. D., Shapiro V. G.—J. Ch. S. 1937, 1177—83.
26. Bateman L. C., Hughes E. D.—J. Ch. S. 1937, 1187—92.  
Hughes E. D., Ingold Ch. K. и др.—J. Ch. S. 1937, 1271—1305.
27. Тронов Б. В. и Желнов И. И.—Труды ТГУ, т. 86, в. 2 (1935).

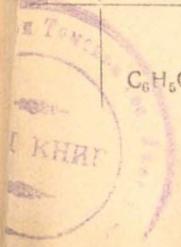
Таблица 1  
Активность галоида галоидоуглеводородов в реакции с этиловым спиртом.  
(1 моль галоидоуглеводорода на 4 моля  $C_2H_5OH$ ).

№ п.п.	Вещества, взятые для реакции	НХ в исходном галоидо- углеводо- роде в г	Количество образовавшегося НХ в г и % по отношению к НХ в исх. галоидоуглеводороде							Примечание	
			24 часа Т-ра 18—20°	120 час. Т-ра 18—20°	240 час. Т-ра 18—20°	480 час. Т-ра 18—20°	Т=18—20 Продолжи- тельность	24 ч. 18—20° 5 ч. 35—40°	24 ч. 18—20° 5 ч. 65—70°		24 ч. 18—20° 24 ч. 65—70°
1	$CH_3I + CH_3 \cdot CH_2OH$ . . . . .	2.0484	—	0.0115 г 0.56 %	0.0208 г 1.01 %	0.0269 г 1.31 %	2 м-ца 0.0379 г 1.85 %	0.0115 г 0.56 %	0.0437 г 2.13 %	—	
2	$CHI_3 + CH_3 \cdot CH_2OH$ . . . . .	6.1448	0.0100 г 0.16 %	0.0172 г 0.28 %	0.0309 г 0.50 %	—	—	0.0079 г 0.13 %	0.0105 г 0.17 %	—	
3	$CHCl_3 + CH_3 \cdot CH_2OH$ . . . . .	—	0	0	0	0	3 м-ца 0	0	0	0	
4	$CCl_4 + CH_3 \cdot CH_2OH$ . . . . .	2.3421	0	0	0.0021 г 0.09 %	0.0089 г 0.38 %	3 м-ца 0.0274 г 1.17 %	0	0	0	
5	$CH_3 \cdot CH_2Br + CH_3 \cdot CH_2OH$ . . . . .	1.3776	0	—	0.0046 0.33 %	0.0101 г 0.73 %	3 м-ца 0.0204 г 1.48 %	0.0025 г 0.19 %	0.0109 г*) 0.91 %	—	*) 1.615 г $CH_3 \cdot CH_2Br$
6	$Br(CH_2)_2Br + CH_3 \cdot CH_2OH$ . . . . .	—	0	0	0	0	3 м-ца 0	0	0	0	
7	$Br(CH_2)_3Br + CH_3 \cdot CH_2OH$ . . . . .	2.5991	0	0.00005 г 0.002 %	0.00016 г 0.006 %	—	2 м-ца 0.0037 г 0.14 %	—	0.0052 г 0.20 %	0.0232 г 0.89 %	
8	$C_6H_5Br + CH_3 \cdot CH_2OH$ . . . . .	—	0	0	0	0	2 м-ца 0	0	0	0	
9	$C_6H_5Cl + CH_3 \cdot CH_2OH$ . . . . .	—	0	0	0	0	2 м-ца 0	0	0	0	
10	1, 2, 4, 6— $ClC_6H_2(NO_2)_3 + CH_3 \cdot CH_2OH$	0.3126	0	—	0	0.00018 г 0.06 %	2 м-ца 0.0017 г 0.56 %	0	0.0028 г 0.90 %	—	
11	$C_6H_5CH_2Cl + CH_3 \cdot CH_2OH$ . . . . .	0.5853	0.0017 г 0.29 %	0.0025 г 0.43 %	0.0033 г 0.57 %	0.0063 г 1.08 %	2 м-ца 0.0114 г 1.95 %	0.0027 г 0.47 %	0.0145 г 2.47 %	—	

Таблица 2

Сравнение активности гидроксильного водорода этилового спирта и уксусной кислоты в реакции с наиболее активными галоидоуглеводородами.  
(1 моль галоидоуглеводорода на 4 моля спирта или к-ты)

№ п/п	Вещества, взятые для реакции	HX в исходном галоидоуглеводороде в г	Количество образовавшегося HX в г и % по отнош. к исход. галоидоуглеводороде								Примечание	
			24 часа Т-ра 18-20	120 час. Т-ра 18-20°	240 час. Т-ра 18-20°	480 час. Т-ра 18-20°	Продолж. Т-ра 18-20°	24 ч. 18-20° + 5 ч. 35-40°	24 ч. 18-20° + 24 ч. 65-70°	24 ч. 18-20° + 24 ч. 65-70°		24 ч. 18-20° + 5 ч. 95-100°
1	$\text{CH}_3\text{I} + \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ . . . . .	2·0484	—	0·0115 г 0·56%	0·0208 г 1·01%	0·0269 г 1·31%	2м-ца 0·0379 г 1·85%	0·0115 г 0·56%	0·0437 г 2·13%	—	—	
	$\text{CH}_3\text{I} + \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ . . . . .	1·1145	—	0	0	0	2м-ца 0	0	0	—	—	
2	$\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{Br} + \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ . . . . .	2·5991	0	0·000047 г 0·002%	0·00016 г 0·006%	—	2м-ца 0·0037 г 0·14%	—	0·0052 г 0·20%	0·0232 г 0·89%	—	
	$\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{Br} + \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ . . . . .	—	0	0	0	0	2м-ца 0	0	0	—	0	
3	$1,2,4,6\text{-ClC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 + \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	0·3126	0	—	0	0·00018 г 0·06%	2м-ца 0·0017 г 0·56%	0	0·0023 г 0·90%	—	—	
	$1,2,4,6\text{-ClC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 + \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$	—	0	—	0	0	2м-ца 0	—	0	—	0	
4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ . . . . .	0·5853	0·0017 г 0·29%	0·0025 г 0·43%	0·0083 г 0·57%	0·0063 г 1·08%	2м-ца 0·0114 г 1·95%	0·0027 г 0·47%	0·0145 г 2·47%	—	—	
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ . . . . .	0·3064	0	0	—	—	2м-ца 0	—	0	—	0·0096 г 3·17%	



Т а б л и ц а 3

Сравнение активности гидроксильного водорода спиртов и соответствующих им кислот жирного ряда (от C<sub>1</sub> до C<sub>5</sub>) в реакции с хлористым бензилом

№ п/п	Вещества, взятые для реакции	HX в исходном галоидоуглеводороде в г	Количество образовав. HX в гр. и % по отношению к HX в исходном галоидоуглеводорода										Примечание	
			24 часа Т-ра 18—20°	120 часов Т-ра 18—20°	240 час. Т-ра 18—20°	480 час. Т-ра 18—20°	Продолж. Т-ра 18—20°	24.18—20° + 5 ч.35—40°	24 ч.18—20° + 24 ч.35—40°	24 ч.18—20° + 5 ч.65—70°	24 ч.18—20° + 24 ч.65—70°	24 ч.18—20° + 5 ч.95—100°		24 ч.18—20° + 24 ч.95—100°
1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>2</sub> Cl + CH <sub>3</sub> OH . . . . .	0.4488	—	—	—	—	1 м-ц 0.0082 г 1.83%	0.0009 г 0.20%	0.0068 г 1.52%	0.0185 г 4.13%	0.0275 г 6.05%	—	—	
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>2</sub> Cl + HCOOH . . . . .	0.4826	—	—	—	—	1 м-ц 0.0064 г 1.33%	—	—	0.0089 г 1.84%	0.0176 г 3.60%	0.0265 г 5.49%	0.057 г 11.80%	*) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Cl + HCOOH при т-ре 95—100° нагрев. только 10 час.
2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>2</sub> Cl + CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH . . . . .	0.5853	0.0017 г 0.29%	0.0025 г 0.43%	0.0033 г 0.57%	0.0063 г 1.08%	2 м-ца 0.0114 г 1.95%	0.0027 г 0.47%	—	0.01445 г 2.47%	—	—	—	
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>2</sub> Cl + CH <sub>3</sub> .COOH . . . . .	0.3064	0	0	—	—	2 м-ц 0	—	—	0	—	0.0096 г 3.17%	—	
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>2</sub> Cl + CH <sub>3</sub> .CH(OH).CH <sub>3</sub> . . . . .	0.2391	—	—	—	—	1 м-ц 0.0008 г 0.34%	0	0.00036 г 0.15%	0.00075 г 0.31%	0.0049 г 2.07%	—	—	
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>2</sub> Cl + CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .COOH . . . . .		Из-за отсутствия пропионовой к-ты опыты с ней не ставились											
4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>2</sub> Cl + (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH . . . . .	—	—	—	—	—	1 м-ц 0	0	—	0	0	—	—	
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>2</sub> Cl + (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH.CH <sub>2</sub> OH . . . . .	0.1976	—	—	—	—	1 м-ц 0.00102 г 0.51%	—	—	0.0023 г 1.16%	0.0073 г 3.69%	0.0133 г 6.70%	—	
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>2</sub> Cl + CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> OH . . . . .	0.1976	—	—	—	—	1 м-ц 0.0010 г 0.51%	—	—	0.0023 г 1.15%	0.0073 г 3.69%	0.01155 г 5.84%	0.0331 г 16.70%	
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>2</sub> Cl + (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH.COOH . . . . .	—	—	—	—	—	1 м-ц 0	—	—	0	0	0	0	
5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>2</sub> Cl + (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH.CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> OH . . . . .	0.1672	—	—	—	—	1 м-ц 0.00085 гр 0.50%	—	—	0.00085 г	—	0.0059 г 3.53%	0.0144 г 8.65%	
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>2</sub> Cl + (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH.CH <sub>2</sub> .COOH . . . . .	—	—	—	—	0	1 м-ц	—	—	0	0	0	0	



## ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА В ПРИСУТСТВИИ АЛЮМИНИЯ БЕЗ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ИХ РАЗДЕЛЕНИЯ

Сообщение I.

### К ВОПРОСУ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИНКА ТИТРОВАНИЕМ С ФЕРРОЦИАНИДОМ КАЛИЯ

*Н. А. Угольников*

Определение цинка в присутствии алюминия имеет большое значение в практике анализа сплавов цветных металлов и некоторых других объектов. Существующие методы определения цинка, как то: весовые, объемные, метод электроанализа и др. в большинстве своем требуют предварительного отделения цинка от алюминия, что обычно осуществляется осаждением одного из ионов. Отделение цинка от алюминия методом осаждения представляет одну из кропотливых и длительных операций в анализе.

Целью настоящей работы было изучение возможности определения цинка в присутствии алюминия без предварительного их разделения методом потенциометрического титрования.

Потенциометрически цинк определяется титрованием: ферроцианидом калия, сульфидом натрия, нитратом серебра, в присутствии пирида калия, и титрованием, после осаждения цинка в виде  $ZnHg(CNS)_4$ , нитратом серебра или ртути. В своей работе мы остановились на методе титрования с ферроцианидом калия. Этот метод имеет ряд преимуществ по сравнению с другими потенциометрическими методами определения цинка. Преимущество этого метода перед другими заключается в следующем: рабочий раствор ферроцианида калия устойчив и не требует частой проверки, индикаторный эл-д из платины не требует какой-либо предварительной обработки, кроме очистки; как метод прямого титрования, имеет преимущество в быстроте перед косвенными методами потенциометрического определения цинка.

Потенциометрическое определение цинка титрованием с ферроцианидом калия, с которым цинк дает труднорастворимый осадок по уравнению  $3Zn^{2+} + 2Fe(CN)_6^{4-} + 2K^{+} = K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ , впервые было предложено Кнаутом (1). Кнаут показал, что этим методом можно точно определять цинк даже в разбавленных растворах.

После Кнаута метод потенциометрического определения цинка титрованием ферроцианидом калия изучался рядом исследователей. Быховский (2), независимо от Кнаута, применил этот метод для оп-

ределения цинка в рудах и нашел, что он является наиболее точным из других объемных методов определения цинка. По данным Быховского этим методом можно определять цинк в рудах с точностью до 0,2%. Е. Мюллер (3) при потенциометрическом титровании цинка с ферроцианидом калия также получил хорошие результаты. Титруя

$\frac{1}{300}$  М. раствор соли цинка, он определял цинк с точностью  $\pm 0,2\%$ .

Он рекомендует титровать при  $t^{\circ} 75^{\circ}$ , указывая, что потенциал во время титрования при такой температуре устанавливается быстрее. Гедрих (1) произвел специальное исследование этого метода и подтвердил данные предшествующих исследователей о его точности.

Кольтгоф (4), исследуя потенциометрическое определение цинка с ферроцианидом калия, не подтвердил данных, полученных предшествующими исследователями (1, 2, 3). При титровании нейтрального р-ра сульфата цинка Кольтгоф находил цинка меньше на 1,2—1,5%. В этой же работе он исследовал влияние на титрование цинка с ферроцианидом серной и уксусной кислот, сульфатов калия и аммония и хлорида аммония.

В связи с тем, что работа Кольтгофа (4) не подтвердила данных предшествующих исследователей о точности потенциометрического титрования цинка с ферроцианидом, Ф. Мюллер (5) проверял точность этого метода. Своей работой Ф. Мюллер подтвердил данные, полученные Кнаутом, Гедрихом, Быховским, но не подтвердил данных, полученных Кольтгофом.

После работы Ф. Мюллера Кольтгоф и Верзилль (6) вновь исследовали точность метода потенциометрического титрования цинка с ферроцианидом калия и вновь подтвердили прежние результаты Кольтгофа. В этой же работе они исследовали влияние различных солей и в частности нашли, что большое количество солей алюминия делают электрод нечувствительным. В связи с разногласиями в литературе по вопросу о точности потенциометрического определения цинка с ферроцианидом калия Бреннеке (7) тщательно изучал этот метод определения цинка. При титровании при  $70^{\circ}$  он находил цинка меньше на 9,6‰; причем, при нескольких параллельных определениях среднее отклонение от этой ошибки несколько десятых ‰. Рейсо (8) применил этот метод для определения цинка в рудах.

Е. Мюллер и Геблер (9) потенциометрическим титрованием с ферроцианидом калия определяли цинк и свинец без предварительного их разделения. Метод основан на том, что ферроцианид цинка менее растворим, чем ферроцианид свинца, поэтому при титровании получается два скачка потенциала, из которых первый соответствует осаждению цинка, а второй—свинца. Полученные результаты дают отклонение от теоретического содержания в пределах 0,00—0,18% для каждого металла.

В. Стефановский (10) потенциометрический метод титрования цинка с ферроцианидом калия предложил для определения цинка в сплавах цветных металлов.

Кроме прямого потенциометрического титрования цинка с ферроцианидом калия, Верзилль (1), а затем Тананаев (11) определяли цинк косвенным путем. Они осаждали цинк избытком ферроцианида калия и избыток последнего оттитровывали перманганатом.

Как видно из обзора литературы, по вопросу потенциометрического определения цинка с ферроцианидом калия существует два противоречивых взгляда. Одна группа исследователей: Кнаут, Быховский, Е. Мюллер, Ф. Мюллер, Гедрих, Рейсо, Стефановский находят, что этот метод определения цинка дает хорошие результаты. Другая группа исследователей: Кольтгоф, Верзииль, Бреннеке, Тананаев находят, что при потенциометрическом определении цинка с ферроцианидом калия результаты получаются пониженные до—0,4—1%.

Но если рассмотреть данные, полученные второй группой исследователей, то по ним видно, что при определенных условиях титрования этот метод дает хорошо совпадающие результаты с отклонением от среднего значения в  $\pm 0,1\%$ , что также отмечает и Бреннеке в своей работе. Это позволило нам сделать предположение, что при определенных условиях титрования этот метод должен дать хорошие результаты.

### Экспериментальная часть

В связи с тем, что по вопросу о точности потенциометрического определения цинка титрованием с ферроцианидом калия в литературе имеются противоречивые данные, мы поставили несколько опытов с целью выяснить точность этого метода. Для этой цели мы приготовили раствор сульфата цинка по навеске из металлического цинка марки „Кальбаум“. Навеску цинка 2,5771 г растворили в фарфоровой чашке в разбавленной серной кислоте с прибавлением азотной кислоты. После растворения всего цинка раствор выпарили на газовой горелке до прекращения выделения белых паров серной кислоты. Полученную соль растворили в воде, перенесли раствор в литровую мерную колбу и разбавляли водой до метки. Чтобы предотвратить гидролиз сульфата цинка, к раствору до разбавления водой было прибавлено несколько капель серной кислоты. Приготовленный таким способом раствор получился 0,03942 М. рН раствора, измеренный с хингидронным электродом, оказался равным 2,7.

Раствор ферроцианида калия мы приготовили приблизительно 0,025 М, точная концентрация которого устанавливалась потенциометрически по титрованному раствору перманганата калия, а концентрация последнего по оксалату натрия марки „Кальбаум“ „для анализа“. Приготовленный раствор получился 0,02602 молярным с  $T/zn = 0,0025521$ .

Для опытов из приготовленного раствора сульфата цинка отмеривали бюреткой 25—50 мл раствора, в стакан на 500 мл, разбавляли водой до объема 300 мл (для титрования при комнатной температуре—холодной, а для титрования при 65°—горячей), прибавляли 1 мл, 0,1 м. раствора феррицианида калия и титровали раствором ферроцианида. В тех опытах, где к раствору прибавлялась кислота или соль аммония, последняя прибавлялась до разбавления раствора водой. Титрование проводилось как при комнатной температуре, так и при 65°С. Потенциал в процессе титрования измерялся компенсационным методом по Погендорфу с помощью обычного мостика. В качестве вспомогательного электрода мы пользовались платиновой проволокой, электродом сравнения служил насыщенный каломелевый электрод. Нулевым инструментом служил стрелчатый гальванометр с чувствительностью  $1^\circ = 0,36 \cdot 10^{-6} \text{А}$ . Во время титрования жидкость

Таблица 1

№ п/п	Взято цинка г	К раствору прибавлено	t°	Затрачено мл $K_4Fe(CN)_6$	Должно быть затр. мл $K_4Fe(CN)_6$	Найдено цинка в %	Ошибка в %
1	0,0646	—	65°	25,16	25,31	99,40	-0,60
2	0,0646	—	65°	25,17	25,31	99,42	-0,58
3	0,0646	3 мл 1N $H_2SO_4$	65°	25,21	25,31	99,61	-0,39
4	0,0646	3 мл 1N $H_2SO_4$	65°	25,24	25,31	99,72	-0,28
5	0,0646	20 мл 1N $H_2SO_4$	65°	25,26	25,31	99,79	-0,21
6	0,0646	3 мл 1N $H_2SO_4$	20°	25,21	25,31	99,61	-0,39
7	0,1290	3 мл 1N $H_2SO_4$	65°	50,37	50,55	99,63	-0,37
8	0,1290	3 мл 1N $H_2SO_4$	65°	50,40	50,55	99,70	-0,30
9	0,0646	5 г $(NH_4)_2SO_4$	65°	25,26	25,31	99,79	-0,21
10	0,0646	10 г $(NH_4)_2SO_4$	65°	25,29	25,31	99,92	-0,08
11	0,0646	15 мл 1N $H_2SO_4$	65°	25,32	25,31	100,03	+0,03
		10 г $(NH_4)_2SO_4$					
12	0,0646	10 г $(NH_4)_2SO_4$	20°	25,33	25,31	100,08	+0,08
13	0,0646	20 г $(NH_4)_2SO_4$	20°	25,31	25,31	100,00	±0,00

т

Как видно из результатов, приведенных в таблице 1, метод потенциометрического определения цинка титрованием с ферроцианидом калия при описанных условиях дает ошибку в пределе +0,1—0,6% по отношению к взятому цинку. Результаты в сильной степени зависят от условий, в которых проводится титрование. При титровании „нейтрального“ раствора ( $pH \cong 4,5$ ) ошибка—0,6—0,5%; при титровании в слабокислом растворе, при концентрации свободной кислоты от 0,01N до 0,1N, ошибка в пределе 0,4—0,2%, при титровании в присутствии сульфата аммония, от 3% и больше, ошибка составляет только 0,08% как в нейтральном, так и в слабокислом растворе. Но следует отметить, что, титруя в определенных условиях при проведении ряда опытов, всегда получаются хорошо совпадающие результаты с отклонением от среднего значения не больше ±0,1%.

При титровании слабокислого раствора потенциал устанавливается несколько быстрее, чем при титровании нейтрального раствора. Большой избыток кислоты мало улучшает результаты, вместе с тем уменьшает скачок потенциала в эквивалентном пункте и создает угрозу разложения ферроцианида, особенно при титровании при 65°С. По нашим опытам достаточно подкисление от 0,01 до 0,1N серной кислоты. При этих условиях скачок потенциала в эквивалентном пункте резкий и достаточно большой. При титровании при комнатной температуре, особенно в присутствии сульфата аммония, потенциал вблизи эквивалентного пункта устанавливается медленно, при 65°, особенно в слабокислом растворе—гораздо быстрее.

По нашим опытам лучшими условиями для потенциометрического определения цинка титрованием с ферроцианидом калия являются: титрование в слабокислом растворе, 0,01—0,5N свободной кислоты, при наличии в растворе около 3% сульфата аммония и при температуре 65°C.

Как видно из обзора литературы, ряд исследователей (4, 6, 7, 11) при потенциометрическом определении цинка с ферроцианидом калия находили цинка меньше теоретического, но мы в литературе не нашли достаточного объяснения причин таких пониженных результатов и только Бреннеке (7) пытается объяснить это адсорбцией ионов цинка осадком.

Полученные нами положительные результаты при титровании в кислой среде и в присутствии сульфата аммония, по нашему мнению, указывают на то, что помимо адсорбции осадком ионов цинка, что мы не исключаем, пониженные результаты при титровании в нейтральном растворе обусловлены и еще некоторыми причинами.

Саито (18) детально изучил титрование цинка ферроцианидом калия и пришел к выводу, что в начале образуется ферроцианид цинка, который при последующем прибавлении ферроцианида превращается в соль  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ . К подобному же заключению пришел и Кольтгоф (2) на основании данных кондуктометрического титрования цинка ферроцианидом калия. Саито пришел к выводу, что  $Zn_2Fe(CN)_6$  образуется быстро, а двойная соль с калием более медленно. Образование  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$  ускоряется в присутствии соляной или серной к-т и замедляется в присутствии уксусной кислоты.

На основании данных Саито и Кольтгофа и наших опытов мы делаем попытку объяснить пониженные результаты при титровании в нейтральном растворе следующим: можно предположить, что при переходе осадка из одной формы в другую, из  $Zn_2Fe(CN)_6$  в  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ , вблизи эквивалентного пункта реакция идет настолько медленно, что некоторое количество  $Zn_2Fe(CN)_6$  остается без изменения, в результате чего и получаются пониженные результаты. Это предположение до некоторой степени подтверждается данными Ланга, (4) который разработал иодометрическое определение цинка, основываясь на реакции  $3Zn + 2K + 2Fe(CN)_6''' + 2I \rightarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 + I_2$  пришел к выводу, что не весь цинк осаждается в виде  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ , а часть цинка, именно 6,6%, остается в осадке в виде  $Zn_2Fe(CN)_6$ . То же предположение подтверждается и тем, что при избытке в р-ре ферроцианида калия всегда получается осадок состава  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ , что установлено рядом исследователей: Конинк и Прост (15), Кольтгоф (12) Саито (13) и др. Последнее вполне соответствует закону действующих масс, так как с увеличением концентрации  $K_4Fe(CN)_6$  в растворе скорость реакции

$3Zn_2Fe(CN)_6 + K_4Fe(CN)_6 = 2K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$  будет увеличиваться и равновесие в реакции полностью смещается слева направо.

Такое предположение легко объясняет, почему при титровании в кислом растворе результаты получаются более хорошие, чем в нейтральном. Саито в своей работе отмечает, что наличие в растворе избытка серной или соляной кислоты ускоряет образование двойной соли ферроцианида цинка и калия и при достаточном подкислении наблюдается только один скачок потенциала, соответствующий составу осадка  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ . По нашему мнению, это ускорение

обусловлено тем, что осадок  $Zn_2Fe(CN)_6$  значительно растворим в кислотах. Поэтому в кислой среде меньше возможности для образования осадка состава  $Zn_2Fe(CN)_6$  и последнего меньше остается в осадке в  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ , вследствие чего и получаются более хорошие результаты. Можно предположить, что при достаточно большом подкислении раствора цинк полностью будет осаждаться как  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ . Последнее трудно проверить экспериментально, так как в сильно кислом растворе будет разлагаться ферроцианид, и осадок состава  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$  также заметно растворим в кислотах, поэтому трудно уловить скачок потенциала, так как с увеличением кислотности уменьшается скачок потенциала в эквивалентном пункте. По нашим опытам такое же ускорение образования осадка состава  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$  производит и сульфат аммония. В частности, при титровании нейтрального раствора в присутствии сульфата аммония скачка потенциала, соответствующего образованию осадка состава  $Zn_2Fe(CN)_6$ , мы не наблюдали, как и при титровании в кислом растворе. Причем, так как концентрация сульфата аммония была больше концентрации кислоты, то и ошибка уменьшается, т. е. при достаточном количестве сульфата аммония весь цинк осаждается в виде  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ .

### Выводы

1. Проверен метод потенциометрического определения цинка титрованием ферроцианидом калия. При проверке найдено, что этот метод при определенных условиях дает хорошо совпадающие результаты с отклонением от среднего значения в  $\pm 0,1\%$ .

2. Найдено, что лучшими условиями для потенциометрического определения цинка с ферроцианидом калия являются: титрование в нейтральном растворе при наличии в растворе около 3% сульфата аммония, при температуре  $65^\circ$ .

3. Сделана попытка дать объяснение, почему получаются пониженные результаты при титровании цинка в нейтральном растворе и лучшие в слабокислом и в присутствии сульфата аммония.

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Кольтгоф и Н. Фурман, Потенциометрическое титрование, ОНТИ, 1935.
2. Bichowsky, J. Ind. Eng. Chem. 9. (1917) 668.
3. E. Müller, Z. angew. Chem. 32 (1919) 351.
4. Kolthoff, Rec. Trav. Chém. 41. (1922) 422.
5. F. Müller, Z. anorg. allg. Chem. 128 (1923) 125.
6. Kolthoff u. Verziji, Z. anorg. allg. Chem. 132 (1924) 318.
7. Brennecke, Z. anal. Chem. 86 (1931) 175.
8. Reissans, Z. anal. Chem. 69 (1926) 450.
9. E. Müller u. Gäbler, Z. anal. Chem. 62 (1923) 29.
10. Стефановский, ЖОХ. I(1931) 901.
11. Тананаев, ЖПХ. 5(1932) 87.
12. Kolthof, Z. anal. Chem. 62 (1923) 209.
13. Sauto, Chem. abst. 24. (1940) 1595.
14. Lang, Z. anal. Chem. 79 (1929) 161.
15. Koninck u. Prost, Z. angew. Chem. 9 (1896) 460, 561.

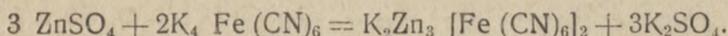
## ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА В ПРИСУТСТВИИ АЛЮМИНИЯ БЕЗ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ИХ РАЗДЕЛЕНИЯ

Н. А. Угольников

Сообщение II

При проверке метода потенциометрического определения цинка с ферроцианидом калия нами было установлено, что при определенных условиях титрования этот метод дает хорошие результаты (1).

В настоящей работе мы изучали возможность потенциометрического определения цинка в присутствии алюминия без предварительного их разделения, титрованием с ферроцианидом калия



Вопрос определения цинка в присутствии алюминия титрованием с ферроцианидом калия изучен мало.

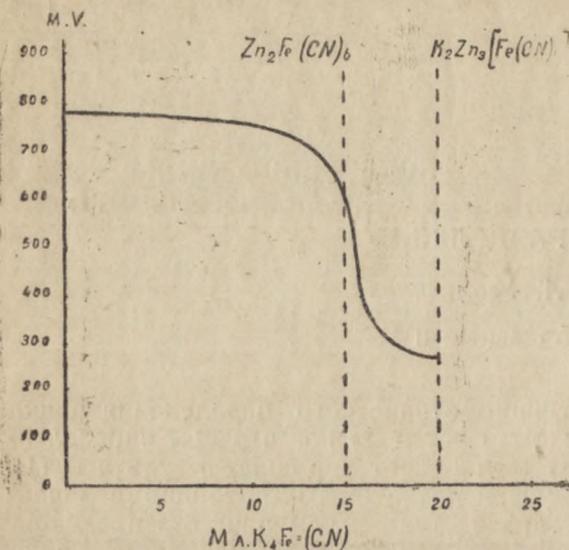
В литературе мы нашли только указание Кольтгофа (2) о том, что при объемном методе определения цинка методом Галетти малейшие следы алюминия уже мешают титрованию; и Кольтгоф и Верзииль (3) отмечают, что при потенциометрическом определении цинка титрованием с ферроцианидом калия большие количества солей алюминия в р-ре делают электрод нечувствительным.

Для того чтобы выяснить, в какой мере алюминий мешает при потенциометрическом определении цинка с ферроцианидом калия, мы поставили несколько опытов. Поставленные опыты показали, что даже небольшие количества алюминия в р-ре, в наших опытах 0,01—0,1 г на 300 мл первоначального раствора, уже мешают тем, что если при титровании прибавлять ферроцианид калия целыми мл, то скачок потенциала наступает преждевременно, близко к точке, соответствующей осадку состава  $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{SN}_6)$ , но неточно, а при прибавлении ферроцианида небольшими порциями (0,05—0,1 мл) никакого скачка потенциала в эквивалентном пункте заметить нельзя, и кривая титрования имеет плавный перегиб. На рис. 1 приводим кривую титрования 0,1243 г сульфата цинка в присутствии 0,01 г алюминия.

Для того чтобы устранить мешающее влияние ионов алюминия, мы связывали последние в комплексные ионы  $\text{AlF}_6'''$  действием фторида аммония.

Применяя фторид аммония для связывания алюминия в фтористые комплексные ионы, мы в первых же предварительных опытах встретили ряд затруднений. Во-первых, прибавляя фторид аммония

к слабокислому раствору, содержащему цинк и алюминий, когда последнего в р-ре было больше 0,1—0,2%, выделялся осадок, в присутствии которого нельзя было установить скачка потенциала в эквивалентном пункте. При качественном исследовании осадка в последнем были открыты ионы  $\text{NH}_4$ ,  $\text{Al}^{+++}$  и  $\text{F}'$ . Во-вторых, когда в р-ре алюминия было меньше 0,1—0,2% и при прибавлении фторида аммония осадок не выделялся, то удовлетворительные результаты получались только в том случае, если фторид аммония был прибавлен точно в эквивалентном количестве по отношению к алюминию. При небольшом даже избытке фторида аммония в р-ре скачок потенциала в точке близкой к составу осадка  $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ , но не точно. Это заставило нас провести некоторые предварительные исследования, для того чтобы выяснить: влияние



Кривая титрования 0.1243г.  $\text{Zn}^{++}$  в присутствии 0.01г  $\text{Al}^{+++}$  при  $t^{\circ} 20^{\circ}\text{C}$ . Первоначальный раствор разбавлен до 300 мл

Рис. 1.

фторида аммония на потенциометрическое титрование цинка с ферроцианидом калия и выяснить, какое количество алюминия и при каких условиях можно перевести в комплексные ионы фторидом аммония без выделения осадка.

### Влияние фторида аммония на потенциометрическое определение цинка с ферроцианидом калия

По литературным данным вопрос о влиянии фторида аммония на потенциометрическое определение цинка с ферроцианидом калия не изучен.

Для выяснения этого вопроса мы поставили ряд опытов титрования сульфата цинка с ферроцианидом калия в присутствии фторида аммония при различных условиях. Для каждого опыта мы отмеривали 20—25 мл р-ра сульфата цинка, разбавляли водой до 300 мл, прибавляли различные количества 30% р-ра фторида аммония и титровали ферроцианидом калия в присутствии феррицианида. В отдельных опытах р-р подкисляли серной кислотой,

Поставленные опыты показали, что присутствие в растворе до 3% фторида аммония не оказывает никакого влияния при комнатной температуре  $20^{\circ}$ , при  $65^{\circ}$  фторид аммония оказывает своеобразное влияние. При ( $65^{\circ}$ ) в „нейтральном“ р-ре (рН первоначального р-ра=4,3) в присутствии фторида аммония, в наших опытах от 1 до 10 г

на 300 мл р-ра, скачок потенциала соответствует образованию осадка состава  $Zn_2Fe(CN)_6$ , но неточно, а зависит от количества фторида аммония в р-ре. В кислом р-ре, при концентрации к-ты 0,05N и больше, до 1,5% фторида аммония не оказывает никакого влияния. При содержании в р-ре фторида аммония более 1,5%, в наших опытах 1,5—3%, при концентрации к-ты от 0,005 до 0,2 N мы получали результаты пониженными на 1—2%.

Результаты нескольких опытов приводим в таблице 1.

Таблица 1

№ п.п.	Взято $Zn$ г	Прибавлено $NH_4 F$ г	Прибавлено $1N H_2SO_4$ мл	$t^\circ$	Затрачено $K_4Fe(CN)_6$ мл	$T_{K_4Fe(CN)_6/Zn}$	Должно быть затрачено $K_4Fe(CN)_6$ мл.	Найдено $Zn$ в %	Ошибка в %	Примечание
1	0,0646	2	—	20°	25,17	0,0025521	25,31	99,45	-0,55	
2	0,0646	5	5	"	25,22	"	25,31	99,63	-0,37	
3	0,0646	8	5	"	25,23	"	25,31	99,68	-0,32	
4	0,0646	5	20	"	25,26	"	25,31	99,79	-0,21	
5	0,0646	1	—	65°	19,24	0,0025869	25,97			Для осадка состава $Zn_2Fe(CN)_6$ должно быть затрачено 18,73 мл
6	0,0646	5	—	"	18,53	"	25,97			
7	0,0646	10	—	"	18,24	"	25,97			
8	0,0516	1	5	"	20,17	0,0025356	20,26	99,06	-0,94	
9	0,0516	1	8	"	20,23	"	20,36	99,34	-0,67	
10	0,0645	1	15	"	25,26	"	25,37	99,56	-0,44	
11	0,0516	2	8	"	20,22	"	20,36	99,31	-0,69	
12	0,0646	2	15	"	25,30	"	25,37	99,72	-0,28	
13	0,0516	4	8	"	20,20	"	20,36	99,17	-0,83	
14	0,0645	4	15	"	25,29	"	25,37	99,68	-0,32	
15	0,0516	4	40	"	20,29	"	20,36	99,65	-0,35	
16	0,0516	6	8	"	20,08	"	20,36	98,63	-1,37	
17	0,0516	6	30	"	20,16	"	20,36	99,00	-1,00	
18	0,0516	8	8	"	19,97	"	20,36	98,04	-1,96	
19	0,0516	8	60	"	20,11	"	20,36	98,75	-1,26	

Исследование влияния фторида аммония на титрование цинка с ферроцианидом калия позволило нам сделать вывод, что фторид аммония можно применить для связывания ионов алюминия в комплексные ионы, но при этом надо учесть, что при титровании при 65° раствор должен быть достаточно подкислен и в р-ре не должно быть большого избытка фторида аммония.

#### Потенциометрическое определение цинка в присутствии алюминия без предварительного их разделения

Как нами выше отмечено, при прибавлении к кислому р-ру, содержащему цинк и алюминий, фторида аммония, в некоторых случаях выделяется осадок, который мешает титрованию. Поэтому необходимо было выяснить, при каких условиях и какое количество алюминия можно перевести в комплексные ионы без выделения осадка.

В литературе по вопросу о свойствах и растворимости соединений алюминия с фторидом аммония мы нашли очень немного данных и к тому же последние несколько разноречивы (4, 5, 6, 7), по которым нельзя установить, при каких условиях и какое количество алю-

можно перевести в комплексные ионы фторидом аммония без выделения осадка. Чтобы выяснить этот вопрос, мы поставили несколько опытов в следующих условиях: брали определенное количество аммонийно-алюминиевых квасцов, растворяли в 300—400 мл. воды и прибавляли к р-ру 30% р-р фторида аммония при энергичном перемешивании раствора. В некоторых опытах раствор предварительно подкислялся серной кислотой, в других подщелачивался аммиаком. Осадок, выделяющийся после прибавления фторида аммония, растворяли в серной кислоте, учитывая количество к-ты, затраченной на растворение осадка.

Результаты этих опытов приводим в таблице 2.

Таблица 2

№ п/п	Взято Al г	Объем первоначального р-ра мл	t°	К первоначальному р-ру прибавлено	Должно быть затр-чено 30% NH <sub>4</sub> мл.	Прибавлено 30% NH <sub>4</sub> F мл.	Затрачено 1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> для р-вния осадка мл
1	0,1	300	20°	•	2,75	10	осадка нет
2	0,3	400	20°		8,25	9	
3	0,5	300	18°		13,8	14	6
4	0,5	400	18°		13,8	14	5
5	0,5	400	20°		13,8	15	3
6	1,0	400	18°		27,6	27,6	13
7	0,5	400	20°	4 мл 1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	13,8	15	11
8	0,5	400	20°	NH <sub>3</sub> до зам. осадка	13,8	14	—
9	1,0	400	20°		27,5	28	12
10	0,5	400	65°	•	13,8	14	3
11	0,5	300	65°	•	13,8	14	3
12	1,0	400	65°		27,6	29	8
13	1,0	400	65°	5 мл 1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	27,6	30	10

ПРИМЕЧАНИЕ Там, где к первоначальному р-ру прибавляли аммиак, количество к-ты, затраченной на растворение осадка, считалось после прибавления к-ты до изменения окраски метилоранжа.

Поставленные опыты показали:

1. Растворимость осадка при 65° больше, чем при 18—20°C.
2. Осадок, выделяющийся при прибавлении фторида аммония к р-ру соли аммония, р-м в кислотах.
3. При 65°C, независимо от того прибавляется ли фторид аммония к нейтральному, слабощелочному или кислому р-ру, во всех случаях для растворения осадка требуется, примерно, одинаковое количество кислоты при одной и той же концентрации алюминия. При температуре 18—20° не безразлична кислотность первоначального раствора. Если фторид аммония прибавлять к кислому р-ру, то осадок выделяется быстрее и для его растворения требуется большее количество кислоты, чем в том случае, когда фторид аммония прибавляется к нейтральному или слабощелочному раствору.
4. При избытке фторида аммония, по отношению к алюминию в р-ре, кислоты для растворения получающегося осадка требуется больше.
5. Опыты показали, что при концентрации в р-ре серной кислоты от 0,05 до 0,15 N можно перевести в комплексные фтористые ионы

до 0,5—1 г алюминия, на 300—400 мл. первоначального раствора без выделения осадка.

Выяснив влияние фторида аммония на титрование цинка с ферроцианидом калия и условия, при которых можно связать алюминий в комплексные ионы фторидом аммония без выделения осадка, мы поставили ряд опытов, чтобы выяснить возможность потенциметрического определения цинка в присутствии алюминия без предварительного их разделения со связыванием ионов алюминия в фтористые комплексные ионы.

Для этих опытов мы приготовили раствор сульфата цинка, содержащий около 11 г соли в литре из „химически чистого“ сульфата цинка, который предварительно был дважды перекристаллизован. Точный титр этого р-ра был установлен весовым путем по фосфатному методу. Для каждого титрования отмеривалось бюреткой от 4 до 40 мл приготовленного раствора сульфата цинка. К раствору прибавляли алюминий в виде аммонийно-алюминиевых квасцов. Для связывания ионов алюминия в комплексные ионы  $\text{AlF}_6'''$  мы пользовались 30% р-ром фторида аммония. Раствор ферроцианида калия был приготовлен  $\sim 0,25$  м, титр которого устанавливался по металлическому цинку марки „химически чистый“. Титрование цинка в присутствии алюминия проводилось при комнатной температуре и при температуре  $65^\circ\text{C}$ .

а) Методика титрования при комнатной температуре.

В стакан, емкостью на 500 мл отмеривали бюреткой от 4 до 40 мл приготовленного раствора сульфата цинка, прибавляли отвешенное количество аммонийно-алюминиевых квасцов и разбавляли р-р до 300—400 мл водой. После растворения квасцов прибавляли аммиак до появления осадка, прибавляли фторид аммония небольшими порциями при энергичном перемешивании раствора мешалкой от мотора. Фторид аммония прибавляли из расчета, чтобы весь алюминий перевести в комплексные ионы  $\text{AlF}_6'''$ . После этого к р-ру прибавляли 1—2 капли метилоранжа и подкисляли раствор серной кислотой до кислой реакции. Если при этом осадок полностью не растворялся, то прибавляли по каплям 4N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до полного растворения осадка и титровали ферроцианидом калия в присутствии феррицианида.

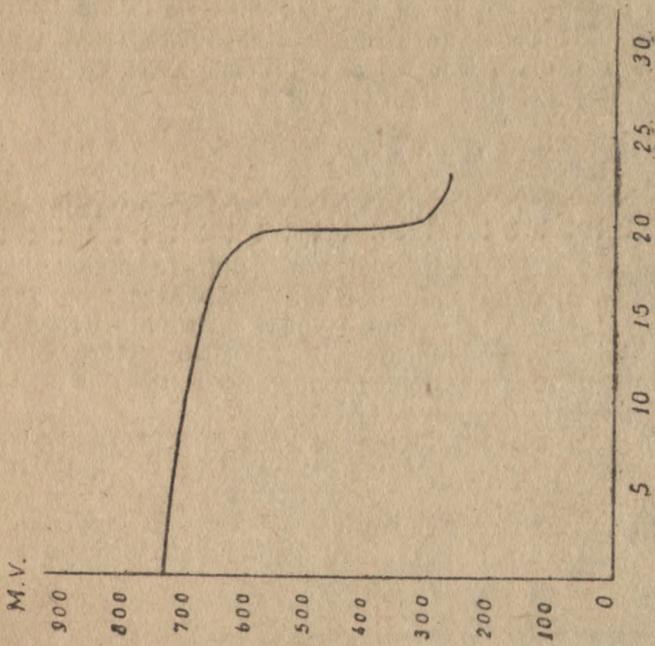
Таблица 3

№ п/п	Взято $Z_n$ г	Прибавлено Al г	Прибавлено $\text{NH}_4\text{F}$ г	Прибавлено 4N $\text{H}_2\text{SO}_4$ мл	Затрачено на титрование $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ мл	Должно быть затрачено $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ мл	Найдено $Z_n$ в %	Расхождение в %
1	0,0504	0,1	1,2	—	19,50	19,50	100,00	$\pm 0,00$
2	0,0504	0,3	2,7	—	19,56	19,50	100,31	+0,31
3	0,0504	0,3	2,7	1,5	19,47	19,50	99,84	-0,16
4	0,0504	0,5	5,1	10	19,48	19,50	99,89	-0,11
5	0,0504	1,0	8,4	20	19,53	19,50	100,15	+0,15
6	0,0504	1,0	8,4	12	19,55	19,50	100,25	+0,25
7	0,1007	0,5	4,2	—	38,96	38,95	100,08	+0,08
8	0,0101	0,5	4,5	3	3,90	3,90	100,00	+0,00
9	0,0101	1,0	8,4	12	3,91	3,90	100,26	+0,26

$$\text{TK}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/Z_n = 0,0025853$$

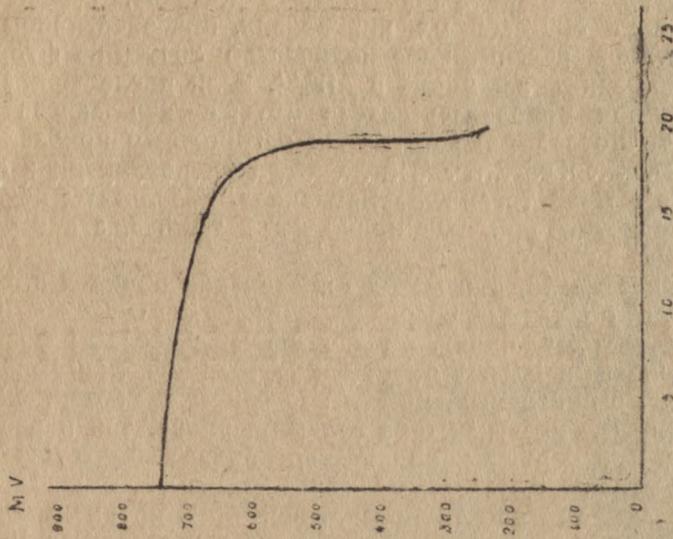
Таблица 4

№ п/п	Взято р-ра ZnSO <sub>4</sub> мл	Взято Zn г	Прибавлено Al г	Прибавлено NH <sub>4</sub> F г	Прибавлено IN H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> мл	Загрязнено на титров. K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> мл	Tk <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> /Zn	Должно быть K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> мл	Найдено Zn в %	Расхождение в %
1	20,05	0,0504	0,1	0,9	15	19,48	0,0025836	19,51	99,84	-0,16
2	20,05	0,0504	0,2	1,7	15	19,47	"	19,51	99,79	-0,21
3	20,05	0,0504	0,4	3,5	15	19,51	"	19,51	100,00	+0,00
4	20,05	0,0504	0,8	6,8	20	19,48	"	19,51	99,84	+0,16
5	20,05	0,0504	0,8	6,8	20	19,56	"	19,51	99,94	+0,20
6	20,05	0,0504	0,1	0,9	15	19,50	"	19,51	99,91	-0,06
7	20,05	0,0504	0,4	3,4	15	19,51	"	19,51	100,00	+0,00
8	20,05	0,0504	0,6	5,0	15	19,53	"	19,51	100,10	+0,10
9	20,05	0,0504	0,8	6,8	25	19,54	"	19,51	100,15	+0,15
10	20,05	0,0504	1,0	8,4	40	19,49	"	19,51	99,89	-0,11
11	40,06	0,1007	0,2	1,7	15	39,00	"	38,98	100,05	+0,05
12	40,06	0,1007	0,5	4,2	15	39,04	"	38,98	100,15	+0,15
13	40,06	0,1007	0,8	7,1	35	39,03	"	38,98	100,10	+0,10
14	20,05	0,0504	0,6	5,0	15	19,49	"	19,51	99,89	-0,11
15	10,02	0,0252	0,5	4,4	15	9,83	0,0025751	9,79	100,50	+0,50
16	10,02	0,0252	1,0	8,4	35	9,82	"	9,79	100,30	+0,30
17	4,02	0,0101	0,2	1,8	15	3,93	"	3,91	100,51	+0,51
18	4,02	0,0101	0,5	4,2	15	3,89	"	3,91	99,49	-0,51
19	20,05	0,0504	1,0	8,7	30	19,63	0,0025685	19,63	100,00	+0,00
20	10,02	0,0252	1,0	8,7	30	9,85	"	9,81	100,40	+0,40
21	4,02	0,0101	1,0	8,55	30	3,90	"	3,92	99,49	-0,51
22	20,05	0,0504	0,5	4,35	30	19,65	"	19,63	100,10	+0,10
23	20,05	0,0504	0,2	1,8	30	19,65	"	19,63	100,10	+0,10



Мл.  $K_4Fe(CN)_6$   
Кривая титрования 0.0504% Zn в  
присутствии 0.5% Al при  $t = 20^\circ C$ .  
(Таблица 3 опыт 4).

Рис. 2



Мл.  $K_4Fe(CN)_6$   
Кривая титрования 0.0504% Zn в  
присутствии 0.5% Al при  $t = 65^\circ C$   
(таблица 3, опыт 14)

Рис. 3

#### б) Методика титрования при 65°.

В стакан, емкостью на 500 мл отмеривали от 4 до 40 мл р-ра сульфата цинка, подкисляли 15—30 мл 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, прибавляли определенное количество аммонийно-алюминиевых квасцов, разбавляли р-р горячей водой до 300—400 мл, прибавляли, при энергичном перемешивании раствора, рассчитанное количество 30% р-ра фторида аммония для связывания алюминия в AlF<sub>6</sub><sup>'''</sup>. Если после прибавления фторида аммония появлялась слабая муть, не исчезающая при перемешивании, то последнюю растворяли осторожным прибавлением разбавленной серной кислоты. После этого титровали цинк ферроцианидом калия в присутствии феррицианида. Результаты некоторых опытов титрования при 20° приводим в табл. 3, а при 65° в табл. 4.

Из таблиц 3 и 4 видно, что метод определения цинка в присутствии алюминия, в описанных условиях, дает отклонение в  $\pm 0,5\%$  по отношению к взятому цинку, по сравнению с весовым фосфатным методом. Ошибка в  $\pm 0,5\%$  имеет место только при небольших количествах цинка, и последнюю можно отнести за счет ошибок измерения небольших объемов как р-ра сульфата цинка, так и раствора ферроцианида. При большем количестве цинка, взятого для титрования, ошибка меньше 0,5%.

Следует отметить, что при титровании при 65°C потенциал устанавливается быстрее и все титрование можно выполнить за 15—20 минут, а при комнатной температуре за 25—40 минут. Титруя при комнатной температуре, необходимо вблизи эквивалентного пункта реактив прибавлять осторожно, выжидая 1—3 минуты после прибавления каждой порции. Скачок потенциала в эквивалентном пункте достаточно большой и резкий. Для характеристики хода титрования на рисунках 2 и 3 приводим кривые титрования.

### Выводы

1. Изучено влияние фторида аммония на потенциметрическое определение цинка с ферроцианидом калия.
2. Разработан метод потенциметрического определения цинка в присутствии алюминия без предварительного их разделения титрованием ферроцианидом калия, в котором ионы алюминия перед титрованием переводятся в устойчивые комплексные ионы состава AlF<sub>6</sub><sup>'''</sup>. Разработанный метод позволяет определять цинк в присутствии алюминия при соотношении Zn:Al = 1:99.
3. Разработанный метод определения цинка в присутствии алюминия позволяет определять цинк с точностью  $\pm 0,3—0,5\%$  по отношению к взятому цинку.
4. Разработанный метод имеет преимущество перед другими методами определения цинка в присутствии алюминия в быстроте выполнения анализа.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Угольников.—Труды Томского Гос. Университета (в этом же томе)
  2. Кольтгоф.—Объемный анализ т. II. Госхимтехиздат (1932).
  3. Кольтгоф и Фурман, — Потенциометрическое титрование, ОНТИ (1935).
  4. Stelins—Handbuch der Anorganische Chem, Teil B. (1934) 507.
  5. Petersen J *prak. Chem.* 40 (1889) 55.
  6. Helmelt Z. *anorg. Chem.* 3. (1893) 127.
  7. Band. *Compt, Rend*, 135 (1902) 1338.
-

## СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
1. Бунтин А. П. и Айвазян Н. А.—Сообщение 6-ое. Взаимодействие галогеноводородов с твердыми ацетатами серебра и ртути	3
2. Бунтин А. П. и Нагаева Т. П.—Сообщение 7-ое. Взаимодействие сернистого водорода с солями свинца	11
3. Бунтин А. П. и Громаков С. Д.—Сообщение 8-ое. Роль растворителей при топомических реакциях	17
4. Горфинкель Ф. З.—Скорость окисления эфиров серной кислоты и их солей перманганатом калия в различных условиях	25
5. Горфинкель Ф. З. и Соколов В. А.—Синтез ацетондикарбонвой кислоты и диазонитроацетона	41
6. Григорьева В. З.—О содержании фосфора в углях Кузбасса	49
7. Кулев Л. П. и Горфинкель Ф. З.—О синтезе 1,3-диаминоацетона конденсацией симметричного дихлоргидрина с фталимидом калия	63
8. Орлова М. П.—Физико-химические явления в процессе старения советских натуральных каучуков	67
9. Орлова М. П. и Орлова Е. П.—Изменение нерва каучука в процессе старения	71
10. Орлова М. П. и Орлова Е. П.—Рефрактометрическое исследование каучука в процессе старения	83
11. Орлова М. П., Бахарев Г. И., Гаццари Б. А. и Орлова Е. П.—Изменение вязкости и поверхностного натяжения растворов каучука Т. С. в процессе старения	93
12. Попов П. П. и Куликова Р. М.—Комплексы бромистоводородных солей $\alpha$ - и $\beta$ -пиколинов с бромистым мышьяком	111
13. Попов П. П. и Ермолаев П.—Продукты конденсации бромистого мышьяка с бромистыми алкилхинолиниями	117
14. Попов П. П.—О двойных галогенидах мышьяка и органических оснований	121
15. Тронов Б. В.—Фенольная теория окисления углей и некоторые практические выводы из нее	135
16. Тронов Б. В., Кравченко А. И. и Юденичева Е. В.—К вопросу о механизме окисления каменного угля и о причинах его самовозгорания	161
17. Тронов Б. В. и Кравченко А. И.—К вопросу о механизме окисления каменного угля и о причинах его самовозгорания	175
18. Тронов Б. В. и Горфинкель Ф. З.—Скорость окисления некоторых простых и сложных эфиров перманганатом калия в различных условиях	187
19. Тронов Б. В. и Предтеченская Н. А.—Влияние растворителей на электродвижущую силу реакции фенолов с натрием	197
20. Тронов Б. В., Карпенко И. С. и Желнов И. И.—Скорость реакции некоторых углеалкоидоводородов со спиртами и кислотами жирного ряда	211
21. Угольников Н. А.—Потенциметрическое определение цинка в присутствии алюминия без предварительного их разделения. Сообщение I	217
22. Угольников Н. А.—Потенциметрическое определение цинка в присутствии алюминия без предварительного их разделения. Сообщение II	223



---

К303836

Сдано в набор 31/V—1948 г.  
Подписано к печати 17/X—1949 г.  
Заказ № 1840—1948 г.

Знаков в п. л. 52416  
Объем 15,25 п. л., авт. 19,98 л.  
Тираж 1000 экз.  
Цена 20 руб.

4384x8

Цена 20 руб.

Томский госуниверситет 1878



Научная библиотека 00932015