229450

ТРУДЫ

ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

имени В. В. КУЙБЫШЕВА

PROCEEDINGS

OF

THE TOMSK STATE KUYBYSHEV UNIVERSITY

Том 94

Томск Издательство „Красное Знамя“ 1938 г.

ТРУДЫ

ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

имени В. В. КУЙБЫШЕВА

PROCEEDINGS

OF

THE TOMSK STATE KUYBYSHEV-UNIVERSITY

Том 94

Томск Издательство „Красное Знамя" 1938 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
1938 имени В. В. КУЙБЫШЕВА. Том. 94.

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ КАМЕННОГО УГЛЯ И О ПРИЧИНАХ ЕГО САМОВОЗГОРАНИЯ.

Б. В. Тронов.

Типы окисляемости органических соединений.

При добыче каменного угля большим злом является самовозгорание, которое приводит к возникновению многочисленных пожаров как в шахтах, так и в штабелях уже вынутого угля. От этих пожаров особенно страдают как раз наиболее богатые месторождения угля. Так, Прокопьевское месторождение в Кузбассе насчитывает более 60 пожаров.

Десятки лабораторий и сотни ученых и практиков в течение многих лет стараются найти способ борьбы с угольными пожарами, но пока без большого успеха. Наиболее радикальной мерой служит полная закладка выработанного пространства пустой породой. Этим достигается прекращение доступа достаточного количества воздуха для горения и, следовательно, предотвращается пожар. Однако, такая закладка требует значительных дополнительных затрат. Для удешевления добычи угля промышленность продолжает нуждаться в детальном выяснении причин самовозгорания с целью разработки возможно более простой и дешевой методики борьбы с ним.

Самовозгорание происходит непосредственно от того, что уголь начинает окисляться воздухом настолько сильно, что возникающее тепло не успевает уходить. Температура повышается. Это еще более ускоряет окисление, которое, наконец, доходит до воспламенения.

Интенсивность окисления может зависеть от самых разнообразных условий: от нерационального проветривания шахты, от температуры пород и воздуха (которая повышается, между прочим, с возрастанием глубины разработки), от трещин в пластах, облегчающих доступ воздуха, от микроструктуры угля, которая в большей или меньшей степени способствует поглощению (адсорбции) кислорода, от химических свойств самого вещества угля, от примеси различных минеральных веществ, могущих иногда во много раз ускорить или замедлить окисление.

Для полного выяснения причин самовозгорания необходимо и изучение местных условий залегания и разработки угольных пластов и всестороннее лабораторное исследование образцов самого угля. Исследование требует согласованной работы гео-

логов (петрографическое строение угля), физиков (применение различных физических методов определения строения), физико-химиков (адсорбция), химиков-органиков (химические свойства и особенно окисляемость вещества угля) и аналитиков (минеральные примеси).

Кафедрами органической химии Томского Государственного Университета и Томского Индустриального Института ведется работа по выяснению механизма окисления угля.

То, что называют каменным углем, в основной своей массе (органическое его вещество) состоит из сложных органических соединений с весьма большими молекулами. Эти молекулы содержат различные поддающиеся действию окислителей группы атомов, и выяснение механизма окисления требует здесь не только постановки опытов непосредственно с углем, но и с различными классами более простых органических веществ. В качестве окислителя недостаточно также изучать один кислород. Для лучшего выяснения механизма его действия полезно провести опыты еще с целым рядом других окислителей. Такие работы, кроме своего теоретического значения, могут дать также удобный метод быстрого лабораторного определения способности углей к самовозгоранию (испытания с кислородом и, особенно, с воздухом проходят медленно и требуют сравнительно сложной аппаратуры).

Наша работа по изучению окисления органических соединений заключалась, главным образом, в определении скорости реакции их с различными окислителями.

Из органических веществ нами пока изучались:

1) Углеводороды предельные, ароматические и цикланы.
2) Спирты.
3) Эфиры простые и сложные (в небольшом числе).
4) Альдегиды и кетоны.
5) Карбоновые кислоты, галоидозамещенные карбоновые кислоты, оксикислоты, кетокислоты.
6) Сульфокислоты (немного).
7) Нитросоединения (немного).
8) Амины и азотистые гетероциклические соединения.

В качестве окислителей мы брали:

1) Перманганат калия в нейтральном, щелочном или кислом растворе.
2) Хромовый ангидрид в воде (иногда в присутствии еще серной кислоты) или в уксусном ангидриде.
3) Азотную кислоту в водном растворе.

Окисление велось большею частью при комнатной температуре (16°—20°). Некоторые опыты ставились при 0° или при 25°. Определение скорости реакции производилось путем оттитровывания через известные промежутки времени оставшегося активного кислорода. Титровали раствором гипосульфита натрия после прибавления иодистого калия и соляной кислоты.

Благодаря сложности происходящих при окислении процессов, вычисление констант скорости реакции часто не давало хороших результатов. Поэтому для сравнения окисляемости мы пользовались обыкновенно таким способом:

Результаты титрования наносятся на миллиметровую бумагу. По оси абсцисс откладывается время, по оси ординат количество израсходованного активного кислорода в процентах к общему количеству его во взятом окислителе. По полученной кривой находят для каждого процента (или для каждых 2%, 5%, 10%) соответствующий промежуток времени. Например, окисление метилового спирта (конц. 0,03 мол. на литр) марганцовокислым калием (также 0,03 мол. на литр) при 20° дало:

Время	10 мин.	40	70	100	130	190	310	430	610
%	3,5%	11,75	17,17	23,5	25,12	27,86	33,68	46	50,8

Построенная на основании этих данных кривая приводит к следующей таблице (если брать промежутки по 5%):

%	5%	10%	15%	20%	25%	30%	35%	40%
время	15 м.	34 м.	57 м.	86 м.	129 м.	200 м.	295 м.	400 м.

Такие таблицы составляются для всех опытов.

Сравнение скоростей производится по промежуткам времени, в течение которых тратится одинаковый процент активного кислорода.

Наш метод приводит к таким же результатам, как сравнение по константам, в тех случаях, где получаются хорошие константы. Там, где констант нельзя вычислить, он оказывается значительно точнее, чем применяемое иногда сравнение по количествам вещества, прореагировавшим за одинаковые промежутки времени. Если, напр., в течение 1 часа в данном опыте прореагировал 1%, а в другом 90%, то никак нельзя сказать, что реакция идет только в 90 раз скорее (может-быть, на самом деле в 1000 раз), так как к концу почти всегда происходит сильное замедление.

В приводимых дальше таблицах сопоставлены результаты отдельных работ по скорости окисления. Для всех опытов за единицу сравнения принята скорость окисления метилового спирта перманганатом калия в щелочной среде. [1])

Числа таблиц представляют средние величины относительной скорости реакции для промежутка примерно от 0 до 40%. Меньшие промежутки охватываются при трудноокисляемых веществах или в случаях очень резкого изменения скорости.

В таблицах приведены также отношения скоростей реакции в нейтральной (принято за единицу), кислой и щелочной среде. При кислотах и аминах, где нейтральную среду дают соли, а не свободные соединения, добавлены еще величины скорости без прибавления посторонних оснований или кислот.

---

[1]) По работе Б. В. Тронова и А. И. Кравченко.

Результаты опытов распределены по окислителям и по классам органических соединений.

Таблица 1.

Опыты с перманганатом калия в водном растворе.

Спирты одноатомные [1, 2].

Концентрация спирта, $KMnO_4$ и KOH=0,03 *гр-мол* на литр. Температура около 20°.

Спирты:	Относительная скорость реакции		Отнош. скор. щел. нейтр.
	нейтр. среда	щел. среда	
$CH_3.OH$	0,017	1	60
$CH_3.OH$	0,013	1	75
$CH_3.CH_2.OH$	0,15	3,0	20
$CH_3.CH_2.OH$	0,12	—	—
$CH_3.CH_2.CH_2.OH$	0,15	3,2	22
$CH_3.CH_2.CH_2.OH$	0,13	2,0	16
$CH_3.CHOH.CH_3$	0,35	4,4	12,5
$CH_3.CHOH.CH_3$	0,30	4,3	14,5
$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2OH$	0,22	3,4	15,5
$(CH_3)_2CH.CH_2OH$	0,20	2,9	14,5
$(CH_3)_2CH.CH_2OH$	0,16	3,0	19
$CH_3.CHOH.CH_2.CH_3$	0,42	4,2	10
$CH_3.CHOH.CH_2.CH_3$	0,31	—	—
$(CH_3)_3COH$	1.10^{-7}	—	—
$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2OH$	—	3,9	—
$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2OH$	0,22	2,4	11
$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2OH$	0,21	—	—
$(CH_3)_2COH.CH_2.CH_3$	—	0,0017	—
$(CH_3)_2COH.CH_2.CH_3$	7.10^{-5}	—	25?
$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2OH$	$\geqslant 0,2$	—	—
$CH_2=CH.CH_2OH$	~ 100?	—	—
$c-C_6H_{11}OH$	$\geqslant 0,4$	—	—
$C_6H_5.CH_2OH$	7,2	—	—

Таблица 2.

Спирты одноатомные [3].

Опыты при разных концентрациях.

Спирты	Концентрация в молях на литр				Относ. скорость реакц.	Отнош. скоростей реакций	
	Спирт	$KMnO_4$	KOH	H_2SO_4		щелоч. нейтр.	кислая нейтр.
$CH_3.CH_2OH$. .	0,3	0,09	—	—	2,32	—	—
CH_3 CH_2OH. .	0,07	0,0125	—	—	0,85	—	—
$CH_3.CH_2OH$. .	0,8	0,0002	—	—	2,8	—	—
CH_3 CH_2OH. .	0,08	0,0125	0,8	—	56	66	—
$CH_3.CH_2OH$. .	0,07	0,0125	—	1,4	73	—	86
$CH_3.CH_2.CH_2OH$	0,3	0,094	—	—	2,9	—	—
$CH_3.CHOH.CH_3$	0,3	0,094	—	—	4,3	—	—
$CH_3.CHOH.CH_3$.	0,8	0,0002	—	—	4,5	—	—

Таблица 3

Спирты многоатомные [1, 4].

Концентрация спирта, $KMnO_4$ и KOH=0,03. Температура около 20°.

Спирты	Относительная скорость реакции		Отнош. скоростей щелочн., нейтр.
	нейтральная	щелочная	
$CH_2OH.CH_2OH$	0,30	—	—
$CH_2OH.CH_2OH$	0,34	26	77
$CH_3.CHOH.CH_2OH$	0,53	—	—
$CH_3.CHOH.CH_2OH$	0,65	—	—
$CH_2OH.CH_2.CH_2OH$	0,33	20	60
$(CH_3)_2COH.C(CH_3)_2OH$	$\sim 1.10^{-4}$	—	—
$(CH_3)_2COH.C(CH_3)_2OH$	$\sim 3.10^{-5}$		$\sim$100
$CH_2OH\ CHOH.CH_2OH$	0,53	$\sim 3.10^{-3}$	—
$CH_2OH.CHOH.CH_2OH$	1,2	—	—
$CH_2OH.(CHOH)_2\ CH_2OH$ (эритрит)	5,7	650	115
$CH_2OH.(CHOH)_3.CH_2OH$ (адонит)	37	1470	40
$CH_2OH.(CHOH)_4.CH_2OH$ (маннит)	57	860	15
$CH_2OH.(CHOH)_4.CH_2OH$ (сорбит)	79,5	—	—
$CH_2OH.(CHOH)_4.CH_2OH$ (дульцит)	—	760	—
$C(CH_2OH)_4$	50,3	750	—

Таблица 4

Эфиры, альдегиды, кетоны [3) 5) 4)].

Опыты при разных концентрациях.

Окисляемые вещества	Концентрация в молях на литр				Относительная скорость реакции	Отнош. скоростей	
	Вещ.	$KMnO_4$	KOH	H_2SO_4		щелочная нейтральная	кислая нейтральная
$CH_3.CH_2O.CH_2.CH_3$	0,8	0,0002	—	—	2,1	—	—
$CH_3.CH_2O.CH_2.CH_3$	0,07	0,0125	0,8	—	50	—	—
$CH_3.CH_2O.CH_2.CH_3$	0,07	0,0125	—	1,5	6,2	—	—
$CH_3.COO.CH_2.CH_3$	0,8	0,0002	—	—	0,013	—	—
$CH_3.CH_2.CH{=}O$	0,07	0,0125	—	—	190	—	—
$CH_3.CH_2.CH{=}O$	0,8	0,0125	0,8	—	Очень быстро	—	—
$CH_3.CO.CH_3$	0,03	0,03	—	—	$1,8.10^{-3}$	—	—
$CH_3.CO.CH_3$	0,03	0,03	0,03	—	87,5	$4,9.10^4$	—
$CH_3.CO.CH_3$	0,03	0,03	—	0,03	$3,3.10^{-3}$	—	1,8
$CH_3.CO.CH_2.CH_3$	0,03	0,03	—	—	$2,9.10^{-2}$	—	—
$CH_3.CO.CH_2.CH_3$	0,03	0,03	0,03	—	81	2800	—
$CH_3.CO.CH_2.CH_3$	0,03	0,03	—	0,03	$3,25.10^{-2}$	—	1,1
$CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5$	0,03	0,03	—	—	16,8	—	—
$CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5$	0,03	0,03	0,03	—	$\sim$5000	300	—
$CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5$	0,03	0,03	—	0,03	10,8	—	0,66
Сахароза	0,03	0,03	0,03	—	$5,2.10^4$	—	—

Таблица 5.

Монокарбоновые кислоты предельного ряда [6].

Окисляемые вещества	Концентрации				Относительная скорость реакции	Отношение скоростей		
	К-та	$KMnO_4$	KOH	H_2SO_4		Щелочн. нейтр.	Своб. к-та нейтр.	H_2SO_4 нейтр.
H.COOH	0,1	0,1	—	—	175	—	0,58	—
H.COOH	0,1	0,1	0,1	—	300	—	—	—
H.COOH	0,1	0,1	0,2	—	220	0,73	—	—
H.COOH	0,1	0,1	—	0,1	3,65	—	—	0,012
CH_3.COOH	1	1	2	—	$1,5.10^{-4}$	—	—	—
CH_3.COOH	0,1	0,1	—	—	$1,5.10^{-4}$	—	0,68	—
CH_3.COOH	0,1	0,1	0,1	—	$2,2.10^{-3}$	—	—	—
CH_3.COOH	0,1	0,1	0,2	—	$1,6.10^{-3}$	0,73	—	—
CH_3.COOH	0,1	0,1	—	0,1	$9,10^{-4}$	—	—	0,41
$CH_3.CH_2$.COOH	1	1	2	—	0,103	—	—	—
$CH_3.CH_2$.COOH	0,1	0,1	—	—	$6,2.10^{-3}$	—	1,8	—
$CH_3.CH_2$.COOH	0,1	0,1	0,1	—	$3,45.10^{-3}$	—	—	—
$CH_3.CH_2$.COOH	0,1	0,1	0,2	—	$3,64.10^{-3}$	1,05	—	—
$CH_3.CH_2$.COOH	0,1	0,1	—	0,1	$7,6.10^{-3}$	—	—	2,2
$CH_3.CH_2.CH_2$.COOH	0,1	0,1	—	—	0,014	—	2,3	—
$CH_3.CH_2.CH_2$.COOH	0,1	0,1	0,1	—	$6,10^{-3}$	—	—	—
$CH_3.CH_2.CH_2$ COOH	0,1	0,1	0,2	—	$5,5.10^{-3}$	0,92	—	—
$CH_3.CH_2.CH_2$.COOH	0,1	0,1	—	0,1	0,022	—	—	3,7
$(CH_3)_2$CH.COOH	0,1	0,1	—	—	0,058	—	4,1	—
$(CH_3)_2$CH.COOH	0,1	0,1	0,1	—	0,014	—	—	—
$(CH_3)_2$CH.COOH	0,1	0,1	0,2	—	$7,6.10^{-3}$	0,54	—	—
$(CH_3)_2$CH.COOH	0,1	0,1	—	0,1	0,068	—	—	4,8
$(CH_3)CH_2CH_2.CH_2$.COOH	0,1	0,1	0,2	—	0,0165	—	—	—
$(CH_3)_2$CH.CH_2.COOH	0,1	0,1	—	—	0,15	—	5,0	—
$(CH_3)_2$CH.CH_2.COOH	0,1	0,1	0,1	—	0,03	—	—	—
$(CH_3)_2$CH.CH_2.COOH	0,1	0,1	0,2	—	0,013	0,43	—	—
$(CH_3)_2$CH.CH_2.COOH	0,1	0,1	—	0,1	0,081	—	—	2,7
$CH_3.(CH_2)_4$.COOH	0,1	0,1	0,2	—	0,041	—	—	—
$(CH_3.CH_2)_2$CH.COOH	0,1	0,1	0,2	—	0,013	—	—	—
$CH_3.(CH_2)_5$.COOH	0,1	0,1	0,2	—	0,24	—	—	—
$CH_3.(CH_2)_7$.COOH	0,1	0,1	0,2	—	0,51	—	—	—
$CH_3.(CH_2)_8$.COOH	0,1	0,1	0,2	—	0,34	—	—	—

Таблица 6.

Монокарбоновые кислоты бензольного ряда [7].

Окисляемые вещества	Концентрация			Относительная скорость реакции
	Кисл.	$KMnO_4$	NaOH	
C_6H_5.COOH	1	0,1	2	7.10^{-3}
C_6H_5.COOH	0,1	0,01	0,2	$8,5.10^{-4}$
o—$CH_3.C_6H_4$.COOH	0,1	0,01	0,2	0,23
m—$CH_3.C_6H_4$.COOH	0,1	0,01	0,2	0,43
p—$CH_3.C_6H_4$.COOH	0,1	0,01	0,2	0,37
$C_6H_5.CH_2$.COOH	0,1	0,01	0,2	0,14
$C_6H_5.CH_2.CH_2$.COOH	0,1	0,01	0,2	0,6
α—$C_{10}H_7$.COOH	0,1	0,01	0,2	3,8
β—$C_{10}H_7$.COOH	0,1	0,01	0,2	4,5
C_6H_5.CH=CH.COOH	0,1	0,01	0,2	$\sim 1,8.10^{4}$

Таблица 7.

Дикарбоновые кислоты [5, 7, 8].

Окисляемые вещества	Концентрация				Относительная скорость реакции	Отношение скоростей		
	К-ты	$KMnO_4$	KOH	H_2SO_4		Щелочн. нейтр.	Своб. к-ты нейтр.	H_2SO_4 нейтр.
COOH.COOH	0,1	0,1	—	—	14,2	—	3200	—
COOH.COOH	0,1	0,1	0,2	—	$4,7.10^{-3}$	—	—	—
COOH.COOH	0,1	0,1	0,4	—	$3,5.10^{-3}$	0,75	—	—
COOH.COOH	0,1	0,1	—	0,1	13,8	—	—	3000
$COOH.CH_2COOH$	0,1	0,1	—	—	~0,014	—	0,4	—
$COOH.CH_2COOH$	0,1	0,1	0,2	—	~0,035	—	—	—
$COOH.CH_2COOH$	0,1	0,1	0,3	—	$\sim 3,5.10^{-3}$	0,1	—	—
$COOH.CH_2COOH$	0,1	0,1	—	0,1	~0,035	—	—	1
$COOH.CH_2COOH$	0,03	0,03	—	—	1.28	—	0,45	—
$COOH.CH_2COOH$	0,03	0,03	0,06	—	2,78	—	—	—
$COOH.CH_2COOH$	0,03	0,03	0,09	—	0,0165	0,006	—	—
$COOH.CH_2COOH$	0,03	0,03	—	0,03	3,25	—	—	1,16
$COOH.CH_2CH_2COOH$	0,1	0,1	—	—	$1,1.10^{-3}$	—	1,2	—
$COOH.CH_2CH_2COOH$	0,1	0,1	0,2	—	$9,10^{-4}$	—	—	—
$COOH.CH_2CH_2COOH$	0,1	0,1	0,3	—	0,025	28	—	—
$COOH.CH_2CH_2COOH$	0,1	0,1	—	0,1	7.10^{-3}	—	—	7,8
$COOH.CH_2CH_2COOH$	0,03	0,03	—	—	$8,2.10^{-3}$	—	4,3	—
$COOH.CH_2CH_2COOH$	0,03	0,03	0,06	—	$1,9.10^{-3}$	—	—	—
$COOH.CH_2CH_2COOH$	0,03	0,03	0,09	—	$1,01.10^{-3}$	0,53	—	—
$COOH.CH_2CH_2COOH$	0,03	0,03	—	0,03	$4,55.10^{-3}$	—	—	2,4
$COOH.(CH_2)_3.COOH$	0,1	0,1	0,2	—	$2,7.10^{-3}$	—	—	—
$COOH.(CH_2)_5.COOH$	0,1	0,1	0,2	—	0,024	—	—	—
$COOH.(CH_2)_8.COOH$	0,1	0,1	0,2	—	0,082	—	—	—
o—$C_6H_4(COOH)_2$	0,1	0,01	0,2	—	0,085	—	—	—
m—$C_6H_4(COOH)_2$	0,1	0,01	0,2	—	0,085	—	—	—
p—$C_6H_4(COOH)_2$	0,1	0,01	0,2	—	9,1.10—3	—	—	—

Таблица 8.

Монокарбоновые оксикислоты [9].

Окисляемые вещества	Концентрация				Относительная скорость реакции	Отношение скоростей		
	К-ты	$KMnO_4$	KOH	H_2SO_4		Щелочн. нейтр.	Своб. к-ты нейтр.	H_2SO_4 нейтр.
$CH_2OH.COOH$	0,03	0,03	—	—	6,6	—	2,8	—
$CH_2OH.COOH$	0,03	0,03	0,03	—	2,36	—	—	—
$CH_2OH.COOH$	0,03	0,03	0,06	—	3,1	1,3	—	—
$CH_3CHOH.COOH$	0,03	0,03	—	—	20,0	—	3,4	—
$CH_3CHOH.COOH$	0,03	0,03	0,03	—	5,9	—	—	—
$CH_3CHOH.COOH$	0,03	0,03	0,06	—	7,7	1,3	—	—
$CH_3CH_2CHOH.COOH$	0,03	0,03	—	—	20,3	—	3,9	—
$CH_3CH_2CHOH.COOH$	0,03	0,03	0,03	—	5,4	—	—	—
$CH_3CH_2CHOH.COOH$	0,03	0,03	0,06	—	3,8	0,7	—	—
$CH_2CHOH.CH_2COOH$	0,03	0,03	—	—	80	—	20	—
$CH_3CHOH.CH_2COOH$	0,03	0,03	0,03	—	3,8	—	—	—
$CH_3CHOH.CH_2COOH$	0,03	0,03	0,06	—	47	14	—	—

Продолжение таблицы 8.

Окисляемые вещества	Концентрация				Относительная скорость реакции	Отношение скоростей		
	К-ты	$KMnO_4$	KOH	H_2SO_4		Щелочн. нейтр.	Своб. к-ты нейтр	H_2SO_4 нейтр.
$(CH_3)_2COH.COOH$	0,03	0,03	—	—	0,14	—	340	—
$(CH_3)_2COH.COOH$ . . .	0,03	0,03	0,03	—	$4,1.10^{-4}$	—	—	—
$(CH_3)_2COH.COOH$	0,03	0,03	0,06	—	$5,4.10^{-5}$	0,13	—	—
$(CH_3)_2COH.COOH$	0,1	0,1	—	—	0,98	—	11	—
$(CH_3)_2COH.COOH$	0,1	0,1	0,1	—	0,09	—	—	—
$(CH_3)_2COH.COOH$	0,1	0,1	0,2	—	0,07	0,8	—	—
$(CH_3)_2COH.COOH$	0,1	0,1	—	0,1	2,2	—	—	25
o —$HO.C_6H_4.COOH$ . . .	0,1	0,01	0,2	—	195	—	—	—
m—$HO.C_6H_4.COOH$ . . .	0,1	0,01	0,2	—	510	—	—	—
p —$HO.C_6H_4.COOH$ . . .	0,1	0,01	0,2	—	102	—	—	—
$(HO)_3C_6H_2.COOH$	0,1	0,01	0,2	—	Оч. быстро	—	—	—
$C_6H_5.CHOH.COOH$. . . .	0,1	0,01	0,2	—	60	—	—	—
$(C_6H_5)_2COH.COOH$	0,1	0,01	0,2	—	$5,1.10^{-3}$	—	—	—

Таблица 9.

Поликарбоновые оксикислоты, эфирокислоты, кетокислоты.

Окисляемые вещества	Концентрация			Относ. скорость реакции	Отн. скорост.	
	К-ты	$KMnO_4$	KOH		Щел. нейтр.	Своб. кис. нейтр.
$COOH.CH_2.CHOH.COOH$	0,3	0,3	—	30		13
$COOH.CH_2.CHOH.COOH$	0,3	0,3	0,6	2,3		
$COOH,CH_2.CHOH.COOH$	0,3	0,3	0,9	1,32	0,58	
$COOH.CHOH.CHOH.COOH$(d) . .	0,3	0,3	—	12,5		4,5
$COOH.CHOH.CHOH.COOH$(d) . .	0,3	0,3	0,6	2,8		
$COOH.CHOH\ CHOH.COOH$(d) . .	0,3	0,3	0,9	0,43	0,15	
$COOH.CHOH.CHOH.COOH$(d+l) . .	0,3	0,3	—	13,9		4,5
$COOH.CHOH.CHOH.COOH$(d+l) . .	0,3	0,3	0,6	3,1		
$COOH.CHOH.CHOH.COOH$(d+l) . .	0,3	0,5	0,9	0,47	0,15	
$COOH(CHOH)_4.COOH$ (слизевая) . .	0,3	0,3	0,6	5,9		
$COOH(CHOH)_4.COOH$	0,3	0,3	0,9	61	10,4	
$COOH.CH_2C(OH)(COOH)CH_2.COOH$.	0,3	0,3	—	13		1,7
$COOH.CH_2.C(OH)(COOH)CH_2.COOH$.	0,3	0,3	0,6	7,6		
$COOH.CH_2.C(OH)(COOH)CH_2.COOH$.	0,3	0,3	0,9	1,18	0,16	
p—$CH_3O.C_6H_4.COOH$	0,1	0,01	0,2	$8,2\ 10^{-3}$		
p—$CH_3O.C_6H_4.COOH$	1	0,1	2	0,053		
$C_4H_3O.COOH$ (пирослизевая) . . .	0,1	0,01	0,2	110		
$CH_3.CO.CH_2.CH_2.COOH$	0,03	0,03	—	0,033		1,4
$CH_3.CO.CH_2.CH_2.COOH$ . . .	0,03	0,03	0,03	0,024		
$CH_3.CO.CH_2.CH_2.COOH$	0,03	0,03	0,06	74	$3,10^3$	
$CH_3.CO.CH_2.CH_2.COOH$	0,03	0,03	—	0,0315		1,15
$CH_3.CO.CH_2.CH_2.COOH$	0,03	0,03	0,03	0,0275		
$CH_3.CO.CH_2.CH_2.COOH$	0,03	0,03	0,06	44	$1.6,10^3$	

Таблица 10.

Галоидозамещенные кислоты.

Окисляемые вещества	Концентрация				Относ. скорость реакции	Отношен. скорост.		
	К-ты	$KMnO_4$	КОН	H_2SO_4		Щел. нейт.	Свобод. кис. нейтр.	H_2SO_4 нейтр.
$CH_2Cl.COOH$	0,046	0,046	—	—	$3,3.10^{-3}$		3,6	
$CH_2Cl.COOH$	0,046	0,046	0,046	—	$1,0.10^{-3}$			
$CH_2Cl.COOH$	0,046	0,046	0,092	—	$1,7.10^{-3}$	1,9		
$CH_2Cl.COOH$	0,046	0,046	—	0,046	$4,1.10^{-3}$			4,5
$CCl_3.COOH$	0,046	0,046	—	—	$2,9.10^{-4}$		1	
$CCl_3.COOH$	0,046	0,046	0,046	—	$2,9.10^{-4}$			
$CCl_3.COOH$	0,046	0,046	0,092	—	$3,3.10^{-4}$	1,1		
$CCl_3.COOH$	0,046	0,046	—	0,046	$3,7.10^{-4}$			1,2
$CH_2Br.COOH$	0,046	0,046	—	—	$3,3.10^{-3}$		2,3	
$CH_2Br.COOH$	0,046	0,046	0,046	—	$1,4.10^{-3}$			
$CH_2Br.COOH$	0,046	0,046	—	0,046	$4,9.10^{-3}$			3,4
$CH_3CH_2.CHBr.COOH$ . .	0,046	0,046	—	—	0,0185		2,4	
$CH_3CH_2.CHBr.COOH$ . .	0,046	0,046	0,046	—	$7,8.10^{-3}$			
$CH_3CH_2.CHBr.COOH$ . .	0,046	0,046	0,092	—	0,012	1,6		
$CH_3CH_2.CHBr.COOH$ . .	0,046	0,046	—	0,046	0,023			3,0
$(CH_3)_2CBr.COOH$	0,046	0,046	—	—	0,13		3	
$(CH_3)_2CBr.COOH$	0,046	0,046	0,046	—	0,04			
$(CH_3)_2CBr.COOH$	0,046	0,046	—	0,046	0,051			1,3
$COOH.CHBr.CHBr.COOH$.	0,046	0,046	—	—	20?			
$COOH.CHBr.CHBr.COOH$.	0,046	0,046	0,092	—	16?			
$COOH.CHBr.CHBr.COOH$.	0,046	0,046	—	0,046	12?			
$CCl_3.CHOH.COOH$	0,046	0,046	—	—	16		40	
$CCl_3.CHOH.COOH$	0,046	0,046	0,046	—	0,4			
$CCl_3.CHOH.COOH$	0,046	0,046	—	0,046	~ 9			20
$CH_2Cl.COOH$	0,1	0,1	—	—	$5,8.10^{-3}$		3,8	
$CH_2Cl.COOH$	0,1	0,1	0,1	—	$1,6.10^{-3}$			
$CH_2Cl.COOH$	0,1	0,1	0,2	—	$4,1.10^{-4}$	2,8		
$CH_2Cl.COOH$	0,1	0,1	—	0,1	$3,2.10^{-3}$			2,0
$o—Cl.C_6H_4.COOH$. . . .	1	0,1	2	—	$4,2.10^{-3}$			
$o—Cl.C_6H_4.COOH$. . . .	0,1	0,01	0,2	—	$1,53.10^{-3}$			
$p—Br.C_6H_4.COOH$	1	0,1	2	—	$9,8.10^{-3}$			
$p—Br.C_6H_4.COOH$	0,1	0,01	0,2	—	$9,3.10^{-3}$			

Таблица 12.

Амины [11].

Окисляемые вещества	Концентрация				Относ. скор. реакц.	Отношение скоростей		
						Щел. нейтр.	своб. ам. нейтр.	Кисл. нейтр.
$CH_3.NH_2$	0,03	0,03	—	—	300		1,5.10⁶	
$CH_3.NH_2$	0,03	0,03	0,03	—	13	6,5.10⁴		
$CH_3.NH_2$	0,03	0,03	—	0,015	2.10^{-4}			
$CH_3.NH_2$	0,03	0,03	—	0,03	2.10^{-6}?			0,01
$(CH_3)_2NH$	0,03	0,03	—	—	380		5,5.10⁵	
$(CH_3)_2NH$	0,03	0,03	0,03	—	38	5,5.10⁴		
$(CH_3)_2NH$	0,03	0,03	—	0,015	$6,9.10^{-4}$			
$(CH_3)_2NH$	0,03	0,03	—	0,03	$6,8.10^{-4}$			1
$(CH_3)_3N$	0,03	0,03	—	—	2200		1.9	
$(CH_3)_3N$	0,03	0,03	0,03	—	220	0,19		
$(CH_3)_3N$	0,03	0,03	—	0,015	1160			
$(CH_3)_3N$	0,03	0,03	—	0,03	$7,6.10^{-3}$			$6,5.10^{-6}$
$C_2H_5.NH_2$	0,03	0,03	—	—	52		9,3.10⁵	
$C_2H_5.NH_2$	0,03	0,03	0,03	—	48	8,7.10⁵		
$C_2H_5.NH_2$	0,03	0,03	—	0,015	$5,6.10^{-4}$			
$C_2H_5.NH_2$	0,03	0,03	—	0,03	$9,4.10^{-4}$			1,7
$(C_2H_5)_2NH$	0,03	0,03	—	—	520		2,9.10⁵	
$(C_2H_5)_2NH$	0,03	0,03	0,03	—	300	1,7.10⁵		
$(C_2H_5)_2NH$	0,03	0,03	—	0,015	$1.8.10^{-3}$			
$(C_2H_5)_2NH$	0,03	0,03	—	0,03	$2,7.10^{-3}$			1,5
$(C_2H_5)_3N$	0,03	0,03	—	—	4600		1,5.10⁵	
$(C_2H_5)_3N$	0,03	0,03	0,03	—	150	5.10³		
$(C_2H_5)_3N$	0,03	0,03	—	0,015	0,03			
$(C_2H_5)_3N$	0,03	0,03	—	0,03	0,017			5,7
$(n\ C_3H_7)_2NH$	0,03	0,03	—	—	7800		5,7.10⁵	
$(n\ C_3H_7)_2NH$	0,03	0,03	0,03	—	5400	3,9.10⁵		
$(n\ C_3H_7)_2NH$	0,03	0,03	—	0,015	0,014			
$(n\ C_3H_7)_2NH$	0,03	0,03	—	0,03	0,023			1,6
$(n\ C_3H_7)_3N$	0,03	0,03	—	—	100		13	
$(n\ C_3H_7)_3N$	0,03	0,03	0,03	—	130	17		
$(n\ C_3H_7)_3N$	0,03	0,03	—	0,015	7,6			
$(n\ C_3H_7)_3N$	0,03	0,03	—	0,03	9,2			1,2
$(i\ C_5H_{11})_2NH$	0,03	0,03	—	—	28		28?	
$(i\ C_5H_{11})_2NH$	0,03	0,03	0,03	—	62	62?		
$(i\ C_5H_{11})_2NH$	0,03	0,03	—	0,03	1,4			1,4?
$C_6H_5.CH_2.NH_2$	0,03	0,03	—	—	560		187	
$C_6H_5.CH_2.NH_2$	0,03	0,03	0,03	—	280	93		
$C_6H_5.CH_2.NH_2$	0,03	0,03	—	0,015	3,0			
$C_6H_5.CH_2.NH_2$	0,03	0,03	—	0,03	0,46			
3—амино-метилцикло-гексан	0,03	0,03	—	—	140		200?	0,15
3—амино-метилцикло-гексан	0,03	0,03	0,03	—	92		120?	
3—амино-метилцикло-гексан	0,03	0,03	—	0,03	0,78			

Таблица 11.

Нитрокислоты, аминокислоты, сульфокислоты бензольного ряда.

Окисляемые вещества	Концентрация			Относ. скорость реакции
	К-ты	$KMnO_4$	NaOH	
o-$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$	1	0,1	2	0,013
o—$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$	0,1	0,01	0,2	0,0018
m—$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$	0,1	0,01	0,2	0,002
p—$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$	1	0,1	2	0,032
p—$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$	0,1	0,01	0,2	0,0082
o-$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH \cdot COOH$	0,1	0,01	0,2	8000
m—$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH \cdot COOH$	0,1	0,01	0,2	23000
p—$NO_2 \cdot C_6H_4$ $CH = CH \cdot COOH$	0,1	0,01	0,2	16000
o—$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$	0,1	0,01	0,2	153
m—$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$	0,1	0,01	0,2	365
p—$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$	0,1	0,01	0,2	204
$C_6H_5 \cdot SO_2OH$	0,1	0,01	0,2	20
α—$C_{10}H_7 \cdot SO_2OH$	0,1	0,01	0,2	6?
β—$C_{10}H_7 \cdot SO_2OH$	0,1	0,01	0,2	10?
d—$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2OH$	0,1	0,01	0,2	37

Таблица 13.

Азотистые гетероциклы [12].

Окисляемые вещества	Концентрация				Относ. скор. реакц.	Отношение скоростей		
	Вещ.	$KMnO_4$	NaOH	H_2SO_4		Щел. нейтр.	своб. нейтр.	нейтр. H_2SO_4
Пиридин	0,03	0,03	—	—	0,007		0,05	
Пиридин	0,03	0,03	0,03	—	0,0017		0,012	
Пиридин	0,03	0,03	—	0,015	0,14			
Пиридин	0,03	0,03	—	0,03	0,13			0,93
Пиридин	0,03	0,03	—	0,045	0,19			1,4
Пиридин	0,03	0,05	—	0,18	0,14			1
Пиридин	0,03	0,03	—	0,45	0,15			1,05
Пиперидин	0,03	0,03	—	—	1700		1.10^4	
Пиперидин	0,03	0,03	0,03	—	475	3000		
Пиперидин	0,03	0,03	—	0,03	0,16			
α—пиколин	0,03	0,03	—	—	0,036		0,17	
α—пиколин	0,03	0,03	0,03	—	0,036	0,17?		
α—пиколин	0,03	0,03	—	0,03	0,21			
Хинолин	0,03	0,03	—	—	10,5		0,044	
Хинолин	0,03	0,03	0,03	—	8,8	0,035?		
Хинолин	0,03	0,03	—	0,03	240			
Изохинолин	0,03	0,03	—	—	2,55		0,04?	
Изохинолин	0,03	0,03	0,03	—	16	0,24?		
Изохинолин	0,03	0,03	—	0,03	65			

Таблица 14.

Опыты с хромовым ангидридом [3, 13].

Окисление спиртов, эфиров, альдегидов в водном растворе.

Окисляемые вещества	Концентрация			Относ. скор. реакц.	Отношение скоростей с H_2SO_4 и без H_2SO_4
	Вещ.	CrO_3	H_2SO_4		
CH_3OH	0,3	0,3	—	0,083	
$CH_3.CH_2OH$	0,095	0,095	—	0,044	
$CH_3.CH_2OH$	0,3	0,3	—	0,26	
$CH_3.CH_2OH$	0,3	0,095	—	0,15	
$CH_3.CH_2OH$	0,35	0,095	1,4	80	533
$CH_3.CH_2.CH_2OH$	0,095	0,095	—	0,063	
$CH_3.CH_2.CH_2OH$	0,3	0,3	—	0,66	
$CH_3.CH_2.CH_2OH$	0,32	0,095		0,23	
$CH_3.CHOH.CH_3$	0,098	0,095	—	0,037	
$CH_3.CHOH.CH_3$	0,3	0,3	—	0,28	
$CH_3.CHOH.CH_3$	0,3	0,095	—	0,27	
$CH_3.CHOH.CH_3$	0,3	0,095	1,4	18	185
$(CH_3)_2CH.CH_2OH$	0,3	0,3	—	0,69	
$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2OH$	0,3	0,3	—	$\geqslant 1,3$	
$CH_2=CH.CH_2OH$	0,3	0,3	—	1,7	
$C—C_6H_{11}OH$ (циклогексанол)	0,3	0,3	—	$\geqslant 0,5$	
$C_6H_5.CH_2OH$	0,3	0,3	—	$\geqslant 3,3$	
$CH_2OH.CHOH.CH_2OH$	0,3	0,3	—	0,88	
$CH_3.CH_2.O.CH_2.CH_3$	0,3	0,095	—	0,0007	
$CH_3.CH_2.O.CO_2.CH_3$	0,3	0,095	1,4	0,038	55
$CH_3.COO.CH_2.CH_3$	0,1	0,095	—	0,019	
$CH_3.COO.CH_2.CH_2.CH_3$	0,1	0,095	—	0,020	
$CH_3.CH_2.CH=O$	0,084	0,095	—	0,35	

Таблица 16.

Опыты с азотной кислотой в водном растворе [13].

Спирты. Концентрация спирта и азотной кислоты по 4,4 *гр.-мол.* на литр.

Окисляемые соединения	Относ. скор. реакции
CH_3OH	$2,9.10^{-5}$
$CH_3.CH_2.CH_2OH$	7.10^{-4}
$CH_3.CHOH.CH_3$	$5,7.10^{-3}$
$(CH_3)_2CH.CH_2OH$[1]	$\geqslant 4.10^{-5}$
$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2OH$[1]	$\geqslant 0,0015$
$CH_2=CH.CH_2OH$	$\geqslant 0,004$
$C_6H_{11}OH$ (циклогексанол [1])	$\geqslant 0,012$
$C_6H_5.CH_2OH$[1]	$\geqslant 0,006$
$CH_3.CHOH.CH_2OH$	4.10^{-4}

1) Окисляемые соединения не были сполна растворены.

Таблица 15.

Окисление различных органических соединений хромовым ангидридом в уксусном ангидриде [14, 15].

Окисляемые соединения	Концентр.		Относ. скор. реакц. для промежутков	
	вещ.	CrO_3	0–30%	30–60%
$CH_3.CO.O.CO.CH_3$ [1]	—	0,1	0,57	0,085
$CH_3.CO.O.CO.CH_3$ [1]	—	0,5	0,10	—
C_5H_{12} из нефти	0,1	0,1	90	14
C_6H_{14} из нефти	0,1	0,1	85	20
$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ синтет.	0,1	0,1	3,8	3,1
C_7H_{16} из нефти	0,1	0,1	95	28
$C_{10}H_{22}$ (диметилоктан)	0,1	0,1	162	66
C_6H_{12} (цикло)	0,1	0,1	55	2,1
$CH_3.C_6H_{11}$ (цикло)	0,1	0,1	61	11,5
C_6H_6	0,1	0,1	0,23 [2]	—
C_6H_6	0,5	0,5	0,51	0,42
$C_6H_5.CH_3$	0,1	0,1	53	16
$m-C_6H_4(CH_3)_2$	0,1	0,1	111	67
1, 3, 5—$C_6H_3(CH_3)_3$	0,1	0,1	84	75
1, 2, 4—$C_6H_3(CH_3)_3$	0,1	0,1	136	125
$C_6H_5.CH_2.CH_3$	0,1	0,1	154	154
$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_3$	0,1	0,1	138	78
$p-CH_3.C_6H_4.CH(CH_3)_2$	0,1	0,1	207	477
$C_6H_5.C_6H_5$	0,1	0,1	148	75
$C_6H_5.CH_2.C_6H_5$	0,1	0,1	164	157
$(C_6H_5)_2CH.CH_3$	0,1	0,1	130	184
$C_{10}H_8$ (нафталин)	0,1	0,1	148	208
$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2Cl$	0,1	0,1	164	83
$(CH_3)_2CH.CH_2Cl$	0,1	0,1	153	75
$(CH_3)_2CH.CH_2.C_2HCl$	0,1	0,1	80	11,5
$C_6H_{11}Cl$ (цикло)	0,1	0,1	104	266
C_6H_5Cl	0,1	0,1	0,62	0,12
$C_6H_5NO_2$	0,5	0,5	0,17	0,17
$m-C_6H_4(NO_2)_2$	0,5	0,5	0,09	0,16
C_4H_4S (тиофен)	0,1	0,1	175	242

Выводы.

Предмет наших работ составляло не детальное изучение окисления какого-нибудь одного органического вещества определенным окислителем, а предварительное, рекогносцировочное исследование возможно большего числа соединений различных классов.

Поэтому результаты опытов не дают возможности делать точные количественные выводы. Пока нельзя, напр., вычислить наиболее характерную константу—энергию активации, а прихо-

[1]) Без других органических соединений.

[2]) Т. е. бензол не только сам медленно окисляется, но и замедляет окисление уксусного ангидрида.

дится ограничиться более грубым сравнением по константам скорости, или даже, как было выше указано, по промежуткам времени, в течение которых тратится одинаковый процент активного кислорода. Зато приведенные таблицы полученных приблизительно величин относительной скорости окисления охватывают почти все важнейшие классы органических веществ и позволяют дать более широкие обобщения.

Скорость убывания количества активного кислорода определяется не только собственно скоростью окисления первоначально взятого органического соединения, но зависит и от стойкости образующихся из него продуктов. Напр., муравьиная и щавелевая кислоты требуют всего по одному атому кислорода или по два гидроксила для перехода в совершенно инертную к окислителям угольную кислоту. Бензойная кислота, напротив, окисляется с полным разрушением бензольного кольца, на что нужно много больше кислорода. Однако, это обстоятельство не мешает делать общие выводы, так как мы имеем дело со скоростями, различающимися иногда в миллиарды раз (от 10^{-5} до 10^{5} в принятых условных единицах) и такие разницы могут зависеть только от различной окисляемости взятых веществ.

Более важно знать, какие части молекул изучаемых соединений реагируют в первую очередь. По этому вопросу для многих окислительных процессов можно найти достаточно сведений в литературе.

У первичных и вторичных спиртов предельного ряда легче всего окисляется спиртовая группа. Первичный спирт переходит сначала в легче окисляемый альдегид, потом в более стойкую кислоту:

$$CH_3—CH_2OH \rightarrow CH_3—CHO \rightarrow CH_3—COOH,$$

Спирт вторичный дает кетон, более устойчивый к окислителям в нейтральном и кислом растворе и легко окисляющийся дальше с разрывом цепи в присутствии щелочи:

$$CH_3.CHOH.CH_3. \rightarrow CH_3.CO.CH_3 \rightarrow CH_3.COOH + CO_2:$$
$$CH_3.CHOH.CH_2.CH_3 \rightarrow CH_3.CO.CH_2.CH_3 \rightarrow CH_3.COOH + HOCO.CH_3.$$

У непредельных спиртов реагирует сначала или двойная связь или спиртовая группа. Так окислением аллилового спирта можно получить глицерин или акролеин:

$$CH_2=CH—CH_2OH \rightarrow CH_2OH.CHOH.CH_2OH;$$
$$CH_2=CH.CH_2OH \rightarrow CH_2=CH.CHO.$$

Преобладание того или другого направления процесса зависит от различных условий, прежде всего от природы взятого окислителя. Так окисление перманганатом калия ведет к образованию глицерина, с хромовой смесью можно получить акролеин. При окислении третичных спиртов происходит разрыв

цепи, с предварительным окислением одного из углеводородных звеньев, стоящих рядом со спиртовой группой:

$$(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH_3 \rightarrow (CH_3)_2C(OH).CO.CH_3 \rightarrow (CH_3)_2CO + HO.CO.CH_3.$$

Простые эфиры окисляются в альдегиды (или кетоны), а потом в кислоты:

$$CH_3.CH_2.O.CH_2.CH_3 \rightarrow CH_3.CHOH.O.CH_2.CH_3 \rightarrow CH_3.CHO + HO.CH_2.CH_3 \rightarrow CH_3.COOH + HO.CH_2.CH_3 \rightarrow CH_3.COOH + CH_3.CHO \rightarrow 2CH_3.COOH.$$

У сложных эфиров прежде всего спиртовый радикал окисляется легче кислотного (если последний не очень активен, напр., не имеет двойной связи) и должен давать альдегид (или кетон), а дальше кислоту (кислоты):

$$CH_3.COOCH_2.CH_3 \rightarrow CH_3.COO.CHOH.CH_3 \rightarrow CH_3.COOH + O = CH.CH_3 \rightarrow 2\ CH_3.COOH.$$

Альдегиды при окислении дают кислоты с тем же числом углеродных атомов, кетоны окисляются с разрывом цепи.

У карбоновых кислот в первую очередь реагирует с окислителями углеводородное звено, соседнее с карбоксилом, затем происходит разрыв цепи между этими двумя звеньями:

$$CH_3.CH_2.COOH \rightarrow CH_3.CHOH.COOH \rightarrow CH_3.CO.COOH \rightarrow CH_3.COOH + CO_2;$$

$$(CH_3)_2CH.COOH \rightarrow (CH_3)_2COH.COOH \rightarrow (CH_3)_2CO + CO_2:$$

Однако третичное звено окисляется легче вторичного даже там, где оно находится дальше от карбоксильной группы [16])

$$(CH_3)_2CH.CH_2.COOH \rightarrow (CH_3)_2COH.CH_2.COOH.$$

У кислот бензольного ряда с карбоксилом при бензольном кольце и без боковых цепей происходит разрушение кольца:

$$C_6H_5.COOH \rightarrow 7CO_2;$$

частично может при этом получаться щавелевая кислота (устойчивая к окислителям в нейтральном или щелочном растворе) и более сложные кислоты бензольного же ряда, напр., дикарбоновые, которые образуются, очевидно, за счет сцепления двух молекул [17]):

$$2C_6H_5.COOH \rightarrow COOH.C_6H_4.C_6H_4.COOH \rightarrow C_6H_4(COOH)_2.$$

При кислотах с карбоксилом в боковой цепи или с отдельной боковой цепью в первую очередь окисляется эта цепь:

$$C_6H_5.CH_2.COOH \rightarrow C_6H_5.CHOH.COOH \rightarrow C_6H_5.CO.COOH \rightarrow C_6H_5.COOH + CO_2;$$

$$CH_3.C_6H_4.COOH \rightarrow C_6H_4\ (COOH)_2.$$

У оксикислот обычно легче всего окисляются спиртовые группы, а дальше происходит распад:

$$CH_3.CHOH.COOH \rightarrow CH_3.CO.COOH \rightarrow CH_3.COOH + CO_2$$

Кислоты с третичной спиртовой группой должны окисляться прямо с разрывом цепи:

$$(CH_3)_2\ COH.COOH \rightarrow (CH_3)_2\ CO + CO_2.$$

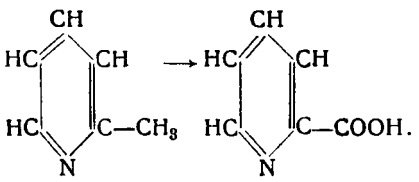
Кетокислоты при окислении ведут себя, как кетоны.

У аминов углеводородные радикалы дают альдегиды, кетоны, кислоты, а азот чаще всего выделяется в виде аммиака[18,19]):

$$CH_3.CH_2.NH_2 \rightarrow CH_3.CHOH.NH_2 \rightarrow CH_3.CHO + NH_3 \rightarrow CH_3.COOH + NH_3.$$

Азотистые гетероциклы при действии достаточно сильных окислителей распадаются. Так пиридин с марганцовокислым калием дал угольную и щавелевую кислоты, аммиак и азотную кислоту [20,21]).

Если пиридиновое кольцо соединено с бензольным (хинолин-изохинолин, фенилпиридины, бензилпиридины), то легче окисляется то или другое [21,22,23,24]) в зависимости от условий проведения опыта. У простых гомологов пиридина с щелочным или нейтральным перманганатом окисляются боковые цепи [25]):



Самый механизм процессов окисления во многих случаях по конечным продуктам и по тем промежуточным, которые удается уловить, не может быть хорошо выяснен. В выяснении его, как будет видно дальше, может иногда принести пользу определение скорости реакций.

Из результатов наших работ пока можно сделать следующие выводы, которые отчасти подтверждают уже известные правильности, отчасти являются новыми, так как охватывают более обширный материал.

1. Зависимость скорости окисления от состава и строения радикала, связанного с функциональной (определяющий в основном химический характер вещества) группой.

1) Из углеводородных звеньев легче всего окисляется группа CH, труднее CH_2 и еще труднее CH_3.

Это правило имеет силу, повидимому, во всех случаях, когда при окислении разрывается связь углерода с водородом. Сюда относятся из наших опытов:

а) окисление спиртов перманганатом калия в разных условиях.

Сравнение относительных величин скорости окисления некоторых простейших спиртов приводит к таким числам (скорость реакции при метиловом спирте принята за единицу):

Таблица 17.

Спирты	Относ. скор. окисл. нейтральн. $KMnO_4$		Относ. скор. окисл щелочн. $KMnO_4$	
	Общ. скор. реакц.	Скор. на 1 атом H	Общая скор.	Скор. на 1 H
CH_3OH	1	1	1	1
$CH_3.CH_2OH$	8,7	13	3,1	4,7
$CH_3.CH_2.CH_2OH$	8,8	13,2	3,2	4,8
$CH_3.CHOH.CH_3$	21,2	63,6	4,4	13,2
$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2OH$	13,3	21	3,4	5,1
$CH_3.CHOH.CH_2CH_3$	23,7	71	4,2	12,6
$(CH_3)_2CH.CH_2OH$	11,6	17,4	2,9	4,4
$CH_2OH.CH_2.CH_2OH$	20	15	—	—
$CH_3.CHOH.CH_2OH$	38,8	38,8	—	—

б) Окисление карбоновых кислот.

На таблице 18 сопоставлены величины относительной окисляемости нескольких монокарбоновых кислот предельного ряда перманганатом в различных условиях. Скорость окисления уксусной кислоты принята за единицу.

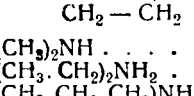
Таблица 18.

Окисляемые кислоты	Относ. скор. реакции с $KMnO_4$ в среде							
	нейтр.		щелочн.		слабо кисл.		кислой	
	общ. скор.	на 1 H	общ. скор.	на 1 H	общ. скор.	на 1 H	общ. скор.	на 1 H
$CH_3.COOH$	1	1	1	1	1	1	1	1
$CH_3.CH_2.COOH$	1,6	2,4	2,2	3,3	41	62	8,4	12,6
$CH_3CH_2CH_2COOH$	2,8	4,2	3,5	5,3	93	140	24	36
$(CH_3)_2CH.COOH$	6,3	19	4,9	14,7	380	1140	75	225
$CH_3.CH_2.CH_2COOH$	—	—	10,7	16	—	—	—	—
$(CH_3)_2CH.CH_2COOH$	14	42	8,4	25	1000	3000	89	267

в) Окисление аминов перманганатом калия.

Здесь определенные результаты дают только опыты в сильнощелочной (амин + NaOH) или в достаточно кислой (1 мол. H_2SO_4 на молекулу амина) среде. Принимая за единицу скорость реакции при метиламине, диметиламине и триметиламине, получаем такие числа;

Таблица 19.

Амины	Относит. скор. реакции в среде			
	щелочной		кислой	
	общ. скор.	на 1 Н	общ. скор.	на 1 Н
$CH_3.NH_2$	1	1	1	1
$CH_3.CH_2.NH_2$	3,7	5,6	470	700
	7,2	21,5	$3{,}9.10^5$	$5{,}8.10^5$
$(CH_3)_2NH$	1	1	1	1
$(CH_3.CH_2)_2NH_2$	7.7	11,5	4	6
$(CH_3.CH_2.CH_2)NH$	14	21	33	50
$[(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2]_2NH$	1,6	2,4	2100	31500
$(CH_3)_3N$	1	1	1	1
$(CH_3.CH_2)_3N$	0,7	1,05	2,8	4,2
$(CH_3.CH_2.CH_2)_3N$	0.6	0,9	1200	1800

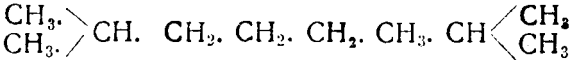
г) Окисление ароматических углеводородов уксусно-хромовым ангидридом.

В таблице 20 принята за единицу скорость окисления толуола. Для других гомологов бензола приведены числа общей относительной скорости реакции и величины относительной скорости, вычисленные на один водородный атом. При этом для цимола учтен только третичный водород, так как он окисляется много легче других.

Таблица 20.

Углеводороды	Отн. скор. реакции для 0—30%	
	общ. скор.	на 1 Н
$C_6H_5.CH_3$	1	1
$m-C_6H_4(CH_3)_2$	2,1	1,05
$1,3,5-C_6H^3(CH_3)_3$	1,58	0,53
$1,2,4-C_6H_3(CH_3)_3$	2,56	0,85
$C_6H_5\ CH_2.CH_3$	2,9	4,5
$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_3$	2,6	3,9
$p-CH_3.C_6H_4.CH(CH_3)_2$	3,9	11,7
$C_6H_5.CH_2.C_6H_5$	3,1	4,6
$(C_6H_5)_2CH.CH_3$	2,46	7,4

Для углеводородов предельного ряда и для цикланов можно привести пока только по одному примеру. Диметилоктан



окисляется в 50 раз быстрее гексана (синтетического)

$CH_3\ CH_2\ CH_2.\ CH_2.\ CH_2.\ CH_3.$

Отношение скоростей для метилциклогексана и циклогексана (при том же промежутке от 0 до 30%) равно всего 1,13, но при расчете на один водородный атом на долю третичного водорода приходится величина, примерно в $2^1/_2$ раза большая, чем на каждый водородный атом вторичных звеньев.

Рассматривая результаты всех наших определений, можно найти несколько исключений из общего правила большей активности водородов при менее гидрогенизированных опытах. Эти исключения, надо думать, объясняются некоторыми особенностями в механизме соответствующих реакций (см. ниже).

2. При прочих равных условиях более длинные цепи окисляются легче. Это ясно видно на примерах спиртов, монокарбоновых и дикарбоновых кислот. В таблице 21 за единицу и у спиртов и у монокарбоновых кислот принята скорость окисления соединения с одной группой CH_2, у дикарбоновых кислот—скорость окисления янтарной кислоты (так как малоновая резко выделяется из ряда).

Таблица 21.

Окисляемые соединения	Относительная скорость реакции в среде			
	нейтр.	щел.	слабо-кисл.	кисл.
$CH_3.CH_2OH$	1	1		
$CH_3.CH_2.CH_2OH$	1,01	1,03		
$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2OH$	1,65	1,11		
$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2OH$	—	1,26		
$CH_3.CH_2.COOH$	1	1	1	1
$CH_3.(CH_2)_2.COOH$	1,75	3,6	2,2	2,9
$CH_3.(CH_2)_3.COOH$		4,6		
$CH_3.(CH_2)_4.COOH$		11,4		
$CH_3.(CH_2)_5.COOH$		67,2		
$CH_3.(CH_2)_7.COOH$		140		
$CH_3.(CH_2)_8.COOH$		94		
$COOH.CH_2.COOH$	40?	0,14	13	5
$COOH.(CH_2)_2.COOH$	1	1	1	1
$COOH.(CH_2)_3.COOH$	3			
$COOH.(CH_2)_3.COOH$	27			
$COOH.(CH_2)_7.COOH$	91			

Интересно, что первые члены рядов сравнительно мало отличаются друг от друга по скорости окисления и быстрое повышение окисляемости наблюдается только примерно от 5 звеньев. Малоновая кислота резко уклоняется, очевидно, благодаря тому, что группа CH_2 стоит рядом с двумя карбоксилами.

3) Бензольное кольцо облегчает окисление и спиртовой группы, и предельной боковой цепи, и другого бензольного кольца. Это достаточно видно из сравнения бензилового спирта со

спиртами предельного ряда, этилбензола, пропилбензола и дифинилметана с гексаном, дифенила и нафталина с бензолом. В таблице 22 за единицу приняты соответственно скорости окисления пропилового спирта, гексана и бензола.

Таблица 22

Окисляемые соединения	Относительная скорость окисления			
	$KMnO_4$ нейтр.	$Cr\,O_3$ в воде	$Cr\,O_3$ в укс. анг.	HNO_3 в воде
$CH_3.CH_2.CH_2OH$	1	1		1
$C_6H_5CH_2OH$	53	>5		9
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$			1	
$C_6H_5.CH_2.CH^3$			40	
$C_6H_5.CH_2\ CH_2.CH_3$			37	
$C_6H_5.CH_2.C_6H_5$			43	
C_6H_6			1	
$C_6H_5.C_6H_5$			700?	
$C_{10}H_8$(нафталин)			700?	

4. Влияние таких заместителей, как галоиды и нитрогруппа, мало изучено и в разных случаях различно, как видно из таблиц 23 и 24.

Таблица 23

Окисляемые соединения	Относительн. скорость. окисления с				
	$KMnO_4$ нейтр.	$KMnO_4$ щел.	$KMnO_4$ слабо кисл.	$KMnO_4$ кисл.	$Cr\,O_3$ укс. анг.
$CH_3.CH_2.COOH$	1	1	1	1	
$Cl.CH_2.COOH$	0,47	0,15	0,94	0,41	
$C_6H_5.COOH$ (конц.) 1 : 0,1)		1			
o—$Cl.C_6H_4.COOH$ (1 : 0,1)		0,6			
p—$Br.C_6H_4.COOH$ (1 : 0,1)		1,4			
$C_6H_5.COOH$ (конц. 0,1 : 0,01		1			
o—$Cl.C_6H_4.COOH$ (0,1 : 0,01)		1,8			
p—$Br.C_6H_4.COOH$ (0,1 : 0,01)		11			
$CH_3.CHOH.COOH$ (конц. 0,03)	1	1	1		
$CCl_3.CHOH.COOH$ (конц. 0,046)	0,06	—	0,8		
$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$					
$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.Cl$					1
c—$C_6H_{11}.CH_3$					43
c—$C_6H_{11}Cl$					1
					1,7

Таблица 24.

Окисляемые соединения	Относительн. скорость. окисления с		
	$KMnO_4$ щел. конц. 1 : 0,1	$KMnO_4$ щел. конц. 0,1:0,01	$Cr O_3$ в укс. ангидр.
$C_6H_5.COOH$	1	1	
o—$NO_2.C_6H_4.COOH$	1,9	2,1	
m—$NO_2.C_6H_4.COOH$	—	2,3	
p—$NO_2.C_6H_4.COOH$	4,5	9,7	
$C_6H_5.CH=CH.COOH$	—	1	
o—$NO_2.CH=CH\ COOH$	—	0,45?	
m—$NO_2.CH=CH.COOH$	—	1,3?	
p—$NO_2.CH=CH.COOH$	—	0,9?	
C_6H_6	—	—	1
$C_6H_5.NO_2$	—	—	0,7?
m—$C_6H_4(NO_2)_2$	—	—	0,4?

Мы видим, что замена метильной группы хлором (в пропионовой кислоте) понизила окисляемость. Если сравнивать хлоруксусную кислоту с уксусной, то первая окисляется несколько легче, но сравнение здесь будет менее правильным, так как группа CH_3 заменена менее прочной группой CH_2 (Cl). Галоидбензойные кислоты по большей части окислялись легче бензойной (кроме одного случая—окисления орто-хлорбензойной кислоты в более концентрированном растворе). Трихлормолочная кислота, у которой галоидные атомы стоят при звене, соседнем со спиртовой группой, окисляется несколько труднее молочной. Замена водорода хлором в предельном углеводороде, как видно из сравнения хлористого бутила с гексаном, резко повысила окисляемость. Для производных циклогексана также наблюдается повышение, но меньшее.

II. Зависимость скорости окисления от функциональной группы, от окислителя, от прибавления щелочей и кислот.

В органической химии уже известно много случаев действия различных окислителей на различные части молекулы одного и того же соединения.

У непредельных спиртов, напр., аллилового, может окисляться или двойная связь или спиртовая группа. Со щелочным раствором перманганата получается глицерин:

$$CH_2=CH.\ CH_2\ OH + 2\ KMn\ O_4 + 2\ KOH \rightarrow CH_2\ OH.\ CHOH.\ CH^2\ OH + 2\ K_2\ Mn\ O_4.$$

С некоторыми другими окислителями, как с хромовой смесью, тот же аллиловый спирт дает в качестве преобладающего продукта реакции акролеин:

3. $CH_2=CH.\ CH_2\ OH + 2\ Cr\ O_3 \rightarrow 3CH_2=CH.\ CH=O + Cr\ O_3 + 3H_2O$

Крезолы при окислении могут дать или оксибензойные кислоты, что происходит, напр., при сплавлении со щелочью:

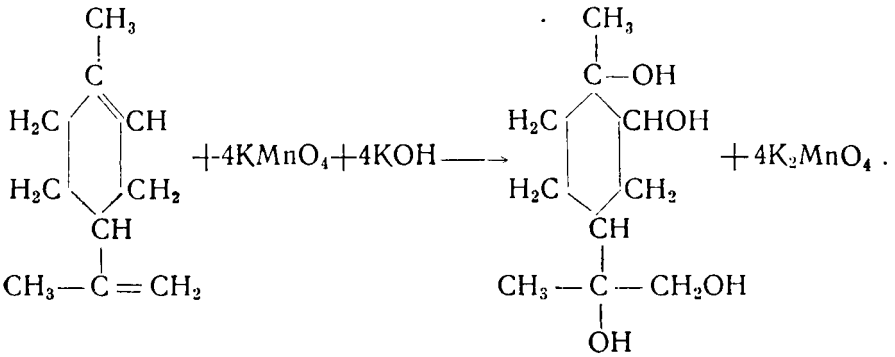
$$HO.\ C_6\ H_4.\ CH_3 \rightarrow HO.\ C_6\ H_4.\ COOH.$$

или (с перманганатом) происходит разрушение бензольного кольца с образованием уксусной кислоты:

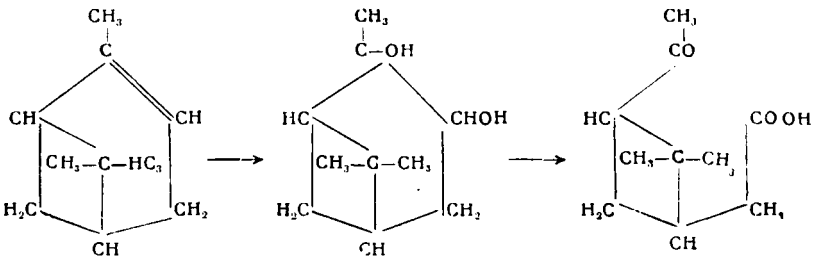
$$CH_3.\ C_6H_4.\ OH \rightarrow CH_3.\ COOH + 5\ CO_2,$$

т. е. метильная группа в одном случае одна окисляется, в другом оказывается самой прочной частью молекулы.

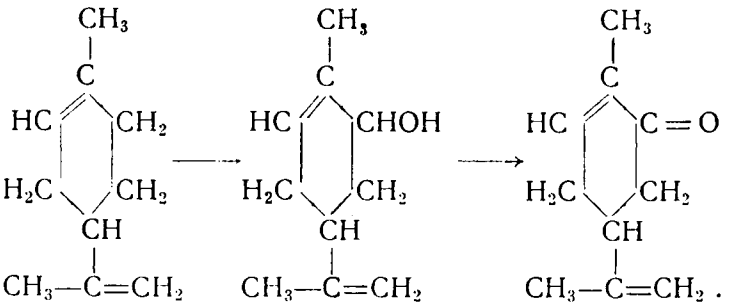
У терпенов наиболее активными вообще являются двойные связи и при окислении, напр., лимонена пермаганатом прежде всего происходит присоединение гидроксилов по местам этих связей:



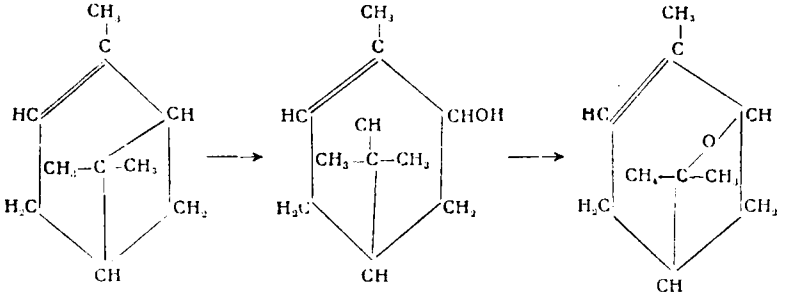
У пинена сначала происходит также присоединение двух гидроксилов, а при дальнейшем окислении даже разрывается шестичленное кольцо с сохранением менее прочного четырехчленного:



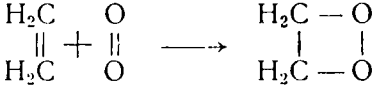
В то же время со свободным кислородом (напр., на воздухе) у лимонена окисляется одна из групп CH_2[26]):



Обе двойные связи остаются нетронутыми. Также с CrO_3 в уксусном ангидриде [27]). У пинена из продуктов окисления кислородом воздуха выделены соберрол и пинол, которые образуются с разрывом четырехчленного кольца, причем двойная связь также сохраняется:

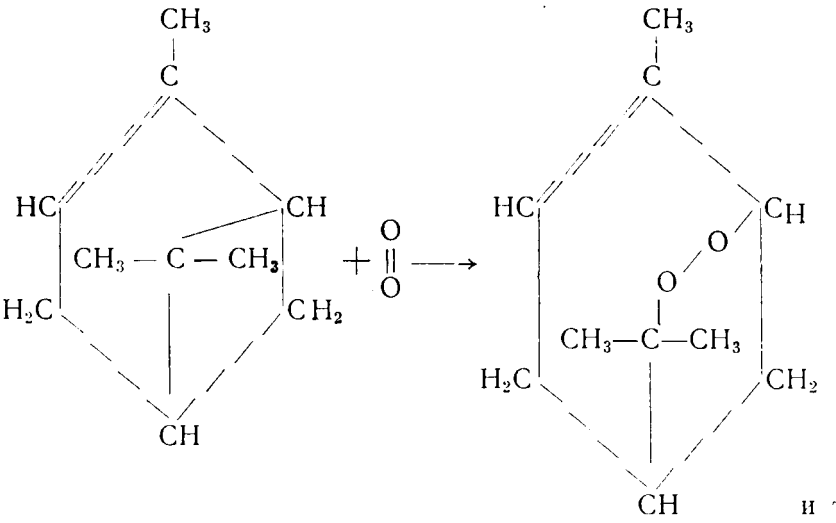


Из этих фактов видно, что марганцевокислый калий является окислителем, очень легко действующим на двойную связь; к свободному же кислороду двойная связь мало чувствительна— вероятно потому, что с молекулой кислорода должно было бы получиться соединение с четырехчленным кольцом, напр.,



а такие соединения образуются редко.

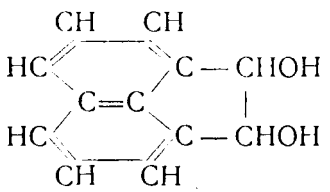
Поэтому кислород действует или на одно из углеводородных звеньев, или, как у пинена, разрывает четырехчленное кольцо, с образованием в первую очередь, вероятно, кольца шестичленного:



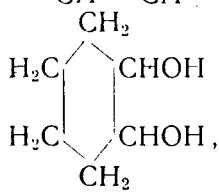
и т. д.

Для выяснения механизма реакции, для выяснения того, с какой частью молекулы окисляемого вещества и как именно реагирует данный окислитель, теперь все чаще начинают использовать определение скорости реакций. Особенно интересно в этом отношении сравнение скоростей действия разных окислителей иногда даже на довольно близкие друг к другу соединения, Очень большая разница в относительной окисляемости наблюдалась [28]), напр., при окислении некоторых циклических диолов посредством $Pb(OCOCH_3)_4$ и H_5JO_6. Гидробензоин $C_6H_5.CHOH.CHOH.C_6H_5$ с обоими окислителями реагирует примерно с одинаковой скоростью.

Аценафтендиол



с $Pb(OCOCH_3)_4$ реагирует в 100000 раз быстрее, чем с H_5JO_6. Циклогександиол.



напротив, с тетраацетатом свинца реагирует в 600 раз медленнее.

В наших опытах в этом отношении интересно прежде всего сравнить:

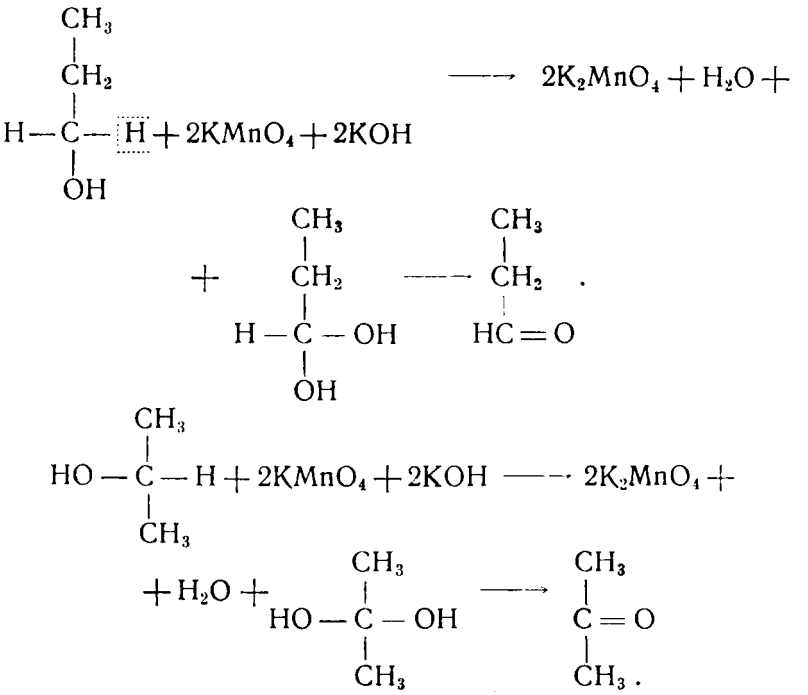
1. Скорость окисления органических соединений перманганатом и хромовым ангидридом. — В таблице 25 сопоставлены величины относительной скорости действия этих окислителей на спирты в водном растворе при концентрации в опытах с перманганатом каждого из реагирующих компонентов, а также (в соответствующих случаях) щелочи 0.03 гр.-мол на литр, в опытахсCrO_3 0,3—гр. мол. на литр. Для каждого спирта за единицу принята скорость реакции с перманганатом в нейтральной среде.

Таблица 25.

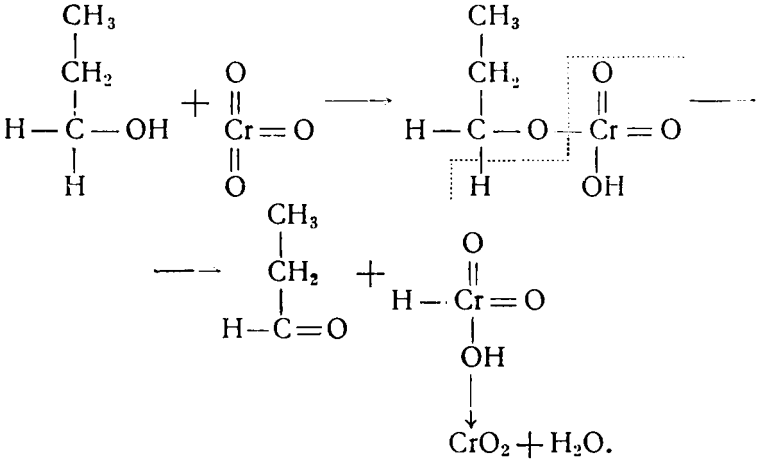
Окисляемые соединения	Относит. скорость реакции с		
	$KMnO_4$ нейтр.	$KMnO_4$ + KOH	$Cr\,O_3$
CH_3OH	1	67	5,6
$CH_3.CH_2OH$	1	20	2,0
$CH_3.CH_2.CH_2OH$	1	18,8	4,9
$CH_3.CHOH.CH_2$	1	13,4	0,8
$(CH_3)_2CH.CH_2OH$	1	16,5	3,4
$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2OH$ . .	1	11	6,0
$CH_2=CH.CH_2OH$	1	—	0,012
Циклогексанол	1	—	1,8
$C_6H_5.CH_2OH$	1	—	0,6

Здесь обращает на себя внимание резкое отличие аллилового спирта от всех других, объясняемое, очевидно, тем, что у этого спирта с перманганатом окисляется другая часть молекулы—двойная связь, а не спиртовая группа.

Менее резкая, но все-таки очень характерная разница замечается между пропиловым и изопропиловым спиртами. В то время, как марганцовокислым калием в нейтральном или щелочном растворе (реакция в кислой среде не изучена) первичный пропиловый спирт окисляется примерно в два (2, 4—1,7) раза медленнее вторичного, с CrO_3 пропиловый спирт реагировал быстрее изопропилового. Такая разница заставляет предполагать различие в механизме реакций [29]). Повидимому, при окислении перманганатом сразу уходит тот водород, который более подвижен у вторичных спиртов, т. е. водород при углероде спиртовой группы:

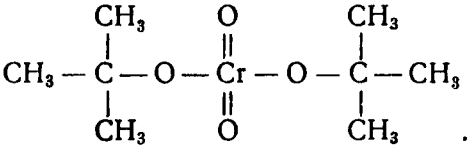


При окислении хромовым ангидридом в первую очередь должен уходить тот водородный атом, который более активен у спиртов первичных, т. е. водород гидроксильной группы. Можно думать, что здесь сначала образуется эфир хромовой кислоты, а он уже распадается с образованием альдегида или кетона:



Такое толкование подтверждается еще следующими фактами:

а) С безводным хромовым ангидридом спирты действительно образуют эфиры ([30], [31], [32]), хотя только у третичных спиртов эти эфиры сравнительно стойки: известен, напр, эфир

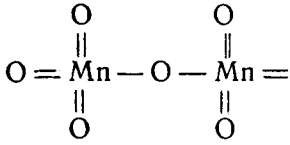


Понятно, что это соединение не может распадаться по указанной выше схеме.

б) Диэтиловый эфир, не имеющий гидроксильного водорода, по скорости реакции с пермаганатом в нейтральном или щелочном растворе мало отличается от этилового спирта. Относительные величины скорости при одинаковых концентрациях оказались:

	Относительная скорость окисления с		
	$KMnO_4$ нейтр.	$KMnO_4+KOH$	$KMnO_4+H_2SO_4$
$CH_3.CH_2OH$	2,8	56	73
$CH_3.CH_2.O.CH_2.CH_3$	2,1	50	6,2
Отношение	1,3	1,1	12

При CrO_3 спирт окислялся в 200 раз быстрее эфира без прибавления H_2SO_4 и в 2000 раз быстрее в присутствии серной кислоты. Довольно значительная разница в окисляемости перманганатом в кислой среде может обусловливаться образованием марганцевого ангидрида.



который, вероятно, реагирует по такой же схеме, как хромовый ангидрид.

в) Альдегид $CH_3.CH_2.CH=O$ окисляется перманганатом примерно раз в 100 быстрее спирта (точного соотношения нельзя привести, так как не было опытов в равных условиях). Отношение скоростей реакции с CrO_3 получается равным только 6 Очевидно, водород при углеродном атоме спиртовой группы во много раз менее активен, чем альдегидный водород, но у спирта добавляется еще (и оказывается преобладающей) реакция с участием гидрокисла.

Результаты опытов с уксуснохромовым ангидридом мало сравнимы с тем, что дают водные растворы, так как окислению подвергались другие вещества. Можно только сказать, что

CrO_3 в уксусном ангидриде действует значительно сильнее. Углеводороды, вообще, много более устойчивые к окислителям, реагировали здесь (даже при меньших концентрациях) быстрее, чем аналогично построенные спирты в воде. Так толуол окислялся раз в 15 легче бензилового спирта, циклогексан—раз в 100 легче циклогексанола.

2. Скорость окисления органических соединений с различными функциональными группами перманганатом в разных условиях.

Возьмем два ряда соединений, в которых одно и то же непосредственно окисляемое звено соединено с гидроксилом, углеродом спиртовой группы, эфирным кислородом, альдегидным кислородом, кетонным карбонилом, карбоксилом, бензольным кольцом (при котором еще стоит карбоксил), аминным азотом. В таблицах 26,27 и 28 сопоставлены соединения с окисляемыми группами CH_3, CH_2 (причем это звено находится в возможно более короткой цепи) и CH. Везде приведены величины относительной скорости окисления, взятые непосредственно из основных таблиц, а также отношения скорости реакции в щелочной или кислой среде к скорости в нейтральном растворе.

Таблица 26

Окисляемые соединения	Относит. скорость окисления в среде					Ускорение реакции (по отнош. к нейтр. раствору) для среды			
	нейтр.	слабо щел.	щел.	слабо кисл.	кисл.	слабо щел.	щел.	слабо кисл.	кисл.
CH_3 OH	1,015	—	1	—	—	—	67	—	—
(CH_3) COH	1.10^{-7}	—	—	—	—	—	—	--	—
$(CH_3)_3COH$. $C(CH_3)_2OH$. $C(CH_3)_2OH$	0,002	—	0,2	—	—	—	100	—	—
$CH_3.CO.CH_3$	$1,8.10^{-3}$	—	87,5	—	$3,3.10^{-3}$	—	$4,9.10^{4}$	—	1,8
$CH_3.COOH$	$2.2.10^{-3}$	—	$1,6.10^{-3}$	$1,5.10^{-4}$	9.10^{-4}	—	0,73	0,68	0,41
o—$CH_3.C_6H_4$. COOH			0,23						
m—$CH_3.C_6H_4$. COOH			0,43						
p—$CH_3.C_6H_4$. COOH			0,37						
$(CH_3)_2$ COH. COOH (конц. 0,03)	$4,1.10^{-4}$	—	$5,4.10^{-5}$	0,14	—	—	0,13	340	—
$(CH_3)_2$ COH. COOH (конц. 0,1)	0,09	—	0,07	0,98	2,2	—	0,8	11	25
CH_3 NH_2	2.10^{-4}	300	13	2.10^{-6}	—	$1,5.10^{6}$	$6,5.10^{1}$	0,01	—
$(CH_3)_2$ NH	$6,9.10^{-4}$	380	38	$6,8.10^{-4}$	—	$5,5.10^{5}$	$5,5.10^{4}$	1	--
$(CH_3)_3$ N	1160	2200	220	$7,6.10^{-3}$	—	1,9	0,19	$6,5.10^{-6}$	—

Таблица 27

Окисляемые соединения	Относит. скорость окисления в среде					Ускорение реакции (по отнош. к нейтр. раствору) для среды			
	нейтр.	слабо щел	щел.	слабо кисл.	кисл.	слабо щел.	щел.	слабо кисл.	кисл.
$CH_3.CH_2OH$ (конц. 0,03)	0,15	—	3,0	—	—	—	20	—	—
$CH_3.CH_2OH$ (0,07 и $0{,}0125_2$)	0,85	—	56	—	73	—	66	—	86
$(CH_3).COH.CH_2.CH_3$	$7{,}10^{-5}$	—	$1{,}7.10^{-3}$	—	—	—	25	—	—
$(CH_3.CH_2)_2O$ (разн. конц.)	2,1	—	50	—	6,2	—	25?	—	3?
$CH_3.COO.CH_2.CH_3$	0,013	—	—	—	—	—	—	—	—
$CH_3.CO.CH_2.CH_3$	0,029	—	8,1	—	0,0325	—	2800	—	1,1
$CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5$	16,8	—	5.10^{-3}	—	10,8	—	300	—	0,66
$CH_3.CH_2.COOH$	$3{,}4510^{-3}$	—	$3{,}64.10^{-3}$	$6{,}2.10^{-3}$	$7{,}6.10^{-3}$	—	1,05	1,8	2,2
$HO.CH_2.COOH$	2,36	—	3,1	6,6	—	—	1,3	2,8	—
$COOH.CH_2.COOH$ (0,03)	2,78	—	0,0165	1,28	3,25	—	6.10^{-3}	0,47	1,16
$COOH.CH_2.COOH$ (0,1)	0,035	—	$3{,}5.10^{-3}$	0,014	0,035	—	0,1	0,45	1
$COOH.CH_2.CH_2.COOH$ (0,03)	$1{,}9.10^{-3}$	—	1.10^{-3}	$8{,}2.10^{-3}$	$4{,}5.10^{-3}$	—	0,53	4,3	2,4
$COOH.CH_2.CH_2.COOH$ (0,1)	$9{,}10^{-4}$	—	0,025	$1{,}1.10^{-3}$	7.10^{-3}	—	28	1,2	7,8
$CH_2.CO.CH_2.CH_2.COOH$	0,0275	—	44	0,0315	—	—	1600	1,15	—
$CH_3.CH_2.NH_2$	$5{,}6.10^{-4}$	52	48	$9{,}4.10^{-4}$	—	$9{,}3.10^{5}$	$8{,}7.10^{5}$	1,7	—
$(CH_3.CH_2)_2NH$	$1{,}8.10^{-3}$	520	300	$2{,}7.10^{-3}$	—	$2{,}9.10^{5}$	$1{,}7.10^{5}$	1,5	—
$(CH_3.CH_2)_3{}_2N$	0,03	4600	150	0,017	—	$1{,}5{,}10^{5}$	$5.,10^{3}$	5,7	—

Таблица 28

Окисляемые соединения	Относительная скорость окисления в среде					Ускорение реакции по отнош. к нейтр. раствору для среды:			
	Нейтр	Слабо щел.	Щел.	Слабо кисл.	Кисл.	Слабо щел.	Щел.	Слабо кисл.	Кисл.
$CH_3.CHOH.CH_3$ (0,03)	0,35	—	4,4	—	—	—	13,5	—	—
$CH_3.CH_2.CHOH.CH_3$ (0,03)	0,42	—	4,2	—	—	—	10	—	—
$CH_3.CH_2.CH{=}O$ (конец. 0,07 и 0,0125)	190	—	—	—	—	—	—	—	—
$(CH_2)_2CH.COOH$ (0,1)	0,014	—	$7{,}6.10^{-3}$	0,058	0,068	—	0,54	4,1	5,8
$H.COOH$ (0,1)	300	—	220	175	3,65	—	0,73	0,58	0,012
$CH_3.CHOH.COOH$ (0,03)	5,9	—	7,7	20	—	—	1,3	3,4	—
$CH_3.CHOH.CH_2.COOH$	3,8	—	47	80	—	—	14	20	—
$CH_3.CH_2.CHOH.COOH$	5,4	—	3,8	20,3	—	—	0,7	3,9	—
$COOH.CH_2.CHOH.COOH$	2,3	—	1,32	30	—	—	0,58	13	—
3-амино-метил-циклогексан	—	140	92	—	0,78	200?	120?	—	—

Как всего экспериментал

1. Метильная группа труднее всего окисляется у третичного бутилового спирта в нейтральной среде и у метиламинов в кислом растворе: дальше идут оксиизомасляная и уксусная кислоты, ацетон в нейтральной или кислой среде, метиловый спирт в нейтральном растворе. Среднее положение занимают толуиловые кислоты в щелочном растворе и метиловый спирт в присутствии щелочи. Легче всего метил окисляется у метиламинов, особенно триметиламина, в водном растворе без прибавления кислот или щелочей. Прибавление едкого нетра несколько уменьшает скорость реакции. Ненормально большая величина скорости при $[(CH_3)_3\ NH]_2\ SO_4$ объясняется, вероятно, тем, что мог быть взят небольшой избыток амина или соль частично распадается на $(CH_3)_3\ NH.\ OSO_2\ OH$ и свободный амин. Для других аминов этого не наблюдалось. На следующем месте по окисляемости стоит ацетон в щелочной среде.

2. У соединений с окисляемой группой CH_2 наблюдается то же. Труднее всего окисляется третичный спирт (диметил-этилкарбинол), затем этиламин в кислом или нейтральном растворе, пропионовая и янтарная кислоты (с колебаниями в зависимости от среды) и малоновая кислота в щелочном растворе, нейтральный или кислый диэтиламин. Легче всех реагируют с перманганатом амины в водном растворе без кислоты или щелочи, за которыми идут этиловый спирт в щелочной или кислой среде и кетон (метилэтилкетон) в присутствии шелочи.

3. Группа CH легче всего окисляется в альдегидах (в том числе и в муравьиной кислоте) и аминах. Дальше идут спирты и на последнем месте стоит изомасляная кислота, особенно в щелочной среде.

4. Из соединений с несколькими одинаковыми функциональными группами изучены дикарбоновые кислоты и многоатомные спирты. Первые окисляются примерно (в общем) с такой же скоростью, как монокарбоновые. Гликоли по скорости окисления мало отличаются от одноатомных спиртов, но с дальнейшим увеличением числа гидроксилов скорость реакции с перманганатом начинает резко возрастать, совершенно непропорционально числу спиртовых групп. Спирты шестиатомные по окисляемости близки уже к непредельному аллиловому алкоголю.

5. При различных функциональных группах главное значение имеет природа той из них, которая непосредственно реагирует с окислителем, но и вторая группа оказывает некоторое влияние. Так оксикислоты в нейтральной среде окисляются заметно быстрее соответствующих спиртов, а в щелочной разница меньше (ср. гликолевую кислоту с этиловым спиртом, молочную с изопропиловым, оксимасляные с бутиловыми). Очевидно, это стоит в связи с тем, что при кислотах щелочь несколько замедляет реакцию. Левулиновая кислота по окисляемости более сходна с кетонами, чем с кислотами.

Весьма интересно влияние щелочной или кислой среды. При одинаковых концентрациях главных реагирующих компонентов—органического вещества и перманганата,—но при различной реакции раствора величины относительной скорости окисления различаются иногда в десятки миллионов раз. Отношения скоростей зависят при этом определенным образом, от природы функциональной группы. Здесь можно отметить следующие правильности:

а) У изученных нами одноатомных спиртов прибавление щелочи (в эквимолекулярном количестве) ускоряет окисление в 10—70 раз. Для многоатомных спиртов это отношение несколько возрастает (до 250). Кислоты действуют, насколько можно видеть по единственному имеющемуся примеру, так же.

б) У простых эфиров (пока также один пример) щелочь ускоряет реакцию так же, как у спиртов, кислота заметно меньше (в 25 раз и в 3 раза).

в) Кетоны в щелочном растворе окисляются много быстрее, чем в нейтральном (иногда в тысячи раз). Увеличение концентрации щелочи [1]) ведет к еще большему ускорению. При альдегидах жирного ряда щелочь увеличивает скорость реакции сравнительно немного, а при бензойном альдегиде даже замедляет окисление почти в два раза. Серная кислота везде почти одинаково (в 1,4—3 раза) ускоряла окисление альдегидов и кетонов. Все эти факты хорошо объясняются энолизацией кетонов и альдегидов (кроме бензойного) под влиянием шелочи.

г) У монокарбоновых кислот предельного ряда разница в скорости окисления в зависимости реакции среды сравнительно мала (у всех кроме муравьиной не более, чем в 10 раз). При этом муравьиная и уксусная кислоты легче окисляются в нейтральной среде, немного труднее в щелочном растворе и слабо кислом, и еще труднее, особенно муравьиная, в присутствии серной кислоты. Возможно, что муравьиная кислота дает с H_2SO_4 какой-нибудь комплекс, окисляющийся заметно труднее (хотя все-таки много легче остальных кислот). У пропионовой кислоты величины скорости в щелочной и нейтральной среде почти равны. Кислоты масляная, изомасляная и изовалерьяновая труднее окисляются в щелочном растворе и заметно легче в кислом.

г) Среди дикарбоновых кислот щавелевая отличается резким повышением окисляемости (в 300—4000 раз)—большим, чем у всех других, изученных нами, соединений—в кислом растворе по сравнению со щелочным и нейтральным. Прибавление свободной щелочи к соли или серной кислоты к щавелевой мало влияет на скорость окисления.

---

[1]) По не вошедшим в эту статью данным работы А. И. Кравченко „Окисление альдегидов и кетонов марганцовокислым калием в различных условиях, как метод определения энолизации их в присутствии щелочи".

Малоновая кислота, напротив, в щелочной среде окисляется значительно медленнее, чем в нейтральной. Слабо кислый и кислый растворы по окисляемости сравнительно мало отличаются от нейтрального. Янтарная кислота ведет себя более сходно с кислотами монокарбоновыми.

е) Оксикислоты в кислой среде окисляются всегда легче, чем в нейтральной, в щелочной иногда легче (как спирт), иногда труднее, (как кислота). α—оксимасляная кислота, где гидроксил стоит ближе к карбоксильной группе, окисляется в щелочном растворе медленнее, β — окисимаслянная—быстрее.

ж) Галоидозамещенные кислоты отличаются более легкой окисляемостью в шелочной среде, что может обусловливаться гидролизом. Несколько выделяется трихлоруксусная кислота, которая окисляется труднее других и притом почти с одинаковой скоростью в различных средах.

з) Амины предельного ряда окисляются очень трудно в виде солей. В свободном виде, с трехвалентным азотом, они принадлежат к наиболее легко окисляемым органическим соединениям. Прибавление щелочи несколько замедляет реакцию (отличие от кетонов). Из азотистых гетероциклов пиперидин сходен, как и следовало ожидать, с жирными аминами. Пиридин, напротив, значительно медленнее реагирует в свободном виде и особенно в присуствии щелочи и во много раз легче в виде соли; прибавление избытка кислоты заметно не влияет.

Из сопоставления всех приведенных данных видно, что нейтральные, кислые и щелочные растворы перманганата относятся иногда к органическим веществам, как совершенно различные окислители. Разница бывает настолько велика, что некоторые функциональные группы в органичсских соединениях, как спиртовая группа, кетонный карбонил, альдегидная группа, карбоксил, аминная группа, пиридиновое кольцо—в сущности могут быть определены (по крайней мере в более простых соединениях) по одной скорости окисления в разных условиях. По скорости окисления можно узнать, какая атомная группа в данном соединении окисляется в первую очередь.

Чтобы иметь возможность применить этот метод к более сложным веществам, необходимо, конечно, изучить окисление еще нескольких классов соединений, напр., эфиров (очень мало исследованы), фенолов, ароматических аминов, амидов, нитрилов, сернистых соединений и др. Необходимо также взять наиболее важные ряды соединений с несколькими функциональными группами и, наконец, определить скорость окисления при других концентрациях реагирующих компонентов, а также кислоты и щелочи. Это позволит вывести более определенные количественные закономерности. Но уже те правильности, которые можно вывести теперь, дают довольно много и позволяют надеяться на возможность в будущем выяснять механизм окисления даже сложных природных соединений без кропотливого выделения

всех продуктов реакции, а только путем кинетических определений с одним или, во всяком случае, немногими реагентами. Зная не только скорость окисления при каких-нибудь случайных условиях, но и определив тип окисляемости исследуемого вещества, мы сможем быстро устанавливать, какая атомная группа в нем должна быть наиболее активной по отношению к тому или иному окислителю и насколько она активна. В применении к каменному углю это значит: с помощью небольшого числа простых лабораторных определений определить способность угля окисляться кислородом воздуха и узнать, каков механизм этого процесса, а дальше подойти к разрешению еще более важного вопроса, как можно повлиять на окислительный процесс в желательную для нас сторону.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Б. В., Тронов, А. А. Луканин и И. И. Павлинов.—Скорость окисления спиртов перманганатом калия. (Ж.Р.Х.О. 59, 1173—1197. 1927).

2. Б. В. Тронов и А. И. Кравченко.—Скорость окисления одноатомных спиртов предельного ряда перманганатом калия в щелочной среде („Труды ТГУ" 87, № 2, стр. 100—104. 1935).

3. Б. В. Тронов и А. А. Луканин.—„Скорость окисления спиртов и эфиров перманганатом калия и хромовым ангидридом в различных условиях". (Ж.Р.Х.О. 59, 1157—1172. 1927).

4. Б. В. Тронов и М. П. Синявин.—Скорость окисления многоатомных спиртов перманганатом калия в щелочной среде" („Известия С.Х.Т.И.", № 2 1931).

4. А. И. Кравченко—„Скорость окисления энолизируемых органических соединений марганцовокислым калием" (печатается) в этом же сборнике.

6. Б. В. Тронов М. Т. Яловая и К. Я. Буданова—„Скорость окисления монокарбоновых кислот перманганатом калия в различных условиях" (Изв. Т.И.И. 54, № 11, стр. 3—17. 1935).

7. Б. В. Тронов и А А. Григорьева—„Окисление кислот ароматического ряда перманганатом калия в щелочной среде" (Ж.Р.Х.О. 61, 653—665. 1929).

8. Б. В. Тронов, М. Т. Яловая и К. Я. Буданова—„Скорость окисления дикарбоновых кислот перманганатом калия" (еще не напечатано).

9. Б. В. Тронов и И. И. Жариков—„Скорость окисления оксикислот жирного ряда перманганатом калия" („Изв. С.Х.Т.И., № 2. 1931).

10 Б. В. Тронов и и Е. Г. Кондрахина—„Скорость окисления перманганатом калия галоидозамещенных кислот предельного ряда„ („Труды ТГУ", 87, № 2, стр. 105—114. 1935).

11. Л. С. Никонова—„Скорость окисления аминов перманганатом калия в различных условиях". (Изв. С.Х.Т.И., № 2. 1931).

12. Б. В. Тронов и Л. С. Никонова—„Скорость окисления аминов перманганатом калия в различных условиях". Ж.Р.Х.О. 61.541—549. 1929).

13. Б. В. Тронов, В. Ф. Удодова и М. И. Чижова—„Скорость окисления спиртов CrO_3 и HNO_3 в водных растворах". (Ж.Р.Х.О., 59, 1149—1156. 1927).

14. Б. В. Тронов, П. П. Попов В. Ф. Колотовкина и П. Х. Сталаш.—„Скорость окисления жирных и ароматических углеводородов уксусно-хромовым ангидридом" (Изв. С.Х.Т.И. № 2, 1931 г.).

15. Б, В. Тронов и А. А. Григорьева—„Скорость окисления бензола и некоторых его нитропроизводных уксусно-хромовым ангидридом" (Ж.Р.Х.О. 60. 1014—1015. 1928).

16. W. Müller. Lieb. Ann. **200**, 274. 1880.

17. L. Carius. Lieb. Ann. **148**, 72. 1868.

18. O. Wallach, L. Claisen. Ber. 8, 1237. 1875.

19. Haas. Rec. tr. chim. P.—B. 14, 166. 1895.

20. Б. В. Тронов и Л. С. Никонова—„Исследование продуктов окисления пиридина перманганатом калия в различных условиях" (Изв. СТИ" 50. 1929).

21. M. Delèpine. C. R. 184, 206—208. 1926.

22. S. Hoogewerff, W. A. van Dorp. R. tr. ch. P.- B. I, 107. 1882.

23. V. Meyer, P. Iacobson Lehrbuch d. org. Chem. II, I—I. 3, 371.

24. L. Goldschmidt. Mon. f. chem. 9, 676. 1888.

25. A. Ladenburg. Lieb. Ann 247, 14. 1888.

25. A. Blumann, O. Zeitschel. Chem. Zbl. 1914. II, 1235.

27. W. Treibs, H. Schmidt. Chem. Zbl. 1928. I, 2175.

28. R. Criegee. Chem, Zbl. 1934. II, 2515.

29. Б. В. Тронов и А. А. Луканин—„О механизме действия некоторых окислителей на спирты (Ж.Р.Х.О. 60, 181—191. 1928).

30. M. Gomberg. Ber. 35, 2402. 1902.

31. H. Wienhaus. Ber. 47, 322—331. 1914.

32. H. Wienhaus, W. Treibs. Chem. Zbl. 1923. III/IV, 759.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
1938 имени В. В. КУЙБЫШЕВА. Том. 94.

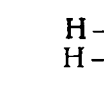
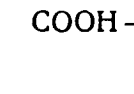
СКОРОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ПЕРМАНГАНАТОМ КАЛИЯ.

Б. В. Тронов и М. Т. Яловая.

В предыдущих работах нашей лаборатории по изучению реакций окисления в органической химии непредельные соединения почти не были затронуты. Немногие опыты с аллиловым спиртом (1) коричной кислотой и ее производными показали, что при двойной связи реакция с перманганатом идет чрезвычайно быстро. Уже через 1 минуту раскисление $KMnO_4$ доходило до 60%, а это весьма затрудняет сравнение непредельных соединений с предельными.

Поэтому в настоящей работе мы решили проводить опыты в возможно более короткие промежутки времени, начиная от 0,5—1 секунды. К раствору окисляемого вещества (если нужно, еще со щелочью или серной кислотой) быстро приливалось из стаканчика (а не из бюретки), соответствующее количество окислителя, затем (лучше другим экспериментатором, чтобы не было никакой задержки), приливался заранее приготовленный раствор иодистого калия с соляной кислотой. Так как самое приливание окислителя и смешение растворов занимает около 0,5 секунды, то результаты самых быстрых опытов, конечно, не могли быть точными. Однако при промежутках в 5—10 сек. и более этот недочет имеет меньшее значение. Кроме того при всех недостатках указанной методики получаемые числа, все-таки, дают понятие о порядке величины скорости реакции. Могло еще происходить присоединение иода к двойной связи, но непредельные кислоты реагируют с иодом сравнительно не так легко, а некоторые (как малеиновая) даже почти вовсе не реагируют.

Нами были взяты следующие непредельные кислоты:

1. Кротоновая $CH_3.CH=CH.COOH$.
2. Хлоркротоновая $CH_3.CH=CCl.COOH$.
3. Ундециленовая $CH_2=CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$.
4. Сорбиновая $CH_3.CH=CH.CH=CH.COOH$.
5. Малеиновая

6. Фумаровая


7. Мезаконовая $CH_3-C(=CH-COOH)-COOH$

8. Итаконовая $H_2C=C(CH_2.COOH)-COOH$

9. Аконитовая $COOH.CH=C(CH_2.COOH)-COOH$

Концентрация окисляемых кислот была 0,01 гр.—мол. на литр; концентрация марганцовокислого калия 0,1. Опыты ставились со свободной кислотой, с солью (нейтральный раствор), в щелочной среде (соль и эквимолекулярное количество КОН) и в присутствии эквимолекулярного же количества серной кислоты. Реакция велась при 17—18°. Для определения скорости пробы оттитровывались гипосульфитом.

Результаты опытов выражены в следующих таблицах:

Окисление в щелочном растворе.

1. Кротоновая кислота.

Продолж. опыта в сек.	1	2	3	5	10	1 4	20	25	60
Процент истрач. активн. кислорода	4	8	20	24	32		44	52	52

2. Хлоркротоновая кислота.

Время	1″	2	3	5	10	13	15	20	25	40
Процент	4	8	12	20	28	34	40	44	48	52

3. Ундециленовая кислота.

Время	1″	2	3	4	5	10	15	30	60	120
Процент	4	12	28	32	36	40	44	48	52	56

4. Сорбиновая кислота.

Время	1″	2	3	4	5	10	15
Процент	32	36	40	48	52	54	56

5. Малеиновая кислота.

Время	1″	2	5	10	15	20	30	60	180	420	600	900
Процент	2	4	6	8	12	14	16	20	22	26	28	32

Время	1000	1200	1500	2100	2400
Процент	36	40	44	48	50

6. Фумаровая кислота.

Время	1″	2	3	4	5	10	15	25	30	40
Процент	20	24	32	36	40	44	48	52	56	60

7. Мезаконовая кислота.

Время	1″	2	3	5	10	15	20	35	40	60	90	120	180
Процент	2	6	8	12	20	28	32	36	40	44	48	52	60

8. Итаконовая кислота.

Время	1″	2	3	5	10	15	30	40	50
Процент	8	16	20	28	32	36	40	46	52

9. Аконитовая кислота.

Время	1″	2	5	10	15	20	30	40	60	90
Процент	4	8	12	16	20	24	28	32	36	44

Время	100	120	180	240	300	360
Процент	46	52	56	60	64	68

Окисление в нейтральной среде.

10. Кротоновая кислота.

Время	1″	2	3	4	5	8	10	15	20
Процент	12	18	24	28	32	40	44	48	52

11. Хлоркротоновая кислота.

Время	1″	2	3	5	10	12	15	25	30	50	70	90
Процент	2	4	12	20	28	36	40	44	48	52	56	60

12. Ундециленовая кислота.

Время	1″	2	3	4	5	10	20	30	40	60	90
Процент	4	12	20	28	32	36	40	44	48	52	56

13. Сорбиновая кислота.

Время	1″	2	3	4	5	15	30
Процент	32	40	44	48	56	60	60

14. Малеиновая кислота.

Время	2″	5	10	15	20	40	60	140	180	260
Процент	2	4	6	8	12	16	20	24	28	32

Время	300	360	420	540	600	900
Процент	36	44	48	52	56	60

15. Фумаровая кислота.

Время	1″	2	3	4	5	10	15	18	20
Процент	16	28	32	36	40	48	56	60	64

16. Мезаконовая кислота.

Время	1″	2	3	5	10	15	20	28	30	40	60	90
Процент	4	8	10	16	20	24	28	36	40	44	52	56

17. Итаконовая кислота.

Время	1″	2	3	5	8	10	15	30
Процент	8	12	20	28	36	40	48	52

18. Аконитовая кислота.

Время	1″	2	5	10	15	20	30	45	60	90	120	180
Процент	4	8	12	20	24	28	32	36	40	48	56	60

Окисление свободной кислоты.

19. Кротоновая кислота.

Время	1″	3	5	7	10	15	20	25	30
Процент	32	36	44	48	56	60	60	64	68

20. Хлоркротоновая кислота.

Время	1″	2	3	4	5	10	15	30
Процент	20	24	32	40	48	56	60	64

21. Сорбиновая кислота.

Время	1″	2	3	4	5	10
Процент	32	40	48	56	60	60

22. Малеиновая кислота.

Время	1″	2	5	10	15	20	30
Процент	28	36	40	44	48	52	52

23. Мезаконовая кислота.

Время	1″	2	3	5	10
Процент	32	40	48	56	68

24. Итаконовая кислота.

Время	1″	2	3	4	5	10	15
Процент	24	28	36	40	44	48	60

25. Аконитовая кислота.

Время	1″	2	3	4
Процент	56	60	64	72

Опыты с фумаровой и ундециленовой кислотами нельзя было провести, так как эти кислоты плохо растворяются в воде.

Окисление в присутствии серной кислоты.

26. Кротоновая кислота.

Время	1″	2	3	4	5	7
Процент	36	40	48	54	60	64

27. Хлоркротоновая кислота.

Время	1″	2	3	4	5	8	10
Процент	22	36	42	46	56	60	64

28. Сорбиновая кислота.

Время	1″	2	3	4	5
Процент	36	40	48	52	64

29. Малеиновая кислота.

Время	1″	3	5	7	9	10	15	30	60
Процент	28	36	40	44	48	52	56	60	64

30. Мезаконовая кислота.

Время	1″	2	3	4	5
Процент	42	48	60	64	68

31. Итаконовая кислота.

Время	1″	2	3	4	5
Процент	32	44	52	60	64

32. Аконитовая кислота.

Время	1″	2	3	4
Процент	32	40	52	64

Сравнение скоростей реакции проводилось нами, как делалось и во многих предыдущих работах, по промежуткам времени, в течение которых тратился одинаковый процент активного кислорода. Чтобы лучше можно было сопоставить непредельные кислоты с предельными, за единицу была принята скорость реакции пропионовой кислоты с перманганатом в щелочной среде.

В приводимых двух таблицах даются величины средних относительных скоростей окисления взятых кислот для промежутков

0% — 10%, 10% — 20%, 20% — 30%, 30% — 40%, 40% — 50%, 50% — 54% и общие средние для 0% — 50%. При свободной аконитовой кислоте пришлось использовать промежуток от 50% до 54%, так как реакция шла слишком быстро.

Средние величины относительных скоростей реакции для промежутка от 0% до 50%.

Кислоты	Среда			
	Щелочн.	Нейтр.	Свободн. к-та	$+H_2SO_4$
Кротоновая	$3{,}6.10^5$	$8{,}7.10^5$	$1{,}5.10^6$	$3{,}2.10^6$
Хлоркротоновая	$2{,}9.10^5$	$2{,}7.10^5$	$1{,}4.10^6$	$2{,}0.10^6$
Ундециленовая	$5{,}4.10^5$	$4{,}2.10^5$	—	—
Сорбиновая	$1{,}7.10^6$	$2{,}9.10^6$	$3{,}0.10^6$	$3{,}2.10^6$
Малеиновая	$5{,}4.10^4$	$2{,}9.10^4$	$1{,}8.10^6$	$1{,}9.10^6$
Фумаровая	$1{,}25.10^6$	$9{,}9.10^5$	—	—
Мезаконовая	$1{,}6.10^5$	$1{,}9.10^5$	$1{,}8\ 10^6$	$6{,}7.10^6$
Итаконовая	$4{,}0.10^5$	$5{,}1.10^5$	$1{,}6.10^6$	$3{,}4.10^6$
Аконитовая	$4{,}0.10^5$	$1{,}6.10^5$	$1{,}4.10^5$	$3{,}2.10^6$

Выводы.

1) Значение двойной связи. Следующая таблица показывает, во сколько раз непредельные кислоты реагируют с перманганатом быстрее соответствующих предельных.

Непредельные кислоты	Предельные кислоты	Отношение скоростей реакции в среде			
		Щел.	Нейтр.	Слабо кисл.	Кисл.
$CH_3.CH{=}CH.COOH$	$CH_3.CH_2.CH_2.COOH$ [3]	$2{,}4.10^5$	$5{,}3.10^5$	$4{,}10^5$	$5{,}2.10^5$
$CH_3.CH{=}CH.CH{=}CH.COOH$	$CH_3.CH_2CH_2.CH_2.CH_2.COOH$ [3]	$2{,}6.10^5$	—	—	—
cis—COOH.CH=CH.COOH	$COOH.CH_2.CH_2.COOH$ [4]	$8{,}10^3$	$1{,}1.10^5$	6.10^6	1.10^6
trans—COOH.CH=CH.COOH	$COOH.CH_2.CH_2.COOH$ [4]	$2{,}10^5$	4.10^6	—	—
$C_6H_5.CH{=}CH.COOH$ (2)	$C_6H_5.CH_2.CH_2.COOH$ [2]	$1{,}7.10^3$	—	—	—

Из этих чисел, как и из результатов всех наших опытов, видно, что соединения с двойными связями (между углеродными атомами) окисляются в тысячи, а иногда и в миллионы раз быстрее. У кислот разница больше, чем у спиртов, но это обусловлено более легкой окисляемостью спиртов предельного ряда по сравнению с такими же кислотами.

При одинаковом углеродном скелете мы имеем следующие относительные величины скорости реакции с перманганатом в нейтральном растворе:

$CH_3.CH_2.COOO$ 1
$CH_3.CH_2.CH_2OH$ . . . . . $2{,}2.10^3$
$CH_2=CH.CH_2OH$ . . . . . 2.10^6.

Таким образом аллиловый спирт окисляется только в 1000 раз быстрее пропилового, а последний—приблизительно в 2000 раз быстрее пропионовой кислоты. Если же взять одинаковую единицу сравнения, то для окисляемости двойной связи в спиртах и кислотах получаются близкие величины.

Сравнительно малая разница в скорости окисления коричной и фенилпропионовой кислот тоже, очевидно, объясняется тем, что связи в предельной боковой цепи, все равно, сильно расшатаны под влиянием бензольного кольца.

2) Влияние среды. Если для каждой кислоты скорость окисления в нейтральной среде принять за единицу, то для относительной скорости реакции в щелочном растворе, в слабокислом (свободная кислота) и в присутствии серной кислоты получаем такие значения:

Кислоты	Относит. скорость окисл. в среде			
	Нейтр.	Щел.	Слабо кисл.	$+H_2SO_4$
Кротоновая	1	0,41	1,70	3,68
Хлоркротоновая . . .	1	1,09	5,09	7,62
Ундециленовая . . .	1	1,26	—	—
Сорбиновая	1	0,58	1,04	1,08
Малеиновая	1	1,94	62,6	67,5
Фумаровая	1	1,26	—	—
Мазаконовая	1	0,83	9,68	35,6
Итаконовая	1	0,79	3,08	6,56
Аконитовая	1	2,57	86	20,3

В общем здесь наблюдается такая же закономерность, как и у большей части кислот предельного ряда. В щелочном растворе скорость окисления довольно близка к тому, что имеем в нейтральной среде. Впрочем, некоторые кислоты окисляются раза в 2—$2^1/_2$ быстрее, чего у предельных кислот не наблюдалось.

В кислой среде скорость реакции заметно возрастает. Прибавление серной кислоты в большинстве случаев вызывает еще большее ускорение.

3) Влияние стереоизомерии весьма заметно. Фумаровая кислота в нейтральной среде окисляется в 23 раза быстрее малеиновой, в присутствии щелочи в 35 раз. Для вывода каких либо правильностей пока имеется слишком мало данных.

4) Влияние разветвления цепи также значительно. Метилфумаровая (мезаконовая) кислота в нейтральной или щелочной среде реагирует с перманганатом в 5—8 раз медленнее фумаровой. Это противоречит наблюдаемой при многих реакциях (напр., присоединение серной кислоты, полимеризация и др.) большей активности олефинов и диолефинов с разветвленной цепью, но определенного вывода (из одного наблюдения) сделать пока нельзя.

5) Влияние галоида проявляется в том, что α — хлоркротоновая кислота реагирует несколько медленнее кротоновой (отношение скоростей в нейтральной среде равно 0,31; в щелочной 0,83; в слабо-кислой 0,93; в кислой 0,63),—также один случай, но вполне согласный с общей правильностью: двойная связь и галоид при углероде с двойной связью делают друг друга менее активными.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Б. В. Тронов, А. А. Луканин и И. И. Павлинов. „Скорость окисления спиртов перманганатом калия". Ж. Р. Х. О. 59, 1173—1197. 1927.

2. Б. В. Тронов и А. А. Григорьева. „Окисление кислот ароматического ряда перманганатом калия в щелочной среде". Ж. Р. Х. О. 61, 653—665. 1929.

3. Б. В. Тронов, М. Т. Яловая и К. Я. Буданова. „Скорость окисления монокарбоновых кислот предельного ряда перманганатом калия в различных условиях". „Изв. Т. И. И", 54, № 11, стр. 3—17. 1935.

4. Б. В. Тронов. „Типы окисляемости органических соединений" (этот же сборник).

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
1938 имени В. В. КУЙБЫШЕВА. Том. 94.

СКОРОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ ЭНОЛИЗИРУЕМЫХ ВЕЩЕСТВ ПЕРМАНГАНАТОМ КАЛИЯ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ.

А. И. Кравченко.

Целью настоящей работы было выяснение способности к энолизации ряда органических веществ в присутствии щелочи.

Рядом работ различных авторов по окислению органических веществ различными окислителями обнаруживается громадная разница в скорости реакций, иногда в сотни и тысячи раз.

Это объясняется тем, что различные окислители легче всего окисляют и различные типы атомных группировок, связей и т. д., т. е. налицо избирательное действие окислителей. В работе Б. В. Тронова с сотрудниками [1] по окислению спиртов CrO_3 и HNO_2 в водных растворах были исследованы след. спирты: $CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH, C_4H_9OH; CH_3.CHOH.CH_3 (CH_3)_2CH.CH_2OH$, $(CH_3)_2.COH, (CH_3)_2CH.CH_2CH_2OH; CH_2=CH.CH_2OH, C_6H_5.CH_2OH$, циклогексанол и глицерин.

Авторы делают из своей работы след. выводы: 1. вторичные спирты азотной кислотой окисляются значительно быстрее первичных, но хромовая на вторичные действует медленнее; 2. Непредельный спирт—аллиловый окисляется и CrO_3 и HNO_3 гораздо быстрее предельных; 3. бензиловый спирт с обоими окислителями реагирует легче аллилового; 4. особенно трудно окисляется третичный спирт $(CH_3)_3.COH$.

Аналогичные выводы в отношении скорости окисления первичных, вторичных и третичных спиртов дает в своей работе E. Rona [2], которая действовала на предельные одноатомные спирты бромом в водном растворе.

Результаты работы след. 1. вторичные спирты окислялись в 10—15 раз быстрее первичных с тем же углеродным скелетом; 2. триметилкарбинол окислялся труднее всех других спиртов.

Работы по скорости окисления спиртов перманганатом калия в нейтральном, кислом и щелочном растворах; хромовым ангидридом в нейтральном и кислом растворах—Тронов Б. В. и Луканин А. А. [3]; Тронов Б. В., Луканин и Павлинов [4]; Тронов Б. В. и Кравченко А. И. [5] дают следующие выводы.

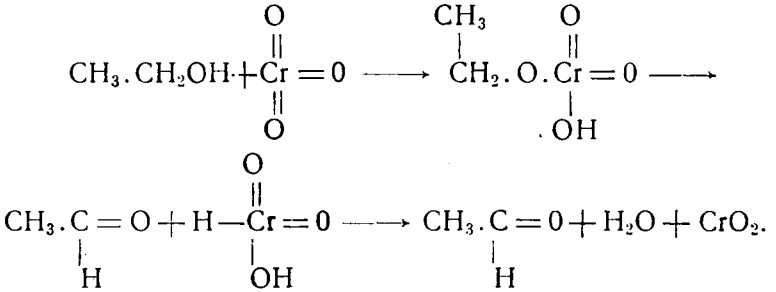
1. Первичные спирты реагируют с CrO_3 быстрее вторичных, вторичные быстрее окисляются перманганатом.

2. Третичные спирты окисляются во много раз медленнее.

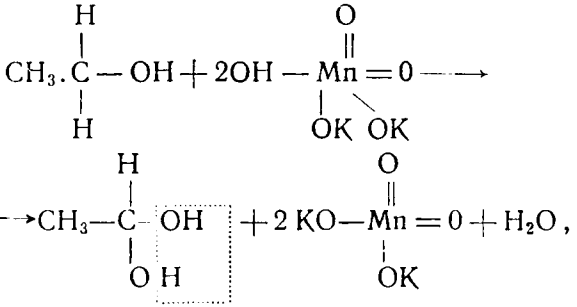
3. Спирт с двойной связью—аллиловый окисляется примерно в 1000 раз быстрее предельных одноатомных спиртов.

Разница в скорости окисления различных спиртов одним и тем же окислителем или одного и того же спирта различными окислителями: $KMnO_4$, CrO_3 заставляет допускать, что механизмы процессов в этих случаях различны. Б. В. Тронов в своей работе: О механизме действия на спирты некоторых окислителей [6] делает следующие заключения.

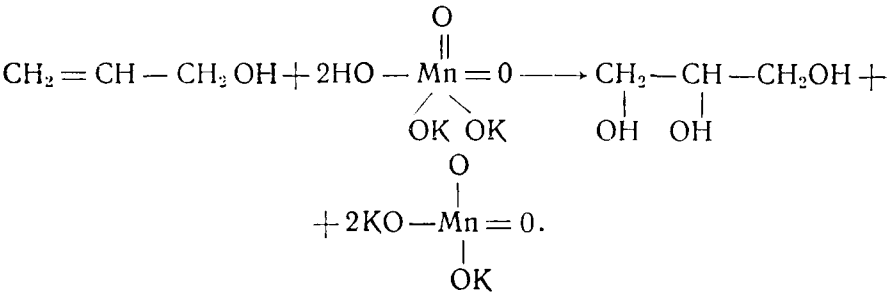
1. При реакции с хромовым ангидридом у спиртов в первую очередь отрывается гидроксильный водород:



2. Перманганат калия в щелочной среде действует сразу на углеводородное звено, замещая его водород на гидроксил:



3. При непредельном спирте-аллиловом перманганат калия в щелочной среде действует на непредельную связь, а хромовый ангидрид на водород гидроксильной группы:



Окисление монокарбоновых кислот предельного ряда марганцевокислым калием в нейтральной, щелочной и кислой среде (7) показывает, что разница в скорости окисления в зависимости от среды незначительна. Скорость окисления в кислой среде в 2—3 раза больше чем в нейтральной. Присутствие свободной щелочи почти везде несколько замедляет окисление.

Из всех приведенных данных по окислению спиртов и кислот перманганатом калия в различных условиях следует вывод; разница в скорости окисления соединений предельного ряда незначительна в зависимости от условий среды, между тем как разница в скорости окисления предельных и непредельных спиртов громадна; т. е. марганцевокислый калий, в особенности в щелочной среде, является характерным реагентом на определение непредельной связи между углеродными атомами.

Исходя из этих выводов я решил подвергнуть окислению перманганатом калия ряд органических веществ с целью определить их способность энолизироваться (переходить в таутомерную форму с образованием непредельной связи) в присутствии щелочи.

Я допускал следующее положение:

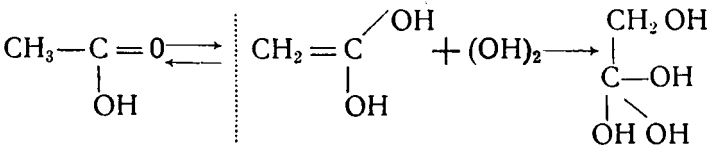
1. Вещества, энолизируемые в присутствии щелочи, должны окисляться перманганатом калия в щелочном растворе гораздо быстрее чем в нейтральном.

2. Если вещество не энолизируется в присутствии щелочи, то значительных расхождений в скорости окисления перманганатом калия в щелочной и нейтральной среде не должно быть.

Для исследования мною взяты след. вещества:

1. $COOH.CH_2.COOH$
2. $COOH.CH_2.CH_2.COOH$
3. $CH_3.CO.CH_2.CH_2.COOH$
4. $CH_3.CO.CH_2.COO.C_2H_5$
5. $CH_3.CO.CH_3$
6. $CH_3.CH_2.CO.CH_3$

В литературе имеется ряд указаний на кето-энольную таутомерию карбоновых кислот, сложных эфиров (эстеров), альдегидов и кетонов. G. Giacomello, в своей работе: „Окисление органических соединений, как способ определения их строения“ [8], делает вывод, что при окислении уксусной кислоты перекисью водорода в щелочной среде реакция равновесия сильно сдвинута в сторону энольной формы:



получается оргогликолевая кислота. Прямых указаний на энолизацию малоновой кислоты в литературе нет, но для натриевых

производных малонового эфира установлено существование таутомерных превращений:

$$COOR-CHNa-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OR \rightleftharpoons COOR-CH=\overset{\diagup ONa}{C}-OR \quad [9]$$

Есть также указания на существование трех таутомерных форм для диацетилянтарного эфира [10].

На энолизацию левулиновой кислоты в присутствии щелочи указывает в своей работе Б. В. Тронов [11] и мною она исследована для сравнения с другими веществами.

Кето-энольная таутомерия ацетоуксусного эфира является вполне установленной. Количественному определению энольной формы ацетоуксусного эфира уделил много внимания Курт Мейер [12]. В присутствии этилата натрия, как катализатора для образования энольной формы, К. Мейер в ацетоуксусном эфире определил до 77,4% и 84,2% энольной формы. При титровании спиртового раствора ацетоуксусного эфира без катализатора, энольной формы обнаружено 7—8%. Способность ацетона реагировать с натрием своей энольной формой была установлена около сорока лет тому назад П. Фреером [13]. При действии натрия на раствор ацетона в сухом эфире, Фреер на ряду с другими продуктами, получил натрий ацетон: $CH_3.\overset{\overset{ONa}{|}}{C}=CH_2$. Г. Мерлинг [14] в 1914 году при действии амида натрия на эфирный раствор ацетона получил прекрасно растворимый в эфире, лигроине и хорошо кристаллизующийся натрий-ацетон. Реакция идет через предварительную энолизацию ацетона:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C=O \\ | \\ CH_3 \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ C-OH \\ | \\ CH_3 \end{array} + Na\,NH_2 \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ C-ONa \\ | \\ CH_3 \end{array} + NH_3.$$

Экспериментальная часть.

Изучаемые вещества и окислитель брались в эквимолекулярных отношениях. Концентрация того и другого в реагирующем растворе чаще всего была 0,03 моля на литр. Опыты велись в нейтральном, щелочном и кислом растворах. Для получения нейтрального раствора кислоты нейтрализовались соответствующим количеством КОН. Для щелочного раствора прибавлялся в эквимолярном количестве КОН. Опыты в кислой среде ставились с прибавлением H_2SO_4. Кроме того исследовались свободные кислоты (слабо кислые растворы).

Температура при всех опытах поддерживалась 17—18°. Для определения скорости реакции через определенные промежутки времени брались пробы растворов, в которых оттитровывался гипосульфитом (после прибавления KJ и H_2SO_4) оставшийся окислитель.

Опыты дали следующие результаты.

I. Окисление в нейтральной среде.

1. $COOH—CH_2—COOH$ — конц. 0,1 гр. мол. на литр
$KMnO_4$ — 0,1 „ „
KOH — 0,2 „ „

Продолжительность опыта в мин.	10 м.	15 м.	20	25	35	45	55	65
Процент прореагир. активного кислорода	5,5	8,62	12,32	16,66	22,4	29,8	34,0	39,0

Продолжит. опыта	80	—	95
В процентах	42,02	—	46,10

2. $COOH—CH_2—CH_2—COOH$ конц.—0.1
$KMnO_4$ „ 0,1
KOH „ 0,2

Продолжит. опыта в часах .	40 ч.	49	66	111	216	425	600	1080
% истр. окислителя	0,87	1,2	2,8	3,22	7.26	9,27	18,14	23,84
	1560	3168						
	29,55	36,07						

3. $CH_3—CO—CH_2—CH_2—COOH$. Конц. = 0,1, $KMnO_4$ = 0,1 KOH = 0,1

Время в часах .	2 ч.	3	20	34	60	73	90	138	165	190
% истр. окисл.	0,70	0/92	8.85	13,64	21,42	25,72	30,70	40,26	49,62	53.41

4. $H_3C—CO—CH_2—COO—C_2H_5$ Конц. = 0,1 *)
$KMnO_4$ = 0,1

Время в минутах	1 м.	2	5	7	10	15	18	20	25	30	40
% истр. окисл.	6,06	9,6	19,6	24,8	30,9	37,2	41,2	43,9	47,8	49,1	56,08
Время в мин. .											
%											

5. $CH_3—CO—CH_3$ Конц. = 0,1, $KMnO_4$ конц. = 0,1

Время в час. .	33 ч.	96	288	432	620	800	1010	1140	1300
%	1,34	3,48	8,00	11,30	14'79	19,82	23,20	26,10	30,4

*) При окислении эфира и кетонов в реагирующую смесь вместо раствора щелочи прибавлялась вода, чтобы довести раствор до определенной концентрации.

6. $CH_3—CO—CH_2—CH_3$ Конц. = 0,1, $KMnO_4$ конц. = 0,1

Время в часах.	7 ч.	23	44	68	91	120
%	4,2	12,4	20,15	25,85	29,65	34,2

II. Окисление в щелочном растворе.

1. $COOH—CH_2—COOH$ конц. = 0,1

$KMnO_4$ „ = 0,1

KOH „ = 0,3

Время в часах.	5 ч.	10	17	23	31	48	63	87	135	168	212	331
%	1,3	2,15	2,42	6,05	7,33	12,0	15,32	20,7	30,65	37,1	43,3	51,65

2. $COOH—CH_2—COOH$ конц. = 0,1

$KMnO_4$ „ = 0,1

KOH = 0,5

Время в часах.	6	10	25	30	38	49	87	116	136	167
%	1,3	2,5	5,2	7,31	8,9	11,2	19,75	25,0	30,8	36,72

3. $COOH—CH_2—CH_2—COOH$ кон. = 0,1

$KMnO_4$ = 0,1

KOH = 0,3 гр. мол. на литр.

Время в часах.	120	144	328	460	616	689	984	1392
%	1,7	2,1	6,04	8,54	11,3	13,0	15,2	18,07

4. $CH_3—CO—CH_2—CH_2—COOH$. конц. = 0,1, $KMnO_4$—0,1, KOH—0.2

Время в минутах	0,5	1 м.	2	3	4	5	10
%	6,8	14,2	21,31	29,4	37,52	44,72	55,28

5. $CH_3—CO—CH_3$—конц = 0,1; $KMnO_4$ конц. = 0,1, KOH = 0,1

Время в секундах	16 с.	25	36	50	69	82	120	150	180	240	300
%	5.8	9,01	13,42	17,2	22,08	25,54	31,17	34,2	38,1	45,5	50,21

6. $CH_3—CO—CH_2—CH_3$ Конц. = 0.1; кон.—0,1, $KMnO_4$—0,1

Время в секундах	16	23	30	60	90	120	180	240	300	600
%	6.0	8,74	12,2	19,01	25,85	29,28	37,15	43,32	49,87	58,2

Ацетоуксусный эфир в щелочном растворе раскисляет марганцевокислый калий очень быстро: в течении 5 сек. раскисл. 55 %

III. Окисление в присутствии H_2SO_4.

COOH—CH_2—COOH. конц. = 0,1; H_2SO_4 конц. 0,1

$KMnO_4$ = 0,1

Время в минутах	5	10	15	20	25	30	40	50	60
%	4,21	7,30	12,5	15,3	18,5	22,5	28,41	36,10	41,12

2. COOH—CH_2—CH_2—COOH. конц. 0,1

$KMnO_4$ 0,1

H_2SO_4 = 0,1

Время в часах	1,5 ч.	44	169	236	424	472	696	744	834	906
% раск. . . .	1,61	7,20	11,29	13,70	21,83	22,6	35,80	38,60	46,46	48,9

3. CH_3—CO—CH_2—COO—C_2H_5 конц. = 0,1

$KMnO_4$ = 0,1

H_2SO_4 = 0,1

Время в мин.	0,33	2	4	6	7	9	11	13	15	17	20	25	30
%	2,31	6,96	10,4	15,10	17,11	21,6	25,22	28,9	33,43	37,45	40,0	45,2	49,0

4. CH_3—CO—CH_2 Конц. = 0,1, $KMnO_4$=0,1 H_2SO_4=0,1

Время в часах .	32	71	146	221	288	320	412	504	600	705
% раскисления	3,04	5,21	7,82	10,72	12,15	16,1	20,15	23,9	27,2	31,11

5. CH_3—CO—CH_2 - CH_3

Время в часах .	9 ч.	21	30	40	50	60	75	123	282
% раскисления	4,8	10,1	14,02	18,95	24,00	28,22	34,20	45,26	49,72

IV. Окисление свободных кислот.

1. COOH—CH_2—COOH

Время в минутах	5	15	30	45	60	82	100	110
% раскисления	1,2	3,01	5,12	7,20	11,22	20,72	37,52	43,21

2. COOH—CH_2—CH_2—COOH

Время в часах .	16,5	49,5	67	92	140	182	264	408
%	1,62	5,3	7,5	10,48	16,53	18,94	27,42	34,67

3. CH_2—CO—CH_2—CH_2—COOH.

Время в часах.	1 ч.	3	5	17	47	75	122	146	188	264
%	1,48	2,34	3,46	8,87	22,41	31,5	36,8	49,51	60,60	64,16

Вычисление константы скорости реакции по данным сделанных опытов не всегда приводит к хорошим результатам.

Сравнительно хорошую константу бимолекулярной реакции дают малоновая кислота и ацетон в щелочном растворе.

По формуле $\frac{X}{a(a-x)} \cdot \frac{1}{t} = K$,

выражая концентрации в молях на литр, а время в секундах, получаем:

1. $COOH—CH_2—COOH$

№№ опыта	Продолжительность опыта	% истрач. активн. кислород	$K \cdot 10^6$
1	5 час. = 18000 сек.	1,30	0,73
2	10 „ = 36000 „	2,15	0,61
3	31 „ = 82800 „	6,05	0,76
4	31 „ = 111600 „	7,33	0,70
5	48 „ = 172800 „	12,00	0,78
6	63 „ = 226800 „	15,32	0,79
7	87 „ = 313200 „	20,70	0,83
8	135 „ = 486000 „	30,65	0,90

среднее $K = \ldots 0{,}76 \cdot 10^{-6}$

2. $CH_3—CO—CH_3$

№№ опыт.	Продолжительность опыта	% истрач. активн. кислорода	$K \cdot 10^{-2}$
1	15 секунд	5,8	0,41
2	25 „	9,01	0,40
3	36 „	13,42	0,43
4	50 „	17,20	0,41
5	69 „	22,00	0,41
6	82 „	25,54	0,42
7	120 „	31,17	0/,38
8	150 „	34,20	0/,35
9	180 „	38,10	0,34

среднее $K = \ldots 0{,}39 \cdot 10^{-2}$

Сравнение скорости окисления исследуемых веществ и в различных условиях проведено по промежуткам времени, в которые тратится одинаковый процент активного кислорода.

За единицу сравнения приняты данные опытов с малоновой к-той в щелочной среде.

В приводимых ниже таблицах даются величины средних относительных скоростей реакции для промежутков 0%—5%, 5%—10%, 10%—15%, 15%—20%, 20%—25%, 25%—30% и общие средние для 0%—30%.

Средние величины относительных скоростей реакции для промежутка от 0% до 30%.

Исследуемые вещества.	Среда			
	Щелочная	Нейтральная	H_2SO_4	Свободная кислота
1. $COOH.CH_2.COOH$	1	168,5	196,8	77,5
2. $COOH.CH_2.CH_2.COOH$.	0,061	0,117	0,276	0,49
3. $CH_3.CO.CH_2.CH_2.COOH$	2667	1,67	—	1,91
4. $CH_3.CO.CH_2.COO.C_2H_5$	$\sim 3.10^5$	1040	657	—
5. $CH_3.CO.CH_3$	5313	0,108	0,201	—
6. $CH_3.CH_2.CO.CH_3$	4897	1,75	1,98	—

Принимая за единицу для каждого вещества скорость окисления в нейтральном растворе (для кислот калиевая соль), получаем таблицу скорости реакции окисления в зависимости от среды.

Исследуемые вещества	Среда			
	Нейтральная	Щелочная	H_2SO_4	Свободная кислота
1. $COOH.CH_2.COOH$	1	0,006	1,17	0,46
2. $COOH.CH_2.CH_2.COOH$	1	0,52	2,36	4,20
3. $CH_3.CO.CH_2.CH_2.COOH$	1	1597	—	1,14
4. $CH_3.CO.CH_2.COO.C_2H_5$	1	500	0,66	—
5. $CH_3.CO.CH_3$	1	49190	1,86	—
6. $CH_3.CH_2.CO.CH_3$	1	2793	1,15	—

Выводы.

1) В приведенных выше таблицах особенно интересно то, что малоновая кислота в щелочном растворе (т. е. там, где должна быть более сильная энолизация) обнаруживает резкое падение окисляемости. Обращает на себя внимание также некоторое понижение окисляемости в слабо кислой среде.

2) Янтарная кислота при всяких условиях окисляется значительно труднее малоновой (как и следовало ожидать). У этой кислоты тоже наблюдается резкое замедление окисления в присутствии свободной щелочи; в слабо кислой среде окисление идет быстрее, чем в нейтральной и сильно кислой.

3) Скорость окисления кетонов и кетокислот изменяется в зависимости от условий среды как раз так, как можно было ожидать.

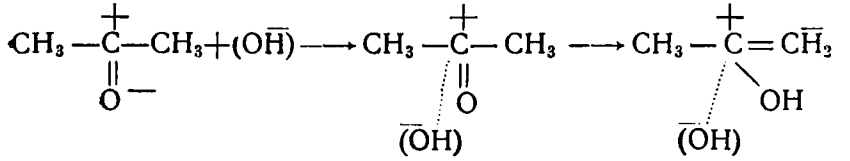
В щелочной среде должна происходить энолизация, и окисленне идет во много раз быстрее. У ацетона карбонильная группа

более активна, чем у метил-этилкетона. Это может вызвать более сильную энолизацию. Результаты опытов дают для ацетона большее ускорение окисления в щелочной среде.

Ацетоуксусный эфир в щелочной среде дает меньшее ускорение реакции окисления по отношению к нейтральной, чем кетоны; это объясняется тем, что ацетоуксусный эфир и в нейтральном растворе частью находится в энольной форме и окисляется очень быстро. Таким образом, все эти опыты вполне подтверждают высказанную в начале работы мысль, что энольная форма—с двойной связью между углеродными атомами—окисляется перманганатом много легче кетонной.

4) Аномальное поведение кислот, особенно малоновой, делает вероятным следующее объяснение механизма энолизации под влиянием щелочей.

Гидроксильный ион щелочи присоединяется комплексно к положительно заряженному углероду карбонильной группы и благодаря этому происходит перетягивание к кислороду карбонила водорода (в виде иона) от соседнего углеродного атома:



У кетонов и сложных эфиров этому процессу ничто не препятствует. Кислоты в щелочном растворе находятся в виде солей диссоциированных (растворы брались довольно разбавленные). Отрицательный ион не должен уже притягивать к себе отрицательный же гидроксил, и энолизация под влиянием щелочи не должна происходить. Это действие ионизации должно больше сказываться у малоновой кислоты (где два отрицательных заряда помещаются ближе друг к другу), чем у янтарной, а меньше всего у левулиновой, с кетонным карбонилом, удаленным от карбоксильной группы (хотя и у левулиновой кислоты щелочь менее ускоряет окисление, чем у кетонов.

То, что щелочь не только не ускоряет, но и замедляет окисление малоновой и янтарной кислот, может быть объяснено следующим обстоятельством: сами отрицательные заряды ионов должны способствовать энолизации, так как притягивают к себе водороды; в присутствии же щелочи водороды групп CH_2 могут сами к себе притянуть гидроксильные ионы и это может их более закрепить на местах, т. е. можно даже ожидать ослабления энолизации в щелочной среде или, быть может, энолизация понижается просто благодаря уменьшению степени диссоциации соли в присутствии щелочи.

В заключение приношу благодарность профессору Б. В. Тронову за оказанную помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Б. В. Тронов, В. Ф. Удодова и М. И. Чижова. Ж.Р.Ф.Х.О. LIX, 1149 (1927).
2. E. Rona. Ztschr. phys. Chem. **82**, 225—248; Cbl. (1913), **1**, 121.
3. Б. В. Тронов и А. А. Луканин. Ж.Р.Ф.Х.О. LIX, 1157 (1927).
4. Б. В. Тронов, А. А. Луканин и И. И. Павлинов. Ж.Р.Ф.Х.О. LIX, 1173 (1927).
5. Б. В. Тронов и А. И. Кравченко. Труды Томского Гос. Ун-та, т. 87, в. 2, 100 (1935).
6. Б. В. Тронов и А. А. Луканин. Ж.Р.Ф.Х.О. LX, 181 (1928).
7. Б. В. Тронов, Яловая и Буданова. „Известия" Томского Инд. Инст., т. 54, в. II (1935).
8. G. Giacomello. Gazz. Ch. it. **64**, 12, 968—84 (1934); Хим. Реф. Ж. **6**, 586—87 (1935).
9. А. Е. Чичибабин. Основные начала органической химии, в. I, 268 (1932).
10. А. Е. Чичибабин. Основные начала органической химии, в. I, 322 (1932).
11. Б. В. Тронов и И. И. Жариков. Известия Сиб. Хим.-Технол. Института, № 2 (1931).
12. K. Meyer. Ann. Chem. **380**, 212—42 (1911).
13. P. Freer Cbl. (1890), II, 46; Cbl. (1890), II, 869.
14. G. Merling. Cbl. (1914), II, 1370. DKP № 280226.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
1938 имени В. В. КУЙБЫШЕВА. Том. 94.

ОКИСЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ МАРГАНЦЕВОКИСЛЫМ КАЛИЕМ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ, КАК МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНОЛИЗАЦИИ ИХ В ПРИСУТСТВИИ ЩЕЛОЧИ.

А. И. Кравченко.

В предыдущей работе [1] мною отмечено громадное ускорение реакции окисления некоторых органических веществ (ацетон, ацетоуксусный эфир) перманганатом калия в присутствии щелочи по отношению к нейтральному и кислому растворам. Эту разницу в скорости реакций я объяснил тем, что указанные вещества в присутствии слабого раствора щелочи энолизируют—переходят в свою таутомерную форму с непредельной связью между углеродными атомами,—а энольная форма окисляется перманганатом калия быстрее кетонной.

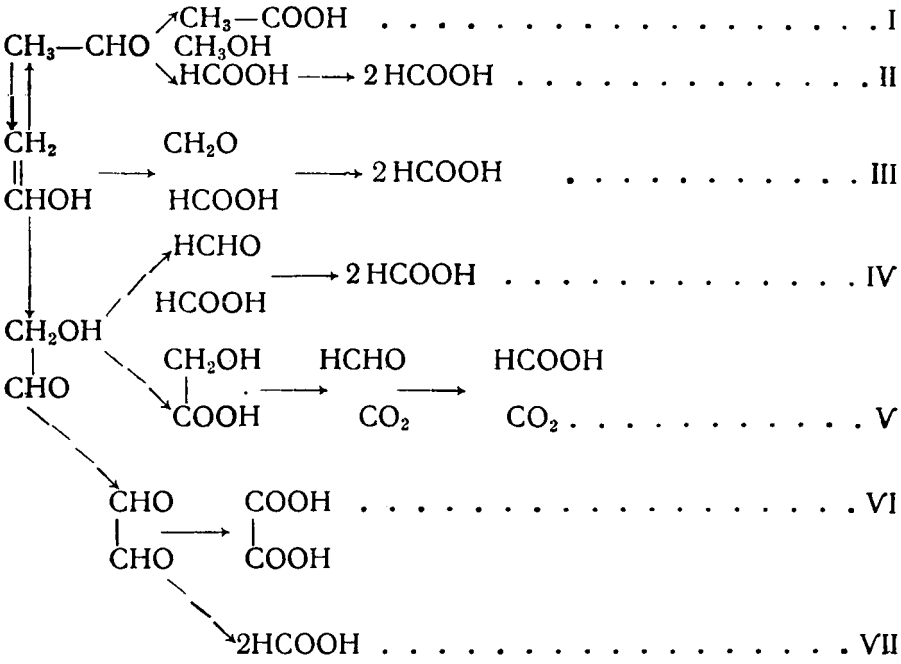
Целью настоящей работы было выяснение способности ряда альдегидов и кетонов энолизировать в присутствии щелочи и относительной скорости энолизации их в зависимости от строения, путем окисления альдегидов и кетонов марганцевокислым калием в нейтральном, кислом и щелочном растворах. В литературе имеется ряд указаний на различие механизма процессов окисления альдегидов в эависимости от среды и на энолизацию альдегидов и кетонов в присутствии катализаторов.

Из всех литературных данных по этому вопросу необходимо остановиться на главнейших.

Heimrod u. Levene [2] указывают, что при анодном окислении ацетальдегида в кислом и нейтральном растворах они получали уксусную кислоту, между тем как в щелочном растворе образовывалась муравьиная к-та. С целью выяснения механизма процесса образования муравьиной к-ты указанные авторы провели работу—окисление альдегидов в щелочном растворе перекисью водорода [3]. На основании экспериментальных материалов они дают след. краткую схему процесса окисления уксусного альдегида:

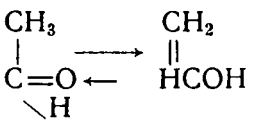
К таблице помещенной на стр. 56 авторы дают следующее пояснение: по реакци I окисление проходит до 50%. Реакция II при окислении почти не играет роли. Находящийся в равновесии с ацетальдегидом винилалкоголь не может быть окислен по ур. III, так как возникающий при этом формальдегид дал бы возможность к выделению водорода, поэтому должен сначала образовываться гликольальдегид, но последний не может распа-

даться по ур. IV, так как это поведет к выделению водорода. Равным образом нужно считать исключенным окисление гликольальдегида в гликолевую к-ту.



Что касается уравнения образования щавелевой к-ты, то это при окислении H_2O_2 исключается, но при окислении щелочным перманганатом оно имеет значение.

Denis [4] при окислении ацетальдегида перманганатом калия в щелочном растворе получал уксусную кислоту и большое количество углекислоты. По его мнению, углекислота образуется за счет окисления муравьиной кислоты, получающейся как промежуточный продукт при окислении ацетальдегида; ацетальдегид в растворе, содержащем больше 0,1% едкого натра, отчасти подвергается превращению в винилалкоголь:



Carruthers u. Norrish [5], окисляя муравьиный и уксусный альдегиды, приходят к следующему выводу.

Продукты разложения для муравьиного альдегида состояли из муравьиной к-ты, CO и CO_2 перекиси отсутствовали. При окислении CH_2O проходят реакции:

$$HCHO + O \rightarrow HCOOH; \quad HCOOH \begin{cases} \nearrow CO_2 + H_2 \\ \searrow CO + H_2O \end{cases}$$

Для процесса окисления уксусного альдегида допускаются реакции, по которым сначала образуется надуксусная к-та, взаимодействующая далее с уксусным альдегидом:

$$CH_3.CO.O.OH + CH_3.CHO \rightarrow 2CH_3.COOH.$$

Боденштейн [6], окисляя газообразный ацетальдегид, доказал образование промежуточного продукта гидроперекиси ацетила.

Hatcher [7] и сотрудники при окислении ацетальдегида кислородом в качестве продуктов реакции нашли: уксусную к-ту, перекисные соединения, муравьиную к-ту, углекислоту—в малых количествах при первых стадиях реакции и в больших количествах, наряду с CO—в последующих стадиях. Переходя к исследованию механизма окисления, авторы считают, что обычно принимаемая реакция между альдегидом и кислородом с образованием перекисного соединения не отвечает действительности, так как противоречит данным анализа; перуксусная к-та не является, повидимому, единственным продуктом реакции даже в начальной стадии процесса. Авторы считают, что необходимо разграничить две стадии процесса—индукционный период и основной период реакции. Для индукционного периода даются ур-е образования муравьиной и угольной к-т:

a) $9\,CH_3.CHO + 22{,}5O_2 = 18\,CO_2 + 18\,H_2O$,

b) $13\,CH_3.CHO + 20{,}0_2 \rightarrow 26\,HCOOH$,

а для основного периода реакции допускается образование двух типов перекисей состава $CH_3.CHO.O_2$ и $(CH_3.CHO)_2.O_3$.

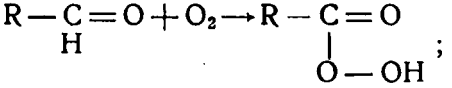
Pease [8] исследовал процесс окисления ацетальдегида кислородом воздуха и приходит к выводу, что главными продуктами реакции ацетальдегида с кислородом являются перуксусная и уксусная к-ты по уравнению:

$$CH_3.CHO + O_2 \rightarrow CH_3.\underset{\displaystyle O-OH}{\overset{\displaystyle |}{C}}=O;$$

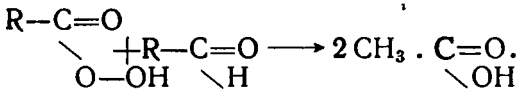
$$CH_3-\underset{\displaystyle O-OH}{\overset{\displaystyle |}{C}}=O + CH_3.\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle |}{C}}=O \rightarrow 2\,CH_3.COOH$$

К тому же выводу, в отношении механизма процесса окисления альдегидов, приходит и Пигулевский [9] в своей ра-

боте: „Сопряженное окисление альдегидов". На основании экспериментальных данных он указывает, что в первой стадии реакции образуется гидроперекись:

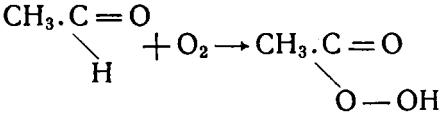


при второй возможной реакции образуется из молекул гидроперекиси и альдегида две молекулы соответствующей кислоты:



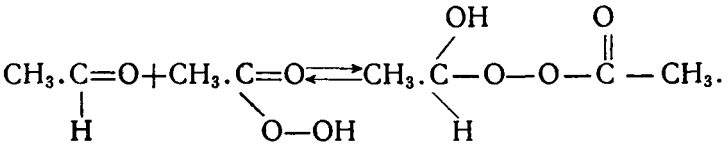
М. Каган и Любарский [10] допускают, что процесс окисления ацетальдегида протекает через несколько стадий и механизмы процессов возможны следующие:

Первая стадия. Реакция окисления ацетальдегида до перуксусной кислоты:

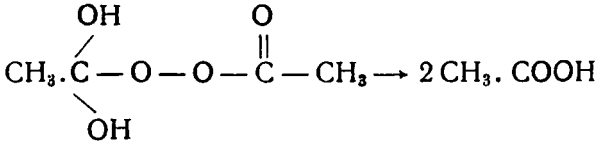


Вторая стадия (первый вариант):

а) Реакция присоединения перуксусной кислоты к альдегиду:

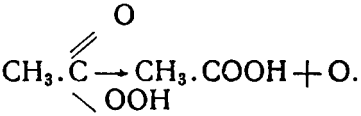


б) Реакция распада продукта присоединения с образованием уксусной кислоты:

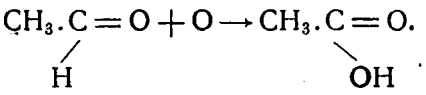


Вторая стадия (второй вариант).

а) Распад перуксусной кислоты с отщеплением атома кислорода:



б) Окисление альдегида:



Второй вариант относится к случаю каталитического процесса.

При взаимодействии альдегида с перуксусной кислотой более быстрой является стадия а)—образования продукта присоединения и медленной является распад образующегося промежуточного соединения на две молекулы уксусной кислоты.

Перуксусная кислота в присутствии ацетата марганца в уксуснокислом растворе быстро разлагается с образованием газообразных продуктов—CO_2 и CO. При разложении перуксусной кислоты в водном растворе, в присутствии того же катализатора, процесс проходил медленно, спокойно, без заметного разогревания. Газ, выделившийся при реакциях в этих условиях, состоял, главным образом, из кислорода, кроме того, из углекислоты и CO, т. е. обладал совсем иным составом, чем при распаде в растворе уксусной кислоты.

Авторы делают заключение, что первичным продуктом распада перуксусной кислоты является активный кислород, который при медленном выделении соединяется в молекулы—O_2 и только частично окисляет уксусную кислоту до CO_2 и CO; при бурном же выделении он полностью сжигает молекулы органического соединения до CO_2 и CO.

При наличии альдегида в уксусно-кислом растворе перкислоты в результате каталитического распада последней, получается уксусная кислота, а не продукт сгорания, т. е. выделяющийся атом кислорода окисляет молекулу альдегида. В отсутствии катализатора окисление альдегида перкислотой протекает исключительно через образование продукта присоединения и распада последнего на 2 молекулы уксусной кислоты.

Предложенное объяснение авторами распространено на другие альдегиды алифатического ряда.

O. Zahn [11] в своей работе указывает, что превращение ацетальдегида в уксусную кислоту идет по уравнениям:

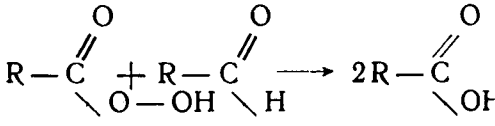
$$CH_3COH + O_2 \longrightarrow CH_3.CO_3H \text{ (перуксусная к-та)}$$

$$2\,CH_3.CO_3H \longrightarrow 2\,CH_3.COOH + O_2 \text{ (при нагревании)}$$

$$2\,CH_3.COH + O_2 \longrightarrow 2\,CH_3COOH.$$

E. Steacie [12] и др. при окислении пропионового альдегида кислородом получали след. продукты: H_2O, CO, CO_2, CH_3. CH_2.COOH, перпропионовую к-ту и следы эфира. Почти на каждую молекулу альдегида получалась молекула кислоты; смесь к-т на 50% состояла из перпропионовой к-ты.

Эрленмейер и Вильд [13] показали, что при окислении альдегидов образуется гидроперекись, которая окисляет молекулу неокислившегося альдегида согласно урав-ю:



Бензойный альдегид образует гидроперекись бензоила, являющуюся промежуточным продуктом.

Briner u. Demolis [14] опровергают мнение, что причина реакции кроется в образовании пербензойной к-ты по схеме: $C_6H_5CHO + O_3 \rightarrow C_6H_5.CHO.O_3 \rightarrow C_6H_5.CO.O.OH + O$; $C_6H_5CO..O.OH + C_6H_5CHO \rightarrow 2\,C_6H_5COOH$, так как пербензойной к-ты образуется очень мало. Авторы допускают, что промежуточным продуктом в образовании бензойной к-ты, пербензойная к-та может служить лишь в виде особой активированной формы.

Sandonnin u. Giacomello [15], окисляя бензойный альдегид перекисью водорода, получали, наряду с большим количеством бензойной кислоты, фенол и муравьиную к-ту в переменных количествах.

При стоянии смеси 2 *гр.*—моля альдегида в эфире и 1 *гр.*—моля H_2O_2 в течение 3-х дней при обыкновенных условиях получалось бесцветное, хорошо кристаллизующееся вещество с t° плавления 59—60°, анализ которого дает формулу $(C_6H_5.CHO)_2.H_2O_2$. По вопросу энолизации альдегидов и кетонов можно остановиться на следующих работах.

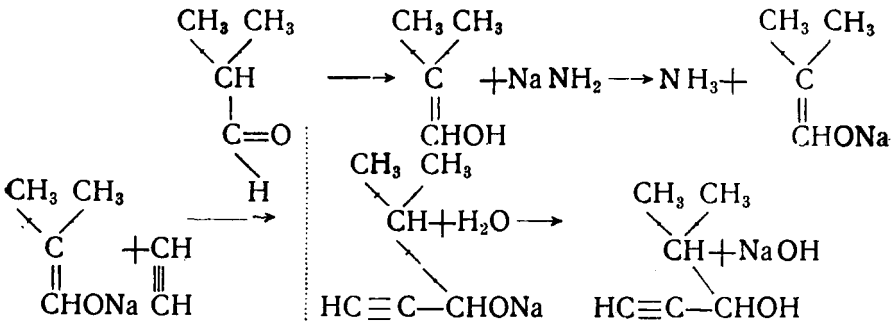
Г. Мерлинг [16] при действии амида натрия на эфирный раствор ацетона получил прекрасно растворимый в эфире, лигроине и хорошо кристаллизующийся натрий-ацетон. Реакция идет через предварительную энолизацию ацетона

$$CH_3-CO-CH_3 \rightarrow CH_2=C(OH)-CH_3 + NaNH_2 \rightarrow CH_2=C(ONa)-CH_3 + NH_3$$

с выделением аммиака.

Крестинский и Солодкий [17] применили метод Мерлинга для определения способности альдегидов энолизировать и возможности таким способом осуществить синтез вторичных одноатомных ацетиленовых алкоголей.

Для опыта был взят изомасляный альдегид. Авторы предполагали, что синтез пойдет по схеме:



и в результате получится изопропил-ацетиленил-карбинол. Опыт показал, что реакция так идет, но выход спирта не велик—около 20% на общее количество сырого продукта. Главными продук-

тами реакции являются вещества, которые обычно получаются при конденсации изомасляного альдегида под действием щелочей.

На энолизацию альдегидов в присутствии металлов указывают Braun и Hanz [18]. По их исследованиям альдегиды даже при комнатной температуре без доступа воздуха и влаги заметно реагируют с тонко распределенными металлами (Fe, Co, Ni, Cr, Zn и Mg) с выделением водорода. Авторы допускают, что непредельные альдегиды могут образовываться либо по схеме:

1. $R-CH_2-CHO \rightarrow R-CH=CHOMe \rightarrow R.CH_2.\underset{\displaystyle R-CH-CHO}{\overset{|}{C}}HOMe \rightarrow$

$$\rightarrow R.CH_2-\underset{\displaystyle R-C-CHO}{\overset{\|}{C}}H + MeOH;$$

2) либо (при высоких температурах) при непосредственной конденсации 2-х молей альдегида.

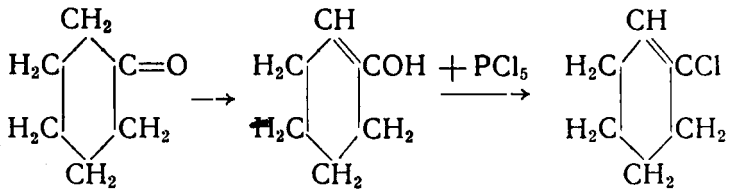
Semmler [19] доказал энолизацию гептаналя и октаналя в присутствии натрийацетата. При кипячении с обратным холодильником гексаналя и уксусного ангидрида в присутствии небольшого количества натрийацетата получалась маслянистая жидкость, содержащая непрореагировавший гаптаналь, эфир-енол-п-гептанальацетата и диацетат.

При кипячении в тех же условиях октаналя и уксусного ангидрида в полученном продукте обнаружен енол-п-октанальацетат. Автор делает заключение, что энолизация явление общее для альдегидов, имеющих группы CH и CH_2—по соседству с карбонильной группой, а, следовательно, возможно и эфирообразование; во многих случаях эфирообразования у альдегидов проходят легче, чем у спиртов.

Б. В. Тронов и Л. П. Кулев [20] в своей работе определение активности водорода в органических соединениях по электродвижущей силе реакции с натрием—подвергли исследованию пропионовый альдегид и ряд кетонов, считая, что альдегиды и кетоны будут реагировать с натрием своей энольной формой. Результаты, полученные авторами, представлены в следующей таблице:

№№ п/п.	Формула	Э. Д. С.
1	$CH_3.CH_2.CH=O$	110
2	$CH_3.CO.CH_3$.	390
3	$C_2H_5.CO.C_2H_5$	80
4	$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_3$	13,0
5	$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$. . . .	25,0
6	Циклогексанон	15,6

О способности циклогексанона переходить в энольную форму можно так же судить по реакции его с пятихлористым фосфором. Марковников (21) действовал пятихлористым фосфором на циклогексанон и в результате получил хлорциклогексен. Вероятно, реакция шла через энольную форму циклогексанона по схеме:



По данным Grignard и Blanchon, [22] все кетоны могут существовать в энольной форме, при чем равновесие между кетонной и энольной формами зависит от действия разных реагентов. Магний—органические соединения являются энолизирующим фактором, при чем энол, переходя в энолят, разрушает это соединение с выделением свободного углеводорода по схеме:

$$2\,CH_3.C(OH)=CH_2+2\,R\,Mg\,x \rightarrow 2\,CH_3.C\,(Omg)=CH_2+Mgx_2+RH,$$

где $mg=\frac{Mg}{2}$. Измеряя объем выделившегося газообразного углеводорода, можно определять соответствующий энолизирующий эффект реагента. Авторам не удалось найти прямую связь между строением кетона и его энолизируемостью под влиянием магнийорганических соединений.

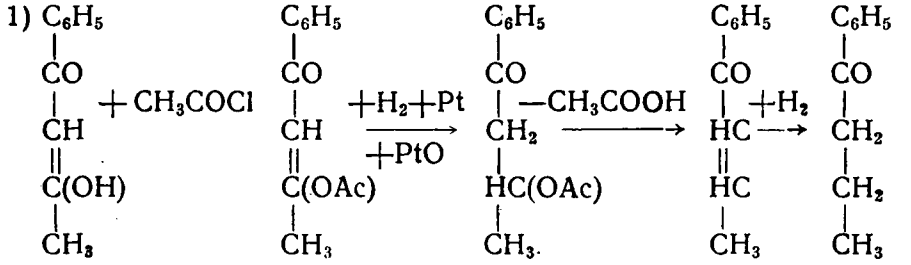
Авторы указывают, что циклогексанон в эфирном растворе под действием магний-бром-изопропила дает до 40% энолизации. Ацетофенон под действием пятихлористого фосфора, при кипячении в течение 6—7 часов дает хлоргидрин энола, кипящий при 195° (740 м.м.).

Энолизация β-дикетонов и в частности ацетил-ацетона под влиянием катализаторов известна в органической химии давно, На энолизацию ацетилацетона в присутствии металлич. натрия и натрийамида указывают Клайзен и Губен. [23], В свободном состоянии ацетил-ацетон представляет смесь настоящего ацетил-ацетона и изомерного ему ненасыщенного кетоно-алкоголя (енола), при чем оба эти вещества способны взаимно превращаться друг в друга, согласно уравнения обратимой реакции: $CH_3.CO.CH_2-CO.CH_3 \rightleftarrows CH_3-C(OH)=CH.CO.CH_3$. Чичибабин [24]. Kohlrausch [25] применил Раман-спектр для исследования строения ацетилацетона и его гомологов и сообщает следующие данные о их кетоэнольной таутомерии. Диметилацетилацетон вещество не энолизированное; имеются лишь отдельные частоты $C=O$. В метилацетилацетоне появ-

ляются частоты C=C, но число энолизированных молекул еще невелико. Молекулы ацетилацетона сохраняют линии C=C, линии C=O исчезают.

Наличие двух карбонильных групп в строении β-дикетонов допускает возможность образования двух различных энольных форм, в зависимости от того, какая карбонильная группа превратится в спиртовую.

L. Roll u R. Adams [26], дают метод определения строения β-дикетонов, допускающих две энольных структурных формулы. Для бензоил-ацетона, могущего существовать в двух энольных формах: $C_6H_5.CO.CH=C(OH).CH_3$ и $C_6H_5.C(OH)=CH.CO.CH_3$, авторы определяют строение энольной формы через ряд процессов по следующей схеме:



По конечному продукту реакции можно судить какая карбонильная группа подверглась энолизации.

Поскольку в реакциях энолизации кетонов участвуют карбонильные группы кетонов и скорость энолизации частично зависит от скорости реакции карбонильной группы (кроме того, скорость энолизации зависит от подвижности водорода соседнего с карбонильной группой звена), необходимо остановиться на работах по определению относительной скорости реакции карбонильных групп кетонов. П. Петренко-Критченко и Лордкипанидзе [27] измеряли скорость взаимодействия кетонов с фенилгидразином и гидроксиламином, определяя относительную скорость реакции карбонильных групп в зависимости от строения кетона. Результаты, полученные авторами представлены в след. таблице часовой скорости, выраженной в процентах

Кетоны	Фенилгидразин	Гидроксиламин
$CH_3.CO.CH_3$	70	82
$CH_3.CO.CH_2.CH_3$ . . .	49,1	75
$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_3$.	42	72,4
$CH_3.CO.(CH_2)_3.CH_3$ . .	42	70
$CH_3.CO.(CH_2)_5.CH_3$ . .	39	70
$CH_3.CH.CO.CH_2.CH_3$.	34	69
Циклогексанон	58	86

L. Ruzicka u Buijs [28], продолжая работу Петренко-Критченко, исследовали реакцию кетонов с гидроксиламином, но распространили круг исследований на кетоны с большим количеством углеродных звеньев. В качестве реакционной среды был взят абсолютный спирт. Константы скорости реакции и процент прореагировавшего кетона в течение часа, полученные авторами—представлены в следующей таблице:

Наименование кетонов	Скорость реакции			% прореагировавшего кетона
	Через 5 мин.	Через 20 мин.	Через 60 мин.	
1. Ацетон	3,21	3,50	3,09	76
2. Метил-этил-кетон	—	—	—	79
3. Метил-пропил-кетон	—	—	—	75
4. Метил-гексил-кетон	—	—	—	76
5. Метил-тетрадецил-кетон	—	—	—	70
6. Диэтилкетон	—	—	—	44
7. Этил-пропил-кетон	1,84	1,87	1,75	44
8. Пропил-бутил-кетон	0,81	1,02	1,21	37
9. Циклогексанон	—	—	—	98
10. Циклогептанон	2,73	2,98	3,06	63

Авторы делают вывод, что у кетонов с одной метильной группой процент прореагировавшего кетона в течение часа больше, чем у более симметричных кетонов с тем же числом углеродных атомов, при чем как у тех, так и у других этот процент лишь в слабой степени зависит от длины молекул.

Из перечисленных литературных данных следует, что механизмы окисления альдегидов различны в зависимости от среды. В нейтральной и кислой среде образуются гидроперекиси, которые дальше реагируют с альдегидом, образуя кислоты или разлагаются с образованием кислоты и кислорода. В щелочной среде альдегиды алифатического ряда энолизируют и процесс окисления проходит с образованием альдегидоспиртов.

Альдегиды и кетоны, имеющие рядом с карбонилом группы CH_2—CH_2— и CH_3—способны переходить в энольную форму под влиянием различных катализаторов (Na, Fe, Ni, Zn, Mg, натрий-

амид, натрийацетат, магний-органические соединения и т, д.). Скорость реакции с гидроксиламином карбонильных групп кетонов, имеющих метильные группы рядом с карбонилом, в 1,5—2 раза больше, чем у кетонов того же состава, но с более симметричным строением; в скорости реакции кетонов с фенилгидразином такой закономерности не наблюдается.

Ацетилацетон в свободном состоянии представляет смесь двух таутомерных форм—кетонной и энольной.

Основываясь на приведенном литературном материале, я решил исследовать влияние слабых растворов щелочи, как энолизирующего фактора, на альдегиды и главным образом на кетоны, о чем почти нет указаний в литературе. Вопрос о способности альдегидов и кетонов энолизировать под влиянием раствора щелочи, интересовал меня по двум причинам:

1. Если альдегиды и кетоны энолизируют под влиянием растворов щелочей, то какова их относительная скорость энолизации в зависимости от строения (прочность атомных связей);

2. Если альдегиды и кетоны энолизируют под влиянием щелочи, то вероятно при конденсации альдегидов и кетонов в присутствии щелочи мы имеем дело с их энольными формами, как это допускают для альдегидов в присутствии металлов в своей работе Braun u Hanz (см. выше).

Для исследования мною взяты следующие альдегиды и кетоны:

1. $CH_3.CHO$
2. $CH_3.CH_2.CH_2.CHO$
3. $(CH_3)_2.CH.CHO$
4. $CH_3.COCH_3$
5. $CH_3.CH_2.CO.CH_3$
6. $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_3$
7. $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$
8. $CH_3CO.CH_2.CH_2.CH_3$
9. Бензальдегид.
10. Циклогексанон.

Ацетон и бутанон частично исследованы мною в предыдущей работе; в данной работе это исследование расширено с применением растворов щелочи различной концентрации. Бензальдегид, для которого энольная форма неизвестна. взят мною для сравнения скорости окисления его с другими альдегидами, способными энолизировать.

Экспериментальная часть.

Мною были взяты чистые препараты, которые перед опытами перегонялись. Концентрация растворов исследуемого вещества и окислителя-перманганата калия при всех опытах бралась 0,03 *гр* моля на литр. Опыты велись в нейтральном, щелочном и кислом растворах. Концентрация серной кислоты при

всех опытах была—0,03 *гр.* м. *л.* Окисление в щелочной среде проводилось с растворами щелочи различной концентрации (0,03 *гр* м. *л.*, 0,9; 0,2 гр. м, *л.*) с целью выяснения влияния концентрации щелочи на скорость реакции окисления.

Температура при всех опытах поддерживалась 16—18°. Для определения скорости реакции через определенные промежутки времени брались пробы растворов, в которых оттитровывался гипосульфитом (после прибавления KJ и H_2SO_4) оставшийся окислитель.

В следующих таблицах (№№ 1—41) приведены результаты измерения скорости реакции и константы скорости, вычисленные по формуле бимолекулярной реакции; $K = \frac{x}{(a-x)} \cdot \frac{1}{t}$

Окисление в нейтральном растворе.

1. CH_3 CHO. Конц. 0,03 гр. мол. на литр

Продолж. опыта в мин. . . .	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0	8,0
Проц. прореагир. составн. кислорода	4,0	7,33	13,33	17,33	23,40	27,30
Констант —($K.10^3$)	1,30	1,30	1,30	1,20	1,10	0,9
Продолж. опыта в минутах . . .	—	10,0	15,0	—	25,0	—
В процентах	—	30,0	36,66	—	36,66	—
$K.10^3$	—	0,8	—	—	—	—

Средняя $K=1,10.10^{-3}$

2. $CH_3.CH_2.CH_2.CHO$. Конц. 0,03 гр. мол. на литр.

Продолж. опытов в минутах . .	0,25	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0
Проценты	4,30	8,10	13,6	18,6	23,4	25,0
Констант. $K.10^3$	3,00	2,90	2,70	2,0	1,7	2,0
Продолж. опыта в минутах . . .	10,0	15,0	—	—	—	—
Проценты	26,66	27,78	—	—	—	—
Констант $K.10^3$	—	—	—	—	—	—

Средняя до 25% $K=2,25.10^{-3}$

3. $(CH_3)_2.CH.CHO$ Конц. 0,03 гр. м. л.

Продолж. опыта в минутах . . .	0,25	0,5	0,75	1,0	1,5	2,0
Проценты	6,00	12,0	14,41	16,28	20,6	24,19
Констант. $K.10^3$	4,2	4,4	3,7	3,3	2,5	2,7
Продолж. опыта в минутах . . .	3,0	4,0	10,0	—	—	—
Проценты	25,11	26,26	29,30	—	—	—
Констант. $K.10^3$	—	—	—	—	—	—

Средняя до 24% $K=3,47.10^{-3}$

4. $CH_3.CO.CH_3$.

Время в час.	48	93	162	248	576	764	1205
Проценты	2,66	5,0	8,03	10,05	18,9	20,5	25,10
$K.\ 10^7$	1,7	1,8	1,4	1,2	1,0	1,0	0,9

Средняя до 25% $K=1,15.10^{-7}$

5. $CH_3.CO.CH_2.CH_3$.

Время в час.	12,0	40	63	120	289	408	506	720
Проценты	1,2	4,0	6,85	12,0	17,04	21,59	25,13	28,2
К. 10^7	2,8	2,9	3,0	3,0	2,0	2,2	2,1	—

Средняя до 25% $K=2,60.10^{-7}$

6. $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_3$.

Время в час.	24	48	190	296	346
Проценты	3,7	7,7	15,81	21,3	25,3
К. 10^7	4,50	5,40	2,1	3,3	3,0

Средняя до 25% $K=3,91.10^{-7}$

7. $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_3$.

Время в час.	26	45	96	143	216	300
Проценты	7,45	12,63	18,8	21,4	29,87	32,02
К. 10^7	8,81	8,52	7,10	5,41	5,51	—

Средняя К до 30% $=7,70.10^{-7}$

8. $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$ Конц. 0,03

Время в мин.	0,17	0,25	0,3	0,5	0,75	1,0
Проценты	7,31	10,07	12,19	16,92	23,4	26,82
Конст. К.10^3	7,8	7,4	7,0	6,8	6,8	6,2
Время в мин.	1,5	2,0	2,6	3,0	—	—
Проценты	37,65	46,3	52,7	57,75	—	—
Конст. К.10^3	6,7	7,2	7,4	7,4	—	—

Средняя $K=7,07.10^{-3}$

9. Циклогексанон. Конц. 0,03.

Время в час.	5,25	13,17	18,0	24,0	27,33	26,25
Проценты	3,7	10,0	13,0	16,3	18,0	23,5
Конст. К.10^6	2,0	2,3	2,4	2,2	2,2	2,3
Время в час.	41,0	48,0	67,0	—	—	—
Проценты	26,0	30,0	33,0	—	—	—
Конст. К.10^6	2,4	2,4	2,0	—	—	—

Средняя до 33% $K=2,2.10^{-6}$

10. Бензальдегид. Конц. 0,03.

Время в мин.	0,42	0,765	1,5	2.0	3,0	4,0
Проценты	5,20	10,23	16,0	20,97	27,11	33,5
Конст. К.10^3	2,2	2,5	2,2	2,2	2.1	2,2
Время в мин.	6.0	10,0	12,0	15,0	—	—
Проценты	38,2	40,46	45,59	49,85	—	—
К.10^3	1,8	—	—	—	—	—

Средняя до 38% $K=2,14.10^{-3}$

Окисление в щелочном растворе.

11. $CH_3.CHO$ Конц. 0,03, KOH конц.=0,03 гр. м. л.

Время в мин.	0,17	0,25	0,5	0,63	0,72	1,5
Проценты	4,66	7,0	13,33	16,66	19,3	25,0
Конст. K 10^3	4,8	5,1	5,1	5,1	5,2	3,8
Время в мин.	2,0	5,0	8,0	12,0	20,0	—
Проценты	29,9	33,33	36,66	42,0	44,66	—
Конст. K 10^3	3,5	—	—	—	—	—

Средняя до 30% $K=4,64.10^{-3}$

12. $CH_3.CHO$. Конц. KOH=0,09 гр. м. л.

Время в мин.	0,17	0,25	0,5	0,75	1,0	1,5	2,0	8,0
Проценты	9,33	15,66	27,0	34,66	40,0	45,33	50,0	56,66
K.10^2	1,16	1,24	1,23	1,11	1,11	0,92	0,84	—

Средняя до 50% $K=1,09.10^{-2}$

13. $CO_3.CHO$. Конц. KOH=0,2 гр. мол. литр.

Время в мин.	0,17	0,25	0,33	0,40	0,5	0,72	1,0	2,0
Проценты	17,0	24,34	30,92	35,1	38,8	47,3	50,34	55,2
K.10^2	2,05	2,14	2,23	2,15	2,11	2,00	1,68	—

Средняя до 50% $K=2,05.10^{-2}$

14. $CH_3.CH_2.CH_2.CHO$. Конц. KOH=0,09 гр. м. л.

Время в мин.	0,25	0,5	1,0	1,5	5,0	7,0	10
Проценты	9,23	16,47	27,17	29,98	30,98	32,06	33,14
K.10^3	6,7	6,5	6,2	5,0	—	—	—

Средняя до 30% $K=6,10.10^{-3}$

15. $(CH_3)_2.CH.CHO$. Конц. KOH=0,03.

Время в мин.	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0	5,0
Проценты	9,6	14,5	21,2	25,8	30,5	33,7
K.10^3	7,0	5,7	4,5	3,9	3,7	—

Средняя до 30% $K=5,0.10^{-3}$

16. $CH_3.CO.CH_3$. Конц. KOH=0,01 гр. м. л.

Время в час.	0,17	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	6,0	7,0	12,0
Проценты	2,0	6,5	11,5	14,0	16,0	21,0	24,0	28,5	30,2	32,5
Конст. K.10^5	3,4	3,7	3,6	2,9	2,8	2,5	2,2	2,0	2,0	—

Средняя до 30% $K=2,8.10^{-5}$

17. $CH_3.CO.CH_3$. Конц. KOH=0,02 гр. м. л.

Время в мин.	5,0	10,0	15,0	20,0	25	45	60	75
Проценты	4,5	9,0	11,0	14,0	17,5	22	27,5	33,0
K.10^4	1,6	1,6	1,4	1,4	1,4	1,1	1,1	1,1
Время в мин.	90	120	135	150	—	—	—	—
Проценты	37,2	43,5	47,0	50,0	—	—	—	—
K.10^4	1,1	—	—	—	—	—	—	—

Средняя до 37% $K=1,3.10^{-4}$

18. $CH_3.CO.CH_3$. Конц. KOH=0,03

Время в мин.	1,0	2,0	3,0	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0
Проценты	1,79	3,8	5,0	8,6	14,0	18,66	26,0	30,3	34,7
$K.10^4$	3,0	3,1	3,1	3,1	2,7	2,8	2,7	2,9	2,9

Средняя до 35% $K=2,9.10^{-4}$

19. $CH_3.CO.CH_3$. Конц. KOH=0,09

Время в мин.	0,25	0,5	0,75	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	5,0	7,0
Проценты	3,33	5,3	8,20	12,33	16,0	22,0	26,0	29,3	32,0	41,0
$K.10^3$	2,2	1,9	2,0	2,3	2,1	2,2	2,3	2,3	1,6	1,7

Средняя до 40% $K=2,06.10^{-3}$

20. $CH_3.CO.CH_3$. Конц.=0,2 гр. м. л.

Время в мин.	0,25	0,5	0,75	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	6,0
Проценты	4,28	10,28	17,71	20,0	26,0	30,0	33,8	29,9	46,3
$K.10^3$	3,0	3,7	4,6	4,5	3,9	3,5	3,0	2,8	3,0

Средняя до 40% $K=3,6.10^{-3}$

21. $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_3$. Конц. KOH=0,03.

Время в мин.	5	15	25	30	40	50	90	120
Проценты	2,40	6,49	10,8	13,51	16,7	20,0	26,08	30,10
$K.10^5$	8,2	7,6	8,0	8,5	8,3	8,3	6,9	6,1

Средняя до 30% $K=7,7.10^{-5}$

22. $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_3$. Конц. KOH=0,09.

Время в мин.	1,0	2,0	3,0	5,0	7,0	10	12	15
Проценты	2,42	8,10	10,8	17,0	23,7	31,12	36,36	40,1
$K.10^4$	7,2	7,3	6,1	6,7	7,0	7,0	7,3	7,0

Средняя до 40% $K=6,9\ 10^{-4}$

23. $CH_3.CO.CH_2.CH_3$. Конц. KOH=0,03.

Время в мин.	1,0	3,0	5,0	10,0	20,0	35,0	45,0	60,0
Проценты	1,25	3,51	6,02	10,12	21,0	25,4	30,7	33,5
$K.10^4$	2,1	2,1	2,1	1,9	2,2	1,7	1,7	1,5

Средняя до 30% $K=1,9.10^{-4}$

24. $CH_3.CO.CH_2.CH_3$. Конц. KOH=0,09.

Время в мин.	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	8,0	10,0	12,0
Проценты	5,66	11,33	16,0	20,85	26,0	27,81	32,84	42,0	43,18
$K.10^3$	1,1	1,0	1,0	1,1	1,1	1,0	1,0	1,2	1,0

Средняя до 43% $K=1,5.10^{-3}$

25. $CH_3.CO.CH_2.CH_3$ Конц. KOH=0,2.

Время в мин.	0,25	0,5	0,75	1,0	1,5	2,0	3,0	5,0	10,0
Проценты	2,84	5,11	7,10	10,09	15,68	19,8	26,13	37,81	49,5
$K.10^3$	2,0	1,8	1,8	1,9	2,0	2,0	2,0	1,8	1,4

Средняя до 35% $K=1,9.10^{-3}$

26. $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_3$. Конц. KOH=0,03.

Время в мин.	5	10	20	40	60	90	120
Проценты	3,2	6,0	9,5	15,0	20,0	26,90	29,1
$K.10^5$	10,7	10,0	8,91	7,36	8,78	7,13	6,24

Средняя $K=8,54.10^{-5}$

27. $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_3$ Конц, KOH=0,09.

Время в мин.	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0	7,0	10,0	15,0
Проценты	4,1	7,0	12,0	15,0	20,0	26,75	38,0	46,5
$K.10^3$	1,38	1,25	1,21	0,98	0,83	0,87	1,05	—

Средняя до 40% $K=1.08.10^{-3}$

28. $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$. Конц. KOH=0,03.

Ацетил-ацетон в щелочной среде раскисляет марганцево-кислый калий очень быстро: в течение 7 секунд раскислил 57%.

29. Циклогексанон. Конц. KOH=0,03.

Время в мин.	1,0	5,0	10,0	15,0	20,0	30,0	45,0	60,0	90,0	120,0	150
Проценты	1,05	4,96	10,57	13,75	16,25	23,28	28,4	34,6	36,5	38,6	41,3
$K.10^4$	1,7	1,7	2,0	1,8	1,6	1,7	1,5	1,5	—	—	—

Средняя до 35% $K=1,7.10^{-4}$

30. Циклогексанон. Конц. KOH=0,09.

Время в мин.	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0	7,0	10,0	12,0	15,0
Проценты	2,65	4,7	9,00	14,28	21,11	30,68	40,74	45,5	52,6
$K.10^3$	1,2	0,9	0,9	0,9	0,9	1,0	1,1	1,2	1,2

Средняя до 52% $K=1,03.10^{-3}$.

31. Циклогексанон. Конц. KOH=0,2.

Время в мин.	0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0	2,25
Проценты	4,2	6,0	8,46	11,64	14,11	16,58	19,04	21,69
$K.10^3$	1,5	1,5	1,5	1,7	1,8	1,9	1,9	2,0
Время в мин.	2,5	3,0	4,0	5,5				
Проценты	23,3	28,0	33,1	40,0				
$K.10^3$	2,0	2,1	2,0	2,0				

Средняя до 40% $K=1,8.10^{-3}$

32. Бензальдегид. Конц. KOH=0,09.

Время в мин.	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	5,0	15,0	60,0
Проценты	6,2	10,23	14,41	16,0	18,14	20,0	25,11	30,0	40,0
$K.10^3$	1,1	1,3	1,3	1,2	1,2	1,2	1,1	—	—

Средняя до 25% $K=1,2.10^{-3}$

33. Окисление в кислом растворе.

$CH_3.CHO$. Конц. H_2SO_4 0,03 гр. м. л.

Время в мин.	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	5,0	8,0	12,0
Проценты	4,3	8,6	15,8	21,1	23,7	28,5	34,9	37,2	40,2
$K.10^3$	3,0	3,1	3,1	3,0	2,6	2,4	1,9	—	—

Средняя до 30% $K=2,7.10^{-3}$

34. $CH_3.CH_2.CH_2.CHO$. Конц. H_2SO_4—0,03.

Время в мин. . .	0,25	0,5	45	1,0	2,0	3,0	4,0
Проценты	5,08	9,19	12,97	15,67	24,32	28,10	30,95
K. 10^3	3,5	3,4	3,3	3,1	3,0	2,7	2,4

Средняя до 30% $K=3,1.10^{-3}$

35. $(CH_3)_2.CH.CHO$ Конц. H_2SO_4=0,03.

Время в мин. . .	0,25	0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	3,0	3,0	5,0
Проценты	11,05	20,32	26,25	30,23	33,48	36,28	37,29	38,6	40,5
K. 10^3	8,2	8,5	7,9	7,2	7,0	6,4	—	—	—

Средняя до 35% $K=7,5.10^{-3}$

36. $CH_3.CH_2.CO.CH_3$ Конц. H_2SO_4=0,03.

Время в час . . .	12,0	40	100	220	408	500	884
Проценты	1,56	6,6	14,1	19,0	22,28	26,26	31,45
K. 10^7	3,6	4,3	4,5	3,0	2,7	2,3	—

Средняя $K=3,4.10^{-7}$

37. $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$ Конц. H_2SO_4=0,03.

Врема в мин. . .	0,25	0,33	0,41	0,5	,65	0,8	1,0
Проценты	14,78	18,9	23,8	29,1	32,8	37,04	40,2
K. 10^2	1,15	1,16	1,24	1,35	1,22	1,17	1,12

Средняя до 40% $K=1,20.10^{-2}$

38. Циклогексанон Конц. H_2SO_4=0,03.

Время в час . . .	2,0	5,0	7,0	9,0	21,0	28,0	38,0	46,0
Проценты	4,72	13,09	16,27	19,76	27,0	32,79	39,53	47,44
K. 10^6	6,9	8,0	7,6	7,5	5,0	5,0	4,9	—

Средняя до 40% $K=6,4.10^{-6}$

39. Бензальдегид Конц. H_2SO_4=0,03.

Время в мин. . .	0,33	0,5	0,75	1,0	1,25	1,25	2,0	2,5	3,0
Проценты	10,7	15,34	19,1	23,26	28,3	33,48	36,25	39,9	45,3
K. 10^3	5,9	6,0	5,3	5,0	5,2	5,6	4,9	4,6	—

Средняя до 40% $K=5,3.10^{-3}$

40. $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_3$ Конц. H_2SO_4=0,03.

Время в час . . .	24	40	78	100	144	188	263
Проценты'	7,02	11,0	15,0	20,06	23,7	26,14	28,6
K. 10^7	8,1	7,9	6,2	6,7	5,9	5,3	—

Средняя до 25% $K=6,7.10^{-7}$

41. $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_3$ Конц. H_2SO_4=0,03.

Время в час . . .	10	26	70	94	120
Проценты	4,1	10,5	17,0	19,2	22,3
K. 10^7	11,16	11,23	8,12	7,32	7,01

Средняя $K=8,98.10^{-7}$

Средние величины относительных скоростей реакции для промежутка от 0 %до 30%.

Исследуемые вещества	Среда			Кислая
	Нейтральная	Щелочная		
		КОН—0,03	КОН—0,09	H_2SO_4
1. $CH_3.CHO$	6,5	27,0	69,4	15,9
2. $CH_3.CH_2.CH_2CHO$	12,9	—	35,9	18,2
3. $(CH_3)_2CHCHO$	20,0	29,4	36,1	43,4
4. $CH_3.CO.CH_3$	$0,65.10^{-3}$	1,7	12,36	—
5. $CH_3CO.CH_2.CH_3$	0,0015	1,12	5,88	0,002
6. $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_3$	0,0023	0,47	4,05	0,0041
7. $CH_3.CO.CH_2.CO\,CH_3$	41,2	—	—	71,7
8. ЦИКЛОГЕКСАНОН	0,013	1	5,9	0,036
9. БЕНЗАЛЬДЕГИД	12,3	—	7,06	32,4
10. $CH_3.CH_2.CH_2.CO.CH_3$	0,0045	0,50	6,3	0,0054

Принимая за единицу для каждого вещества константу скорости реакции в нейтральном растворе получаем таблицу скореакции в зависимости от среды.

Исследуемые вещества	Среда					
	Нейтральная	Щелочная				Кислая
		0,02	0,03	0,09	0,2	H_2S_4
1. $CH_3.CHO$	1	—	4,2	10,8	19,1	2,5
2. $CH_3.CH_2.CH_2.CHO$	1	—	—	2,8	—	1,41
3. $(CH_3)_2.CH.CHO$	1	—	1,5	—	—	2,2
4. $CH_3.CO.CH_3$	1	1182	2636	10909	33636	—
5. $CH_3.CO.CH_2.CH_2$	1	—	731	3846	7692	1,42
6. $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_3$	1	—	195	1767	—	1,71
7. $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$	1	—	25	—	—	1,74
8. ЦИКЛОГЕКСАНОН	1	—	77,3	454,5	818,1	3,0
9. БЕНЗАЛЬДЕГИД	1	—	—	0,57	—	2,6
10. $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_3$	1	—	111,2	1400	—	1,20

Выводы.

1. Сравнение величин скорости окисления кетонов в нейтральном и щелочном растворах достаточно ясно указывает на громадное значение энолизации. С увеличением концентрации щелочи, возрастает энолизация и резко повышается скорость окисления. По относительному повышению окисляемости, а следовательно и по относительной скорости энолизации кетонов в присутствии щелочи их можно расположить в следующем порядке (уменьшения скорости): ацетон, метил-этил-кетон, циклогексанон. метил-пропил-кетон, диэтил-кетон.

Такая последовательность в скорости энолизации вполне согласуется с данными относительной скорости реакции карбонильных групп этих кетонов (цитируемые работы Петренко—Критченко и Ruzicka), а также и с данными энолизации их в присутствии металлического натрия (работа Б. В. Тронова и Л. П. Кулева), хотя по данным указанных авторов энолизация циклогексанона меньше, чем диэтил-кетона.

2. Для альдегидов влияние щелочи на скорость окисления слабее. Очевидно, это объясняется наличием альдегидного водорода, который сам легко уходит при действии перманганата Общая скорость окисления здесь складывается из двух близких друг к другу величин: скорости окисления двойной связи энольной формы и скорости окисления альдегидной группы. Поэтому степень энолизации альдегидов по влиянию щелочи на окисляемость трудно определять.

Однако энолизация все-таки несомненно сказывается на реакции окисления, так как небольшое ускорение этой реакции при прибавлении щелочи наблюдалось у всех изученых альдегидов кроме бензойного, где энолизация невозможна.

В общем, сравнивая ход реакций окисления у альдегидов, кетонов и карбоновых кислот (см. предыдущ. работу), надо сказать, что для кетонов ускорение окисляемости под влиянием щелочи может служить довольно хорошей мерой степени энолизации, при альдегидах явление значительно осложняется, а для кислот ожидаемой зависимости вовсе не удалось установить; у них преобладают другие влияния.

ЛИТЕРАТУРА.

1. А. И. Кравченко. Труды Томского Гос. Университа (в этом же томе).
2. W. Heimrod u Levene. Ber. d. Deutsch. chem., **41**, 4443, (1908).
3. W. Heimrod и Levene. Biochem. Z., **29**, 49, 1910).
4. Denis Amer. chem. Jour., **38**, 561, (1907).
5. Carruthers u. Norrish. Jour. chem. soc. London, **7**, 1036, (1936).
6, Bodenstein. C., I, 2431, (1931).
7. Hatcher W. H., Steack E. and F. Howland. Canad. J. Res., **7** № 2, 149—161, (1933); химический реферат. жур. № 7, 625, (1933).
8. R. Pease. Jour. Amer. Chem. Soc., **7**, 2753, (1933).
9. В. В. Пигулевский. Ж. Общ. Х., **4**, 616, (1934).
10. М. Каган и Г. Любарский. Жур. Физич. химии, **6**, 536 –61, (1935).
11. O. Zahn. Chem. Ade, **35**, 899, (1936); Промышл. органический хим., **3**, 51, (1937).
12. E. W. Steacie a. W. H. Hatcher. J. Phisic. Chem., **38**, 1189—1200, (1934); C., I, 1281, (1936).
13. Erlenmeier, Wild. Ber. **30**, 1669.
14. E. Briner and A. Demolis. Helv. ch. A., **14**, 794, (1931): **15**, 201—203, (1932); химич. реферат. жур., № 3, 315, (1932); № 8—9, 830, (1932).
15. C. Sandonnin u. Giacomello. C., II, 234, (1934).
16. G. Merling. C., (1914), II, 1370, Д. R. P. № 280226.
17. Крестинский и Солодкий. Ж. Р. Ф. Х. О., LIX, 1141, (1927).
18. G. V. Braun u. Hanz. Ber. d. D. Chem., **67**, 1696, (1934); хим. реферат. жур., № 2, 134. (1935).
19. F. W. Semmler. Ber. **42**, 1161, (1909).
20. Б. В. Тронов и Л. П. Кулев. Ж. О. Х., IV, в 2, 197—202, (1934).
21. В. Марковников. Апп., **302**, 11.
22. Grignard and. H. Blanchon. Bull. Soc. Ch. Fr, **49**, 23—42, (1931); химич. реф. жур., № 3, 313, (1932).
23. И. Губен. Методы органической химии, т. 2, в. 3, стр. 95, (1935).
24. А. Е. Чичибабин. Основные начала органической хим. стр. 260 (1932).
25. Kohlrausch—Pongratz. Angew. Chem., **49**, 344, (1936); промыш, органич. хим. № 19, 366, (1936).
26. L. Roll and. R. Adams. Jour. Am. Chem. Soc., **53**, 3469, (1931), хим. реф. жур., № 3, 313, (1932).
27. П. Петренко-Критченко. Ж. Р. Ф. Х. О., XXXIII, 432—35, (1901).
28. L. Ruzicka u. Buijs. Helv. Ch. A., 15, 1, 8—18, (1932); хим. реф. жур., 8—9, 830, (1932).

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
1937 имени В. В. КУЙБЫШЕВА Том 94.

МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

М. Д. Бонь.

Те ациклические углеводороды, которые более бедны водородом, чем парафины, могут быть объединены под названием непредельных. Представители их принадлежат к различным гомологическим рядам. Состав непредельных углеводородов может быть выражен формулами: C_nH_{2n}; C_nH_{2n-2}; C_nH_{2n-4}; C_nH_{2n-6} и т. д. Непредельные углеводороды, особенно состава C_nH_{2n-6} и C_nH_{2n-2}, уже давно привлекают к себе внимание химиков, вследствие своей легкой превращаемости (реакции присоединения, полимеризации и пр.). и в связи с учением о валентности углеродного атома.

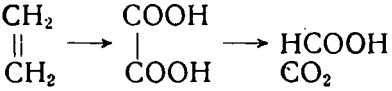
Эти углеводороды с каждым годом приобретают все большее и большее значение в химической промышленности. В то же время на этих объектах решаются интереснейшие теоретические проблемы валентности и сродства. Что касается настоящего исследования, то оно посвящено выяснению механизма окисления непредельных углеводородов.

В качестве окислителей чаще всего употребляют раствор марганцево-калиевой соли, хромовую кислоту, азотную кислоту. Эти окислители действуют на органические соединения большей частью одинаково, но в некоторых случаях они проявляют особенные индивидуальные свойства. Лучшим окислителем является нейтральный раствор марганцево-калиевой соли, т. к. нейтральность растворителя и его способность действовать при обыкновенной температуре дают более чистый ход реакции, не осложненный побочными процессами гидратации и дегидратации, имеющими место при применении хромовой смеси.

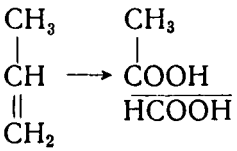
Окисление непредельных соединений раствором перманганата.

Первые опыты окисления непредельных соединений раствором перманганата были произведены Truchot, (1) Charmahnom и Thorp'ом (2) и Бертло (3). В результате этих опытов было сделано заключение, что соединения типа C_nH_{2n} и C_nH_{2n-2} окисляются перманганатом с одной стороны в двуосновные кислоты того же числа углеродных атомов, а с другой—в двуос-

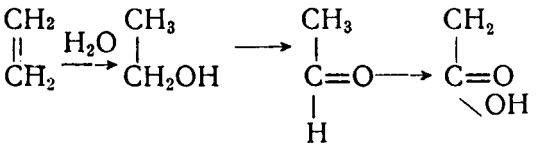
новные и одноосновные кислоты меньшего числа углеродных атомов. Так этилен дает:



Такое заключение было результатом применения слишком крепких растворов окислителя, вследствие чего промежуточные продукты окислялись дальше. Результатом того же обстоятельства со временем установился взгляд, [4] что реакция окисления перманганатом протекает в двух направленных. Главное направление ведет к расщеплению частиц по месту двойной связи [5] напр.



побочное же направление приводит к так назыв. ненормальным продуктам окисления, которые образуются за счет окисления не самого углеводорода, а продукта его гидратации спирта, как напр.

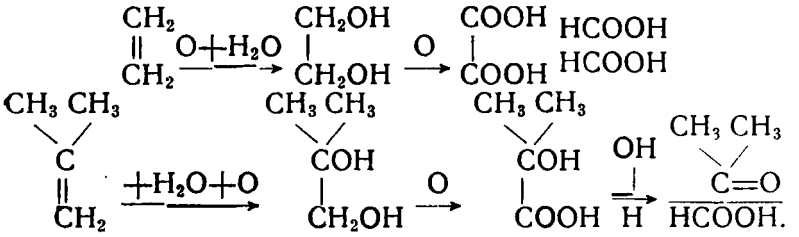


О. и Ф. Цейдлеры [6] высказали взгляд на реакцию окисления, сущность которого сводилась к следующему: реакция окисления протекает в двух направлениях. Первое направление обусловливается присоединением по месту двойной связи двух атомов кислорода и ведет к разрыву частиц. По второму же направлению происходит присоединение одного атома кислорода, образовавшаяся же окись, гидратируясь, дает гликоль. Дегидратация гликоля и обусловливает появление так наз. ненормальных продуктов окисления альдегидов и кетонов. Этот же взгляд на реакцию окисления поддерживал А. Эльтеков [7], как это видно из следующей выписки из его диссертации. „Можно предположить—говорит он, что при окислении углеводородов ряда C_nH_{2n} не вся масса последних подвергается расщеплению по месту двойной связи, обуславливаемому присоединением к частице двух кислородных атомов, но что часть углеводорода испытывает со стороны окислителя менее глубокое действие, присоеди-

няя к своей частице только один кислородный атом. Окись, которая должна бы образоваться при этом, встречая условия, благоприятные для ее гидратации и для дигидратации полученного при этом продукта (гликоля), превращается в изомерный ей альдегид или кетон". Выяснение и установление единства в ходе окисления непредельных соединений всех классов составляет заслугу Е. Е. Вагнера, который в своих возрениях на механизм окисления явился вполне самостоятельным, если не считать Тимана, который обсуждая ход окисления эйгенола, для которого он тогда принимал теперешнюю формулу изоэйгенола, высказал следующее:

Nimmt man endlich an, dass die Sogenannte doppelte Bindung der verbindung R—CH-CH-CH_3 bei Anwesenheit einesoxydationsmittels dadunch gelost tvird, tdass gleüchzeitigsauerstoff und die Bestandtteile des wassers d. h. Zwei Hydroxylgruppen sieh damit vereinigen, so wird ein nach der Formel R-CHOH-CHOH-CH_3 Zusammengesetzter Korper entstehen. Aus diesem kann bei weiterer oxydation eeieht die Söure R-CO-cocs Gebildet werden" (8).

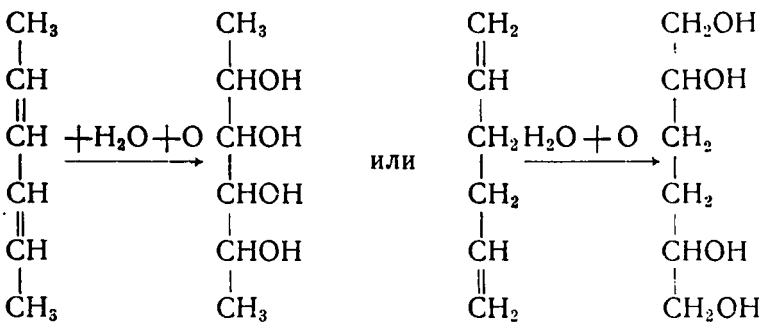
Приведенная цитата указывает на то, что Тиман предвидел возможность образования гликолей при окислении непредельных соединений, но высказывая свое предположение, он вместе с тем не верил в его реальную осуществимость и только через 13 лет этот вопрос во всей широте был поставлен и разрешен Е. Е. Вагнером, который, основываясь частью на своих работах, частью на исследованиях, произведенных в Казанской лаборатории (А. М. Зайцев, М. М. Зайцев, К. М. Зайцев, (9) Булич (10), Диев и Реформатский [11], Альбицкий и др.) частью на работах Кекуле [12], Фиттига и Гаурра [13] показал, что при взаимодействии с окислителем непредельные соединения переходят в вещество предельного характера, которое затем подвергается частью дальнейшему окислению, частью благодаря процессам гидратации и дегигратации, изомеризации. Результаты многочисленных исследований Е. Е. Вагнера можно сформулировать его же словами: „В качестве первых продуктов,—говорит он,—при окислении непредельных соединенн 1% раствором перманганата образуются из олефинов гликоли, вследствие присоединения к углеродным атомам, связанным двойною связью, двух водных остатков; эти первые продукты окисляются затем далее и дают в качестве окончательных такие соединения, которые считались происходящими непосредственно из самих олефинов, путем расщепления их по месту двойной связи. Если окисление совершается в кислой среде, то образующиеся гликоли, отчасти, подвергаются дегидратации и дают этим путем начало так назыв. анормальным продуктам. А из всего сказанного следует, что господствующее мнение о том, будто окисление олефинов совершается по нескольким направлениям, оказывается лишенным почвы" [14]. Все сказанное Вагнером об окислении олефинов, можно выразить уравнением



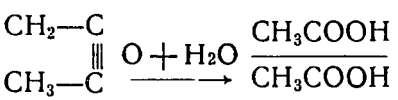
т. е. при окислении напр. этилена в качестве первоначального продукта образуется гликоль, гликоль окисляется далее, переходя через промежуточные продукты, в щавелевую и муравьиную кислоты. Диметилэтилен окисляется в соответствующий гликоль, который, переходя через промежуточные продукты, окисляется в оксиизомасляную и муравьиную кислоты.

Окисление углеводородов ряда C_nH_{2n-2}.

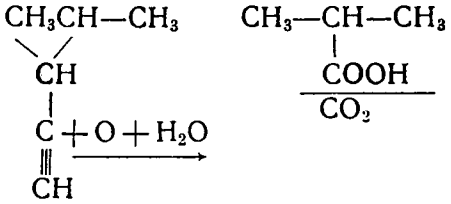
а) Окисление диэтиленовых углеводородов. Диэтиленовые углеводороды. как показал Е. Вагнер (15) при окислении марганцево-калиевой солью, ведут себя вполне аналогично олефинам, присоединяя на каждую двойную связь по два водных остатка, образуя четырехатомные спирты, которые окисляются дальше в соответствующие кислоты, проходя через промежуточные продукты.



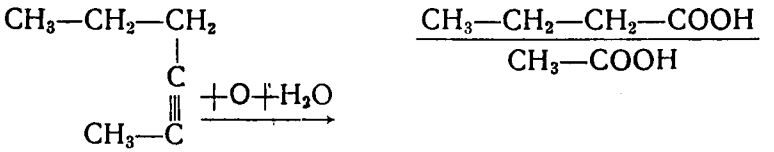
б) Окисление ацетиленовых углеводородов Еще А. П. Эльтеков [16] показал, что диметилацетилен дает при окислении хромовой смесью только уксусную кислоту, распадаясь по месту тройной связи:



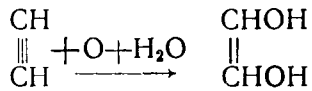
Ф. М. Флавицкий и Крылов [17] нашли, что изопропилацетилен дает кислоты—изомасляную, угольную и продукты дальнейшего окисления—ацетон и уксусную кислоту:



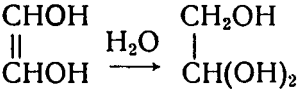
Пропилметилацетилен, как показал Гехт [18], окисляется в кислоты: уксусную и нормальную масляную:



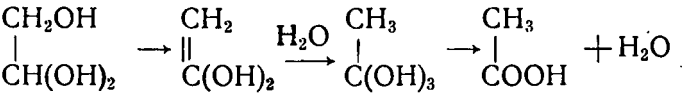
Указанные факты говорят за то, что при окислении ацетиленовых углеводородов происходит расщепление последних по месту тройной связи непосредственно до кислот. Этот вывод опирался на фактические данные, добытые при окислении рассматриваемых углеводородов, главным образом, хромовой смесью. Что касается окисления ацетиленовых углеводородов перманганатом, то до последнего времени имеющийся материал был крайне скуден. В нашем распоряжении были только единичные наблюдения. Так еще Бертло [19] и позже Башиери]20] окисляли ацетилен перманганатом. При этом они получили щавелевую, муравьиную и угольную кислоты. Затем Бертло [21] окислял при техже условиях аллилен, при этом возникали кислоты муравьиная, щавелевая и малоновая. Наконец, существует еще работа Von Thomsund Mannieh, [22] которые окисляли метил, п. октилацетилен и при этом получили пеларгоновую и уксусную кислоты. Однако, в указанных работах не даются указания на нейтральные промежуточные продукты окисления, которые могли бы объяснить самый ход реакции. Еще Вагнер [23] считал весьма вероятным, что углеводороды класса ацетилена и аллена будут окисляться также по схеме окисления олефинов, но свойства образующихся в первую фазу продуктов будут обуславливать отступление от нее при дальнейшем ходе реакции. Так весьма вероятно, что в первую фазу окисления, напр., ацетилена происходит присоединение и к этому углеводороду двух водных остатков, но образующийся гликоль, как



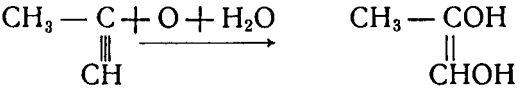
неспособный к самостоятельному существованию, сейчас же переходит путем гидратации в соединение



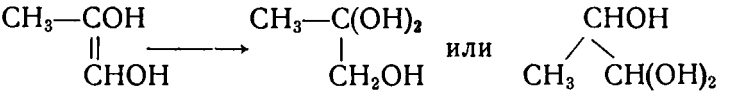
из которого далее может или образоваться щавелевая кислота, или же, если допустить, что оно способно терять воду по схеме гликолей,



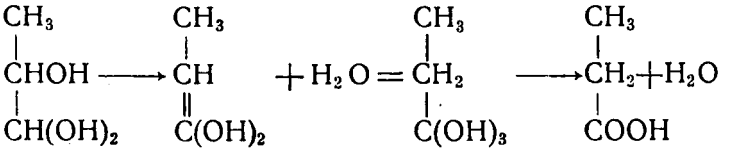
то при известных условиях может получиться и уксусная кислота. т. е. те продукты, которые действительно и найдены Бертло, при окислении ацетилена или кислородом воздуха в присутствии щелочи или хромовой кислотой. Аналогично сказанному получится из аллилена соединение:



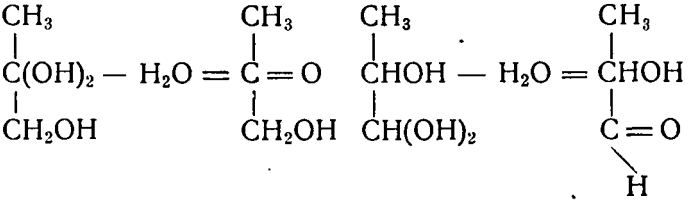
которое через гидратацию может перейти в соединение:



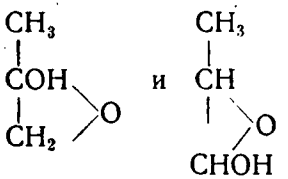
При прямом окислении этих соединений должны образоваться кислоты—уксусная и угольная, следовательно, продукты, считаемые за происходящие вследствие расщепления углеводорода по месту тройной связи, при дегидратации же аналогичной той, которая приведена при ацетилене, возможно образование из второго соединения и кислоты пропионовой.



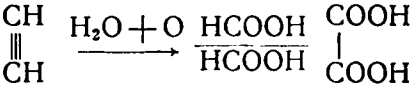
Но если такой ход дегидратации образовавшихся псевдоглицеринов и имеет вообще место, то во всяком случае он не единственный, а только возможный, и кроме него реакция происходит, наверное, еще и в других направлениях. Так прежде всего должен образоваться кетоно-алкоголь или альдегидоалкоголь,



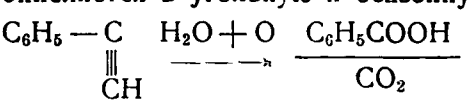
а с другой стороны дегидратация может совершиться по схеме образования оксоктенола и повести к соединениям:



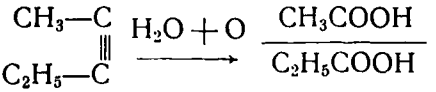
К числу которых, как мне кажется придется, вероятно, отнести и соединение описанное Бертло под названием „окись аллилена". По своим свойствам, а именно по прочности это соединение действительно напоминает оксоктенол. Высказанный Вагнером взгляд на реакцию окисления ацетиленовых углеводородов не был подтвержден экспериментальными исследованиями и вопрос, поставленный так давно Вагнером, не разрешен и в настоящее время. Правда, за последнее время появилась работа В. Н. Крестинского и М. К. Келбовской [24] „Об окислении ацетиленовых углеводородов перманганатом". На основании этих исследований ацетилен окисляется в муравьиную кислоту и следы щавелевой



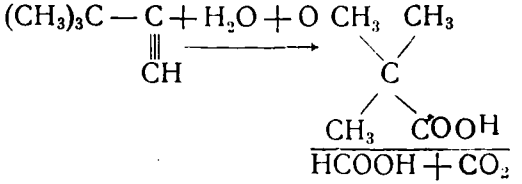
Фенилацетилен окисляется в угольную и бензойную кислоты



Метилэтилацетилен в кислоты: уксусную и пропионовую



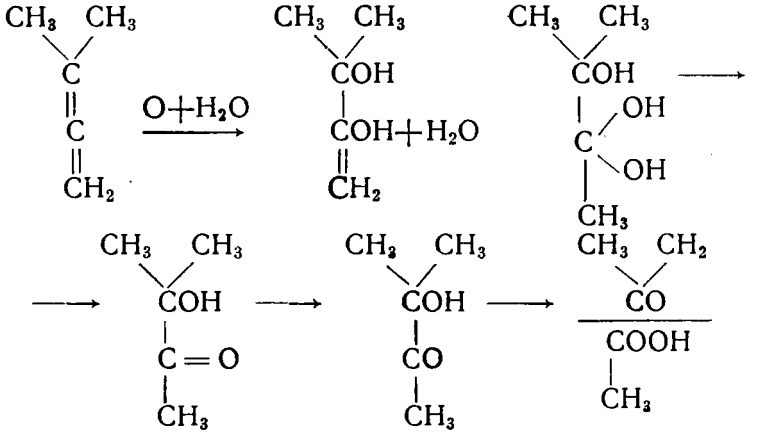
Третичнобутилацетилен в кислоты: триметилуксусную, муравьиную и угольную



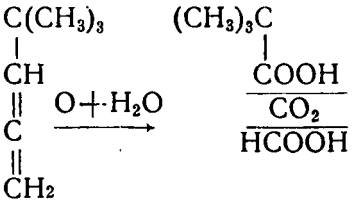
В виду того, что указанным авторам не удалось обнаружить ни в одном случае нейтральных продуктов, не представляется возможным установить, действительно ли окисление ацетиленовых углеводородов идет по схеме окисления олефинов, как предполагал Е. Е. Вагнер, или каким-нибудь другим путем, но на основе указанных работ установлен факт расщепления ацетиле-

новых углеводородов по месту тройной связи непосредственно до кислот.

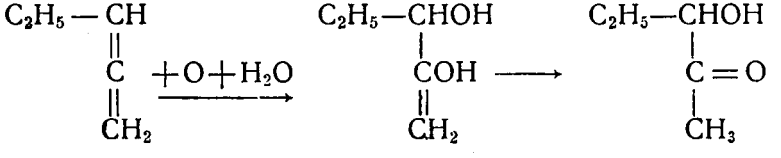
в) окисление алленовых углеводородов. Вопрос об окислении алленовых углеводородов перманганатом был совершенно не изучен. До наших опытов были проведены следующие работы: в 1887 г. А. Альбицкий [25] окислял несимметричный диметилаллен 10% раствором хромовой смеси. В результате окисления получил ацетон и уксусную кислоту по уравнению



В 1920 г. О. Алексеева]26] окисляла третичнобутиллаллен 3% раствором перманганата и получила кислоты: триметилуксусную и муравьиную по уравнению:



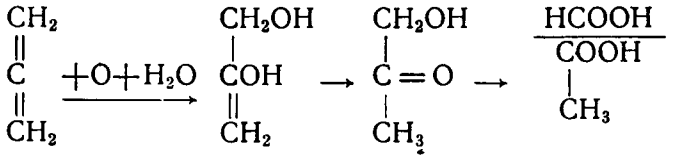
В 1932 г. Bouis [27] присоединял гидроскилы к этилаллену 10% водным раствором хлората серебра ($AgClO_3$) в присутствии 0,15% осьмиевой кислоты, в качестве катализатора. Хлорат серебра брался из расчета на четыре гидроксила, но в результате реакции получились продукты присоединения двух гидроксилов по уравнению



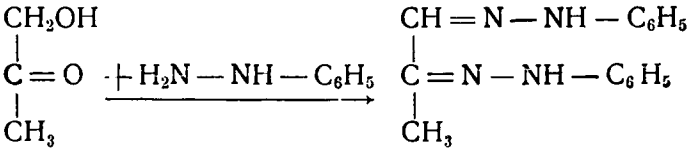
На полученный кетоспирт действовали уксускокислым раствором фенилгидразина при нагревании; получился озазон с точкой плавления 167°. Как побочный продукт реакции, получался продукт присоединения четырех гидроксилов, но автором не исследовался, вследствие незначительности его количества. Вот и все, что было сделано в этой области до наших опытов.

Окисление аллена перманганатом.

Мною был окислен аллен 1% раствором перманганата и в результате окисления выделены кислоты: уксусная и муравьиная по следующему уравнению.

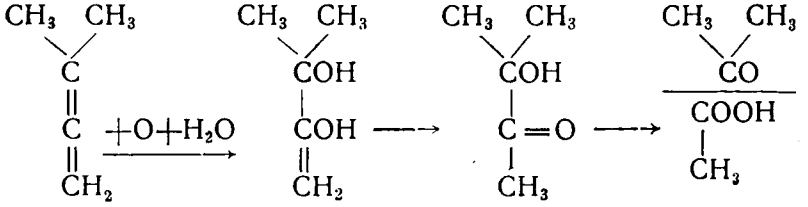


Окисление аллена марганцевокислым магнием дало возможность мне изолировать нейтральные продукты—ацетол в виде его озазона, который получился в результате действия на образовавшийся в процессе окисления аллена—ацетол фенилгидразина в уксуснокислом растворе по уравнению



Окисление несимметричного диметилаллена 1%, раствором перманганата.

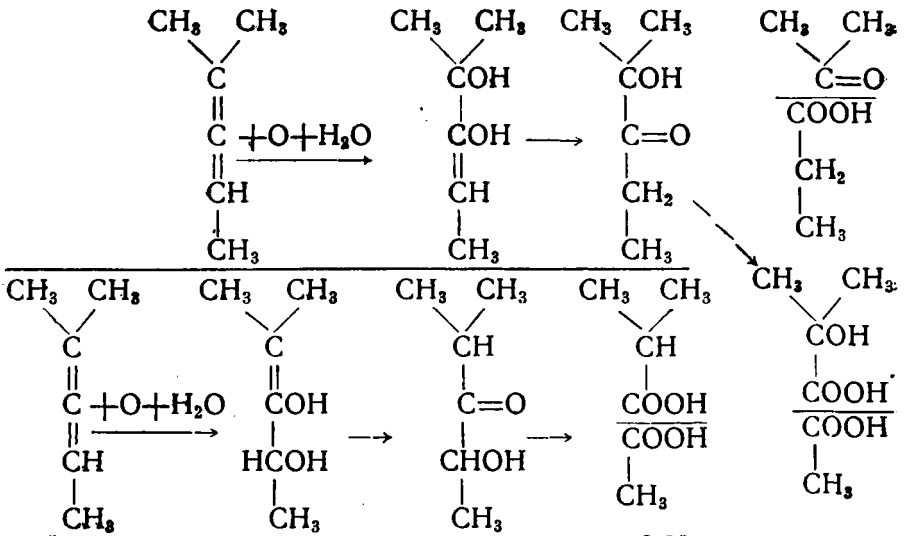
При окислении несимметричного диметилаллена 1% раствором перманганата мною были получены: ацетон и уксусная кислота.



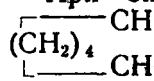
Окисление триметилаллена.

Окисляя триметилаллен 1% раствором перманганата, я получил: ацетон, уксусную, пропионную, изомасляную и оксиизомас-

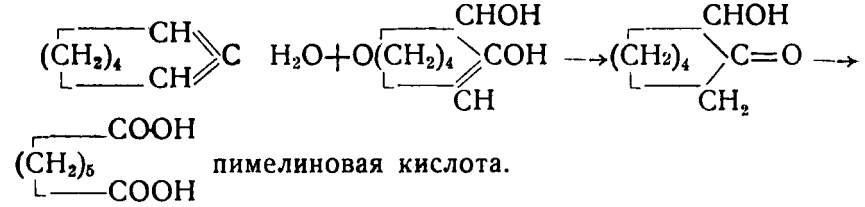
ляную кислоты. Механизм окисления мне представляется в следующем виде:



При окислении углеводорода состава C_7H_{10} и строения



1% водным раствором перманганата Н. А. Домнин 28) получил пимелиновую кислоту по уравн.



пимелиновая кислота.

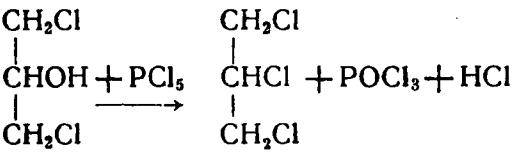
В результате указанных опытов можно считать установленным, что [1] алленовые углеводороды при окислении 1% раствором перманганата присоединяют по два водных остатка и дают непредельные гликоли, но образующиеся гликоли с гидроксилом у двойной связи существовать не могут и сейчас же изомеризуются в соответствующие кетоспирты, полученные кетоспирты окисляются дальше до кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

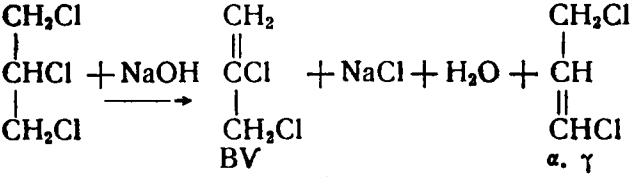
Получение аллена.

Служивший для наших опытов аллен получался по способу Густавсона и Демьянова [29] и указаниям Смирнова [30]. Исход-

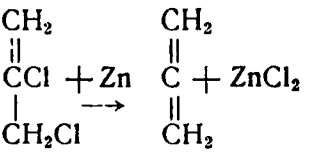
ным материалов брался трихлоргидрин, полученный нами при действии пятихлористого фосфора на дихлоргидрин:



Дихлоргидрин готовился из глицерина действием на него хлористого водорода по методу Pjeffer'a und Fittig'a [31]. Полученный трихлоргидрин кипел при 157—158° был подвергнут обработке едким натром по указаниям Смирнова, при этом трихлоргидрин превращался в дихлорпропилен по уравнению



Выход дихлорпропилена равнялся 35% от теории. Введя небольшое усовершенствование, указанное С. В. Лебедевым [32], я получил βγ—дихлорпропилена—70% и αγ—дихлорпропилена 12%. βγ дихлорпропилен, 2,3—дихлорпропен—1 имел точку кипения 94=94,5° αγ дихлор—пропилен 1,3—дихлорпропен—1 кипел при 105,5—106°. Разделение вышеуказанных дихлоридов производилось многократной разгонкой с шестишариковым дефлегматором. Чтобы получить из βγ—дихлорпропилена аллен. 2,3, дихлор—пропен—1 в смеси со спиртом приливался по каплям в колбу, содержащую цинковую пыль, соединенную с поднятым обратным холодильником. Колба нагревалась на водяной бане, выделяющийся аллен собирался в газометрах над раствором поваренной соли. Выход аллена равнялся 84% от теории. Получение аллена шло по уравнению:



Полученный таким образом газ не давал осадка при пропускании через аммиачный раствор полухлористой меди.

Окисление аллена перманганатом.

Окисление аллена производилось следующим образом: бралась бутыль емкостью около трех литров; она закрывалась резиновой пробкой, в которую были вставлены: а) капельная воронка для

приливания раствора $KMnO_4$, б) короткая стеклянная трубка, соединенная каучуком с газометром для наполнения бутыли алленом как до, так и во время опыта; в) стеклянная трубка, доходящая до дна бутыли, закрытая во время реакции и служившая сифоном для удаления из бутыли накоплявшегося раствора продуктов реакции. Бутыль перед опытом наполнялась дестиллированной водой, закрывалась пробкой и пускался из газометра аллен, тогда по сифону вода вся выливалась из бутыли и последняя наполнялась алленом. Кран газометра закрывался и для уменьшения давления в бутыли, последняя помещалась в снег, газ в бутыли сжимался и так создавалось отрицательное давление. Создав отрицательное давление в бутыли, начинали приливание по каплям приготовленного заранее 1% $KMnO_4$. Бутыль вынималась из снега и ставилась на трясучку. Первые порции аллена реагировали с перманганатом и в бутыли создавалось еще более отрицательное давление, в этот момент открывался кран газометра и поступление газа и перманганата в бутыль так регулировалась, чтобы все время держалось давление в бутыли немного меньше атмосферного. Накоплявшийся раствор продуктов реакции время от времени удалялся из бутыли через сифон. После прилития всего раствора перманганата (40 *гр* $KMnO_4$ в 4-х литрах воды) было учтено количество вступившего в реакцию аллена оказалось, что аллена вступило в реакцию 5,7 литра или 10 *гр*. Времени потребовалось для прилития всего перманганата всего 4,5 часов. Когда окисление закончилось, окислы марганца были отделены фильтрованием и полученный фильтрат подвергнут перегонке. Полученный дестиллят испытывался на карбонильную группу действием фуксино-сернистой кислоты, аммиачным раствором окиси серебра и фелинговой жидкостью, но со всеми реактивами получились отрицательные результаты, следовательно, ожидаемых нейтральных продуктов реакции не получилось.

Кислые продукты окисления.

Остаток от отгонки предполагаемых нейтральных летучих продуктов выпаривался на водяной бане досуха. Полученный остаток 18,75 *гр* обрабатывался абсолютным спиртом для извлечения калийных солей органических кислот. Извлеченные калийные соли органических кислот 11,12 *гр* растворялись в воде и водный раствор их после подкисления H_2SO_4 до кислой реакции на лакмус подвергнут перегонке. Дестиллят, имевший кислую реакцию, нейтрализировался при кипячении углесеребряной солью. Полученный раствор серебряных солей сильно чернел и поэтому его пришлось несколько раз кипятить и отделять фильтрованием от выделявшегося металлического серебра. Полученный в конце концов фильтрат выделил по охлаждении длинные гибкие иглы, характерные для уксуснокислого серебра. Полученные серебряные соли разделены дробной кристаллизацией на три

фракции и проанализированы: 1-я фракция 0,1462 *гр* соли дала металлического серебра 0,0954 *гр* или 65,25%; 2-я фракция 0,1146 *гр* соли дала металлического серебра 0,0741 *гр* или 64,66%.

3-я фракция 0,1662 *гр* соли дали металлического серебра 0,1069 *гр* или 64,32%.

В уксуснокислом серебре содержится 64,67% Ag.

Нелетучие продукты.

Остаток от отгонки уксусной кислоты был подвергнут извлечению эфиром. Эфир отогнан и в колбочке остались следы какой-то нелетучей кислоты, но вследствие малого количества эту кислоту исследовать не удалось. Указанные выше данные с несомненностью указывали на то, что при окислении аллена получаются кислоты: уксусная и муравьинная. Одной из причин того, что не удалось выделить нейтральных продуктов реакции, мы считали излишнюю щелочность среды, образующуюся благодаря неполному окислению углеводорода. Вследствие плохой растворимости в воде аллена окислитель направляет свое действие на более растворимые в воде продукты, окисляя их дальше, в то время как значительная часть углеводорода еще не войдет в реакцию. Таким образом создаются неблагоприятные условия. выражающиеся в том, что окислившаяся часть углеводорода находится в соприкосновении с сравнительно крепким раствором щелочи. Чтобы уменьшить щелочность среды, мы решили провести окисление аллена более слабым окислителем и для этой цели взяли в качестве окислителя марганцевокислый магний.

Окисление аллена марганцево-кислым магнием.

Окисление аллена марганцево-кислым магнием велось совершенно при таких же условиях, как и при $KMnO_4$, окисление шло и здесь также быстро, как и в предыдущем при окислении 1%-м раствором $KMnO_4$. Марганцевокислого магния было взято 40 гр. и растворено в 4-х литрах воды, аллена израсходовано 12,5 гр. После прекращения реакции продукты реакции оставлены на некоторое время в покое. Тотчас же началось осаждение бурых окислов марганца, оставлявших поверх себя прозрачный и безцветный водный раствор. Окислы марганца отделялись фильтрованием и полученный фильтрат подвергнут перегонке.

Летучие нейтральные продукты.

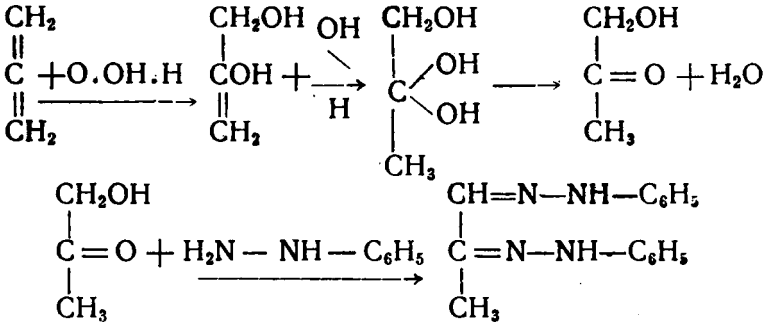
Дестиллят, содержащий летучие нейтральные продукты, давал реакции на карбонильную группу. Всего было отогнано 500 $см^3$ дестиллята, дающего с фуксино-сернистой кислотой характерное окрашивание; с фенилгидразином получается осадок. Дестиллят обрабатывался смесью равных объемов фенилгидра-

эина. и 50%-ой уксусной кислоты и оставлялся на 24 часа стоять на холоду. После 24 часового стояния выделился из раствора желтый осадок. который отфильтрован и высушен. Осадок весил 2,7 гр. и плавился без предварительной очистки между 149—152°. Полученный осадок перекристаллизованный из спирта весил 1,9 гр. и имел форму желтых тяжелых группирующихся иголочек с точкой плавления 154°. Анализ вещества с точкой плавления 154° следующий: 0,3613 гр. вещества дали 0,9224 г. CO_2 и 0,2046 г. H_20 Для $C_{15}\ H_{16}\ N_4$

вычислено	получено
C.71,43%	C.71,58%
H.6,35%	H.6,47%
N 22,22%	N 22,13%

Азот определялся по способу Дюма.

Полученные данные указывают, что вещество с точкой плавления 154° было ацетолозазон $C_{15}\ H_{16}\ N_4$, образование которого можно себе представить следующим образом



Летучие кислоты.

Весь остаток дестиллята, из которого был отогнан ацетол, употреблялся для исследования кислот. Дестиллят насыщался угольной кислотой и выпаривался на водяной бане досуха. Полученный от выпаривания остаток вытягивался спиртом, спирт из вытяжки отгонялся, оставшиеся соли растворялись в воде, подкислялись серной кислотой и подвергнуты перегонке. Сильно кислый дестиллят нейтрализировался углесвинцовой солью $PbCO_3$ и отфильтрованный от избытка $PbCO_3$ раствор сгущался на водяной бане. После охлаждения раствора выделилась свинцовая соль в довольно длинных игольчатых кристаллах. Кристаллы отделены от маточного раствора фильтрованием, высушены в эксикаторе и подвергнуты анализу:

1) 0,3945 гр. соли дали 0,4015 гр. $PbSo_4$ или 69,49% Pb
2) 0,9072 гр. „ „ 0,9217 гр. $PbSo_4$ или 69,4% Pb

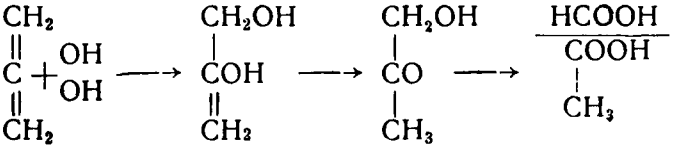
В муравьинокислой соли содержится 69,69% Pb. Маточный раствор, отделенный от кристаллов муравьинокислого свинца, разлагался сероводородом и выделенная при этом кислота насыщалась углесеребряной солью. Сгущенный на водяной бане раствор серебряной соли, после неоднократного фильтрования от выделявшегося металлического серебра, дал при стоянии в эксикаторе кристаллы серебряных солей, характерные для уксуснокислого серебра. Такие же иглы выкристаллизовались из маточного раствора от первой кристаллизации после выпаривания маточного раствора в вакуумэксикаторе над серной кислотой. Серебряные соли тщательно высушены и подвергнуты анализу:

1) 0,1547 гр. соли дали 0.0998 гр. Ag. или 64.51%
2) 0,2190 гр. „ „ 0,1412 гр. Ag. или 64,47%

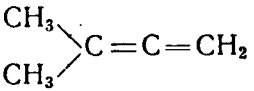
В уксуснокислом серебре содержится 64,67% Ag.

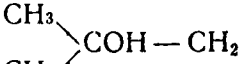
Нелетучие кислоты.

Остаток от отгонки муравьиной и уксусной кислот подвергался извлечению эфиром. Эфир отогнан, но нелетучих кислот не получено. Полученных данных вполне достаточно, чтобы признать, что в результате окисления аллена 1% раствором перманганата происходит в первую фазу окисления присоединение двух гидроксилов. Образующийся гликоль сейчас же изомеризуется в ацетол, который дальше окисляетси в уксусную и муравьиную кислоты, но при особой тщательности в работе и применении вместо $KMnO_4$ марганцево-кислого магния может быть изолирован в виде ацетолозазона. Сказанное можно выразить уравнением:

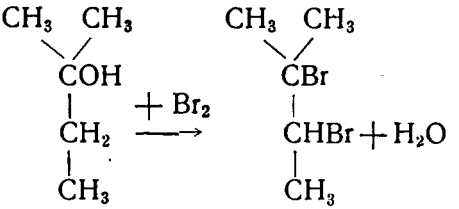


Получение несимметричного диметилаллена.



Диметилаллен готовился по способу Ипатьева [33]) из диметилэтилкарбинола  взято 400 гр. диметилэтилкарбинола, полученного с химьгаза, и после сушки над едким баритом, отогнана фракция, кипящая 101—102,8°. Выделено 200 гр. и к 200 гр. спирта прибавлено по указанию Ипать-

ева 372 гр. брома. Получилось 484 гр. бромистого амилена по уравнению:

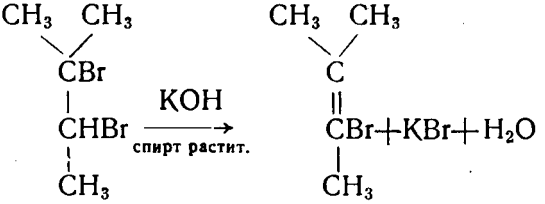


Высушенный над $CaCl_2$ бромистый амилен $C_5H_{10}B_2$ был подвергнут перегонке под уменьшенным давленнем при 20 *мм*.

Результаты перегонки следующие:

1.	Фракция 35 — 65°	26 гр.
2.	„ 65 — 70°	368 „
3.	„ 70 — 118°	62 „
4.	„ 118 — 122°	20 „
5.	Смола	8 „
	Всего	484 гр.

Действием спиртового едкого кали из дибромида с. т. к. 65—70° при 20 *мм* получен непредельный бромюр с. т. к. 119°.



Выход равнялся 82% от теории. Вторая частица бромистого водорода отнималась спиртовой щелочью в запаянных трубках, которые нагревались в воздушной печке при 140°—145°, в продолжении 12 часов. Содержимое трубок вылито в ледяную воду, всплывший слой отогнан на водяной бане. Полученный углеводород отмыт от спирта водой, высушен плавленным хлористым кальцием и подвергнут перегонке с шестишариковым дефлегматором. После нескольких перегонок выделена фракция кипящая 40—41,5°. Выход равнялся 36% от теории. Выделенная фракция с точкой кипения 40.—41,5° углеводорода отвечала тем основным физико-химическим константам, какие даны в литературе для несимметричного диметилаллена. Этот углеводород не давал характерных для однозамещенных ацетиленов осадков с аммиачными растворами полухлористой меди и азотнокислого серебра. Он представлял собой прозрачную жидкость, сильно преломляющую свет.

Окисление диметилаллена перманганатом.

Взято 7 гр. диметилаллена и растворено в литре воды. Отвешено 40 гр. $KMnO_4$ и растворено в двух литрах воды. Перманганат приливался к водному раствору углеводорода по каплям из капельной воронки, реагирующая смесь перемешивалась механической мешалкой. Окисление вначале шло очень энергично, каждая прилитая капля перманганата моментально обесцвечивалась. После прилития 2/3 раствора окисление стало протекать медленно, но все же шло на холоду. После того как был прилит весь раствор перманганата, мешалка останавливалась и колба с содержимым оставлялась на некоторое время в покое.

Спустя немного времени начиналось осаждение бурых окислов марганца, оставлявших поверх себя прозрачный и бесцветный водный раствор. Окислы марганца отделялись фильтрованием и полученный фильтрат, обладающий щелочной реакцией, подвергнут перегонке.

Летучие нейтральные продукты.

Дестиллят, содержащий летучие нейтральные продукты, имел запах ацетона. При испытании на содержание альдегидов, с помощью аммиачного раствора окиси серебра, дал отрицательный результат. С фуксино-сернистой кислотой получилось слабо-розовое окрашивание, такое же, какое дает ацетон. Дестиллят, не дававший с аммиачным раствором окиси серебра альдегидных реакций, насыщен поташем и подвергнут перегонкс; к полученному дестилляту прибавлен вновь поташ, всплывшее масло отделено и высушено над сплавленным поташем. Масло имело запах ацетона и кипело при 56.57°. Получилось 3,5 гр. или 60,5% от теоретического выхода. Полученный ацетон разбавлен водой и прибавлен к нему раствор паранитрофенилгидразина в уксусной кислоте. Моментально выпали желтые хлопья гидразона. После нескольких минут стояния в покое осадок увеличивается. Гидразон отделен фильтрованием, промыт уксусной к-той высушен, перекристаллизован из спирта и определена точка плавления. Полученный гидразон плавился при 148.148,5°, как указано в литературе. [34]

Следовательно, полученный нейтральный продукт, при окислении несимметричного диметилаллена перманганатом, был ацетон.

Летучие кислоты.

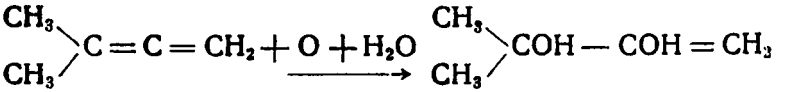
Весь остаток дестиллята, из которого был отогнан ацетон, употреблялся для исследования кислот. Дестиллят насыщался угольной к-ой и выпаривался на водяной бане досуха. Полученный от выпаривания остаток вытягивался абсолютным спиртом; спирт из вытяжки отгонялся, осталось 4 гр. соли или 65,5%. Полученные соли растворены в воде подкислены серной

кислотой и подвергнуты перегонке. Сильно кислый дестиллят насыщался при нагревании на кипящей водяной бане углесеребряной солью. Полученный фильтрат выделил по охлаждении длинные, гибкие иглы, характерные для уксуснокислого серебра; и такие же иглы выкристаллизовались из маточного раствора от первой кристаллизации, после выпаривания маточного раствора в вакуум-эксикаторе над серной кислотой. Серебряные соли высушены в эксикаторе над серной кислотой и подвергнуты анализу. Сожигание серебряной соли привело к следующим результатам:

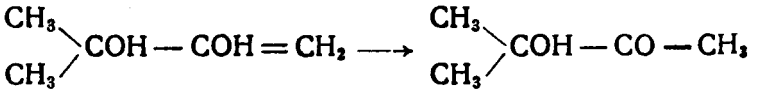
1. 0,1406 гр. соли дали 0,0910 гр. серебра или 64,58%
2. 0,1463 „ „ „ 0,0943 „ „ „ 64,46%

В уксуснокислом серебре содержится 64,67% Ag. Нелетучих кислот не получено. Полученных данных вполне достаточно, чтобы признать, что в результате окисления диметилаллена перманганатом получается ацетон и уксусная кислота. Механизм окисления нужно представить в следующем виде:

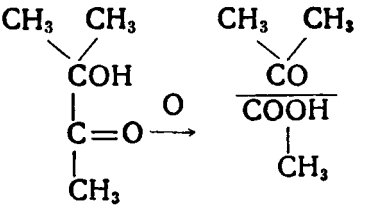
Диметилаллен при окислении перманганатом присоединяет два водных остатка и дает соответствующий гликоль, но образующийся гликоль сейчас-же



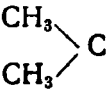
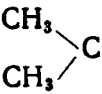
изомеризуется в оксиизопропилметилкетон



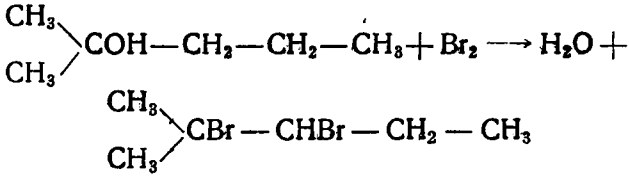
Полученный кетоспирт окисляется дальше до ацетона и уксусной кислоты.



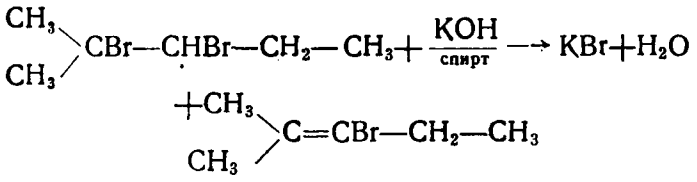
Получение триметиллена.

Триметилаллен готовился из гексилового спирта—диметил пропил-карбинола. Необходимый спирт  готовился по способу Гриньяра  из ацетона и

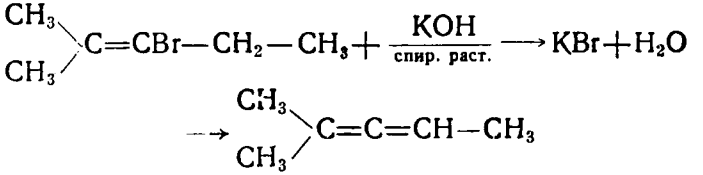
бромистого пропила. Полученный спирт с точкой кипения 121—123° обрабатывался бромом по указанию Ипатьева, но наряду с дибромидом получено много смолы и малый выход дибромида 45%. Тогда условия бромирования были изменены, а именно: бромирование производилось при охлаждении реакционной колбы холодной водой, а не при нагревании, как рекомендует Ипатьев. При охлаждении бромирование идет очень гладко, без осмоления продуктов реакции и с лучшим выходом дибромида 72% от теории. Реакцию образования дибромида можно выразить уравнением



Полученный бромистый гексилен имел точку кипения 80—82° при 16—17 *мм.* давления. Действием спиртового едкого кали из дибромида получен непредельный бромюр с т. к. 138—140° при нормальном давлении. Реакция образования монобромида происходит по уравнению



выход равен 80% от теории. Вторая частица бромистого водорода отнималась спиртовой щелочью в запаянных трубках, которые нагревались в воздушной печке в продолжении 12 час. при t° 150°. Образование углеводорода шло по уравнению



собрана фракция углеводорода, которая кипела при 71,5—72,5° имела удельный вес $D^{\circ} = 0{,}7304$ $D^{16} = 0{,}7148$ т. е. эта фракция углеводорода по удельному весу и температуре кипения отвечала тем константам, какие даны в литературе для триметилаллена. С аммиачными растворами полухлористой меди и азотнокислого серебра углеводород не давал осадков характерных для одно амещенных ацетиленов.

Окисление триметилаллена 1% раствором г . ната.

Взято 10 гр. триметилаллена и проведено окисление 1% раствором перманганата, аналогично тому, как велось окисление диметилаллена. Перманганата израсходовано 40 гр. в 4-х литрах воды.

Нейтральные летучие продукты.

Отогнанный дестиллят, содержавший нейтральные летучие продукты, имел запах ацетона, был испытан на альдегиды с помощью аммиачного раствора окиси серебра, но получились отрицательные результаты: С фуксино-сернистой кислотой получалось слаборозовое окрашивание, такое же, какое дает ацетон. Дестиллят, не дававший с аммиачным раствором окиси серебра альдегидных реакций, обрабатывался раствором паранитрофенилгидразина в уксусной кислоте; выпали желтые хлопья гидразона. Гидразон отделен фильтрованием, промыт уксусной кислотой, высушен и перекристаллизован из спирта. Получилось 3 гр. гидразона с точкой плавления 148.148,5°, как и указано в литературе. Проба смешения дала точку плавления 147—148°. Следовательно, при окислении триметилаллена 1% раствором перманганата получен из нейтральных летучих продуктов только ацетон.

Летучие кислоты.

Кислые продукты окисления триметилаллена были выделены также, как и в предыдущем опыте с диметилалленом, и кислый перегон был насыщен свежеприготовленной углесеребряной солью при нагревании на водяной бане. Серебряные соли кислот были отфильтрованы и подвергнуты дробной кристаллизации. Навески отдельных последовательных фракций, высушенные в эксикаторе, дали следующее содержание серебра

1)	0,2095	гр.	соли	дали	0,1172	гр. Ag.	или 55,94%
2)	0,2413	„	„	„	0,1364	„ „	„ 56,52%
3)	0,2756	„	„	„	0,1562	„ „	„ 56,67%
4)	0,2340	„	„	„	0,1360	„ „	„ 58,12%
5)	0,1038	„	„	„	0,0628	„ „	„ 60,5 %
6)	0,1125	„	„	„	0,0687	„ „	„ 61,06%
7)	0,2134	„	„	„	0,1333	„ „	„ 62,18%
8)	0,2257	„	„	„	0,1428	„ „	„ 63,22%
9)	0,2405	„	„	„	0,1522	„ „	„ 63,28%
10)	0,2550	.	„	„	0,1632	„ „	„ 64,07%

В изомасляной кислоте содержится 55,1 % Ag.
В уксусной „ „ 64,67% „

Анализ серебрянных солей показывает, что среди кислот, образующихся в результате окисления триметилаллена, мы имеем

к—ты изомасляную, пропионовую и уксусную. В процентном отношении соотношение полученных кислот было следующее;

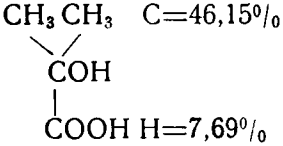
Изомасляной кислоты получено 23%
Припионовой „ „ 20%
Уксусной „ „ 57%

Нелетучие продукты.

Остаток от отгонки изомасляной, пропионовой и уксусной кислот подвергнут извлечению эфиром. Остаток от отгонки эфира из вытяжек поставлен в эксикатор над серной кислотой, где он вскоре застыл в бурую кристаллическую массу. Масса подвергнута осторожной возгонке, получились длинные бесцветные, чрезвычайно красивые иглы, плавившиеся при 79,5°. Анализ вещества с точкой плавления 79,5° следующий;

1. 0,1082 гр. вещества дало 0,1820 гр. CO_2 и 0,0757 гр. H_2O.
2. 0.0935 гр. „ „ 1, 0,1582 гр. CO_2 и 0,0635 гр. H_2O.

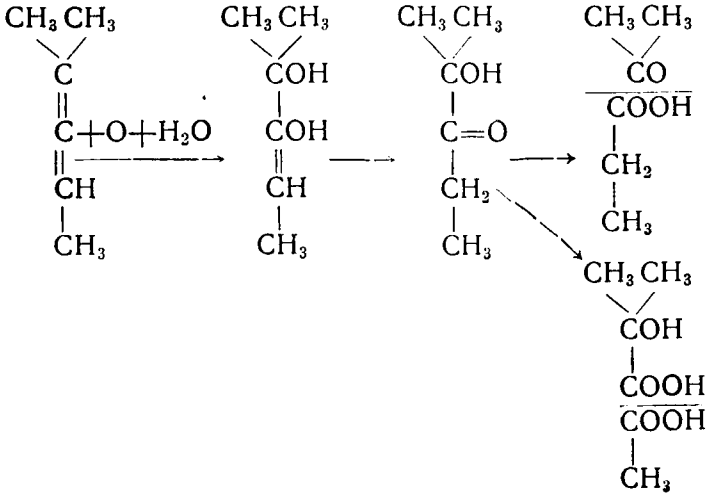
Следует для формулы.



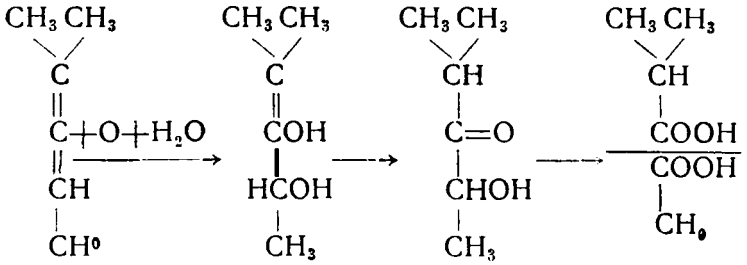
Найдено

1. C = 46,02%; H = 7.77%;
2. C = 46,12%. H = 7,54%.

По точке плавления и анализу следует, что полученная кислота была оксиизомасляная. Принимая во внимание все полученные продукты при окислении триметилаллена, механизм окисления триметилаллена 1% раствором перманганата можно представить в следующем виде:



Второе направление.



Настоящая работа выполнена в лаборатории органической химии научно-исследовательского химического института при Ленинградском государственном университете.

Считаю своим долгом выразить искреннюю благодарность академику А. Е. Фаворскому за предложенную тему и руководство.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Zieb. Ann **141**, 108.
2. „ „ **141**, 162.
3. Ann. chim Phys **15**, 343; **19**, 428; С. **1867**, 727; С. **1868**, 305.
4. Zieb. Ann **197**, 243, Ж. **9**, 58; **14**, 199.
5. Ber **11**, 1152; Ж. 10,289.
6. Ber **6**, 387; Zieb. Ann **162**, 317.
7. Эльтеков. Диссертация—материалы по вопросу о молекулярных перемещениях, стр. 8.
8. Ber **11**,665 (1878).
9. Журнал. Русск. Хим. Общества (Ж.Р.Х.О.) **17**,417 (1885); **18**,328 (1886).
10. „ „ „ „ **19**,37 (1887).
11. „ „ „ „ **19**,299 (1887).
12. Ber **13**,2150 (1880); **14**,713 (1881).
13. Monatsh **8**, 147, 156, 260.
14. Вагнер. Диссертация „К реакции окисления непредельных углеродистых соединений" стр. 32.
15. Ber **21**, 3345.
16. А. П. Эльтеков. „Материалы по вопросу о молекулярных перемещениях и т. д.".
17. Ж.Р.Х.О. **10**, 342.
18. Ber 11,1050.
19. Ann. Chim Phys 4 **15**, 343 (1868).
20. Atti R. Accad. Zincei (Roma) Яend (5]9, 392 (1900) gaz chimm atae **32, II** 462 (1901)
21. Ann Spe. **5**,9 (1867).
22. Ber **36**, 2551 (1903).
23. Вагнер. „К реакции окисления и пр." стр. 127.
24. Ber **68**, 512 (1935).
25. Ж.Р.Х.О. **19**, 365 (1887).
26. „ „ „ „ **50**, 567 (1920).
27. Bl **51**, 1177.
28. Журнал. Общей. Химии. (Ж.О.Х.) **6**, 730 (1936).
29. Ж.Р.Х.О. **20**, 615; jour. fur. pr. ch [2] **38**, 202.
30. „ „ „ „ **35**, 858; С **1904** I 576.
31. Lieb. Ann **135**, 359.
32. Ж.Р.Х.О. **45**, 1357.
33. „ „ „ „ **26**, 389 (1894); 27, 347 (1895).
34. Ber **26**, 1306.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
1938 имени В. В. КУЙБЫШЕВА. Том. 94.

ДЕЙСТВИЕ ОЗОНА НА НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ.

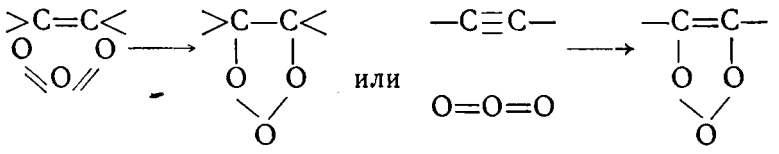
М. Д. Бонь.

Действие озона на органические соединения может проявляться в двух направлениях:

1) Озон просто является окислителем.

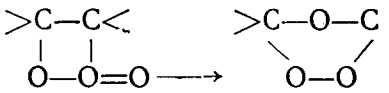
2) Озон присоединяется к органическим соединениям, давая так называемые озониды. Продукты первой реакции могут быть, в большинстве случаев, получены и другими методами окисления, а поэтому на разборе их я не буду останавливаться, что касается озонидов, то они являются типичными производными озона и поэтому мне придется на них остановиться особо.

В литературе мы встречаем очень много исследований, посвященных вопросу о реакциях озона с органическими веществами, требующих согласно нашим современным воззрениям образования озонидов в качестве промежуточных соединений. Можно здесь упомянуть как наиболее важные работы о действии зона на ненасыщенные алифатические соединения Шенбейна [1], Узо и Ренара [2], Макена [3], Мелфера [4[, Леглера [5], Отто [6] и Бессона [7], и работы Узо [8], Бека [9], Лидса [10], Мельфера [11], Дикгофа [12], Ренара [13], Отто [14[. О действии озона на ароматические соединения. Долгое время реакции озона с органическими веществами были предметом многих исследований, но механизм реакции оставался не выясненным. Лишь Гарриес [15] своими многочисленными работами окончательно выяснил механизм реакции озонирования органических соединений и на многочисленных примерах доказал образование продуктов присоединения озона. Благодаря его работам „озоновый метод" сделался важным средством для выяснения строения органических соединений. Как установил Гарриес, озон может присоединяться к двойным и тройным связям углеводородов таким образом, что одна из ненасыщенных связей разрывается, образуя кислородную цепь из трех кислородных атомов озона:



При этом образуются, главным образом, маслянистые, но иногда и твердые или кристаллические характерные продукты, так назыв. озониды.

Штаудингер [16] приписывает озонидам совершенно другое строение, чем Гарриес. Он считает, что озониды представляют собой четырехчленные циклы, так называемые Молозониды, переходящие при разрыве связи межу углеродами в пятичленные циклы, так называемые изоозониды. Их следует рассматривать как циклические ацетали двухкарбонильных соединений с одной перекисной связью



Молозонит Изоозонидацеталь

Метод озонирования состоит в получении озонида, разложении его и изучении продуктов разложения. Для разложения озонидов существует множество различных методов:

1) Разложение водой, спиртом, кислотой и т. д.

2) Разложение водной суспензией $CaCO_3$

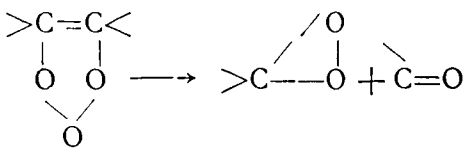
3) Разложение абсолютным, метиловым спиртом, содержащим HCl.

4) Разложение озонида концентрированным водным раствором бисульфита натрия.

5) Разложение озонида водной перекисью водорода.

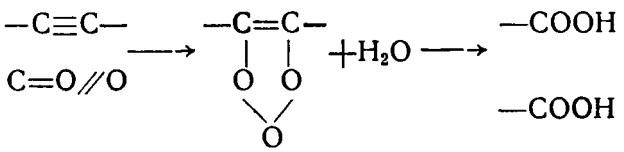
6) Разложение озонидов методом каталитического гидрования.

7) Озонирование в присутствии воды с целью разложения изонида во время озонирования. При разложении озонидов, последние разлагаются по месту присоединения озона, т. е. по первоначальному месту двойной связи. При этом возникают альдегиды или кетоны, которые могут окисляться дальше до кислот. Реакция распадения озонидов, так как она представлена здесь, в этом идеальном случае, может служить прекрасным средством для определения места двойной связи. К сожалению, реакция не всегда идет так гладко. В некоторых случаях разложение озонидов происходит и по другой схеме:



Образовавшееся перекисное соединение легко изомеризуется в кислоту, а в присутствии воды—в альдегид и H_2O_2. Такое именно распадение наблюдается, напр., для озонидов циклопентена [17] олеиновой кислоты [18] и др. За некоторыми исключениями распадение озонида при действии воды ведет к образованию или двух частиц кетонов или альдегидов, в зависимости от харак-

тера двойной связи. Ацетиленовые соединения, как показал Гарриес [19], легко присоединяют только по одной частице озона на каждую тройную связь. Образование озонидов и разложение их водой происходит по схеме, т. е. при разложении водой озо-



нидов, полученных из соединений, содержащих тройную связь, возникают исключительно кислоты и разрыв молекулы происходит по месту тройной связи.

Действие озона на алленовые углеводороды.

Что касается действия озона на алленовые углеводороды, то этот вопрос совершенно не освещен в литературе. Мной исследовано действие озона на аллен, диметилаллен и триметилаллен.

Экспериментальная часть.

I. Действие озона на аллен.

10 гр. аллена сгущалось в озонизационном сосуде, в котором находилось 200 *см*^{3} хорошо очищенного и высушенного хлороформа. Озонизационный сосуд помещался в Дьюаровский сосуд, наполненный твердой углекислотой и эфиром. Озон применялся 7% концентрации. Конец реакции отмечался появлением синей окраски свободного озона. Озонирование шло в течение восьми часов. Хлороформ удален продуванием сухого воздуха при пониженном давлении. Оставшийся озонид—стекловидная подвижная жидкость с резким запахом. Озонид разложен водой. Водный раствор, показывающий слабокислую реакцию, нейтрализован карбонатом кальция, профильтрован и отогнаны нейтральные продукты. При отгонке нейтральных продуктов холодильник соединялся с двумя последовательными приемниками, во время перегонки совершенно погруженными в охладительную смесь. Полученный в приемниках дестиллят имел запах формальдегида, обнаружил яркое окрашивание с фуксиносернистой кислотой и дал прекрасное зеркало с аммиачным раствором окиси серебра. К дистилляту прибавлен небольшой избыток аммиака и смесь выпарена на водяной бане—остались бесцветные кристаллы гексаметилен тетрамина (Уротропина). Остаток от отгонки формальдегида подкислен серной кислотой и подвергнут перегонке, дестиллят нейтрализован углесвинцовой солью. Раствор свинцовых солей сконцентрирован на водяной бане; по охлаждении вы-

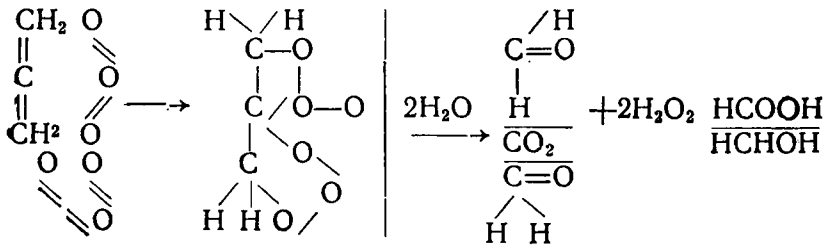
делились характерные ромбические кристаллы муравьинокислого свинца. Кристаллы отделены от маточного раствора фильтрованием, высушены в эксикаторе и подвергнуты анализу:

1) 0,4810 гр. соли дали 0,4865 гр. $PbSO_4$ или 69,09%

2) 0,3645 гр. соли дали 0,3684 гр. $PbSO_4$ или 69,11% Pb.

В муравьинокислой соли содержится 69,69% Pb

Следовательно, полученная при озонировании аллена кислота была муравьиной. Считая доказанным образование муравьиной кислоты при озонировании аллена, оставалось еще убедиться: не образуются ли другие кислоты? С этой целью маточный раствор, отделенный от кристаллов муравьинокислого свинца, разлагался сероводородом и выделенная при этом кислота насыщалась углесеребряной солью. Сгущенный на водяной бане раствор серебряной соли, отделенный неоднократным фильтрованием от выделявшегося металлического серебра, при сохранении в эксикаторе не дал кристаллов даже при полном высыхании, следовательно, других кислот не было. Добытые результаты приводят к заключению, что в результате действия озона на аллен получаются только формальдегид, муравьиная и угольная кислоты. Схему озонирования можно выразить уравнением:



II. Действие озона на несимметричный диметилаллен.

10 гр. диметилаллена помещалось в озонизационный сосуд, туда же приливалось 200 $см_3$ хорошо очищенного и тщательно высушенного хлороформа. Озонизационный сосуд помещался в Дьюаровский сосуд, наполненный твердой углекислотой и эфиром. Озон применялся 7% концентрации. Конец реакции отмечался появлением синей окраски свободного озона. Озонирование протекало в течение $7^1/_2$ часов. Хлороформ удален продуванием сухого воздуха при пониженном давлении. Оставшийся озонид—вязкая жидкость с резким запахом. Полученный озонид разложен водой и перекисью водорода при нагревании на водяной бане. Водный раствор, показывающий сильно кислую реакцию, нейтрализован карбонатом кальция, профильтрован и отогнаны нейтральные продукты.

Нейтральные летучие продукты. Дестиллят, имевший запах ацетона, обрабатывался раствором паранитрофенил-

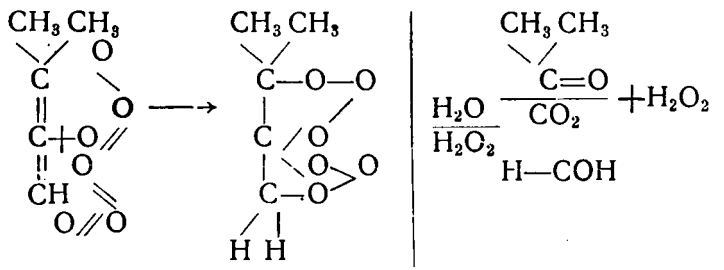
гидразина в уксусной кислоте; выпали желтые хлопья гидразона. Гидразон отделен фильтрованием, промыт уксусной кислотой, высушен, перекристаллизован из спирта, имел точку плавления 147,5°—148,5°, т. е. ту же, что и дана в литературе для гидразона, ацетона. Проба смешения дала точку плавления 148—149°.

Летучие кислоты. Остаток от отгонки ацетона подкислен серной кислотой и отогнаны летучие кислоты; в дестилляте характерный запах муравьиной кислоты. Проба с азотнокислым серебром дала зеркало, что указывало на присутствие в продуктах окисления муравьиной кислоты. Дестиллят насыщен углесвинцовой солью, отфильтрован от избытка $PbCO_3$. Раствор свинцовых солей сконцентрирован на водяй бане, по охлаждении выделились характерные ромбические кристаллы муравьинокислого свинца. Кристаллы отделены от маточного раствора фильтрованием, высушены в эксикаторе и подвергнуты анализу:

1) 0,5917 гр. соли дали 0,6051 гр. $PbSO_4$ или 69,84% Pb
2) 0,3945 гр. „ „ 0,4035 „ „ „ 69,8 % „
В муравьинокислотной соли содержится 69,69% „

Анализ показывает, что при озонировании диметилаллена получилась муравьиная кислота. Маточный раствор, отделенный от кристаллов муравьинокислого свинца, разлагался сероводородом и выделенная при этом кислота насыщалась углесеребряной солью. Сгущенный на водяной бане раствор серебряной соли, отделенный фильтрованием от выделявшегося металлического серебра при сохранении в эксикаторе, не дал кристаллов даже при полном высыхании, следовательно, других кислот не было. Нелетучих кислот не получено. Таким образом в результате действия озона на несимметричный диметилаллен получаются ацетон, муравьиная и угольная кислоты.

Схему озонирования нужно представить в следующем виде:



II. Действие озона на триметилаллен.

10 гр. триметиллана помещалось в озонизационный сосуд: туда же приливалось 200 $см_3$ сухого и чистого хлороформа. Озонизационный сосуд помещался в охладительную смесь—соль со льдом. Озон применялся 7% концентрации. Конец реакции отме-

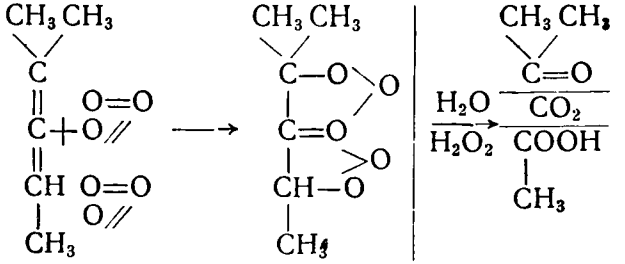
чался по разъеданию каучуковой трубки свободным озоном. Трубка одевалась на озонизационный сосуд в том месте, где уходил из сосуда свободный отработанный кислород. Озонирование длилось 8 часов. Хлороформ удалялся продуванием сухого воздуха при пониженном давлении. Оставшийся озонид—вязкая, глицеринообразной консистенции жидкость с резким запахом. Озонид разложен водой и перекисью водорода при нагревании на водяной бане в течение $2^1/_2$ часов. Водный раствор, показывающий сильно кислую реакцию, нейтрализован карбонатом кальция, профильтрован и отогнаны нейтральные летучие продукты.

Нейтральные продукты. Дестиллят, имевший запах ацетона, обработан раствором паранитрофенилгидразином в уксусной кислоте, выпали желтые хлопья гидразона. Гидразон отделен фильтрованием, промыт уксусной кислотой, высушен, перекристаллизован из спирта, плавился при 148°—148,5°. Проба смешения плавилась при 147,8°—148,6°.

Летучие кислоты. Остаток от отгонки ацетона, подкислен серной кислотой и отогнаны летучие кислоты. Дестиллят насыщен углесеребряной солью. Профильтрован и полученный фильтрат сконцентрирован на водяной бане, по охлаждении выделились характерные кристаллы уксуснокислого серебра. Маточный раствор поставлен в эксикатор и при полном высыхании дал еще такие же кристаллы. Определение серебра в солях показало, что вся соль была уксусная.

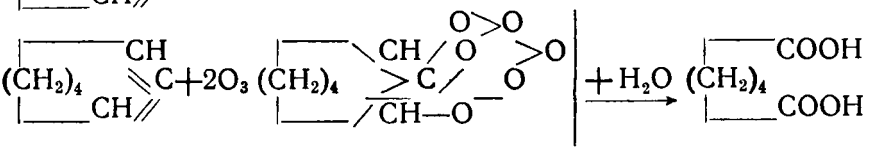
1) 0,1569 гр. соли дали 0,1015 гр Ag или 64,68% Ag.
2) 0,1775 „ „ „ 0,1134 „ „ „ 64,1 % Ag.
В уксуснокислом серебре содержится 64,67% Ag

На основании полученных продуктов можно сделать заключение, что в результате действия озона на триметилаллен образуется диозонид, который при действии воды и перекиси водорода распадается на ацетон, уксусную и угольную кислоты по схеме:

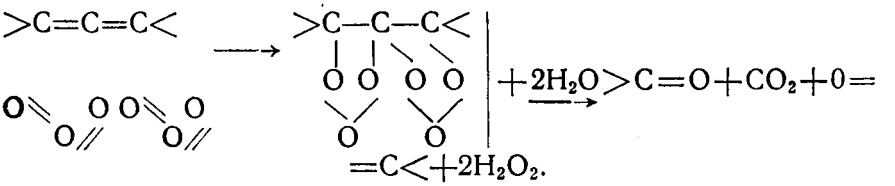


Если к полученным мною данным еще прибавить данные Домнина, 20), который действовал озоном на углеводород состава C_7H_{10} и строения

получил адипиновую кислоту по уравнению:



то схематически процесс образования озонидов алленовых углеводородов и разложение их водой можно изобразить уравнениями:



следовательно, 1) алленовые углеводороды при озонировании присоединяют по две частицы озона на куждую алленовую группировку. Возникающие диозониды при разложении водой разлагаются по месту присоединения озона, т. е. по местам двойных связей; по продуктам распада озонидов можно судить о строении взятого углеводорода.

Настоящая работа выполнена в лаборатории органической химии научно-исследовательского химического института при Ленинградском государственном университете.

Считаю своим долгом выразить искреннюю благодарность академику А. Е. Фаворскому за предложенную тему и руководство.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Schönbein, j pr. ch. [1] 6[illegible], 282 (1855), **103**, 234 (1868).
2. Houzean et Renard c.r- **76**, 572 (1873); A. **170**, 123 (1873); **B. 6.** 267 (1873).
3. Mahuenne Bl. [2], 298 (1882); B. **15**, 1187 (1882); **C.** 1832, 329.
4. Majeefert c. r. **94**, 1186 (1882); **B. 15**, 1434 (1882).
5. Legler, B. **18**, 3351 (1885).
6. Otto, Так-же.
7. Besson c. r. **118**, 1347 (894); **121**, 125 (1895); B. **28**, 727 (1895).
8. Houzeau, там-же; c. **1873**, 258.
9. Boeke, B. **6**, 486 (1873), C. **1873** 521.
19. Seeds. ch. № 44, 219 (1881); Pharm. Trans. [3], **11**, 1068 (1881); B **14**, 975 (1881) c **1881**, 401.
11. Maiefert, таж-же.
12. Diecknoff, Habilitationsschrift karesruhe 1891.
13. Renard, c. r. **120**, 1177 (1895); B. **28** 540 (1895) **C 1895**, 11, 37.
14. Otto, там-же.
Harries, Ber, **36**, 1933, 2996, 3658; **37**, 612, 836, 842, 845, 2708, 3431; **38**, 1195, 1630, 2990, 3985; **39**, 2844, 2846, 3726, 3732; **40**, 165, 1651, 2823, 4905, 4555; **41**, 38, 672, 1227, 1700, 1701, 2187. 3098, 3552; **42**, 693, 446, 3305; **43**, 1432;
A. **343**, 311; c **1906** 1,542.
A. **374**, 288, c **1910** II, 1264.
A. **390**, 235; C. 1912 II, 1264.
A, **383**, 180; c **1911** II, 1110.
A. **410**, 1.III (1915); C. **1915**, II. 950.
16. Staudinger Ber, **58**, 1088 (1925 г.); c **1925**, II, 557.
17. Ber. **41**, 1701.
18. Ber. **39**, 3732.
19. Ber· **40**, 4908 (1907).
20. Журнал Общей Химии. **6**, 730 (1936).

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
1938 имени В. В. КУЙБЫШЕВА. Том 94

СКОРОСТЬ РАСЩЕПЛЕНИЯ БРОМИСТЫМ ВОДОРОДОМ ЭФИРОВ НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ.

Б. В. Тронов и М. А. Ченцова.

Для определения прочности связи углеводородных радикалов с кислородом в эфирах нескольких минеральных и органических кислот мы, как и в ряде других работ по этому вопросу, воспользовались реакцией расщепления эфиров бромистым водородом в среде уксусной кислоты. Были взяты этиловые эфиры кислот муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной, изомасляной, изовалерьяновой, янтарной, бензойной, азотной, серной и борной, метиловые эфиры борной и ортокремневой, изоамиловые эфиры бензойной и борной кислот.

Исследуемые соединения (частью Кальбаумовские препараты, частью приготовленные в лаборатории) очищались перегонкой. Для определения скорости реакции навеска эфира запаивалась в пробирку с эквимолекулярным количеством бромистого водорода в ледяной уксусной кислоте. Через известные промежутки времени пробирки вскрывались и определялось количество оставшегося бромистого водорода.

Полученные числа не дают возможности вполне точно определить скорость расщепления именно данного эфира, так как одновременно должна итти реакция с уксусной кислотой, напр.,

$$H.COOC_2H_5 + CH_3COOH \rightleftarrows H.COOH + CH_3.COOC_2H_5$$

Однако, в опытах с эфирами минеральных кислот, которые реагировали почти всегда заметно быстрее соответствующих ацетатов, это обстоятельство не могло иметь большого значения.

Температура реагирующей смеси была 16—18°, т. е. почти такая же, как в предыдущих работах. Титр раствора бромистого водорода был взят 0,03142 или 0,388 N, т. е. значительно меньше прежнего, так как мы иногда имели дело с очень активнымн эфирами. Этим объясняется большая разница в скорости реакции. В некоторых из прежних работ брались также другие соотношения реагирующих компонентов.

Константы скорости вычислялись по уравнению бимолекулярной реакции, при чем время бралось в секундах, концентрации—в гр.—мол. на литр. Во всех случаях константа резко убывала, но так как ход ее изменения по большей части был почти одинаков, то сравнение активности по отношению к HBr различных эфиров все-таки надо считать возможным.

Опыты дали следующие результаты:

1. $H.COOC_2H_5$.

Продолжительность опыта	3 д.	7 д.	14 д.	31 д.	45 д.
Процент прореагир. HBr	2,1	3,2	4,9	8,8	11,5
Константа скорости к. 10^3	21,36	14,11	10,99	9,29	8,59

2. $CH_3.COOC_2H_5$.

Время	7 д.	14	30	45	60
Процент. . . .	3	5,7	8,6	11,6	14,4
к. 10^3	13,18	12,90	9,37	8,69	8,46

3. $CH_3.CH_2.COOC_2H_5$.

Время	2 д.	14	30	45	60
Процент. . . .	2	4,1	6,6	10,7	12
к. 10^3	30,47	10,11	7,04	7,95	6,79

4. $CH_3.CH_2.CH_2.COOC_2H_5$.

Время	3 д.	7	14	30	45
Процент. . . .	2,1	4,5	5,4	8,8	11,1
к. 10^3	21,85	20,10	12,18	7,61	8,28

5. $(CH_3)_2CH\ COOC_2H_5$.

Время	3 д.	7	14	30
Процент. . . .	2,1	2,6	4	7,9
к. 10^3	21,85	11,38	8,90	8,54

6. $(CH_3)_2CH.CH_2.COOC_2H_5$.

Время	7 д.	14	30	45
Процент. . . .	2,6	6,1	7,7	8,8
к. 10^3	11,38	13,85	8,31	6,40

7. $C_2H_5\ O.CO.CH_2.CH_2.COOC_2H_5$.

Время	4 д.	7	14	30	45
Процент. . . .	2,9	4	6,6	12,2	17
к. 10^3	22,29	19,78	15,12	13,82	13,60

8. $C_6H_5.COOC_2H_5$.

Время	3 д.	14	30	45
Процент. . . .	1	1,6	3,5	3,7
к. 10^3	9,06	3,46	3,61	2,55

9. $C_6H_5.COO.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$.

Время	3 д.	30 д.	45 д.
Процент. . . .	2,1	3,1	2,7
к. 10^3	21,36	3,17	1,86

10. $NO_2.O\ C_2H_5$.

Время	12 ч.	24 ч.	72 ч.
Процент. . . .	4,6	6,4	8,4
к. 10^3	287,9	204,2	91,3

11. $SO_2(OC_2H_5)_2$.

Время	1 ч.	3 ч.	6 ч.	24 ч.	69 ч.
Процент. . . .	11,5	18,5	31,7	70,2	74
к. 10^3	9314	5423	5544	7033	2957

12. $B(OCH_3)_3$.

Время	1 д.	3	7	14	30
Процент. . . .	8,7	13,7	25,1	38,2	50,7
к. 10^3	263,8	158,0	142,9	129,3	128,9

13. $B(OC_2H_5)_3$.

Время	1 д.	3	7	14	30
Процент. . . .	2,6	4,6	6,3	12,1	16,7
к. 10^8	79,7	48,0	28,6	18,2	19,1

14. $B(OC_5H_{11})_3$.

Время	1 д.	3	7	14	30
Процент. . . .	6,1	8,2	10,3	13,9	17,3
к. 10^8	194,0	88,9	49,0	36,9	20,8

15. $Si(OCH_3)_4$.

Время	1 д.	3	7	14	30
Процент. . . .	4,7	7,7	12	19,4	30,8
к. 10^8	147,3	83,1	58,0	51,3	44,4

В следующей таблице даны средние величины констант скорости и относительные значения активности эфиров по отношению к бромистому водороду, причем для эфиров многоосновных кислот сделан также пересчет на одну связь. За единицу принята активность уксусноэтилового эфира.

Эфиры	Крайние значения к. 10^8		Средняя к. 10^8	Относ. скорость реакции	Относ. активн. на одну связь
1. $H.COOC_2H_5$	21,36	8,59	12,9	1,23	1,23
2. $CH_3.COOC_2H_5$	13,18	8,46	10,5	1	1
3. $CH_3.CH_2COOC_2H_5$	30,47	6,79	12,5	1,2	1,2
4. $CH_3.CH_2.CH_2COOC_2H_5$ . .	21,85	7,61	14,0	1,3	1,3
5. $(CH_3)_2CH.COOC_2H_5$ . . .	21,85	8,54	12,7	1,2	1,2
6. $(CH_3)_2CH.CH_2.COOC_2H_5$.	13,85	6,40	10,0	0,95	0,95
7. $C_2H_5O.CH_2.CH_2.COOC_2H_5$	22,29	13,60	16,5	1,57	0,79
8. $C_6H_5.COOC_2H_5$ —	9,06	2,55	4,67	0,45	0,45
9. $C_6H_5.COOCH_2.CH(CH_3)_2$	21,36	1,86	—	< 1	< 1
10. $NO_2.OC_2H_5$	287,9	91,3	194	18,5	18,5
11. $SO_2(OC_2H_5)_2$	931,4	2957	6050	576	288
12. $B(OCH_3)_3$	263,8	128,9	164	15,6	5,2
13. $B(OC_2H_5)_3$	79,7	18,2	38,7	3,7	1,23
14. $B(OC_5H_{11})_3$	194	20,8	78	7,5	2,5
15. $Si(OCH_3)_4$	147,3	44,4	77	7,4	1,85

Выводы:

1. Результаты опытов с эфирами карбоновых кислот—очевидно, благодаря большой разнице в концентрации реагирующих компонентов по сравнению с предыдущими работами—не приводят к тем закономерностям, какие были выведены раньше, Разница между эфирами в зависимости от природы кислотного и спиртового радикалов оказалась заметно меньше. Нет также заметного понижения активности с увеличением радикалов. Впро-

чем, такое выравнивание скоростей может отчасти объясняться реакцией с уксусной кислотой.

2. Слабые минеральные кислоты борная и кремневая по скорости реакции своих эфиров с бромистым водородом приближаются к карбоновым кислотам, лишь немного, обыкновенно, превосходя их.

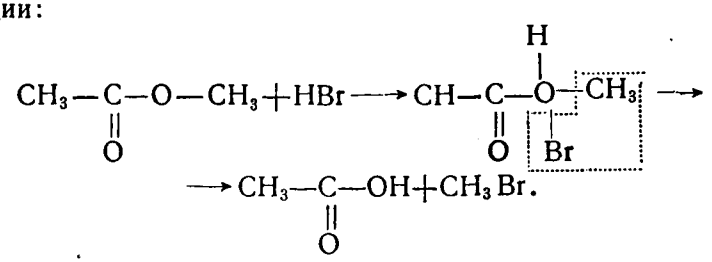
3. Эфиры сильных кислот азотной и серной расщепляются во много раз легче, причем сульфаты значительно активнее нитратов. Это вполне согласуется с результатами прежних работ по скорости разложеня эфиров галоидоводородами [1] и присоединения их к аминам [5], а также с тем, что из бензола с сульфатами в присутствии хлористого алюминия образуются гомологи бензола, а нитраты дают только нитробензол [6]:

$$2\,C_6H_6 + (C_2H_5O)_2SO_2\,(+AlCl_3) \longrightarrow 2\,C_6H_5.CH_2.CH_3 + H_2SO_4;$$
$$C_6H_6 + C_2H_5O.NO_2\,(+AlCl_3) \longrightarrow C_6H_5NO_2 + C_2H_5OH.$$

4. Как обший вывод из всех работ по расщеплению галоидоводородами сложных эфиров, надо отметить отсутствие явной зависимости между константой электролитической диссоциации кислоты и легкостью разложения ее эфиров [4].

Первое место по скорости расщепления занимают эфиры серной кислоты, которая сама диссоциирует несколько слабее азотной. Муравьиная и уксусная кислоты, с весьма различными константами диссоциации, лишь немного отличаются друг от друга по скорости реакции эфиров с бромистым водородом. Наконец, эфиры очень слабых кислот кремневой и борной расшепляются даже несколько легче эфиров карбоновых кислот. Даже простые эфиры, которые вовсе не являются производными кислот, расщепляются галоидоводородами [2] в общем не труднее, напр., эфиров уксусной кислоты.

Объяснение этих, может быть, странных на первый взгляд фактов надо искать, повидимому, в сложности изучаемой нами реакции:



Сначала происходит присоединение галоидоводорода к кислороду эфира, потом уже отщепление углегалоидоводорода. Параллелизма с константой электролитической диссоциации кислот можно было бы ожидать при самом отрывании радикала от кислорода, но это отрывание составляет только вторую стадию процесса. Первая стадия, т. е, присоединение броми-

стого водорода к кислороду, скорее должна находиться в обратном отношени к способности кислоты диссоциировать. Можно думать, что чем сильнее кислота, чем электроотрицательнее ее радикал, тем труднее должно происходить образование оксониевых солей у этой кислоты и ее эфиров. Таким образом природа кислоты может оказывать противоположное влияние на скорость отдельных стадий расщепления эфира. Естественным результатом этого будет усложнение закономерностей в изменении скорости всего процесса расщепления.

ЛИТЕРАТУРА.

Б. В. Тронов. Л. Н. Дьяконова-Шульц, О. И. Гуляева и Н. С. Никифорова. „О прочности связи углеводородных радикалов с кислородом в простых и сложных эфирах и о механизме реакций этерификации и гидролиза сложных эфиров". Журнал Русск. Хим. Общ. **59**, 545—562. 1927.

2. B. W. Tronow und L. W. Ladidina. „Ueber die Haftfestigkeit von organischen Radicalen an Sauerstoff in Aethern". Ber. **62**, 2844—2850. 1929.

3. B. W. Tronow und N. Ch. Ssibgatullin. „Ueber die Haftfestigkeit von Kohlenwasserstoffresten an Sauerstoff in Essigsäure-Estern". Ber **62** 2850—2856. 1929.

4. Б. В. Тронов и И. И. Желнов. „О прочности связи углеводородных радикалов с кислородом в эфирах карбоновых кислот". „Труды Т. Г. У. **87**, № 2, стр. 85—99. 1935.

5. Б. В. Тронов. Л. Н. Дьяконова-Шульц и А. Н. Кочнева. „Скорость реакции некоторых эфиров минеральных кислот с пиридином". „Изв. Сиб. Хим. Технолог. Инст.", № 2. 1931.

6. Б. В. Тронов. „Реакция бензола с эфирами минеральных кислот в присутствии катализаторов". „Труды Сиб. Физ. Технич. Инст." I, № 4, стр. 1—6. 1932.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
1938 имени В. В. КУЙБЫШЕВА. Том 94.

СОСТАВ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД КУРОРТА БЕЛОКУРИХИ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОХИМИЧЕКОГО АНАЛИЗА.

В. Н. ЕРМИН.

Уже в 1860-х годах основатели спектроскопии Бунзен и Кирхгоф [1] исследовали спектроскопически как разнообразные горные породы, минералы, осадки, так и природные воды, открыв неизвестные до того времени элементы, цезий и рубидий.

В дальнейшем, спектральный анализ многими исследователями использовался для установления качественного и количественного состава минеральных вод [2]. Целью большинства проведенных работ было определение в водах щелочных металлов и лишь сравнительно в небольшом количестве исследований определялись и другие элементы. [3].

Минеральные воды СССР спектрально исследованы очень мало. Орлов [4] исследовал воду Царицинского источника (Старая Русса) и нашел в ней рубидий и цезий.

Минеральные воды Кавказа исследованы В. И. Вернадским [5], а также М. Т. Линдтропом и Ю. М. Толмачевым [6], последние количественно определили литий, рубидий, цезий.

Целью данной работы было качественное спектральное исследование вод курорта Белокурихи. Пробы минеральных вод курорта Белокурихи, подвергнутые анализу, были отобраны в мае-июле и декабре 1935 года. Всего было отобрано и проанализировано 13 проб.

При химическом анализе проб общепризнанные методы анализа минеральных вод нами были дополнены рядом более чувствительных колориметрических определений. Почти все определения производились в концентратах, полученных от выпаривания пяти литров воды до 50—100 мл. Химическим анализом в водах удалось обнаружить лишь элементы, обычно встречающиеся в минеральных водах и составляющие основную массу растворенных в воде веществ [1]). Элементы других групп (II и

к

[1]) А. А. Резников и Е. П. Муликовская. Элементы, входящие в состав природных вод, разбивают на три группы.

I группа—элементы, встречающиеся обычно и составляющие основную массу растворенных в воде веществ: K, Na, Ca, Mg, Fe, Al, Cl, S, N, O, H, C, Si.

II группа—элементы, встречающиеся не часто и в малых количествах: Li, Rb, Sr, Ba, Pb, Ni, Zn, Mn, Cu, Br, J, F, B, P, As.

III группа—элементы, встречающиеся редко и в крайне малых количествах Cr, Co, Tl, U, Jn, Ga, Ge, Zr, Ti, V, Hg, Bi. Cd, Ag, Sn. W, Se, Te, Mo, Au, Pt, Sb.

См. анализ минерального сырья. Сборник методов химического анализа, принятых ЦНИГРИ 459 1936.

III) или совершенно не обнаружены химически (Mn, Cu, Ti, и др.) или же определение их и даже обнаружение оставалось сомнительным (Pb, Sr, Li, Zn, Sn). Располагая сравнительно малым объемом воды (5—10 л.), мы для выяснения неясностей в анализах выбрали спектральный анализ, как наиболее чувствительный и точный из всех современных методов химического анализа. Спектральный анализ в видимом интервале спектра проведен на спектрометре Хильгера (Hilger) модель Д 10, в ультрафиолетовом интервале на спектрографе Хильгера Е 316. Источником света служила вольтова дуга между угольными электродами.

Для проведения полного спектрального анализа воды, на содержание в ней металлов, необходимо концентрирование воды и параллельное химическое разделение металлов. Для спектрального анализа мы использовали концентрат и осадки, полученные при количественном химическом анализе, а именно спектральному анализу были подвергнуты хлориды щелочных металлов, оксалаты щелочно-земельных металлов, пирофосфат магния, окислы тяжелых металлов, полученные осаждением NH_4OH, после отделения сульфидов тяжелых металлов, сульфиды тяжелых металлов. осажденные в щелочной среде посредством $(NH_4)_2S$, сульфиды тяжелых металлов, осажденные в кислотной среде сероводородом.

Хлориды щелочных металлов, выделенные из воды скважины № 3 (с глубины 117—180 *м*) и эксплоатационного колодца № 1—2 были визуально проанализированы на стеклянном спектрометре Хильгера, пользуясь в качестве источника света бунзеновской горелкой и вольтовой дугой. В том и другом источнике света помимо линий натрия (5895.9 и 5890.0 Å) очень ясна красная линия лития (6707.9 Å) и заметны линии калия (7664.9 Å и 7699.0 Å). Цезий, рубидий и другие элементы, которые могли быть выделены из воды вместе с хлоридами щелочных металлов, отсутствуют. Для окончательного и более точного установления состава хлоридов щелочных металлов получены их спектрограммы на стеклянном и кварцевом спектрографах. Для спектрального анализа мы пользовались недостаточно чистыми углями, потому только сравнением спектра углей без пробы и с пробой можно выделить линии спектра, принадлежащие веществу пробы. Такое сравнение спектров нами проводилось с большей тщательностью в каждом определении. Полученные спектрограммы подтвердили присутствие Na и Li в пробах, По интенсивности линий калия (3447.4, 3446.4, 4047.2, 4044,2 Å) можно сделать заключение, что количество калия в пробах сравнительно невелико. Кроме того в спектрограммах весьма отчетливы линии бария, последний является примесью, попавшей в хлориды щелочных металлов из реактивов, при отделении щелочных металлов от тяжелых металлов.

Оксалаты щелочноземельных металлов из воды скважины

№ 3 с глубины 117—180 *м* и эксплоатационного колодца № 1—2, проанализированы визуально используя стеклянный спектрограф, а параллельно и спектрографически как на стеклянном, так и кварцевом спектрографах. В спектрограммах отчетливо видны линии кальция (4226.7, 3968.5, 3933,7, 3179.3 Å и др.) и стронция, причем отчетливы не только последние линиии стронция (4607.3, 4215.5, 4077.7 Å), но и ряд менее чувствительных линий, что указывает на значительное содержание стронция в пробах.

Спектрограмма осадка пирофосфата магния, из воды скважины № 3, полученная на кварцевом спектрографе, содержит лишь линии магния, других элементов не обнаружено.

Спектральный анализ окисей тяжелых металлов, полученных прокаливанием гидроокисей, осажденных NH_4OH, осложняется присутствием большого количества железа, спектр которого весьма богат линиями. что приводит к наложению линий железа на линии отыскиваемых элементов. При осаждении гидроокисей тяжелых металлов посредством NH_4OH, после выделения сульфидов тяжелых металлов, в осадок помимо железа переходит и титан, обнаружение которого нами было проведено.

Сравнением спектра пробы (скважина № 3) со спектром титана и железа установлено наличие Ti в пробе по следующим линиям: 3234.5, 3236.6, 3239.0, 3242.0, 3349.4, 3361.8, 3372.8, 3383.8 Å. Промер спектрограмм в компараторе подтверждает наличие титана в пробах.

Сульфиды тяжелых металлов, осажденные сернистым аммонием (после предварительного осаждения сульфидов в кислотной среде) могут содержать Mn, Zn, Cr, Ni, и др. злементы. В них нами обнаружен цинк, линии которого (3282.3, 3345.0 3345,5 Å) хорошо видны в спектрограмме. Обнаружение марганца осложняется загрязненностью марганцем используемых нами углей, но сравнивая интенсивность линий Mn в углях и в пробе можно отметить, что в спектре последней линии марганца более интенсивны, что указывает на возможность присутствия следов марганца в анализируемой воде. Химическим анализом Mn нами не обнаружен.

С особой тщательностью, весьма подробно были проанализированы осадки сульфидов тяжелых металлов, полученных в солянокислой среде. Во всех проанализированных нами пробах эти осадки были ничтожно малы, но мы их подвергли детальному исследованию, так как эти осадки могут содержать целый ряд элементов (As, Cu, Hg, Sn и другие), имеющих большое значение для научно-санитарной оценки воды.

Осаждение проводилось сероводородом в слабо солянокислой среде, после выделения кремневой кислоты из концентрата от 4—5 литров воды. При пропускании H_2S раствор мутнел и приобретал бурокоричневую окраску. После отстаивания в

течение 12—20 часов при легком встряхивании колбы, можно было заметить на стенках очень тонкий слой бурокоричневой мути, которая при фильтровании задерживается фильтром. Собранный на не большом фильтре осадок сульфидов снять с фильтра механическими способами, хотя бы стеклянной палочкой или струей воды из промывалки не удается, т. к. на фильтре фактически нет слоя осадка, а лишь окрашивание его мутью осевших сульфидов, проникшей во внутрь пор фильтра. Все дальнейшие операции как химического, так и спектрального анализов проводились с целым фильтром или его отдельными кусочками.

Первое время осадки сульфидов нами изучались химически. При действии азотной кислоты, при нагревании на окрашенные в бурокоричневый цвет фильтры, последние вначале теряли свою окраску, а затем происходило частичное растворение фильтра, что должно было привести к растворению сульфидов Ag, Pb, Cu и сохранению в осадке олова в виде метаоловянной кислоты. Растворы были проанализированы на Cu, Pb, Ag. Меди анализом не обнаружено и получены неопределенные результаты, указывающие на наличие Pb или Ag, Мы были склонны признать наличие в пробах свинца и отсутствие серебра, считая, что вероятна возможность накопления свинца в воде, как продукта радиоактивного распада при радиоактивности вод курорта Белокурихи от 30 до 80 ЕМ.

Неопределенность результатов химического исследования осадков сульфидов, заставили нас перейти к их спектральному анализу, для чего в предварительно просверленные угли вольтовой дуги вносились кусочки фильтра с осадком сульфидов. Употребляемые фильтры обязательно опробовались спектрально на содержание тяжелых металлов. Первая спектрограмма была получена для осадка сульфидов из воды скважины № 3, с глубины 34—117 метров. В спектрограмме отчетливо видны последние линии серебра (3383.9, 3280.7 Å).

При дальнейшей проверке первых результатов были получены спектрограммы с различных количеств осадка сульфидов, при различных экспозициях, чем было подтверждено присутствие серебра и кроме того обнаружено олово по линиям: 3262.3 3175.0 2863.3 Aº.

Аналогично были проанализированы сульфиды из воды эксплоатационного колодца, в спектограммах которых весьма отчетливы линии серебра и олова.

Для окончательного заключения о составе сульфидов тяжелых металлов нами были взяты новые порции воды, вся химическая обработка которых была проведена исключительно в кварцевой посуде, чем предупреждена возможность попадения в воду тяжелых металлов извне в процессе анализа. Используя кварцевую посуду были выделены сульфиды тяжелых металлов из: I. 1200 мл воды скважины № 2 с глубины 121.5 II, 800 мл

воды эксплоатационного колодца № 1—2, III. 850 мл воды скважины № 3 с глубины 37—117 *м*. Все использованные для химической обработки реактивы были параллельно химически и спектрально опробованы на тяжелые металлы.

Результаты химического анализа проб воды в кварцевой посуде подтвердили ранее полученные нами результаты, а именно из всех трех проб удалось выделить очень небольшие количества сульфидов, нерастворимых в слабокислотной среде.

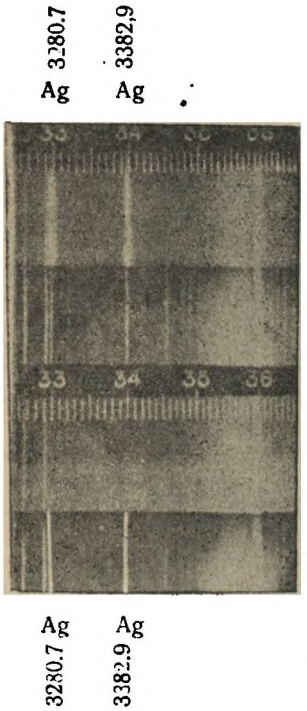


Рис. 1. a—спектр осадка сульфидов из воды эксплоатационного колодца № 1—2. b—спектр серебра.

Спектральным анализом сульфидов из воды скважины № 2, установлено присутствие серебра по весьма отчетливо видимым последним линиям—3280.7, 3282.9 Å и очень слабо заметна единственная последняя линия олова 3262.3 Å.

В спектрограмме сульфидов из воды эксплоатационного колодца отчетливо видны линии Ag, но незаметны линии олова (рис. 1), тогда как на ранее полученных спектрограммах (рис. 2) сульфидов из этой же воды, но выделенных в платиновой посуде, линии олова ясно видимы. Отсутствие линий олова на одних снимках и присутствие на других можно объяснить различными количествами взятой для анализа воды. В платиновой посуде нами выпаривалось по 4—5 л. в кварцевой же лишь 800 мл. таким образом осадок сульфидов во втором случае содержал олова в пять, шесть раз менее, чем в первом случае, отсюда естественно, при малых количествах олова в воде должно быть ослаблениее или даже исчезновение линии олова, что мы и наблюдаем на снимках.

На спектрограмме сульфидов, полученных в кварцевой посуде из воды скважины № 3, видны лишь линии серебра (3280.7, 3382.9 A°).

Таким образом большое количество проведенных нами определений указывают, что в водах курорта Белокурихи есть тяжелые металлы, дающие нерастворимые в слабокислотной среде сульфиды. Спектральным анализом в выделенных сульфидах обнаружено серебро и олово.

В заключение отметим, что применение спектрального анализа уточняет и ускоряет получение данных о химическом составе минеральной воды, чем определяется необходимость широкого использования этого метода в анализе природных вод. Как показал опыт многих исследователей, в случае малой минерализации воды, следует исходить из концентрата, полученного от выпаривания сравнительно больших количеств воды (20—40 литров), что приводит к открытию в природных водах многих

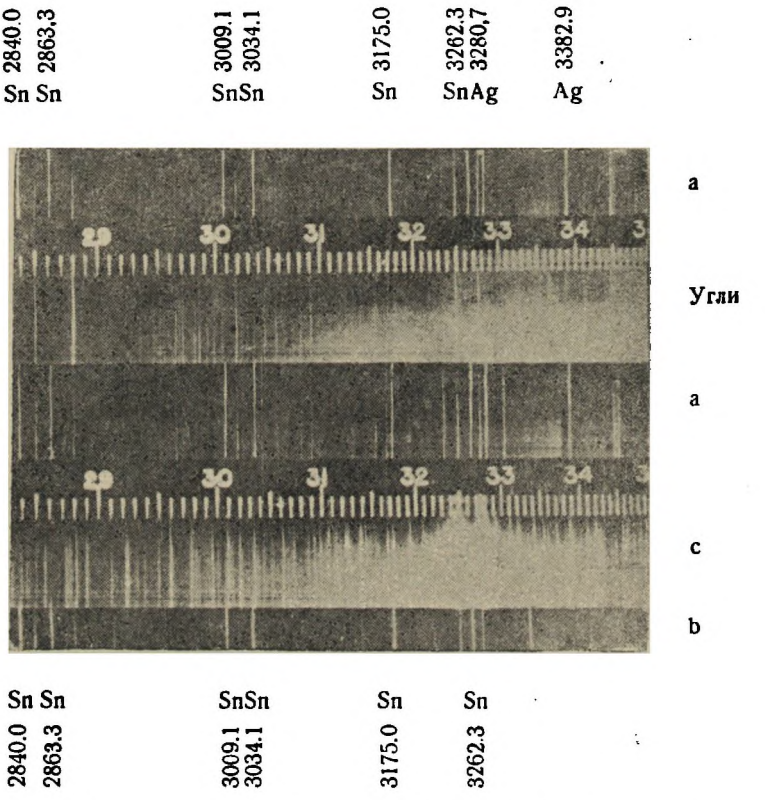


Рис. 2. a—спектр осадка сульфидов из воды эксплоатационного колодца № 1—2. b—спектр олова. c—спектр меди.

элементов. Даже существует мнение, что в природных водах, а в частности, в воде океана, можно найти все химические элементы. Например, в водах минеральных источников Виши (Франция) обнаружено сейчас до 50 различных элементов (7).

Несомненно, если при анализе вод курорта Белокурихи исходить из большого количества воды, чем использовали мы, и применить более глубокое разделение металлов, то число обна-

руженных элементов может возрасти за счет открытия ничтожных количеств различных элементов.

В работе мы не приводим отрицательных данных спектрального анализа на отдельные элементы, так как отрицательные указания на какой либо элемент не указывают еще на его отсутствие, но лишь определяют, что данной элемент не может быть открыт в условиях нашего опыта.

Таким образом, несколько ограничив малыми количествами воды широту исследования, мы получили данные о таких количествах отдельных элементов в воде, которые могли быть пропущенные в обычном химическом анализе, но в практике использования воды и при изучении источников эти элементы могут проявить, в той или иной степени, свое действие.

Значение элементов, находящихся в очень малых количествах (в рассеянном состоянии) в природных водах, определяется словами академика В. И. Вернадского (8) : „Мы знаем сейчас, что явления, вызываемые ничтожными по массе частями, играют в действительности огромную роль в природных процессах. Вся химия природной воды все более и более сводится к изучению малых сил. Количества, вещества, равные 10^{-1}—$10^{-17}\%_0$ по весу всей воды играют в ней основную первостепенную роль. Количества вещества, равные одной квадриллионной т. е. единице, деленной на единицу с 17 нулями, грамма в ста граммах воды, уже могут в известных случаях быть учитываемы и налагать на воду свойства, которые мы ярко и ясно различаем. Таковы, например, радиоактивные воды, содержащие радиевую эманацию, радон".

Выводы.

1. Работа является первым опытом применения спектрального анализа для качественного обнаружения в водах курорта Белокурихи, щелочных щелочно-земельных и тяжелых металлов.

2. В проанализированных водах скважины № 3 эксплоатационного колодца № 1—2, скважины № 2, спектрально обнаружены: Li, Sr, Zn, Ti (Mn?).

3) Установлено присутствие в водах тяжелых металлов, дающих в слабо-кислотной среде нерастворимые сульфиды. В них спектрально обнаружены серебро и олово.

ЛИТЕРАТУРА.

1. R. Bunsen u. G. Kirchhoff,—Ann. d. Phys. **153**, 358 (1861).
2. Gmelin-Krautz.—Hand d. anorg. Chem. **II**, 188 (1905).
W. H. Iansen u I. Heyes.—Zs. Zphisiol. Chem. **211**, 75 (1932).
W. Fresenius L. S.—analyt. Chem. **86**, 182 (1931).
V. Gazzi.—Ann. chim. appl. **24**, 595 (1934).
R. Bossuet.—C. R. **199**, 131, (1934).
3. A. Pereira-Forjaz.—C. R. **186**, 1366 (1928).
4. Н. Орлов.—Фарм. журн. СПБ **42**, 535 (1903).
5. Н. И. Вернадский.—Изв. Академ. Наук 163 (1909), 821 (1909), 1129 (1910), 187 (1911), 951 (1914), 988 (1914), 27 (1915).
6. М. Т. Линдтроп и Ю. М. Толмачев.—Доклады Акад. Наук, **III**, №7, 321 (1936).
7. В. А. Приклонский.—Материалы по методике гидрогеолгоич. и инженерно-геологич. исследований. Вып. **3**, 11 (1935).
8. В И. Вернадский.—Природа № 9, 735 (192 9).

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
1938 имени В. В. КУЙБЫШЕВА. Том. 94.

ТОПОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ.

А. П. Бунтин и И. В. Новик.

Сообщение 5-ое. Взаимодействие сернистого водорода с твердыми ацетатами.

В предыдущих сообщениях (1—4) было доказано, что сернистый водород реагирует с рядом кристаллических веществ в порядке истинно-гетерогенных или топохимических реакций. Как показали экспериментальные данные, скорость таких реакций зависит от целого ряда факторов, из которых наибольшее значение имеют: природа реагирующих веществ, степень дисперсности твердой фазы, действующая масса и температура.

Учитывая результаты указанных работ, а также ряда других работ, имеющих отношение к теории топохимических реакций (5—30), была предпринята настоящая работа для выяснения возможности образования сульфидов при действии газообразного сернистого водорода на твердые ацетаты металлов.

В качестве исходных ацетатов были взяты мелко-кристаллические ацетаты: $AgCH_3COO$, $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$, $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$, $Pb(CH_3COO)_2.3H_2O$ и $Cd(CH_3COO)_2.2H_2O$.

Используемый для опытов сернистый водород, получаемый обычным способом при взаимодействии сернистого железа с соляной кислотой, предварительно освобождался от примесей при помощи ряда поглотителей, а в некоторых случаях дополнительно еще просушивался при помощи P_2O_5.

Выводы о скорости реакций были сделаны по изменению в весе твердого компонента системы, с учетом анализов продуктов реакций.

Обработку ацетатов сернистым водородом проводили следующим образом.

Навеска ацетата в 1000 *мг* помещалась в стаканчик для взвешивания, имеющий объем в 12,6 *мл* с высотой в 3,2 *см* и диаметром в 2,2 *см*. Такие стаканчики с указанными навесками помещались в эксикатор с общим объемом в 1,9 *л*, который предварительно заполнялся сернистым водородом. В эксикатор через трубки в тубулусе пускали ток очищенного H_2S. Избыток H_2S отводился через отводную трубку. Скорость пропускания сернистого водорода регулировали таким образом, чтобы в эксикаторе давление его было постоянным и равно атмосферному давлению. В течение одного часа пропускали через эксикатор от 6 до 9 литров сернистого водорода.

После пропускания H_2S в течение определенного количества времени, стаканчики с содержимыми в них продуктами реакций

переносили в другой эксикатор, соединенный с помощью трубки в тубулусе с водоструйным насосом. В этом эксикаторе воздухом освобожденным от CO_2 и H_2O, в целях удаления уксусной кислоты и воды, проводилось проветривание продуктов реакции до постоянного веса. Все опыты проведены при температуре 16—17°.

Соблюдая указанные условия, были проведены следующие опыты.

1-й опыт. Кристаллические ацетаты: Ag, Zn, Cu, Pb и Cd были подвергнуты действию непросушенного сернистого водорода в течение 15 минут, после чего проводилось проветривание продуктов реакции до постоянного веса. Затем, обработав дополнительно в течение 20 минут полученные продукты сернистым водородом, вновь проводилось проветривание до постоянного веса, после чего следовала новая обработка в течение 30 минут, а затем снова проветривание до постоянного веса и т. д. В общем ацетаты были подвергнуты действию тока H_2S в течение 6 часов 05 минут в 8 этапов, при этом получены следующие данные:

Таблица 1.

Исходные ацетаты	Навеска ацетата в мг.	Убыль в весе в мг. Время в минутах								Общая убыль в весе	
		15 м.	35 м.	65 м.	125 м.	185 м.	245 м.	305 м.	365 м.	Получено	Теоретическая
Cd	1000	1,4	2,6	4,6	5,2	6,8	7,2	6,8	7,2	7,2	457,9
Cu	1000	13,0	63,8	167,2	302,0	497,0	491,6	489,0	487	497	520,7
Pb	1000	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	—	—	—	5,4	369,2
Zn	1000	21,8	93,6	216,6	378,6	482,0	506,0	522,6	533,0	533,0	556,0
Ag	1000	15,8	70,2	119,8	156,8	178,7	186,2	197,4	213,8	213,8	257,6

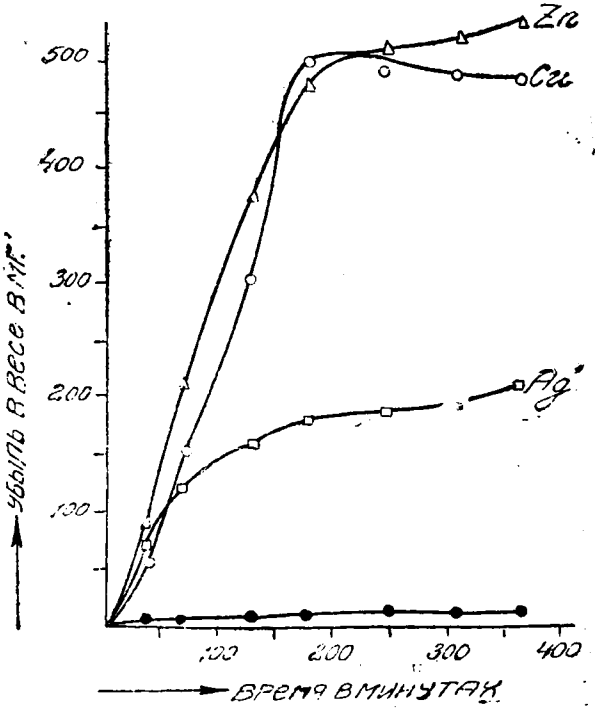
Как видно из таблицы и черт. № 1, наименьшие изменения в весе имели место для ацетатов Pb и Cd и наибольшие изменения в весе под действием сернистого водорода происходили для ацетатов Cu, Ag и Zn. Учитывая полученную убыль в весе и сравнивая ее значения с теми значениями, которые имели бы место при полном превращении ацетатов в сульфиды (табл. 1), возможно составить ряд ацетатов по их скорости взаимодействия с сернистым водородом. В таком ряду первое место будет занимать ацетат серебра, последнее—ацетат свинца.

Важно отметить, что в то время, как ацетат меди реагирует с H_2S энергично, ацетат свинца очень мало подвергается изменению в атмосфере H_2S.

На основании полученных данных возможно сделать также заключение, что реакции взаимодействия H_2S с ацетатами Cu и Zn уже в значительной степени заканчиваются спустя 180 минут от начала реакции, в то время как для AgAc это имеет место, примерно, через 125 минут. Как видно, превращения пол-

ностью исходных ацетатов в сульфиды возможно достичь при обработке их сернистым водородом в период, больший чем 365 минут. Следует обратить внимание на то, что в условиях опыта при обработке сернистым водородом ацетата меди в отрезок времени больше 180 минут, наблюдается увеличение в весе продукта реакции. Надо полагать, что это увеличение связано с тем, что образовавшийся при реакции сульфид меди при проведении проветривания окисляется под действием кислорода воздуха.

Далее, останавливаясь на характеристике продуктов реакций по их внешнему виду, следует отметить, что при действии H_2S



Черт. 1.

на кристаллы ацетата кадмия происходит изменение окраски кристаллов: кристаллы приобретают слабо желтоватую окраску. Кристаллы ацетата меди приобретают при этом темнофиолетовую окраску; кристаллический порошок ацетата свинца становится черным с металлическим блеском. Белые прозрачные пластинки уксуснокислого цинка мутнеют под действием сернистого водорода. Ацетат серебра образует с H_2S иглы стального цвета с металлическим блеском.

Эти факты указывают на то, что превращения ацетатов в сульфиды, очевидно, проходят без нарушения кристаллической

формы. Однако, уместно указать на то, что прочность полученных кристаллов, после действия сернистого водорода на ацетат меди и цинка, оказывается значительно меньшей, нежели прочность кристаллов исходных ацетатов. Последнее легко установить, подвергая механическому действию указанные кристаллы.

Таким образом, удалось убедиться в том, что сернистый водород, несомненно, реагирует с ацетатами, но это взаимодействие идет с различной скоростью с каждым из ацетатов. И если ацетаты свинца и кадмия фактически только сорбируют сернистый водород, то ацетаты меди, цинка и серебра химически реагируют с ним, превращаясь, очевидно, в соответствующие сульфиды.

Учитывая данное обстоятельство, а также имея в виду, что изучаемые реакции относятся к гетерогенным реакциям, для скорости которых имеет огромное значение удельная поверхность твердого компонента системы, был поставлен второй опыт с мелкокристаллическими порошками определенной дисперсности.

Для этого опыта были взяты те же ацетаты, которые служили исходными при первом опыте, но они были предварительно измельчены в порошки с дисперсностью в 0,25 *мм* и выше. Такие порошки подвергались действию сернистого водорода при соблюдении тех же условий, которые имели место и при первом опыте. Результаты опыта обобщены в табл. 2 и отражены графически на чертеже 2.

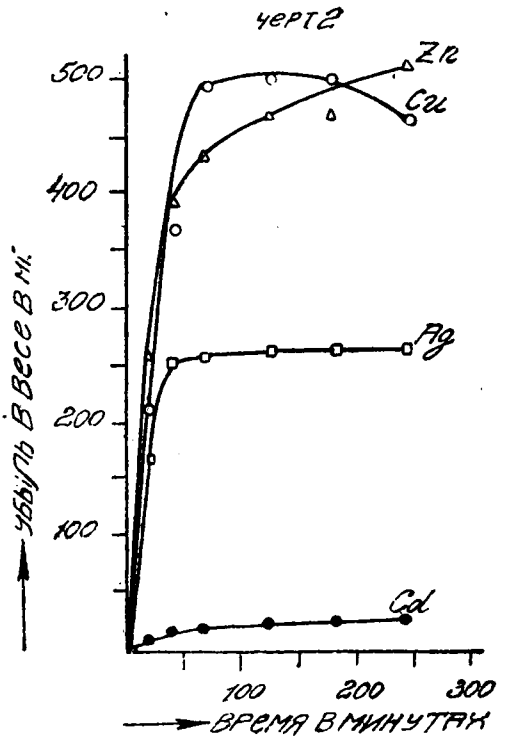
Таблица 2.

Исходные ацетаты	Навеска ацетата в мг.	Убыль веса в мг. во времени						Общая убыль в весе	
		15 м.	35 м.	65 м.	125 м.	185 м.	245 м.	Получено	Теоретическая
Cd	1000	9,6	11,0	15,4	16,6	17,6	21,2	21,2	457,9
Cu	1000	210,0	366,0	499,0	500,2	497,2	453,2	500,2	520,7
Pb	1000	1,6	2,4	2,0	9,0	9,0	9,0	9,0	346,2
Zn	1000	252,8	392,0	437,0	463,0	461,8	515,0	515,0	556,0
Ag	1000	176,4	251,0	252,4	254,0	254,0	254,0	254,0	257,6

Основываясь на приведенных данных в таблице № 2, можно сделать вывод, что при одной и той же степени дисперсности сравнительно хорошо реагируют с сернистым водородом ацетаты меди, цинка и серебра. Взаимодействие же ацетатов свинца и кадмия с сернистым водородом протекает с крайне незначительной скоростью. Создается впечатление, что в последнем случае реакции ограничиваются только пределами поверхностного слоя исходных кристаллов. Помимо этого, необходимо иметь в виду, что для ацетата серебра предельное изменение в весе достигается через 125 минут от начала реакции, наибольшая же скорость взаимодействия сернистого водорода с ацетатами меди и цинка имеет место в начале реакций.

Сравнивая данные табл. 2 с данными таблицы 1, можно сделать заключение, что увеличение степени дисперсности исходных ацетатов приводит к значительному увеличению скорости изучаемых реакций, исключением является лишь система с ацетатом свинца.

Учитывая полученные результаты, можно было так же считать, что твердые ацетаты, в порядке топохимических реакций,



Черт. 2.

возможно превратить в сульфиды под действием газообразного сернистого водорода. Однако, такое утверждение необходимо было обосновать, с одной стороны, анализами продуктов реакций и с другой стороны—дополнительными данными, указывающими на то, что рассматриваемые процессы являются, действительно, истинно гетерогенными. В последнем случае особенно важно было выяснить влияние на реакции кристаллизационной воды, содержащейся в ацетатах.

Дальнейшая работа и была направлена на выяснение состава полученных при реакциях соединений и, кроме того, внимание было сосредоточено на выяснении того, насколько присутствие

влаги в реакционных системах является решающим фактором для превращения ацетатов в сульфиды.

Для того, чтобы судить о составе получаемых соединений при действии сернистого водорода на ацетаты: меди, серебра и цинка, продукты реакций, образовавшиеся при проведении 2-го опыта, были подвергнуты анализу на содержание в них воды, металла и серы. При этом были получены следующие результаты (см. таблицу 3).

Таблица 3.

Вещество, подвергнутое анализу	Результаты анализа в % %				% % состав чистых сульфидов	
	H_2O	Me (Cu, Zn, Ag)	S	Всего	Me	S
Продукт взаимодействия Cu Ac с H_2S	0,44	60,08	40,16	100,68	66,47	33,53
Продукт взаимодействия Zn Ac с H_2S	2,02	63,97	31,49	97,48	67,40	32,60
Продукт взаимодействия Ag Ac с H_2S	0,57	92,60	10,61	103,75	87,06	12,94

Как видно из табл. 3-й, полученные соединения являются сульфидами, содержащими незначительные количества примесей.

Чтобы выяснить, насколько наличие в системах воды может влиять на возможность превращения ацетатов в сульфиды, все исходные кристаллические ацетаты были предварительно просушены до удаления как гигроскопической, так и кристаллизационной воды. Имея при этом в виду, что при просушивании могло наступить частичное термическое разложение ацетатов, просушивание было проведено следующим образом.

Были взяты навески ацетатов по 1000 *мг*. Эти навески подвергнуты одновременному просушиванию при различных температурах, с учетом изменений в весе во времени. Просушивание при каждой температуре проводилось почти до постоянного веса остатка. Результаты обозначены в таблице 4.

Таблица 4.

Исходные ацетаты	Исходные навески в мг.	Убыль в весе в мг.									Общая убыль в весе в мг.
		57—69° (1½ ч.)	69—75° (1 час)	73—74° (1 час)	75—85° (3 час.)	85—97° (1 час)	97—103° (1½ ч.)	100—105° (2 час.)	100—105° (3 час.)	100—108° (1 час)	
Cd	1000	36,2	53	46	4	0	1	0	0	3,4	140,2
Cu	1000	0	0,6	0	0	0	11	43	32	4	90,6
Pb	1000	117	16	0	0	0	0	0	0	7	142
Zn	1000	31,6	29	40	88	14	5	0	1	4	207,6
Ag	1000	4	4	9	0	0	0	1	1	—0,4	5,6

При анализе этих данных видно, что заметное термическое разложение ацетатов наступает при 100—108°.

Считаясь с последним фактом, просушивание ацетатов и было закончено при 100—108°. Интересно отметить, что легче всего при просушивании теряет воду ацетат свинца, затем ацетат кадмия, далее ацетат цинка и, наконец, ацетат меди, т. е. получается ряд ацетатов, противоположный тому, который имеет место при учете скорости взаимодействия ацетатов с сернистым водородом. Возможно, что такое явление оказывается неслучайным, а поэтому следует, в порядке дополнительных опытов, установить, в какой степени прочность связи кристаллизационной воды в ацетатах влияет на скорость взаимодействия ацетатов с сернистым водородом.

Просушенные при 100—108° ацетаты были подвергнуты, при соблюдении условий первого опыта, действию сернистого водорода, освобожденного от влаги при помощи P_2O_5. Полученные данные представлены в таблице 5 и на чертеже 3.

Таблица 5.

Исходные ацетаты	Исходные навески в мг.		Убыль в весе в мг. во времени						Общая убыль в весе в мг.	
	До просушки	После просушки	15 минут	35 минут	65 минут	125 минут	185 минут	245 минут	Получено	Теоретич.
Cd	1000	856,4	182,6	250,6	290,6	298,6	301,6	306,6	306,6	322,7
Cu	1000	909,4	109,0	269,0	400,0	417,0	417,0	420,2	420,2	430,4
Pb	1000	838,0	—	—	—	—	—	3,8	3,8	220,0
Zn	1000	787,4	121,0	203,0	265,0	281,0	303,0	342,0	342,0	391,8
Ag	1000	994,4	100,4	218,4	224,4	232,4	233,4	236,0	236,0	257,6

Как видно, присутствие воды в изучаемых системах не явилось главным фактором, обусловливающим возможность превращения ацетатов в сульфиды. Скорость реакций и при отсутствии воды оказалась значительной. Небольшие изменения в скорости реакций, по сравнению с результатами первого и второго опытов, можно объяснить увеличением удельной поверхности ацетатов при просушивании. Такое предположение хорошо согласуется с тем фактом, что просушенный ацетат кадмия прореагировал с сернистым водородом почти количественно (95,0%—теоретический расчет), в то время как кристаллический ацетат кадмия прореагировал всего на 4,63% (см. результаты второго опыта).

Установив таким образом, что для превращения ацетатов в сульфиды в изучаемых системах, присутствие воды является не обязательным, и что рассматриваемые реакции относятся к истинно-гетерогенным реакциям, было крайне интересно узнать, какое влияние на скорость реакции имеет выделяющаяся уксусная кислота. Можно было предполагать, что выделение уксусной кислоты на поверхности кристаллов будет значительно препятствовать нормальному протеканию реакции. Для проверки этого предположения был поставлен следующий опыт.

Были взяты те же кристаллические порошки, которые брались для проведения и первого опыта. Эти порошки обрабатывались сернистым водородом в таких же условиях, как и при проведении первого опыта, но перед взвешиванием стаканчики с содержимым не подвергались проветриванию, а сразу закрывались крышками и взвешивались. Проветривание до постоянного веса проводилось уже после того, как ацетаты в течение 240 минут были под действием H_2S. При этой методике экспе-

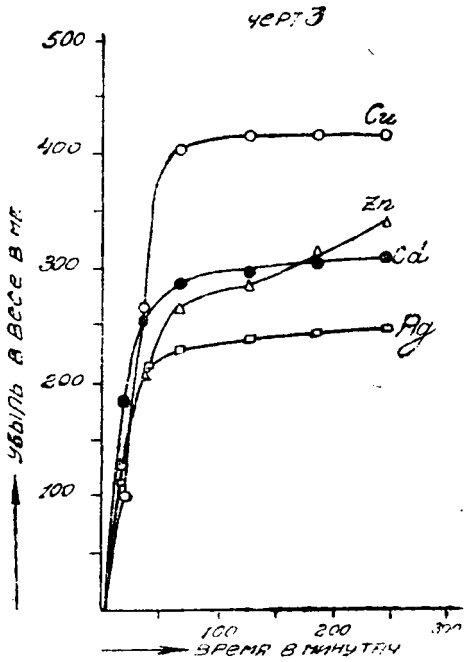


Рис. 3.

риментирования были получены следующие результаты (см. таблицу 6).

Основываясь на данных таблицы 6, можно сделать вывод, что в присутствии образующейся при реакциях уксусной кислоты реакции протекают в общем медленнее, чем при отсутствии уксусной кислоты. Однако, отрицательное влияние уксусной кислоты не для всех ацетатов одинаково; так, для ацетата серебра это влияние больше, нежели для ацетата цинка, а влияние уксусной кислоты на ацетат цинка, в свою очередь, больше, чем для ацетата меди. Надо полагать, что такое влияние уксусной кислоты связано с различной способностью ацетатов сорбировать уксусную кислоту, а также с наличием некоторой обратимости изучаемых процессов.

Таблица 6.

Исходные ацетаты	Навеска в мг.	Изменение в весе в мг. и во времени								После проветривания.	Результаты 1 опыта при 245 минутах.	Теоретич. убыль в весе
		15 мин.	30 мин.	60 мин.	90 мин.	120 мин.	150 мин.	180 мин.	240 мин.			
Cu	1000	+62,4	+82,0	+105,0	+118,0	+125,4	+130,4	+131,4	+129,8	−486,6	−491,6	−520,7
Zn	„	+18	+32,0	+45,0	+57	+67	+76	+84	+101	−421	−506	−556
Ag	„	+12	+10	+7	+5	+3	+1	−1	−5	−72	−186,2	−257,6

Обобщая полученные экспериментальные данные, можно составить следующую сводную таблицу (см. таблицу 7), характеризующую теоретически расчитанный процент выхода сульфидов.

Таблица 7.

Исходные ацетаты	Процент выхода сульфидов				
	CdS	CuS	PbS	ZnS	Ag_2S
Крупно-кристаллический порошок	1,5	95,45	1,46	95,87	83,0
Мелко-кристаллический порошок	4,66	97,01	2,43	92,6	98,83
Просушенные ацетаты . . .	95,01	97,63	1,72	87,29	91,61

Из таблицы № 7 видно, что из всех ацетатов только ацетат свинца не может быть, в сравнительно небольшой промежуток времени, превращен в сульфид под действием сернистого водорода. Что же касается остальных ацетатов, то все они, при надлежащих условиях, реагируют с сернистым водородом, причем реакции в некоторых случаях (Cu, Zn, Ag) протекают фактически количественно уже за 6—7 часов.

Особенного интереса в рассмотренных системах заслуживает поведение ацетатов кадмия и свинца. Если ацетат кадмия реагирует с сернистым водородом только при условиях предварительного удаления кристаллизационной воды, то ацетат свинца при этих же условиях изменяется в своем составе крайне незначительно. Параллельно с этим ацетат меди во всех трех

случаях (крупно-кристаллический порошок, мелко-кристаллический и просушенный) реагирует хорошо.

Вышеизложенное дает возможность предполагать, что в кристаллогидратах ацетатов вода может быть различно связанной и что возникающая при этом энергия кристаллической решетки, очевидно, определяет собой кинетику рассмотренных топохимических реакций. Выявить, насколько это имеет место при топохимических реакциях и установить закономерности, определяющие собою такую зависимость, является той задачей, которая в настоящее время нами разрешается.

Выводы:

1. Количественно изучено взаимодействие твердых ацетатов: Pb, Cd, Ag, Zn и Cu с газообразным сернистым водородом.
2. Установлено, что из указанных ацетатов с газообразным сернистым водородом хорошо реагируют только ацетаты Ag, Zn и Cu. Ацетат кадмия хорошо реагирует с сернистым водородом при условии предварительного просушивания при 100—108°.
3. Доказано, что все протекающие при этом реакции относятся к топохимическим реакциям.
4. На скорость реакций взаимодействий ацетатов с сернистым водородом влияет присутствие в системах уксусной кислоты, уменьшающей скорость реакции, в то время как присутствие влаги, наоборот, содействует увеличению скорости реакций.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Труды Воронежского Университета. VIII. В. 2. 6—10 (1935).
2. То же. VIII. В. 2. 11—17 (1935).
3. То же. VIII. В. 4. 21—26 (1935).
4. То же. VIII. В. 4. 27—29 (1935).
5. Лащенко П. Н. Об активной массе твердой фазы в обратимых реакциях среди электролитов, г. Новочеркасск (1910).
6. Kohlschütter V. Koll. Z. 42, 254 (1927).
7. Izmailov S. Sow. Phys. 4, 835 (1933).
8. Roginsky S. Sow. Phys. 1, 640 (1932).
9. Nernst W. Z. f. phys. Ch. 47, 52.
10. Brunner. Z. f. phys. Ch. 47, 56.
11. Goldschmidt. Z. f. phys. Ch. 31, 235.
12. Гиншельвуд Г. Кинетика газовых реакций, г. Москва (1933).
13. Мак-Бэн В. Сорбция газов и паров твердыми телами, г. Москва, (1934).
14. Zawadzki J. Roczniki Chem. 14, 823—42 (1934).
15. Ilinski M. Roczniki Chem. 14, 1857—64 (1934).
16. Morawek. Arkiv f. Kemi. 8, 1—18 (1923).
17. Kolthoff I. Koll. Z. 30, 35 (1922).
18. Алексеевский Е. В. Журнал Русск. Хим. Об-ва (Ж.Р.Х.О.) LXII, 817 (1930).
19. Ипатьев В. Н. и Фрейтаг К. (Журнал Общей Химии) Ж.О.Х. V. (LXVII), 580 (1935).
20. Biltz. Koll. Z. 7, 113 (1910).
21. Reichler I. J. Chim. Phys. 7, 362.
22. Никитин Л. Ж.Р.Х.О. LXII, 915 (1930).
23. Feitknecht W. Helv. Chim. Act. 9, 1018 (1926).
24. Dölter. Z. f. kryst. 13, 624 (1886).
25. Roginsky S. u. Schulz E. Z. phys. Ch. 138, 21 (1928).
26. Frankerburger. Z. f. Elektochm. 32, 481 (1926).
27. Standiger. Ber. d. deutsch. Ch. Ger. 59, 3019 (1926),
28. Weinschnek. Z. f. krystall. 17, 498 (1890).
29. Путилова И. Ж.О.Х. V, 934 (1935).
30. Липатов С. Ж.Р.Х.О. LXII. 450 (1926); (Журнал Русск. Хим. Об-ва) Ж.Р.Х.О. LVIII, 981 (1926); Ж.Р.Х.О. LIX, 112 (1927); Ж.Р.Х.О. LIX, 977 (1927); Ж.Р.ХО. LXI,1259 1929); Ж.Р.Х.О. LXII, 1759 (1930).

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
1938 имени В. В. КУЙБЫШЕВА. Том. 94.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ВЯЗКОСТЬ СИСТЕМЫ ХИНОЛИН —ТРЕХХЛОРИСТЫЙ ФОСФОР.

Б. Г. Дмитриев и А. И. Губкин.

Имеется ряд работ по исследованию систем галогенидов мышьяка и сурьмы с гетероциклическими основаниями и в частности с хинолином. [1,2,3,4]. В меньшей степени изучены системы тех же оснований с треххлористым фосфором, представляющие относительно большие экспериментальные трудности, ввиду летучести и гигроскопичности PCl_3.

Нами были сделаны попытки изучения систем: пиррол-трехххлористый фосфор, пиридин-треххлористый фосфор на вязкость и электропроводность. Однако эти системы оказались гетерогенными почти по всем составам при различных температурах вплоть до температуры кипения PCl_3.

В настоящей работе нами исследована система Хинолин-трехххлористый фосфор.

Это имеет интерес в том отношении, что фосфор-производные гетероциклов хинолинового типа вообще очень мало исследованы. Имеется лишь работа Райкова и Штарбанова [5], описывающая соединение $C_9H_7N\ H_3PO_4$ и работы Михаэлиса [6.7], описывающие ряд продуктов конденсации трехххлористого фосфора с тетрагидрохинолином.

Однако хинолиновое ядро служит основанием многих алколоидов. Установление существования тех или иных продуктов конденсации хинолина с треххлористым фосфором и в дальнейшем изучение этих продуктов с установлением типа связи, проявляемого в них хинолином, имеет существенное значение. Первое указание на существование взаимодействий в системе Хинолин—треххлористый фосфор несомненно могут дать методы физико-химического анализа. В этом разрезе мы и подошли к изучению данной системы.

Методика работы нами была принята в основном та же, что при аналогичных исследованиях проф. Усановичем и его сотрудниками [8, 9, 10, 11, 12 и др].

Исходными продуктами служили PCl_3 марки Kahlbaum" freiwasser" (Für wissenschaftliche Zwecke) и хинолин дважды перегнанный при постоянной температуре.

Оба продукта дали отрицательные результаты при измерении электропроводности вплоть до $\chi < 10^{-8}$ на 1 $см^3$ системы.

Измерения плотности и вязкости для хинолина дали (табл. № 1) хорошие совпадения с данными, приводимыми рядом авторов

[13, 13]. Для треххлористого фосфора мы получили результаты, несколько отличные от полученных ранее Розентретер [15].

Все измерения проводились нами в водяном термостате с терморегулятором или термометром Бекмана (для t° — 10°) в условиях колебания t° не более ± 0,05. Измерения при нулевой температуре велись в тающем льде.

Определения плотностей производились в пикнометре с градуированной шейкой и пришлифованной пробкой. Вязкость определялась в вискозиметре Оствальда, герметически закрывавшемся на себя через трехходовой кран при помощи каучуковой трубки. Электропроводность измерялась в сосуде, применявшемся в аналогичных работах проф. Усановичем и его сот-

Таблица 1

% Mol P Cl_3	d_0	η_0	d_{10}	η_{20}	d_{10}	η_{20}	d_{80}	η_{80}	d_{40}	η_{40}	d_{60}	η_{60}
0,	1,109	6,58	1,101	4,85	1,094	3,70	1,086	2,94	1,078	2,37	—	—
0,85	1,113	8,62	1,105	5.91	1,097	4,44	1,089	3,38	1,081	2,68	—	—
1,12	1,115	9,41	1,106	6,26	1,098	4,76	1,090	3,64	1,082	2,84	—	—
2,31	1,121	9,28	1,112	6,19	1,103	4,71	1,095	3,59	1,087	2,80	—	—
3,00	1,125	9,14	1,116	6,12	1,106	4,64	1,098	3,56	1 090	2,78	—	—
7,93	1,148	7,67	1,139	5,26	1,130	3,96	1,121	3,06	1,112	2,44	—	—
11,20	1,164	6,86	1,152	4,92	1,144	3,67	1,136	2,90	1,126	2,34	—	—
19,43	1,204	6,00	1,193	4,23	1,183	3,22	1,173	2,56	1,164	2,08	—	—
25,54	1,232	5,46	1,220	3,92	1,210	3,00	1,201	2.38	1,191	1,96	1,183	1,47
30,74	1,257	4,86	1,245	3,:5	1,233	2,74	1,222	2,24	1,211	1,85	1,190	1,37
33,93	1,274	4,46	1,259	3,22	1,250	2,54	1,240	2,06	1,230	1,74	—	—
36,62	1,285	3,95	1,272	2,96	1,260	2,35	1,249	1,89	1,239	1,58	1,217	1,19
39,21	1,294	3,72	1,281	2,80	1,270	2,21	1,260	1,75	1,249	1,49	—	—
51,59	1,359	2,68	1,345	2,12	1,331	1,72	1,318	1,43	1,305	1,20	—	—
66,05	1,432	1,84	1,418	1,50	1.405	1,23	1,390	1,05	1,376	0,96	1,348	0,77
77,83	1,498	1,28	1,483	1,08	1,467	0,95	1,451	0,84	1,436	0,76	1,405	0,64
86,28	1,540	1,00	1,523	0,88	1,506	0,81	1,489	0,72	1,472	0,68	1,438	0,56
100	1,613	0,716	1,594	0,675	1,575	0,616	1,557	0,580	1,540	0,540	1,505	0,486

Таблица 2

Мол.% P Cl_3	$\chi_0 \cdot 10^{-5}$	$\chi_{10} \cdot 10^{-5}$	$\chi_{20} \cdot 10^{-5}$	$\chi_{30} \cdot 10^{-5}$	$\chi_{40} \cdot 10^{-5}$	$\chi_{60} \cdot 10^{-5}$	$\chi_{80} 10^{-5}$
0	—	—	—	—	—	0,00	—
2,31	2,52	3,24	3,97	4,70	5,43	6,92	—
7,93	3,04	3,90	4,76	5,63	6,50	8,21	—
11,20	3,27	4,16	5,04	5,93	6,82	8,59	—
15,97	3,06	3,80	4,64	5,50	6,33	8,05	9,76
30,74	2,19	2,58	2,95	3,32	3,70	4,45	5,18
36,62	1,78	2,11	2,44	2,78	3,10	3,76	4,42
51,59	1,31	1,44	1,57	1,70	1,83	2,08	2,35
66,05	0,82	0,88	0,94	1,00	1,10	1,20	1,30
77,83	0,16	0,18	0,20	0,24	0,26	0,32	0,37
86,28	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,12	0,13
100	—	—	—	—	—	0,00	—

рудниками [12], с калиброванным мостиком (сопротивл. прибл. 55 Ω) и магазином сопротивления Вимса 0,1—50000 Ω.

Результаты измерений плотностей (d_4^t), вязкостей (η), выраженных в сантипуазах и удельных электропроводностей (χ), выраженных в обратных омах, приводятся в табл. 1 и 2 и графически изображены на рис. 1 и 2.

Кривые вязкости $\eta = f(t)$ построены нами лишь до $t = 40°$, так как при более высоких температурах встречается ряд трудностей при измерении вязкости благодаря значительной плотно-

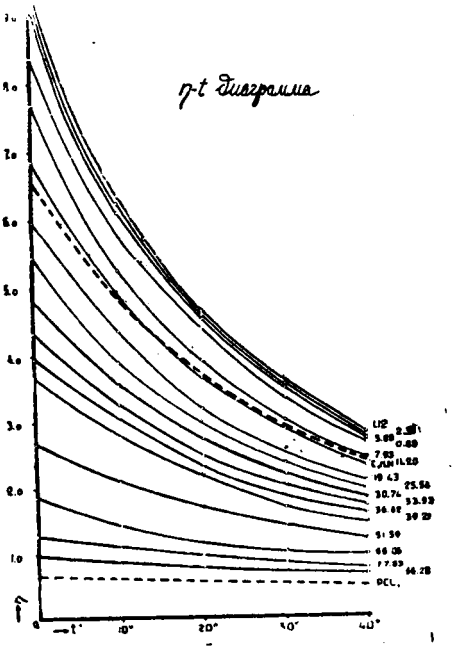


Рис. 1.

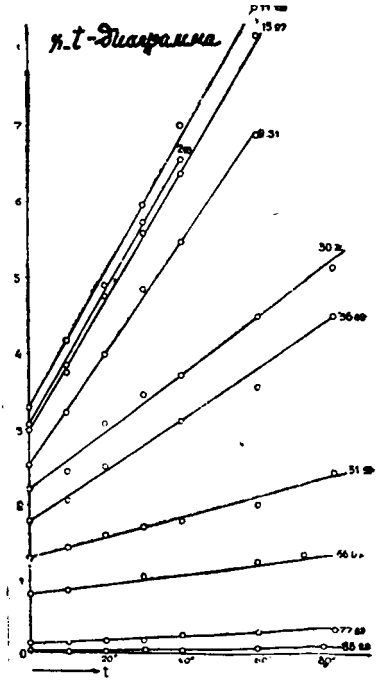


Рис 2.

сти паров PCl_3, действию их на резину и т. д., а также самый ход кривых нехарактерен (малый наклон) и не может быть гарантирован достаточно точно. Рис. 1 обнаруживает аналогичный ход кривых η для всех составов.

Рис. 2, показывающий $\chi = f(t)$, с несомненностью обнаруживает прямолинейную зависимость χ от t, что прослежено нами до 60—80°.

Исходя из интерполированных данных графиков 2 и 3, получаются следующие изотермы вязкости (рис. 3) и электропроводности (рис. 4).

Вязкость чистых компонентов весьма различна и трудно было ожидать появления максимума на составе возможного соедине-

ния. Действительно, в пределах систем, отвечающих простым кратным отношениям, максимума не оказалось. Однако, в области 33% Mol PCl_3 с несомненностью обнаружился перегиб в ходе всех пяти приводимых изотерм (0°, 10°, 20°, 30° и 40°).

Изотермы высших температур (60°, 80° на графике не приведенные) имеют слишком размазанные перегибы.

В области крайних со стороны хинолина составов 2—3% PCl_3 обнаружилось аномальное возрастание вязкости. Максимум здесь при соотношении PCl_3 к C_9H_7N порядка 1/30—1/50 не может указывать на образование компонентами определенного соединения.

Отнести появление максимума за счет примесей едва ли возможно, т. к. нами были приняты достаточные предосторожности

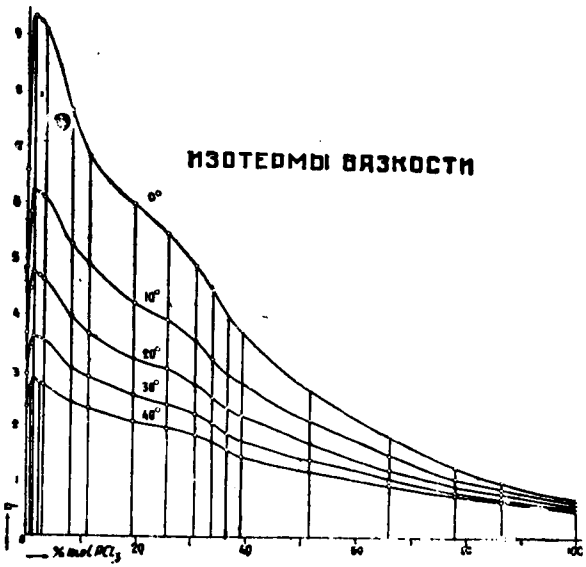


Рис. 3.

в отношении выбора препаратов и изоляции системы от водяных паров. Кроме того, при составлении этих бедных PCl_3 систем нами брался хинолин различной отгонки и PCl_3 различной сохранности. Однако, каждый раз в ряде пробных опытов, как с возможно чистыми системами, так и с системами с добавками небольших количеств воды, значения вязкости приблизительно укладывались на указанной экстремальной кривой.

Наиболее вероятной трактовкой наблюдаемого хода вязкости ситемы нам кажется след. схематическое объяснение.

При наличии в системе больших количеств PCl_3 и малых (или средних) количеств хинолина, последний целиком входит в молекулярное соединение с $PCl_3.33\%$ PCl_3 отвечает неустойчивое

молекулярное соединение 2 $C_9H_7N.PCl_3$. Это выражается появлением перегиба на изотерме вязкости [или максимума на производной кривой $\frac{d\eta}{dc} = f(c)$].

Далее в области составов прилегающих к C_9H_7N мы предполагаем образование крупных агрегатов за счет сольволиза PCl_3 хинолином и ассоциации последнего. Увеличение избытка хинолина влечет за собой рост этих агрегатов и при соотношении 1 : 30—1 : 50 PCl_3 к C_9H_7N наблюдается связывание большей его части.

Факт сольватации образующего продукта хинолином едва ли подлежит сомнению, ибо во-первых соединение это диссоциировано, за что говорит наличие электропроводности, значительной именно в области этих составов, и во вторых сам хинолин обладает значительной полярностью (диэл. пост. 8,8).

В пользу высказываемой точки зрения говорят также некоторые указания (которые мы однако не считаем достаточными) на ассоциацию в системах богатых хинолином и в самом хинолине, а именно: Для неассоциированных систем эмпирически установлена зависимость $\eta = Al^{\frac{B}{T}}$ [16], или $\lg\eta = A' + B'.\left(\frac{1}{T}\right)$ где B (или B′) изопикническая константа. График $\lg\eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис. 5, построенный по данным таблицы № 3) дает значение B = tg угла наклона линий к оси $\left(\frac{1}{T}\right)$. Для PCl_3 и систем богатых им функция $\lg\eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$ линейна и B′ постоянна. Для хинолина же и особенно для систем богатых им B′ не является постоянной, зависимость $\lg\eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$ не линейна, что, как указывает Усть-Качкинцев [17] имеет место для ассоциированных систем.

Попутно скажем, что построение кривой и изменение B в функции состава, применяемое обычно в подобных исследованиях, в случае ассоциированных систем теряет смысл. Действительно, попытки построений соответствующей кривой (здесь не приводимой) по средним значениям B′ дали кривую, напоминающую по ходу изотермы $\eta = f(c)$, не поддающуюся рациональной трактовке.

Электропроводность систем со стороны PCl_3 имеет весьма малое значение (порядка 10^{-7} Ω^{-1}).

Начиная с состава 75—80% PCl_3 изотермы $\chi = f(c)$ резко поднимаются вверх, в области 55—65% дают небольшой перегиб и далее опять резкий рост вплоть до 15—12%. На составе

Таблица 3

Мол. % PCl_3	$\lg\gamma_i 0°$	$\lg\gamma_i 10°$	$\lg\gamma_i 20°$	$\lg\gamma_i 30°$	$\lg\gamma_i 40°$	$\lg\gamma_i 60°$
0	0,818	0,686	0,568	0,469	0,373	—
7,93	0,885	0,721	0,598	0,486	0,388	—
19,43	0,778	0,626	0,508	0,408	0,319	—
33,93	0,649	0,508	0,405	0,314	0,240	—
39,21	0,570	0,447	0,344	0,243	0,170	—
51,59	0,428	0,326	0,235	0,156	0,079	—
77,83	0,107	0,033	1,978	1,924	1,881	1,806
86,28	0,000	1,994	1,908	1,857	1,832	1,748
100	1,855	1,829	1,790	1,763	1,732	1,687

прибл. 11% PCl_3 наблюдается резкий максимум, имеющий значения $3{,}15.10^{-5}\,\Omega^{-1}$ на изотерме $t=0°$ и более $1.\ 10^{-4}\,\Omega^{-1}$ на изотерме $t=80°$. Смещение максимума электропроводности нами

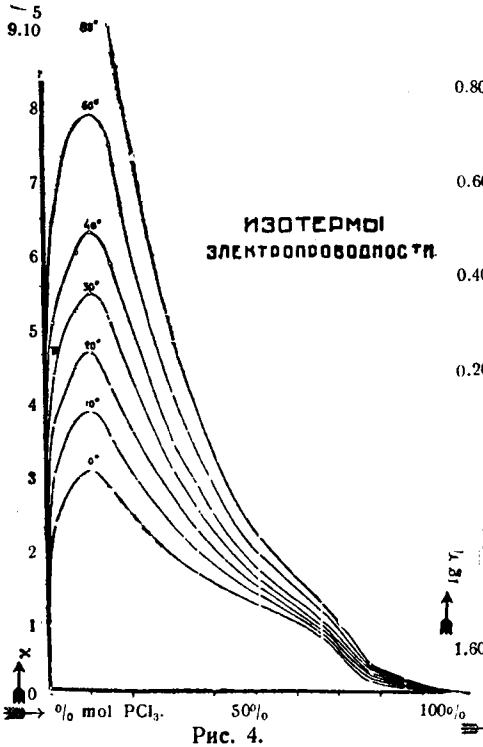


Рис. 4.

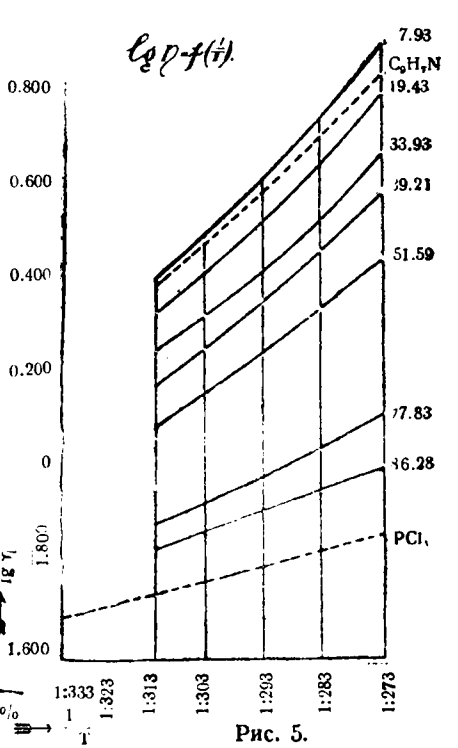


Рис. 5.

не наблюдалось и, если и имеет место, то в весьма небольшой степени.

Максимум или резкое возрастание электропроводности (перегибы), как доказано работами Н. Трифонова [18], указывают не

на состав соединения, а наоборот, на промежуточные составы, где один из взятых компонентов, или образующееся в системе соединение, являются электролитически растворенными в другом.

Полученный нами максимум в области приблизительно 11% и перегиб в области 55—65% дает основания предполагать образование соединения на составе промежуточном указанным, что вполне согласуется с результатами, даваемыми наблюдением вязкости.

Ход температурного коэфициента электропроводности $\frac{d\chi}{dt}$ не приводится нами, т. к. не дает максимума и подобно температурному коэфициенту $\frac{d\eta}{dt}$ не дает возможности рациональной трактовки.

В заключение приведем некоторые замечания, характеризующие поведение системы:

1. При сливании компонентов наблюдается небольшое разогревание, достигающее при составах 30—50% PCl_3 10—15°, что указывает на некоторый химизм в системе, однако, не ярко выраженный.

2. Система окрашена в желтый до оранжевого цвета, и наиболее интенсивно в области малых концентраций PCl_3, (0,05% и выше). Этот факт межет разсматриваться в согласии с предположением о сольватно-ассоциатной конденсации в указанной области.

3. Свойства системы: вязкость, электропроводность со временем (1—3 суток) и в результате нагревания (до 60—100°) заметно не изменяются; водой система разрушается с выделением хинолина, т. е. взаимодействие в системе очевидно лишь комплексно-молекулярного типа.

4. Плотность паров PCl_3 по составам падает особенно заметно при уменьшении относительного количесва PCl_3 от 40 до 30% Мол. Этот факт (к сожалению, не изученный нами детально) служит по нашему мнению достаточно веским подтверждением образования соединения PCl_3. 2 C_9H_7N и указывает, что наиболее надежным путем дальнейшего исследования данной системы является тензиометрический анализ.

Выводы:

1. Получены изотермы вязкости системы C_9H_7N—PCl_3 для 0°, 10°, 20°, 30° и 40°.

2. Получены изотермы электропроводности для той же ситемы при 0°, 10°, 20°, 30°, 40° и 60°.

3. В системе установлено не ярко выраженное химическое взаимодействие.

4. Установлено существование комплексного соединения PCl_3. 2 C_9H_7N.

В заключение считаем своим долгом выразить благодарность П. П. Попову за предложенную тему и литературные указания.

Литература:

1. S. Fränkel и P. Löwy. Berichte 46, 2546 (1913).
2. Weinland и. Schmid. Z. anorg. Chem. 44, 37. 1905.
3. Rajendra Nath. Sen and Gopel Krisrna Muherjee. I Indic. Chem .Soc. II. 541 (34).
4. P. Pfeiffer и K. Schneiden. Betichte 68. 50. 1935.
5. P. Reikow и P. Schtarbanow. Chem. Zts 25. 280.(1901).
6. A. Michaelis Berichte 31. 1037 (1898).
7. A. Michaelis. Lieb. Ann 326. 129 (1913).
8. Ф. Терпугов—Ж.О.Х. (Журнал Общей Химии.) 2. 848. 1934.
9. Б. Кондратенко—Ж.О.Х. 2 868 1932.
10. Штамова—Ж.О.Х. 2 241 1934.
11. М. Усанович—Изв. Сиб. Физ. Тех. Ин-та т 1 Вп. 3. 1932.
12. М. Усанович и Ф. Терпугов—Ж.О.Х. 2. 447. 1932.
13. Справ. Физ. Хим. Техн. величин. V стр. 163.
14. Справ. Физ. Хим. Техн. величин. X стр. 84.
15. Р. Розентретер—Ж.О.Х. 2. 878. 1932.
16. Формула предложена I. Frenkel. Z. Phys 36. 66. 1926.
17. В. Усть-Качкинцев—Ж.О.Х. 5. 892. 1935.
18. Н. Трифонов—Изв. Пермск. Биол. Ин-та VII 7—8,347 (1931).

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
1938 имени В. В. КУЙБЫШЕВА. Том. 94.

АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА НА МЕТАЛЛИЗИРОВАННОМ СТЕКЛЕ.

Л. Г. Майдановская.

В одной из предыдущих работ [1] нами была обнаружена активированная адсорбция водорода на стекле „Пирекс" в интервале температур 200—500°С; причем на платинированном стекле величина и скорость адсорбции была больше, чем на неплатинированном.

Представлялось интересным провести подобные опыты на стекле, покрытом металлами, употребляющимися в гидрогенизационном катализе, а именно: никелем, медью и кобальтом.

Экспериментальная часть.

Опыты проводились в обычной адсорбционной установке [1, 2]. Величина и скорость адсорбции определялась по изменению давления H_2 в системе. Так как применяемые давления в системе были небольшими (0,3 — 0,32 *мм*), то измерения производились манометром Мак-Леода. Водород получался электролитически [3].

Стекло „Пирекс" измельчалось до величины зерна, равного в диаметре приблизительно 1 *мм*, обрабатывалось разбавленной HNO_3 затем тщательно промывалось дестиллированной водой. Покрытие стекла металлами производилось следующим образом. Порция истолченного стекла смачивалась несколькими куб. сантиметрами раствора азотнокислой соли данного металла. После этого стекло высушивалось и прокаливалось на спиртовой горелке; во время прокаливания азотнокислая соль разлагалась с образованием окисла металла. Стекло, покрытое окислом металла, восстанавливалось водородом при температуре 350 — 400°С в течении 12 — 15 часов. Таким образом приготовленное стекло, покрытое 0,5% по весу металлом в каждом случае, употреблялось в опытах по адсорбции водорода. Вес адсорбента был равен 30 граммам. Обезгаживание адсорбентов производилось при температуре 550°. Интервал температур для исследования был взят тот-же, что и в предыдущей работе [1], а именно: от—183 до 500°С. Начальные давления водорода были равными 0,3—0,32 *мм* Hg. Для сравнения количеств адсорбированного газа на разных адсорбентах, количество адсорбированного водорода бралось приблизительно за равный промежуток времени, именно за пять часов.

На стекле, покрытом кобальтом, при т-ре—180° обнаружена Ван-дер-Ваальсова адсорбция водорода, доходившая до 10,8 *мм*³

Таблица 1.

Адсорбция водорода на чистом стекле.

t°C	A *мм*³
—183	0,0
20	0,0
215	0,0
310	0,3
400	4,6
500	16,6

Таблица 2.

Адсорбция водорода на стекле, покрытом медью.

t°C	A *мм*³
20	0,0
205	6,8
320	11,4
370	17,2
405	33,0
500	48,0

Таблица 3.

Адсорбция водорода на стекле, покрытом кобальтом.

t°C	A *мм*³
—183	10,8
20	0,0
225	3,5
340	9,0
400	23,5
450	33,5
485	94,2

Таблица 4.

Адсорбция водорода на стекле, покрытом никелем.

t°C	A *мм*³
—183	0,15
20	0,0
150	13,0
405	85,0

Таблица 5.

Стекло, покрытое никелем t°—405°C		Стекло, покрытое кобальтом t°—400°C.		Стекло, покрытое медью t°—405°C.	
Время в минутах	A *мм*³	Время в минутах	A *мм*³	Время в минутах	A *мм*³
0	0,0	0	0,0	0	0,0
2	19,4	4	7,0	7	3,9
3	26,4	14	9,1	15	5,7
6	38,7	28	10,7	215	13,3
143	82,8	105	16,4	180	27,5
150	83,7	168	19,0	270	30,7
155.5	83,9	202	20,0		
		250	22,0		

на 30 *гр* адсорбента и очень ничтожная на стекле, покрытом никелем (0,15 *мм*³). Количества адсорбированного водорода на стеклах, покрытыми металлами в области активированной адсорбции, в несколько раз превышают адсорбированное количество водо-

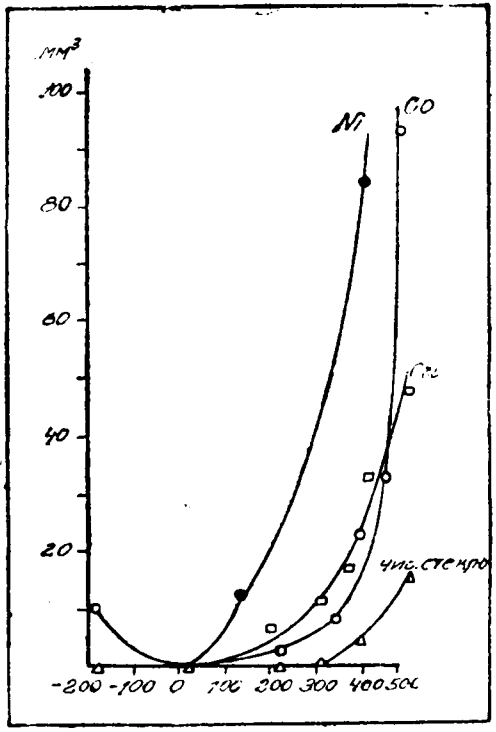

мм³
100
80
60
40
20
Ni
Co
Cu
чис. стекло
-200 -100 0 100 200 300 400 500

Рис. 1.

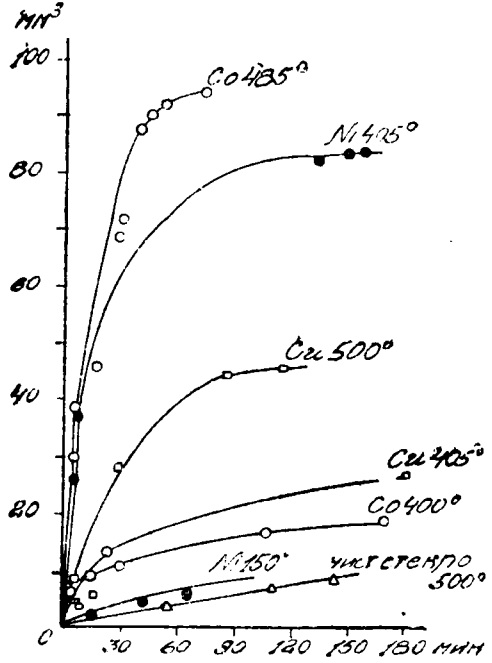

мм³
100
80
60
40
20
Co 485°
Ni 485°
Cu 500°
Cu 405°
Co 400°
Ni 150°
чис стекло 500°
0
30
60
90
120
150
180 мин

Рис. 2.

Таблица 6.

Чистое стекло t° опыта 500°		Стекло, покрытое медью t°—500°		Стекло, покрытое кобальтом t°—485°	
Время в минутах	A *мм*³	Время в минутах	A *мм*³	Время в минутах	A *мм*³
0	0,0	0	0,0	0	0,0
21	0,5	2,5	1,5	2	25,0
53	3,5	4,5	5,7	3	30,8
109,5	7,8	6,5	8,1	5	38,5
142	8,8	28,5	28,3	14	46,4
		84,0	44,5	28	69,0
		113,5	45,9	30	71,9
				39	87,7
				44	90,5
				50	91,5
				73	94,2

рода на чистом стекле. Результаты опытов сведены в таблице 1, 2, 3, 4 и графически представлены на рис. 1, где t°—температура в градусах Цельсия, A — адсорбция в кубических миллиметрах при атмосферном давлении и O° на 30 *гр* адсорбента.

Таблицы и график показывают значительную разницу в количествах адсорбированного водорода, стеклами, покрытыми никелем, кобальтом, медью и чистым стеклом, причем для стекла с никелем изобара имеет более крутой подъем по сравнению со стеклами, покрытыми кобальтом и медью. Скорость процесса адсорбции для всех металлизированных стекол мало отличается друг от друга в области низких температур. При высоких температурах, как это видно из таблиц 5 и 6 и рисунка 2, скорость процесса адсорбции на стеклах, покрытых кобальтом и никелем значительно больше, чем на стекле, покрытом медью. Таблицы 5 и 6 показывают количество адсорбированного водорода на данных стеклах в течении первых 2—3-х часов опыта. Рисунок 2 выражает это графически.

Заключение.

1. Изучена адсорбция водорода в интервале температур от—183° до 500° при давлении водорода 0,3 *мм* на стекле „Пирекс", покрытом медью, кобальтом и никелем.

2. В интервале температур—183° в условиях давлений водорода порядка 0,3 *мм* на стекле, покрытом кобальтом, обнаружена небольшая Вандерваальсова адсорбция, которая, вероятно, проходит на самом кобальте. В области активированной адсорбции водорода на стекле (200—500°), адсорбция на стеклах, покрытых медью, кобальтом и никелем, в несколько раз больше, чем на чистом стекле.

3. Наибольшая скорость адсорбции наблюдена для стекла, покрытого никелем.

4. Ускорение процесса активированной адсорбции на металлизированных стеклах по сравнению с чистым стеклом может быть объяснено катализирующим действием металлов: никеля, кобальта и меди, из которых первый оказался наиболее активным.

В работе принимал участие студент Томского Государственного университета Житков С. Ф.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Л. Г. Майдановская.—Журнал Физической Химии. 4, IIII, 1935.
2. R. Burstein, P. Lewin и S. Petrow.—Phys. Zeit. d. Sow. 4, 197, 1933.
3. B. Bruns и A. Frumkin.—Z. Phys. Chem. 141, 146, 1929.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Тронов Б. В.—К вопросу о механизме окисления каменного угля и о причинах его самовозгорания 3

Тронов Б. В и Яловая М. Т.—Скорость окисления непредельных карбоновых кислот перманганатом калия. 37

Кравченко А. И.—Скорость окисления энолизируемых веществ перманганатом калия в различных условиях 44

Кравченко А. И.—Окисление альдегидов и кетонов марганцево-кислым калием в различных условиях, как методы определения энолизации их в присутствии щелочи 55

Бонь М. Д.—Механизм окисления непредельных углеводородов 75

Бонь М. Д.—Действие озона на непредельные органические соединения . 98

Тронов Б. В. и Ченцова М. А.—Скорость расщепления бромистым водородом эфиров некоторых минеральных и органических кислот . . . 106

Ермин В. Н.—Состав минеральных вод курорта Белокурихи по данным спектрохимического анализа. 111

Бунтин А. П. и Новик И. В.—Топохимические реакции. 119

Дмитриев Б. Г. и Губкин А. И.—Электропроводность и вязкость системы хинолин—трехлористый фосфор. 130

Майдановская Л. Г.—Адсорбция водорода на металлизированном стекле 138

Ответ. редакторы: проф. Б. В. Тронов.
И. о. проф. А. П. Бунтин.
Тех. редактор—А. Ф. Лалетин.

Уполобллита № Б—164 1938 г.
Сдано в набор 13/II-1938 г.
Подписано к печати 20/IX-1938 г.
Статформат 150×225/16

Объем 9 п. л., авт. л. 13,9
Тип. знак. в печ. л. 48000.
Тираж 500 экз.
Заказ № 596-1938 г.

Типография изд. „Красное Знамя"—Томск, Советская ул. 3.

Таблица относительных скоростей реакции.

Кислоты	Относительная скорость реакции (разделенная на 10^4) для среды																							
	Щелочной						Нейтральной						свободной кислоты						+ H_2SO_4					
%	0—10	10—20	20—30	30—40	40—50	50—54	0—10	10—20	20—30	30—40	40—50	50—54	0—10	10—20	20—30	30—40	40—50	50—54	0—10	10—20	20—30	30—40	40—50	50—54
Кротоновая	110	84,3	67	—	—	—	29,7	45,6	42,2	31,2	31,7	33	—	—	423	208	112	100	—	—	—	410	238	236
Хлоркротоновая	19,7	31,3	27,4	30,7	25,3	17,8	28,8	31,7	28,1	28,5	29,5	23,3	—	188	117	112	133	103	—	295	188	183	174	205
Ундециленовая	37,4	49	60,3	44,2	19,9	14,5	34,5	54,3	73,4	71,1	35	13,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сорбиновая	—	—	394	281	204	200	—	—	411	257	172	182	—	—	394	282	236	242	—	—	—	397	238	229
Малеиновая	5,00	3,57	1,72	1,31	1,63	1,75	9,6	4,73	0,96	0,36	0,39	—	—	227	242	185	63	42	—	—	355	138	87	82
Фумаровая	80,7	11,53	119,3	101,5	77,6	70	—	206	114	100	62,4	36,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Мезаконовая	27,8	23,7	11,1	14,3	14,6	14,1	18,5	17,5	16,4	16,0	9,7	7,4	—	—	394	282	238	222	—	—	—	900	445	366
Итаконовая	55,7	50,9	52,6	50,4	46,3	33,5	48,5	60,9	50,3	26	16	16,1	—	234	176	129	100	74	—	—	393	324	292	295
Аконитовая	27	17,5	15,5	9,7	8,0	8,3	26,8	15	9,7	6,1	6,6	7,0	—	—	—	—	—	1350	—	—	393	300	260	292

Цена 5 руб.

229450

Томский госуниверситет 1878
Научная библиотека 00720642