



TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED
УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

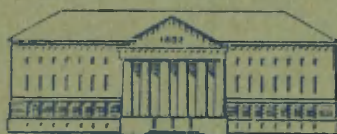
ALUSTATUD 1893. a.

VIHK 95 ВЫПУСК

ОСНОВАНЫ в 1893 г.

KEEMIA-ALASED TÖÖD
ТРУДЫ ПО ХИМИИ

I



ТАРТУ 1960

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED

УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ

ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ALUSTATUD 1893. a.

VIHİK 95 ВЫПУСК

ОСНОВАНЫ В 1893 г.

KEEMIA-ALASED TÖÖD

ТРУДЫ ПО ХИМИИ

I

TARTU 1960

Redaktsioonikolleegium:

J. Aul, T. Ilomets (vast. toimetaja), G. Kangro, O. Mihhailov,
V. Palm, N. Rägo, E. Varep
Sekretärid E. Uuspõld ja A. Pravdin

Редакционная коллегия:

Ю. Ауль, Т. Илометс (отв. редактор), Г. Кангро, О. Михай-
лов, В. Пальм, Н. Ряго, Э. Вареп
Секретари Э. Ууспыльд и А. Правдин

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ХЛОРИРОВАНИЯ ЭТАНОЛА ПРИ ПОМОЩИ HCl

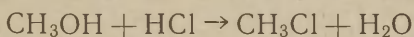
А. Кыргесаар и В. Пальм

Лаборатория химической кинетики и катализа

Кинетика реакции галогенирования спиртов служила объектом исследования в работах ряда авторов [1][2][3][4][5][6][7][8][9][9^a]. Исследования проводились как в абсолютных спиртах, так и в спирто-водных смесях.

Реакции этого типа исследовались с использованием абсолютного спирта в качестве среды Хиншельвудом [4] и Грюнвальдом и Винштейном [9].

Хиншельвуд [4] исследовал кинетику реакции



в абсолютном метаноле в интервале температур 40—100° С. Чтобы избежать влияния на скорость реакции воды, возникающей в ходе реакции, указанный автор пользовался для количественной характеристики скорости реакции лишь начальными участками кинетических кривых. Он обнаружил, что удельная скорость реакции, выраженная в процентах прореагировавшей HCl в минуту, существенно зависит от концентрации HCl. При уменьшении последней удельная скорость также уменьшается. При малых концентрациях HCl (порядка 0,02 моля/литр) удельная скорость приблизительно пропорциональна концентрации HCl. При больших концентрациях HCl удельная скорость стремится к какому-то максимальному предельному значению. Другими словами, при больших концентрациях HCl порядок реакции стремится к единице, при малых — к двум.

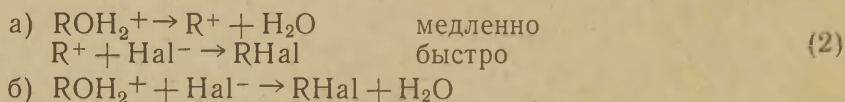
На основании указанных фактов Хиншельвудом предложен следующий механизм реакции:

1. $\text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_2^+ \cdot \text{Cl}^-$ быстро
 2. $\text{CH}_3\text{OH}_2^+ \cdot \text{Cl}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ медленно
- (1)

По этой схеме скорость реакции лимитируется скоростью распада ионных пар (оксониевой соли).

Грюнвальд и Винштейн [9] исследовали скорость реакции между HCl и этанолом в разбавленных растворах HCl в абс. этаноле при температуре 55° С. Указанные авторы исходят из

того, что, по их мнению, реакция между спиртом и галогеноводородной кислотой может быть в принципе как мономолекулярной (а), так и бимолекулярной (б), согласно схеме:



Обработывая полученные ими экспериментальные данные, они приходят к выводу, что имеет место реакция бимолекулярного нуклеофильного замещения. Это заключение основано на том, что константа скорости, вычисленная по мономолекулярному закону, с увеличением концентрации НВг растет, а бимолекулярная константа, соответственно, падает. При этом уменьшение бимолекулярной константы с ростом ионной силы находится в количественном соответствии с теорией Дебая-Гюккеля. Однако эти результаты могут быть интерпретированы и с точки зрения гипотезы Хиншельвуда, поскольку концентрация ионных пар, при достаточной степени их диссоциации, находится в аналогичной зависимости от ионной силы и общей концентрации НСl, по сравнению с предполагаемой бимолекулярной константой. Экспериментальные данные Хиншельвуда, напротив, не могут быть интерпретированы, исходя из простой бимолекулярности реакции.

Норрисом [1] измерена кинетика реакции между НВг и рядом алифатических первичных спиртов (нормальные спирты до амиллового вкл., изо-пропиловый, изо-бутиловый и втор.-бутиловый спирты) при температурах 25, 60 и 100°С. Молярное соотношение НВг и спирта составляло 1 : 25. Им отмечено ингибиторное действие воды, возникающей в ходе реакции. Чтобы избежать изменения этого действия в ходе реакции, к реакционной смеси добавлялась вода. Исследованные реакции рассмотрены автором как бимолекулярные. Порядок реакции Норрисом строго не доказан.

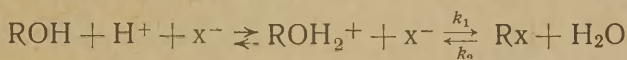
Левен и Роден [2] исследовали скорость бромирования различных спиртов в смесях: 1,49 моля НВг и 12,8 моля Н₂О на 100 молей спирта при 79,7°С. Скорость измерялась временем прореагирования 25 и 50% НВг. Отмечается, что первичные спирты реагируют быстрее вторичных.

Беннет и Рейнольдс [3] исследовали скорость реакции бромирования спиртов в смесях: соответствующий спирт, НВг, вода и в качестве растворителя фенол. Согласно их представлениям, скорость лимитируется дегидратацией ионных пар $\text{ROH}_2^+\text{Br}^-$.

К выводу, что скорость образования алкилгалогенидов лимитируется скоростью дегидратации ионных пар, приходят также и Жеррард, Мадден и Тольхер [10].

Кильпи [5] [6] [7] [8] исследовал кинетику хлорирования и бромирования эталона в смесях $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

— H_2O — HBr соответственно, а также кинетику хлорирования *n*-пропанола в смеси $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$. Измерения проводились при различных температурах в интервале $25-110^\circ\text{C}$. Этот автор считает, что указанные реакции являются бимолекулярными и протекают по схеме:



и скорость образования алкилгалогенида дается уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(\text{B} - x)^2 - k_2x,$$

где $x = [\text{Rx}]$ в момент времени t , и B равно исходной концентрации HCl или HBr .

Таким образом, общим для различных авторов является вывод, что в стадии лимитирующей скорость реакции так или иначе принимают участие алкоксоний-ионы ROH_2^+ . В связи с этим логичным является заключение, что тормозящее действие воды обусловлено тем, что уже малые добавки её заметным образом снижают концентрацию алкоксоний-ионов.

Известные уже сравнительно давно факты значительного изменения электропроводности и уменьшения каталитической активности растворов HCl в этаноле, метаноле и ацетоне при добавлении к последним малых количеств воды были объяснены Гольдшмидтом [11][12] при допущении, что в указанных средах вода является более сильным основанием, чем указанные растворители.

Лапуорт и Партингтон [13], а также Кольтгоф [14] обнаружили, что малые добавки воды к раствору HCl в абс. этаноле значительно снижают степень протонизации индикаторов-оснований, растворенных в указанной среде.

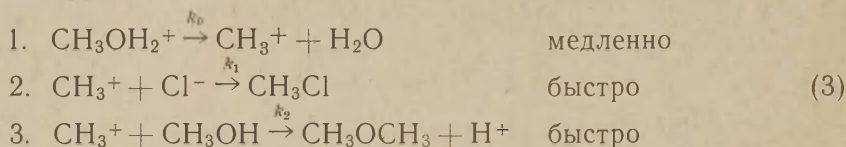
Бродом [15] проведено спектрофотометрическое исследование изменения индикаторного отношения $\frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$ для индикатора-основания *p*-нитроанилина в растворах HCl в этаноле и в этаноловодных смесях различного состава. Им была измерена константа равновесия:

$$K^* = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+]}$$

при малых содержаниях воды в этаноле (от 0,05 до 0,5 моль/литр). Измерения производились при комнатной температуре. Полученное им значение этой величины равно $K^* = 13$.

Как видно из обзора литературы, механизм реакции (1) не может считаться окончательно доказанным. К тому же можно показать, что результаты, полученные Хиншельвудом [4], можно объяснить, исходя из другого представления о механизме реак-

ции. Действительно, допустим, что реакция между метанолом и HCl идет по схеме:



Приравнивая концентрацию ионов CH_3OH_2^+ к общей концентрации HCl, для скорости реакции, исходя из схемы (3), получим следующее выражение:

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = \frac{k_1 k_0 [\text{HCl}]^2}{k_1 [\text{HCl}] + k_2 [\text{CH}_3\text{OH}]} \quad (4)$$

Из (4) следует, что при больших значениях $[\text{HCl}]$, когда $k_1 [\text{HCl}] \gg k_2 [\text{CH}_3\text{OH}]$, реакция имеет первый порядок с константой скорости, равной k_0 . При малых значениях $[\text{HCl}]$, когда $k_1 [\text{HCl}] \ll k_2 [\text{CH}_3\text{OH}]$, реакция имеет второй порядок с наблюдаемой бимолекулярной константой скорости, равной $k_1 k_0 / k_2 [\text{CH}_3\text{OH}]$. Кроме того, должна существовать какая-то переходная область концентрации HCl, где порядок реакции не остается постоянным, изменяясь в таком же направлении, как это было найдено экспериментально Хиншельвудом.

Настоящая работа посвящена более детальному исследованию реакции между HCl и этанолом с целью получить возможно более однозначный вывод относительно механизма реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Используемые реактивы

Продажный 95,5—96% этанол ректификат очищался и абсолютизировался нами следующим образом. С целью удаления алдегидов этанол кипятился с обратным холодильником в присутствии твердого NaOH в течение 2 часов, затем перегонялся и абсолютизировался обычным способом при помощи CaO. Для удаления последних следов воды полученный абсолютный этанол обрабатывался этилатом магния по Лунду и Бьерруму [16] и ректифицировался в аппаратуре на шлифах с использованием эффективной колонки. Отбиралась средняя фракция, кипящая в пределах $78,2 \pm 0,1^\circ \text{C}$, $d_4^{20} = 0,78934$. Полученный чистый абс. этанол сохранялся под стеклянным шлифом в герметически закрытом сухом ящике, из которого влага удалялась при помощи безводного хлористого кальция.

Растворы HCl в абс. этаноле приготавливались пропусканием через последний газообразного HCl в аппаратуре, собранной на стеклянных шлифах. HCl получался из KCl марки «хч» и H_2SO_4 марки «хч» и сушился той же H_2SO_4 .

Концентрация HCl в абс. этаноле определялась титрованием

по Фольгарду. Растворы требуемой концентрации готовились путем разбавления исходного раствора абс. этанолом.

Спирто-водные смеси готовились путем добавки воды к абс. этанолу.

p-нитроанилин марки «хч» два раза перекристаллизовывался из спирта и имел т. пл. 147,5° С.

2. Методика измерения скорости реакции

Использовалась ампульная методика. Ампулы объемом около 4 мл готовились из молибденового стекла. Непосредственно перед проведением кинетических опытов они заполнялись исследуемым раствором (около 2 мл), запаивались и затем помещались в защитные медные кожухи, помещенные в масляный термостат, в котором температура поддерживалась в пределах $\pm 0,4^\circ\text{C}$. Через определенные промежутки времени ампулы вынимались и быстро охлаждались путем опускания в холодную воду. Содержимое ампул титровалось на Cl^- по Фольгарду и скорость реакции определялась по убыли Cl^- иона.

Специальными опытами, с использованием 0,5 N раствора HCl в воде, было установлено, что стекло, из которого приготовлены ампулы, не реагирует с HCl . Также было доказано специальными опытами, что величина незанятого раствором объема в ампуле не влияет на скорость реакции.

3. Результаты кинетических опытов при больших концентрациях HCl

Скорость реакции была измерена в абс. этаноле, в 96,8% и 94,0% этаноле (содержание воды 7,75 и 14,1 моль % соответственно).

В абс. этаноле кинетика была измерена в случае $\sim 0,5$ N растворов HCl (исх. концентрация) при температурах 100, 110, 120 и 130° С. Соответствующие данные приведены на рис. 1. При температуре 120° была, кроме того, измерена кинетика реакции при исходной концентрации HCl в 0,1 и 1,46 моль/литр (см.

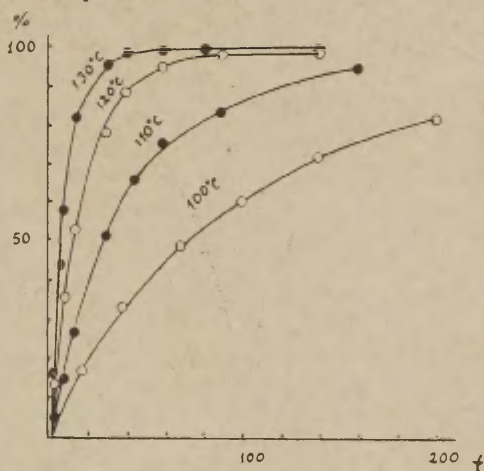


Рис. 1. Скорость реакции между $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и HCl в абсолютном этаноле, в % прореагировавшей HCl . Исходная концентрация HCl порядка 0,5 моль/л,

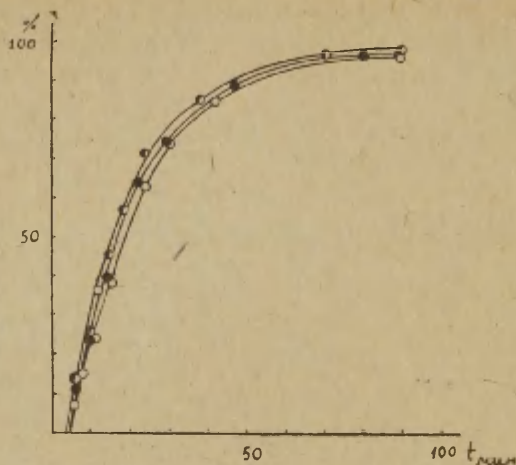


Рис. 2. Скорость реакции между C_2H_5OH и HCl в абсолютном этаноле при $120^\circ C$.

- — $[HCl]_0 = 0,1070$ моль/л
- — $[HCl]_0 = 0,4464$ моль/л
- — $[HCl]_0 = 1,460$ моль/л

рис. 2). В целях проверки метода анализа один кинетический опыт при $120^\circ C$ был дублирован с определением концентрации непрореагировавшего HCl в ампулах путем титрования $0,1N$ $NaOH$. Полученные данные приведены на рис. 3.

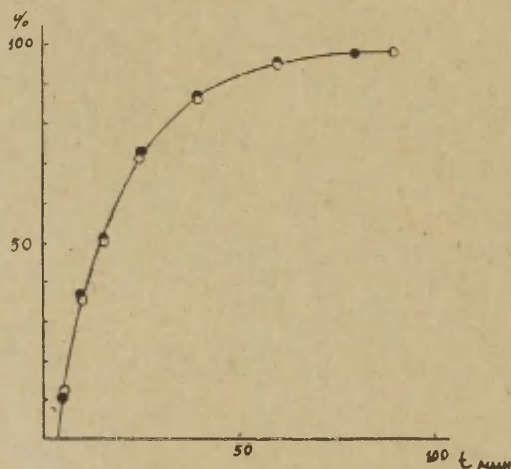


Рис. 3. ○ — результаты определения скорости реакции по титрованию Cl по Фольгарду. ● — результаты определения скорости реакции по титрованию HCl раствором $NaOH$.

В 96,8% этаноле (7,75 моль % H_2O) скорость реакции была измерена при 110, 120 и 130°С. Исходная концентрация в этих опытах была около 0,5 моль/литр (рис. 4).

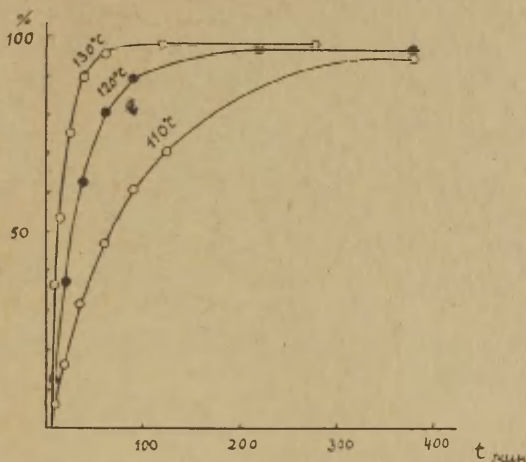


Рис. 4. Скорость реакции между $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и HCl в 96,8% этаноле. Исходная концентрация HCl 0,4464 моль/л.

В 94,0% этаноле (14,1 моль % H_2O) измерения проводились при той же исходной концентрации HCl при температурах 110, 120, 130 и 140°С (рис. 5).

Из приведенных на рис. 1—5 кинетических кривых видно, что

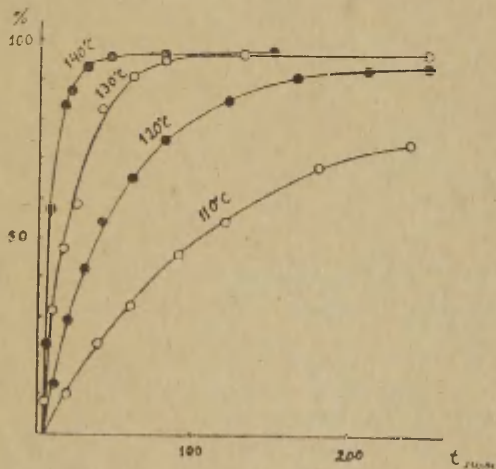


Рис. 5. Скорость реакции между $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и HCl в абсолютном этаноле. Исходная концентрация HCl 0,501 моль/л.

они не проходят через точку, где $t = 0$. Это связано с тем, что на разогрев ампулы до температуры термостата требуется несколько минут времени. В связи с этим приходилось вводить соответствующую поправку на запаздывание начала реакции относительно момента времени, в который ампула была опущена в термостат, путем экстраполяции кинетической кривой до пересечения с осью времени (см. рис. 1—5).

Опыты при различных исходных концентрациях HCl, больших 0,1 моль/литра, указывают, что в этих условиях реакция имеет первый порядок по HCl. Константы скорости 1-го порядка были вычислены нами для реакции в абс. этаноле по начальным скоростям (во избежание искажающего влияния воды). В смесях этанол — вода константы скорости вычислялись по экспериментальным точкам по кинетическому уравнению для обратной мономолекулярной реакции. Полученные значения констант приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Значения наблюдаемой константы скорости

Температура °C	[HCl] ₀	абс. этанол	96,8% этанол	94% этанол
100	0,5	$1,66 \cdot 10^{-4}$	—	—
110	0,5	$4,70 \cdot 10^{-4}$	$1,88 \cdot 10^{-4}$	$1,15 \cdot 10^{-4}$
120	0,5	$11,2 \cdot 10^{-4}$	$4,85 \cdot 10^{-4}$	$3,15 \cdot 10^{-4}$
130	0,5	$21,9 \cdot 10^{-4}$	$12,7 \cdot 10^{-4}$	$8,9 \cdot 10^{-4}$
140	0,5	—	—	$21 \cdot 10^{-4}$
120	0,1070	$10,5 \cdot 10^{-4*}$	—	—
120	0,4464	$10,3 \cdot 10^{-4*}$	—	—
120	1,460	$9,4 \cdot 10^{-4*}$	—	—

* В этой серии опытов этанол, по-видимому, содержал небольшую примесь воды, вследствие чего значения констант занижены на 5—7%.

4. Изменение степени протонизации п-нитроанилина в растворах HCl в абс. этаноле и в этаноле-водной смеси

В работе Брода [15] константа равновесия между этоксоний- и гидроксоний-ионами была измерена лишь при комнатной температуре и при очень малых содержаниях воды в этаноле. С целью вычисления этой константы при различных температурах и несколько большем содержанием воды в этаноле нами были измерены спектры поглощения п-нитроанилина в абс. этаноле, в конц. растворе HCl в абс. этаноле, в 0,1128 N растворе HCl в абс. этаноле, в 96,6% этаноле, в конц. растворе HCl в

96,6% этаноле и в 0,318 N HCl в 96,6% этаноле. Все спектральные измерения производились на спектрофотометре СФ-4, с использованием термостатируемых цилиндрических кювет с кварцевыми окошками, при различных температурах. Спектры неионизованной (в растворах, не содержащих HCl) и ионизованной (в конц. растворах HCl) форм индикатора от температуры практически не зависели.

Вычисление отношения $\frac{[BH^+]}{[B]}$ концентрации неионизованной формы к концентрации ионизованной формы индикатора производилось обычным способом, исходя из закона Ламберга-Бера, при двух длинах волн, соответствующих максимумам поглощения обеих форм (B и BH⁺). Данные приведены в таблицах 2 и 3. Как видно, результаты вычислений в случае обоих максимумов находятся между собой в хорошем согласии.

Таблица 2

температура в °С	$\lambda m \mu$	$\lambda_1 = 374$		$\lambda_2 = 258$	
		ϵ	$\frac{[B]}{[BH^+]}$	ϵ	$\frac{[B]}{[BH^+]}$ среднее
15	5100	0,476	7100	0,460	0,468
25	5300	0,505	6900	0,520	0,512
35	5800	0,582	6800	0,554	0,568
45	6300	0,669	6700	0,587	0,628
неиониз. форма (в абс. этаноле)		15500		2100	
иониз. форма (в конц. р-ре HCl в этаноле)		150		9400	

Таблица 3

температура в °С	$\lambda m \mu$	$\lambda_1 = 375$		$\lambda_2 = 260$	
		ϵ	$\frac{[B]}{[BH^+]}$	ϵ	$\frac{[B]}{[BH^+]}$ среднее
15	10400	1,850	4400	1,800	1,820
25	9800	1,570	4700	1,558	1,566
35	9300	1,380	5000	1,350	1,367
45	8700	1,183	5300	1,177	1,180
неиониз. форма (в 96,6% этаноле)		16000		1300	
иониз. форма (в конц. р-ре HCl в 96,6% этанолe)		60		10000	

Посредством λ_1 и λ_2 обозначены длины волн максимумов поглощения неионизованной и ионизованной форм индикатора соответственно; ε — коэффициент поглощения.

5. Измерение относительной электропроводности растворов HCl в абс. этаноле

Для измерений электропроводности использовался аппарат ЛИСЭ-1 конструкции Реэбена [17], изготовленный в экспериментальных мастерских Тартуского гос. университета.

В качестве ячеек для измерения электропроводности использовались ампулы из молибденового стекла, в которые были впаяны электроды из платиновой проволоки диаметром 0,5 мм. Расстояние между электродами составляло несколько миллиметров. Перед производством измерений ампула запаивалась.

Для термостатирования при температурах 101°C использовался масляный термостат ($\pm 0,4^\circ\text{C}$).

Константа сосуда для измерения электропроводности была определена нами лишь при температурах $15\text{--}34^\circ\text{C}$ и грубо приближенно экстраполирована к высоким температурам. Поэтому абсолютные значения приводимых нами электропроводностей правильны только до порядка величины, и на них следует смотреть как на относительные значения, выраженные в произвольных единицах.

Результаты измерения электропроводностей приведены в таблице 4.

Таблица 4

Конц. HCl моль/л $\times 10^3$	$\frac{\lambda_{\text{ом}}^{-1} \text{ см}^2/\text{г-экв}}{101^\circ\text{C}}$	Конц. HCl моль/л $\times 10^3$	$\frac{\lambda_{\text{ом}}^{-1} \text{ см}^2/\text{г-экв}}{101^\circ\text{C}}$
501,0	29,4	5,10	64,5
102,0	31,4	3,19	76,8
51,0	37,2	2,55	75,8
25,50	43,7	1,28	84,6
12,75	51,0	0,64	92,4
10,20	54,7	0,32	100,0
6,38	60,8		

Используя измерение изменения электропроводности во времени, нами была измерена скорость реакции между HCl и абсолютным этанолом при малых концентрациях HCl, порядка $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и ниже. При этих концентрациях влиянием возникающей в ходе реакции воды на электропроводность [12] можно пренебречь. Опыты проводились при 101°C . Соответствующие кинетические кривые (с учетом зависимости электропроводности от концентрации HCl) приведены на рис. 6.

Исходя из этих данных, по начальным скоростям нами были рассчитаны константы скорости первого порядка k_1 при малых концентрациях HCl. Начальные скорости были использованы по-

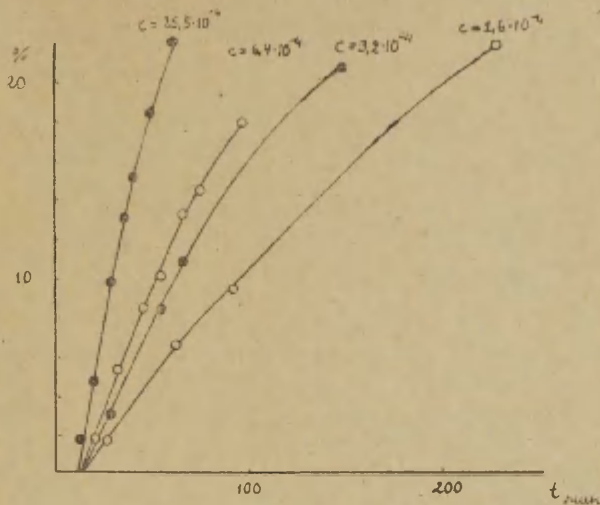


Рис. 6. Скорость реакции между C_2H_5OH и HCl в абсолютном этаноле по измерениям изменений электро-проводности во времени. c — исходная концентрация HCl, температура $101^\circ C$.

тому, что наблюдаемый порядок реакции является неопределенным и кинетические кривые по своей форме напоминают данные для реакции между HBr и этанолом, приведенные в литературе [9]. Значения констант приведены в таблице 5.

Температура $101^\circ C$

Таблица 5

Конц. HCl моль/л $\times 10^4$	25,50	6,40	3,20	1,60
$k \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$	8,30	4,10	2,80	1,65

6. Анализ продуктов реакции на содержание олефина

5 мл 0,98 N раствора HCl в абс. этаноле выдерживались при $130^\circ C$ до практического завершения реакции (в течение 60 мин.). Оттянутый конец ампулы открывался в толще 0,02 м раствора Br_2 в CCl_4 . После этого всё содержимое ампулы приливалось к раствору брома в CCl_4 .

В «глухом» опыте к такому же объему раствора брома в CCl_4 (5,0 мл) приливалось 5 мл. абс. этанола.

Были сняты спектры поглощения обоих указанных растворов, причем не было установлено уменьшения концентрации брома в результате добавления к раствору брома в CCl_4 продукта реакции. Неоднократная воспроизводимость этого результата позволяет заключить, что при 130°C реакцией образования олефина можно пренебречь.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из результатов кинетических опытов (см. табл. 1 и 5), наблюдаемая мономолекулярная константа скорости реакции между HCl и этанолом, оставаясь постоянной при относительно больших концентрациях HCl , при малых $[\text{HCl}]$ начинает быстро падать с изменением концентрации HCl . Следовательно, качественно кинетические закономерности те же, что имеют место в случае реакции между HCl и метанолом [4]. Однако падение мономолекулярной константы начинается при более низких значениях концентрации HCl , чем в случае реакции с метанолом.

Эта кинетическая закономерность может быть интерпретирована, исходя из гипотезы Хиншельвуда [4], приведенной выше, или же принимая, что реакция идет по схеме (1).

Если скорость реакции лимитируется скоростью распада ионных пар $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+\text{Cl}^-$, то, зная зависимость степени диссоциации ионных пар от концентрации HCl , можно вычислить зависимость скорости реакции от концентрации HCl .

Обычно принято считать, что степень диссоциации в случае сильных электролитов не может быть вычислена каким-либо простым способом, исходя из данных электропроводности. Несмотря на это, примем в качестве рабочей гипотезы, что при 101°C в случае растворов HCl в абс. этаноле степень диссоциации α ионных пар $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+\cdot\text{Cl}^-$ дается простым соотношением $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$. При этом подразумевается, что молекулярного HCl в растворе нет. Если принять за стандартное состояние бесконечно разбавленный раствор HCl в этаноле, то термодинамическая константа K_i диссоциации ионных пар равна:

$$K_i = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+\text{Cl}^-]} 10^{-A\sqrt{\mu}}, \quad (5)$$

где μ — ионная сила, A — константа, вычисленная согласно теории Дебая-Гюккеля по формуле:

$$2,3 A = \frac{\varepsilon^3 z^2}{(DkT)^{3/2}} \sqrt{\frac{8\pi N}{1000}}. \quad (6)$$

Для вычисления величины A необходимо знать диэлектрическую постоянную этанола при 101°C . Диэлектрические постоян-

ные этанола измерены в интервале температур от 5 до 60° С [18], где хорошо соблюдается линейная зависимость

$$D = -25,4 + \frac{14800}{T}. \quad (7)$$

Путем экстраполяции по формуле (7) мы получили при 101° С $D = 14,0$.

Подставляя в (6) это значение D и $T = 374$, получим для A значение 9,60.

Учитывая еще, что $\mu = [Cl^-] = [C_2H_5OH_2^+] = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} [HCl]$, мы можем выражение (5) переписать следующим образом:

$$K_t = \frac{(\lambda/\lambda_\infty)^2 [HCl]}{1 - \lambda/\lambda_\infty} \cdot 10^{-9,6/\lambda/\lambda_\infty [HCl]}, \quad (8)$$

где λ — эквивалентная электропроводность при данном значении $[HCl]$.

Подставляя в уравнение (8) значения λ и $[HCl]$ при концентрациях HCl $0,32 \cdot 10^{-3}$ и $2,55 \cdot 10^{-3}$ соответственно, исключая затем из полученных уравнений K_t и решая относительно λ_∞ (методом подстановки), получаем значение $\lambda_\infty = 113$. Используя это значение λ_∞ и подставляя в (8) соответствующие величины $[HCl]$ и λ для K_t , получаем значения, приведенные в табл. 6.

Таблица 6

Температура 101° С

Конц. HCl моль/л. 10^3	λ	$K_t \cdot 10^3$
0,32	100,0	1,49
0,64	92,4	1,46
1,28	84,6	1,44
2,55	75,8	1,39
5,10	64,5	(1,18)

Среднее 1,45

Таким образом уравнение (8) приложимо в интервале концентраций HCl от $0,32 \cdot 10^{-3}$ до $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ моль/литр.

Основываясь на этом, мы можем заключить, что выражение (8) вероятно действительно описывает равновесную диссоциацию ионных пар. Следовательно, при малых концентрациях HCl соотношение $\lambda = \alpha \lambda_\infty$ применимо. Допустим теперь, что оно применимо также во всем интервале концентрации HCl , с которым

мы имели дело, а неприменимость формулы (8) при больших концентрациях HCl имеет другие причины. Тогда концентрация ионных пар при данных [HCl] и λ дается простой формулой:

$$[C_2H_5OH_2^+ \cdot Cl^-] = \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}\right) [HCl]. \quad (9)$$

Вычисленные, исходя из вышеприведенных значений λ , по формуле (9) степени диссоциации ионных пар приведены в табл. 7.

Таблица 7.

Температура 101° С					
[HCl] · 10 ³ моль/литр	λ	Степень диссоциации ионных пар α	[HCl] · 10 ³ моль/литр	λ	Степень диссоциации ионных пар α
0,32	100,0	0,885	10,2	54,7	0,507
0,64	92,4	0,820	12,7	51,0	0,451
1,28	84,6	0,750	25,5	43,7	0,387
2,55	75,8	0,670	51,0	37,2	0,330
3,19	76,8	0,680	102	31,4	0,280
5,10	64,5	0,570	501	29,4	0,260
6,38	60,0	0,537			

Если величина $\alpha = \lambda/\lambda_{\infty}$ действительно представляет собою степень диссоциации ионных пар, а скорость реакции между HCl и этанолом лимитируется скоростью распада ионных пар, то наблюдаемую мономолекулярную константу скорости k_1 можно при любой концентрации HCl вычислить по формуле:

$$k_1 = k_1^0 \frac{1 - \alpha}{1 - \alpha_0}, \quad (10)$$

где k_1^0 — константа скорости первого порядка, измеренная при большой исходной концентрации HCl ($\sim 0,5$ моль/литр), α_0 — средняя степень диссоциации ионных пар во время прохождения реакции при большой исходной концентрации HCl (при [HCl] $\sim 0,25$ моль/литр), α — степень диссоциации ионных пар при той концентрации HCl, к которой относится величина k_1 .

Результаты расчета по формуле (10) при 101° С приводятся в табл. 8. Значения α при концентрациях HCl $25,50 \cdot 10^{-4}$, $3,2 \cdot 10^{-4}$ и $6,4 \cdot 10^{-4}$ моль/литр взяты из табл. 7. При концентрации HCl в $1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/литр α рассчитывалась с использованием формулы (8), в которую были подставлены указанные выше значения λ_{∞} и K_1 .

Температура 101° С, $k_1^0 = 1,85 \cdot 10^{-4}$; $\alpha_0 = 0,24$

$[HCl] \times 10^4$	α	$k_1 \times 10^5$ вычисл.	$k_1 \times 10^5$ набл.
1,60	0,920	1,90	1,65
3,20	0,885	2,91	2,70
6,40	0,820	4,57	4,1
25,50	0,670	8,05	8,3

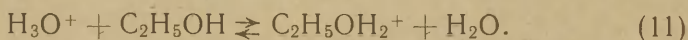
Удовлетворительное совпадение вычисленных значений k_1 с наблюдавшимися дает нам основание утверждать, что скорость реакции хлорирования этанола лимитируется скоростью распада ионных пар. Одновременно это подтверждает справедливость тех предположений, которые были сделаны при вычислении концентрации ионных пар исходя из данных по электропроводности.

На основании этого факта можно теперь с большой уверенностью утверждать, что увеличение наблюдаемого порядка реакции не связано с параллельным протеканием реакции образования эфира по схеме (3). Что касается реакции образования этилена, то, согласно приведенным нами экспериментальным данным, ею можно полностью пренебречь.

Сказанное не исключает возможности, что обе эти реакции могут иметь большое значение и стать даже главными при более высоких температурах. Этот вопрос, разумеется, требует особого исследования.

Таким образом, предложенная Хиншельвудом [4] схема реакции для случая хлорирования метанола оказывается справедливой и в случае хлорирования этанола.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, добавки воды к этанолу в заметной степени тормозят изучаемую реакцию. Такое действие воды может быть объяснено уменьшением концентрации этоксоний-ионов за счет образования гидроксоний-ионов, поскольку имеет место равновесие:



Значения концентрационной константы этого равновесия при сравнительно низких температурах могут быть вычислены исходя из приведенных выше данных по измерению спектров п-нитроанилина в растворах HCl в абсолютном этаноле и этаноловодной смеси. Мы имеем:

$$K_1 = \frac{[B] [C_2H_5OH_2^+]}{[BH^+] [C_2H_5OH]} \quad (12)$$

и

$$K = \frac{[C_2H_5OH_2^+] [H_2O]}{[C_2H_5OH] [H_3O^+]}. \quad (13)$$

Подставляя в (12), измеренные в растворе HCl в абсолютном этаноле значения $\frac{[B]}{[BH^+]}$ и $[C_2H_5OH_2^+] = [HCl]$, можно вычислить значения K при разных температурах. Зная K и соответствующие значения $\frac{[B]}{[BH^+]}$, легко вычислить значения $[C_2H_5OH_2^+]$ в этаноле-водной смеси.

Подставляя в (13) $[C_2H_5OH_2^+]$, $[H_3O^+] = [HCl - [C_2H_5OH_2^+]]$ и соответствующие значения $[H_2O]$ и $[C_2H_5OH]$, можно вычислить значения константы равновесия K между этоксоний- и гидроксоний-ионами. Соответствующие величины приведены в таблице 9.

Таблица 9

Температура С°	$K_1 \times 10^3$	$K \times 10^3$
15	3,08	7,1
25	3,38	9,4
35	3,75	12,5
45	4,15	16,9

Вычисляя обычным способом соответствующие значения изменения энтропии и теплового эффекта, мы получим для K следующее выражение:

$$K = e^{\frac{7,87}{R}} e^{-\frac{5103}{RT}} \quad (14)$$

Значения K , экстраполированные по формуле (14) к температурам, при которых производились кинетические опыты, приведены в таблице 10.

Предположим, что причиной замедления скорости реакции при добавлении к этанолу воды является установление равновесия (11) и что в то же время добавки воды практически не влияют на величину доли этоксоний-ионов, входящую в состав ионных пар. Тогда константа скорости k_1 реакции в этаноле с добавкой воды равна:

$$k_1 = \frac{Kk_1^0}{K + [H_2O]/[C_2H_5OH]}, \quad (15)$$

где k_1^0 — константа скорости в абсолютном этаноле.

Сопоставление вычисленных по (15) значений с экспериментальными данными приведено в таблице 10.

Таблица 10

Температура С°	$K \times 10^3$	$k_1^0 \times 10^4$	$k_1 \times 10^4$			
			96,8% этанол		94% этанол	
			вычисл.	набл.	вычисл.	набл.
110	65	4,70	2,03	1,88	1,33	1,15
120	78	11,2	5,32	4,85	3,24	3,15
130	96	21,9	11,6	12,7	8,1	8,9

Удовлетворительное совпадение вычисленных значений с экспериментальными показывает, что влияние воды действительно сводится к уменьшению концентрации этоксоний-ионов, благодаря существованию равновесия (11).

Поскольку в ходе реакции возникает вода, то кинетические кривые в абсолютном этаноле при $[HCl] > 0,1$ моль/л не подчиняются строго мономолекулярному закону. Можно показать, что отклонения от мономолекулярности связаны с действием воды. Можно вывести кинетическое уравнение, с учетом тормозящего действия воды, возникающей в ходе реакции:

$$\frac{dx}{dt} = k_0^1 [RON_2^+] = k_0^1 \left(\sqrt{\frac{K[ROH] - (a - 2x)^2}{4} + K[ROH](a - x) - \frac{K[ROH] - (a - 2x)}{2}} \right),$$

где a — исходная концентрация HCl , $x = [C_2H_5Cl] = [H_2O]$ в момент времени t после начала реакции, $ROH = C_2H_5OH$.

Интегрируя это выражение, получим

$$k_0^1 = \frac{1}{2t} \left\{ \ln \frac{2a}{\beta - K} + \frac{K + 2a}{K} \ln \frac{2a\beta}{(K + 2a)(\beta - K)} + (K + 2a) \left(\frac{1}{K + 2a} - \frac{1}{\beta} \right) \right\}, \quad (16)$$

где $\beta = \sqrt{[2(a - x) - a]^2 + K(K + 2a) + 2(a - x) - a}$.

Подставляя в (16) соответствующие значения K , a , x и t , можно вычислить k_0^1 . Значения k_0^1 должны при этом совпадать с константой скорости, определенной по начальной скорости, и не зависеть от глубины протекания реакции. Результаты такого расчета для реакции в абсолютном этаноле при $100^\circ C$ приведены в таблице 11. Для сравнения приводятся также величины константы скорости k^*_1 , вычисленные по обычному мономолекулярному закону.

Температура $100^\circ C$ $K = 0,054$

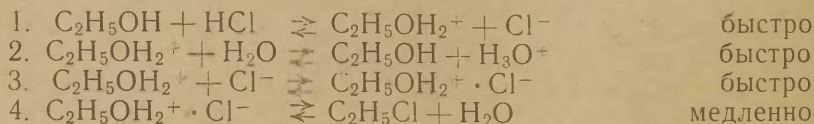
Таблица 11

Время от начала реакции в сек.	% прохождения реакции	$k_0^1 \times 10^4$	$k^*_1 \times 10^4$
0	0	1,166*	1,66*
1140	17,3	1,72	1,67
2340	32,6	1,81	1,67
4140	48,7	1,80	1,61
6000	59,3	1,77	1,50
8350	71,0	1,78	1,48
11910	82,1	1,82	1,41
14000	84,5	1,78	1,33
	среднее	1,77	—

* Определено по начальной скорости.

В то время, как k^*_1 по мере увеличения глубины протекания реакции заметно уменьшается, k^0_1 остается постоянной и в пределах ошибки опыта совпадает со значением, определенным по начальной скорости.

Исходя из вышеизложенного, механизм реакции хлорирования этанола хлористым водородом может быть представлен схемой:



Лимитирующая стадия 4 формально может быть рассмотрена как мономолекулярная дегидратация ионных пар или разложение оксониевой соли [4]. Однако в сущности этот элементарный акт представляет собою взаимодействие двух частиц, которые не соединены между собою при помощи ковалентной связи, а удерживаются лишь благодаря притяжению зарядов противоположного знака. Сам акт реакции не ограничивается лишь разрывом одной ковалентной связи, происходит также и возникновение новой. Это выходит за пределы того круга явлений, который может быть охвачен термином мономолекулярный распад.

В принципе, стадия 4 может состоять из одного или двух элементарных актов. В первом случае мы имели бы подобие реакции типа S_N2 , только совершающейся «мономолекулярно». Элементарный акт заключался бы в прямом замещении группы — OH_2 ионом Cl^- . Такой механизм стадии 4 был бы неизбежно связан с обращением стереохимической конфигурации. Разумеется, что в случае метанола и этанола такое обращение экспериментально не может быть обнаружено. В литературе [2] имеются данные относительно более сложных карбинолов с фенильными группами около ассимметрического углерода. В этих случаях обращение не имеет места, однако нет уверенности, что механизм реакции при таком усложнении строения остается таким же, как в случае этанола и метанола. С другой стороны, бимолекулярность стадии 4 должна привести к разной скорости реакции в случае разных галогеноводородных кислот. Мономолекулярная константа скорости дегидратации ионных пар должна возрастать при этом в последовательности $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$, поскольку более нуклеофильные галоиды должны реагировать быстрее. По предварительным данным, полученным нами, реакция между HBr и этанолом при $[\text{HBr}] > 0,1$ моль/л имеет первый порядок. Константа скорости при 120°C имеет при этом величину, примерно в два раза большую, чем в случае HCl .

Если бы стадия 4 состояла из двух элементарных актов — медленной мономолекулярной дегидратации этоксоний-иона с последующей быстрой рекомбинацией возникшего карбоний-иона

с хлор-ионом из данной ионной пары, то мы имели бы дело с разновидностью механизма S_{N1} . И в этом случае следует ожидать хотя бы неполного обращения стереохимической конфигурации вследствие экранирования одной стороны карбоний-иона отщепившейся молекулой воды. Вследствие этого, указанный признак является вообще недостаточным, чтобы различить оба в принципе возможные механизма стадии 4. Однако, в случае механизма S_N , следует ожидать совпадения мономолекулярных констант скорости дегидратации ионных пар при реакции между этанолом и разными галогенводородными кислотами, что противоречит приведенным нами экспериментальным фактам.

Следовательно, первый вариант является более правдоподобным. Мы имеем здесь дело со случаем, который можно было бы назвать реакцией типа S_{N_2} первого порядка. В связи с этим большой интерес представляло бы определение значения частотного фактора константы скорости распада ионных пар. К сожалению, по имеющимся данным, эта величина пока не может быть точно определена. Поскольку нам известна степень диссоциации ионных пар $C_2H_5OH_2^+ \cdot Cl^-$ лишь при температуре 101° , то и истинная константа скорости дегидратации ионных пар может быть вычислена лишь при одной этой температуре. При других температурах поправки на степень диссоциации ионных пар пока не могут быть введены. Поэтому приведенные в таблице 1 значения констант скорости k_1^0 не являются истинными константами дегидратации ионных пар. Также и наблюдаемая энергия активации, равная 27 400 кал., и частотный множитель, равный 2×10^{12} , не могут считаться истинными величинами.

Авторы выражают свою признательность студентке Л. Плоом за активное участие в выполнении экспериментальной части данного исследования.

ВЫВОДЫ

1. Исследована кинетика реакции между HCl и этанолом в абсолютном этаноле и двух смесях этанола с водой, при разных температурах и различных концентрациях HCl.
2. Измерены относительные эквивалентные электропроводности растворов HCl в абсолютном этаноле в интервале концентрации HCl от $3,6 \times 10^{-4}$ до 0,5 моль/л, при температуре $101^\circ C$.
3. Доказано, что скорость реакции лимитируется дегидратацией ионных пар $C_2H_5OH_2^+ \cdot Cl^-$.
4. Введено понятие о новом классе реакции — S_{N_2} первого порядка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Norris, J. F., *Rec. Trav. Chim.*, **48**, 885 (1929).
2. Levene, P. A., Rothen, A., *J. Biol. Chem.*, **81**, 359 (1929).
3. Bennett, G. M., Reynolds, F. M., *J. Chem. Soc.*, **1935**, 131.
4. Hinshelwood, C. N., *J. Chem. Soc.*, **1935**, 599.
5. Kilpi, S., *Z. phys. Chem.* **86**, 427 (1914).
6. Kilpi, S., *Z. phys. Chem.*, **141A**, 424 (1929).
7. Kilpi, S., *Z. phys. Chem.*, **166A**, 285 (1933).
8. Kilpi, S., *Suomen kemistilehti*, **26B**, Nr. 2, 9 (1953).
9. Grunwald, E., Winstein, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2051 (1947).
- 9a. Цветкова В. И., Фирсов А. П., Чирков Н. М., *ДАН СССР*, **124**, № 1, 139 (1959).
10. Gerrard, W., Madden, R. W., Tolcher, P., *J. Appl. Chem.*, **5**, Nr. 1, 28 (1955).
11. Goldschmidt, H., *Z. physikal. Chem.*, **60**, 728 (1907).
12. Goldschmidt, H., *Z. physikal. Chem.*, **89**, 129 (1915).
13. Lapworth, A., Partington, R. J., *J. Chem. Soc.* **97**, 19 (1910).
14. Kolthoff, I. M., *Pharm. Weckblad*, **60**, 22 (1923).
15. Braude, E. A., *J. Chem. Soc.*, **1948**, 1971.
16. Lund, H., Bjerrum, J., *Ber.*, **64**, 210 (1931).
17. Реэбен В. А., Серия передового научно-технического и производственного опыта, филиал ВИНТИ № II, 58, 120/9, тема 39, Москва, 1958.
18. Koizumi, N., Hanai, T., *Bull. Inst. Chem. Research, Kyoto Univ.*, **33**, 14 (1955).

Поступило

24. 06. 1959.

ETANOOLI JA HCl VAHELISE REAKTSIOONI KINEETIKA JA MEHHANISMI UURIMINE

A. Kõrgesaar ja V. Palm

Resümee

Uuriti etanooli kloreerimise reaktsiooni kineetikat absoluutses etanoolis ja kahes etanooli ning vee segus mitmel temperatuuril 100—140° C ja mitmesuguste HCl algkontsentratsioonide juures. Mõõdeti p-nitroaniliini ionisatsiooni aste HCl-lahustes absoluutses etanoolis ja etanooli ning vee segudes temperatuurivahemikus 15—45° C. Mõõdeti HCl-lahuste ekvivalentne elektrijuhtivus absoluutses etanoolis temperatuuril 101° C.

Saadud tulemustest järeldati, et 101° C juures teostatud elektrijuhtivuse mõõtmiste andmetest on võimalik arvutadaioonipaaride dissotsiatsiooni aste. Arvutatiioonipaaride dissotsiatsiooni konstant HCl väikestel kontsentratsioonidel.

Leiti, et uuritava reaktsiooni kiirus on proportsionaalne elektrijuhtivusest arvutatudioonipaaride kontsentratsiooniga, mis kinnitab Hinshelwoodi oletust, et alkoholide halogeenvesinikhapetega halogeenimise reaktsioonil on kiirust limiteerivaks staadiumiksioonipaaride dehüdratiseerimine.

Lähtudes p-nitroaniliini ionisatsiooni astme mõõtmistest, arvutati etoksooniumi- ja hüdroksooniumi-ioonide vahelise tasakaalu konstandid, mis ekstrapoleeriti temperatuurini 100—140° C. Tõestati, et vee lisamisel HCl-lahusele absoluutses etanoolis reaktsiooni kiirus langeb proportsionaalselt etoksooniumi-ioonide kontsentratsiooni vähenemisega.

THE STUDY OF KINETICS AND MECHANISM OF THE REACTION OF HYDROGEN CHLORIDE WITH ETHANOL

A. Kõrgesaar and V. Palm

Summary

The kinetics of the reaction of HCl with ethanol in absolute ethanol and in two ethanol-water mixtures has been investigated at 100—140° C and in various initial concentrations of HCl.

The degree of ionisation of p-nitroanilines in solutions of HCl in ethanol and in ethanol-water mixtures at four different temperatures in the interval from 15 to 45° C has been determined.

The equivalent conductivity of solutions of HCl in absolute ethanol at 101° C has been measured.

In case of the solution of HCl in absolute ethanol at 101° C it is possible to calculate the degree of dissociation of the ion pairs from the data of conductivity measurements. The thermodynamics dissociation constant of ion pairs in small concentrations of HCl has been calculated.

The evidence of proportionality of the rate of reaction to the concentration of ion pairs has been obtained. This fact is in agreement with the mechanism of ion pair decomposition in the reaction of hydrohalogen acids with aliphatic alcohols suggested by Hinshelwood.

The equilibrium constant between hydroxonium and ethoxonium ions at the temperature interval from 15 to 45° C was calculated and extrapolated from 100 to 140° C.

Water being added to the solution of HCl in absolute alcohol, the velocity constant decreases proportionally to the decrease of the concentration of ethoxonium ion.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ХЛОРИРОВАНИЯ МЕТАНОЛА ХЛОРИСТЫМ ВОДОРОДОМ

В. Пальм, А. Адерманн и А. Кыргесаар

Лаборатория химической кинетики и катализа

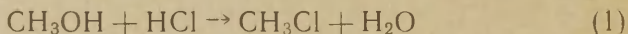
В предыдущей работе [1] нами были подробно исследованы кинетика и механизм хлорирования эталона хлористым водородом в среде абсолютного этанола и в смесях этанол-вода. Там же приведен обзор литературы по данному вопросу. Было установлено, что скорость реакции пропорциональна концентрации ионных пар $C_2H_5OH_2^+ \cdot Cl^-$.

В настоящей работе приводятся результаты исследования кинетики хлорирования метанола хлористым водородом в среде абсолютного метанола, а также измерения электропроводностей соответствующих растворов HCl в абсолютном метаноле.

Метанол абсолютизировался амальгамой алюминия [2] и ректифицировался, т. кип. — $64,7^\circ C$, $d_4^{20} = 0,7914$. Методика эксперимента была такая же, как в случае исследования реакции хлорирования этанола.

Константы скорости вычислялись по методу начальных скоростей, чтобы эллиминировать влияние воды, возникающей в ходе реакции. Вследствие трудности калибровки сосуда для измерения электропроводностей, в величины последних входит неопределенная систематическая ошибка, в связи с чем полученные абсолютные значения не могут претендовать на большую точность. Поэтому интерес представляют только относительные значения, которые нами и использовались в целях вычисления степени диссоциации ионных пар, как это было сделано и в случае растворов в этаноле [1].

Нами была измерена кинетика реакции



при различных концентрациях HCl, при различных температурах. При концентрациях HCl больших 0,1 моль/литр скорость измерялась методом титрования оставшегося в ампулах Cl^- иона по Фольгарду, при малых концентрациях HCl — методом измерения электропроводности [1]. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Темпер. °С	Конц. HCl в моль/литр	$k_I \cdot 10^4$ сек ⁻¹	Темпер. °С	Конц. HCl в моль/литр	$k_I \cdot 10^4$ сек ⁻¹
80	$0,96 \cdot 10^{-3}$	0,0412	80	1,33	3,33
80	$1,30 \cdot 10^{-3}$	0,0610	80	1,92	3,49
80	$1,90 \cdot 10^{-3}$	0,0985	70	1,21	1,17
80	$2,70 \cdot 10^{-3}$	0,129	70	1,35	1,24
80	$3,64 \cdot 10^{-3}$	0,133	90	1,21	6,92
80	$4,17 \cdot 10^{-3}$	0,167	90	1,31	8,70
80	0,92	1,85	100	0,169	6,88
80	1,02	2,08	100	0,488	8,36
80	1,14	2,46	110	0,123	13,1
80	1,21	2,86			

Формальная константа скорости k_I первого порядка вычислась по формуле:

$$\frac{1}{[\text{HCl}]_0} \left[-\frac{d[\text{HCl}]}{dt} \right]_{t=0} = k_I, \quad (2)$$

где $[\text{HCl}]_0$ — исходная концентрация HCl в метаноле.

В табл. 2 приводится сопоставление значений k_I с величиной $k_0(1 - \alpha)$, где $\alpha = \lambda/\lambda_{\infty}$, λ и λ_{∞} эквивалентная электропроводность при концентрации HCl, которой соответствует экспериментально определенное значение k_I , и при бесконечном разбавлении соответственно k_0 приравнено среднему значению величины $k_I/1 - \alpha$ при $[\text{HCl}] > 0,8$ моль/литр.

Таблица 2

Темпер. = 80° С, $k_0 = 1,94 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹

Конц. HCl в моль/литр	α	$k_0(1 - \alpha) \times 10^5$	k_I
$0,96 \cdot 10^{-3}$	0,978	0,43	0,41
$1,30 \cdot 10^{-3}$	0,966	0,66	0,61
$1,90 \cdot 10^{-3}$	0,953	0,91	0,99
$2,70 \cdot 10^{-3}$	0,935	1,26	1,29
$3,64 \cdot 10^{-3}$	0,914	1,66	1,33
$4,17 \cdot 10^{-3}$	0,905	1,84	1,67
$2,16 \cdot 10^{-3}$	0,727	5,30	4,76*
$5,53 \cdot 10^{-2}$	0,600	7,75	7,85*
$9,91 \cdot 10^{-2}$	0,518	9,35	9,50*
0,144	0,465	10,4	10,8*
0,345	0,350	12,6	13,8*
0,754	0,224	15,1	16,2*
0,92	0,211	15,5	18,5
1,02	0,189	15,7	20,8
1,14	0,176	16,0	24,6
1,21	0,172	16,1	28,6
1,31	0,164	16,2	33,3
1,92	0,127	16,9	34,9

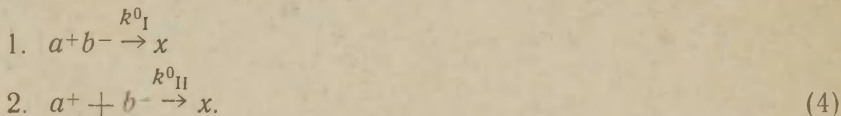
* Рассчитано по данным Хиншельвуда [3].

Как видно из приведенных данных, соотношение

$$k_1 = k_0(1 - \alpha) \quad (3)$$

выполняется удовлетворительно при концентрациях $\text{HCl} < 0,8$ моль/литр. При больших концентрациях величина k_1 начинает расти заметно быстрее, чем это следует из формулы (3). При этом такой рост k_1 происходит лишь в довольно узком интервале концентрации HCl (0,8—1,3 моль/литр).

Соблюдение закономерности (3) было нами в случае реакции хлорирования этанола истолковано как доказательство справедливости гипотезы Хиншельвуда [3] о том, что скорость реакции равна скорости дегидратации ионных пар типа $\text{ROH}_2^+\text{Cl}^-$. То, что в случае хлорирования метанола при больших концентрациях HCl значения k_1 растут заметно быстрее величины $k_0(1 - \alpha)$, на первый взгляд как будто говорит за то, что в этих условиях становится заметной бимолекулярная реакция между ионами CH_3OH_2^+ и Cl^- ; тем более, что величина α при больших концентрациях HCl изменяется слабо при одновременном заметном росте концентрации свободных ионов CH_3OH_2^+ и Cl^- . Однако детальное рассмотрение проблемы конкуренции бимолекулярной реакции с мономолекулярной дегидратацией ионных пар приводит к противоположному и несколько неожиданному результату. Обе конкурирующие реакции могут быть схематически записаны следующим образом:



Следовательно:

$$\frac{dx}{dt} = k_1^0[a^+b^-] \frac{f(a^+b^-)}{f(a^+b^-)_{\neq}} + k_{II}^0[a^+][b^-] \frac{f(a^+b^-)}{f(a^+b^-)_{\neq}} \quad (5)$$

где f_{a^+} , f_{b^-} , $f(a^+b^-)$ и $f(a^+b^-)_{\neq}$ — коэффициенты активностей ионов a^+ , b^- , ионных пар a^+b^- и активированных комплексов.

Обозначим через α степень диссоциации ионных пар a^+b^- . Ради простоты примем, что стехиометрические концентрации ионов a^+ и b^+ равны: $[a^+]_0 = [b^-]_0$. Тогда $[a^+] = [b^-] = \alpha[a^+]_0$ и $[a^+b^-] = (1 - \alpha)[a^+]_0$.

Константа диссоциации ионных пар a^+b^- равна:

$$K = \frac{[a^+][b^-]}{[a^+b^-]} \frac{f_a^+ f_{b^-}}{f(a^+b^-)} = \frac{\alpha^2 [a^+]_0}{1 - \alpha} \gamma, \quad (6)$$

где

$$\gamma = \frac{f_a^+ f_{b^-}}{f(a^+b^-)} = \frac{K(1 - \alpha)}{\alpha^2 [a^+]_0}. \quad (7)$$

Очевидно, что если реакции 1 и 2 на схеме (4) ведут к образованию идентичных продуктов реакции, то и активированные комплексы должны быть в обоих случаях идентичными. Кроме того, с довольно большой точностью должно выполняться равенство $f(a^+b^-) = f(a^+b^-)_{\neq}$, поскольку активированный комплекс в данной реакции не может сильно отличаться от соответствующей ионной пары. Следовательно

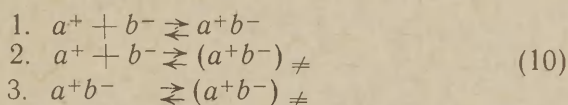
$$\frac{f(a^+b^-)}{f(a^+b^-)_{\neq}} \approx 1 \quad \text{и} \quad \frac{f_a^+f_b^-}{f(a^+b^-)_{\neq}} = \gamma. \quad (8)$$

Комбинируя (6), (7) и (8) с выражением (5), получим:

$$\frac{dx}{dt} = (k^0_{\text{I}} + k^0_{\text{II}}K) (1 - a) [a^+]_0. \quad (9)$$

Следовательно, определение зависимости скорости реакции от концентрации ионных пар не позволяет еще установить, какой из двух возможных путей реакции, приведенных на схеме (4), в действительности является доминирующим.

Рассмотрим теперь следующие обратимые процессы:



Соответствующие константы равновесия могут быть записаны следующим образом:

$$\begin{aligned} K &= \frac{[a^+][b^-]}{[a^+b^-]} \frac{f_a^+f_b^-}{f_a^+f_b^-} \\ K_{\neq} &= \frac{[a^+b^-]_{\neq}}{[a^+b^-]} \frac{f(a^+b^-)_{\neq}}{f_a^+f_b^-} \\ K'_{\neq} &= \frac{[a^+b^-]_{\neq}}{[a^+b^-]} \frac{f(a^+b^-)_{\neq}}{f(a^+b^-)} \end{aligned}$$

Используя соотношение (8), получим:

$$K_{\neq} = \frac{K'_{\neq}}{K}. \quad (11)$$

Согласно теории переходного комплекса мы имеем (пренебрегая т. н. трансмиссионными коэффициентами):

$$k^0_{\text{I}} = \frac{kT}{h} K'_{\neq} \quad \text{и} \quad k^0_{\text{II}} = \frac{kT}{h} K_{\neq}. \quad (12)$$

Комбинируя (11) и (12), получим, что

$$k^0_{\text{I}} = K k^0_{\text{II}} \quad \text{или} \quad k^0_{\text{II}} = \frac{k^0_{\text{I}}}{K}. \quad (13)$$

Подставляя этот результат в (9), получим:

$$\frac{dx}{dt} = 2k_0^1(1 - \alpha) [a^+]_0 = 2k_1 [a^+b^-]. \quad (14)$$

Поскольку $(1 - \alpha)[a^+]_0 = \frac{\gamma}{K} \alpha^2 [a^+]_0^2$, то, имея в виду (7), мы можем выражение (14) переписать следующим образом:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2k_0^1}{K} \alpha^2 [a^+]_0^2 \gamma = 2k_{11}^0 [a^+] [b^-] \gamma. \quad (15)$$

Отношение величин k_0^1 и $k_{11}^0 K$ в выражении (9) определяет, какой удельный вес падает на каждый из двух конкурирующих механизмов реакции. Поскольку, согласно (13),

$$\frac{k_0^1}{k_{11}^0 K} = 1,$$

то мы приходим к выводу, что удельный вес обоих механизмов равен половине, и скорости реакции 1 и 2 на схеме (4) всегда равны друг другу. Оба эти механизма составляют неразрывное целое. Кинетическое уравнение может быть записано как в виде мономолекулярного (14), так и бимолекулярного (15) закона.

Это относится не только к галогенированию спиртов, но и ко всем другим реакциям между противоположно заряженными ионами.

Величина k_0 , приведенная выше, а также соответствующая величина для этанола [1] в действительности равны удвоенной величине истинной константы скорости дегидратации ионных пар.

Учитывая, что, согласно полученным нами данным [4], α очень слабо зависит от температуры, и используя полученными нами и Хиншельвудом [3] результаты измерения кинетики хлорирования метанола при различных температурах, для k_0^1 мы получим следующее значение:

$$k_0^1 = 1,0 \times 10^{10} \times e^{-\frac{23100}{RT}} \text{ сек}^{-1}$$

$$k_{11}^0 = 3,0 \times 10^{-3} \text{ сек}^{-1}.$$

Используя экспериментальные данные, полученные для этанола [1], мы имеем для этого случая:

$$k_0^1 = 3,3 \cdot 10^{11} \cdot e^{-\frac{26400}{RT}}$$

$$k_{11}^0 = 1,15 \cdot 10^{11} \text{ сек}^{-1}.$$

Что касается заметного роста величины k_0^1 в промежутке концентрации HCl от 0,8 до 1,3 моль/литр, то этому явлению мы пока не можем дать удовлетворительного объяснения.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что скорость хлорирования метанола пропорциональна концентрации ионных пар $\text{CH}_3\text{OH}_2^+\text{Cl}^-$ при концентрациях HCl , меньших 0,8 моль/литр. При концентрациях HCl от 0,8 до 1,3 моль/литр происходит заметный скачок в сторону увеличения скорости реакции.

2. Показано, что в случае реакции между противоположно заряженными ионами бимолекулярный механизм и распад ионных пар составляют всегда единое целое. При этом удельный вес обоих путей реакции равен половине.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пальм В. А., Кыргесаар А. О., ДАН, 127, № 2, 380 (1959).
Кыргесаар А. и Пальм В., настоящий сборник, стр. 3.
2. Мунетсги, Н., Science Repts., Tōkoku Univ., 35, 293 (1952).
3. Hinshelwood, C. N., J. Chem. Soc., 1935, 599.
4. Адерманн А. И., дипломная работа (1959).

Поступило
29. 10. 59.

METANOOLI KLOORVESINIKHAPPEGA KLOREERIMISE REAKTSIOONI KINEETIKA UURIMINE

V. Palm, A. Adermann ja A. Kõrgesaar

Resümee

Uuriti metanooli HCl -ga kloreerimise reaktsiooni kineetikat mitmesugustel algkontsentratsioonidel temperatuurivahemikus $70\text{—}110^\circ\text{C}$.

Leiti, et metanooli HCl -ga kloreerimise reaktsiooni kiirus HCl kontsentratsioonidel, mis on väiksemad kui 0,8 mooli liitris, on proportsionaalneioonipaaride $\text{CH}_3\text{OH}_2^+\text{Cl}^-$ kontsentratsiooniga. HCl kontsentratsioonidel 0,8—1,3 mooli liitris toimub järsk reaktsiooni kiirenemine.

Tõestati, et vastasnimeliselt laetud ionide vahelisel reaktsioonil bimolekulaarne mehhanism ja monomolekulaarne ioonipaaride lagunemine moodustavad ühtse terviku.

THE STUDY OF KINETICS OF REACTION OF HYDROGEN CHLORIDE WITH METHANOL

V. Palm, A. Adermann and A. Kõrgesaar

Summary

The kinetics of the reaction of HCl with methanol has been investigated at 70—110° C in various initial concentrations of HCl.

It was found that the rate of reaction at the concentration of HCl less than 0.8N, is proportional to the concentration of ion pairs $\text{CH}_3\text{OH}_2^+\text{Cl}^-$. At the concentration of HCl from 0.8 to 1.3N a remarkable increase in the rate of reaction takes place.

In the reaction between the oppositely charged ions the bimolecular mechanism and the unimolecular decomposition of ion pairs was shown to be a uniform entirety.

ПРИМЕНЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОГО МЕТОДА В ЦЕЛЯХ УТОЧНЕНИЯ СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА В ВОДЕ

А. Тальвик и И. Кюбар

Лаборатория химической кинетики и катализа

Изучение спектров поглощения водных растворов ацетальдегида показало, что последний в них частично гидратирован [1][2][3] и что равновесие между гидратированной и негидратированной формами ацетальдегида не устанавливается мгновенно [4][5].

Наиболее надежное значение константы равновесия реакции гидратации ацетальдегида дано Беллом [6]. Им определены калориметрически ΔH_s и $\Delta H_s + x\Delta H_h$ при 0° и 25°C (ΔH_s и ΔH_h — теплоты растворения и гидратации соответственно, x — гидратированная часть ацетальдегида). С другой стороны, определена зависимость наблюдаемой величины коэффициента поглощения ацетальдегида при длине волны 278 мμ от температуры. Исходя из этого, им вычислены значения ΔH_h путем подстановки разных величин для коэффициента поглощения ϵ_0 негидратированной формы. Сравнивая полученные таким образом величины ΔH_h с результатами калориметрических измерений Белл приходит к выводу, что $\epsilon_0 = 17,0$. На основе этого значения вычисляется константа равновесия, для которой получается величина

$$\log K = -\frac{24,7}{4,574} + \frac{5100}{4,574T} \quad (1)$$

Поскольку значение ϵ_0 , использованное в целях получения соотношения (1), определено только косвенно, приведенная величина константы равновесия не может считаться достаточно достоверной.

Нами был определен спектр поглощения негидратированного ацетальдегида в воде путем экстраполяции кинетических кривых гидратации ацетальдегида, представленных в координатах оптическая плотность — время. На основе полученных данных была уточнена величина K .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацетальдегид был получен путем очистки продажного препарата марки ч, который подвергался дробной перегонке в атмосфере углекислого газа. Отбиралась фракция, кипящая в пределах 20,8—21,0° С.

Коэффициент поглощения ϵ_{∞} равновесной смеси гидратированной и негидратированной форм были определены следующим образом. К дистиллированной воде в склянке с притертой пробкой вносилась ампула с точной навеской ацетальдегида. Склянка помещалась в ультратермостат и после установления температуры (с точностью 0,1° С) ампула разбивалась в закрытой склянке под слоем жидкости. После надежного перемешивания полученный раствор вливался в термостатированную кюветку и на спектрофотометре СФ-4 определялся спектр полученного раствора относительно дистиллированной воды. Результаты измере-

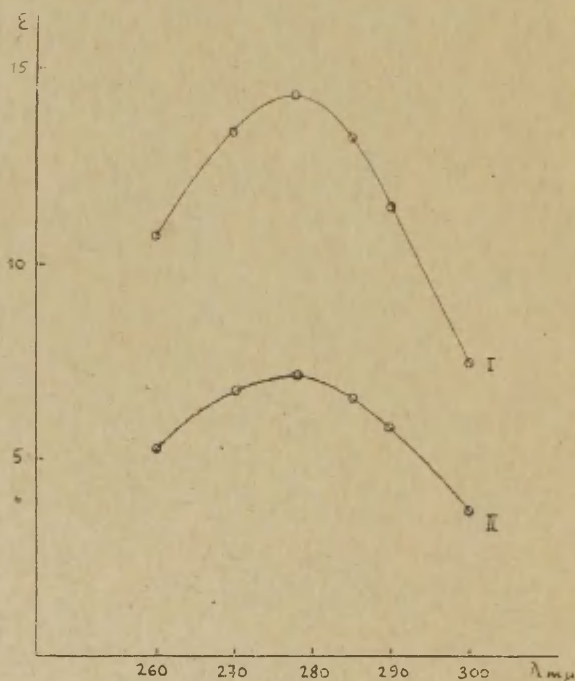


Рис. 1. Спектр негидратированного (I) и частично гидратированного (II) при равновесии ацетальдегида в воде ($t^{\circ} = 20^{\circ} \text{C}$).

ний приведены в табл. 1 и на рис. 1. При длине волны 278 мк они находятся в полном согласии с данными Белла [6] (см. рис. 2).

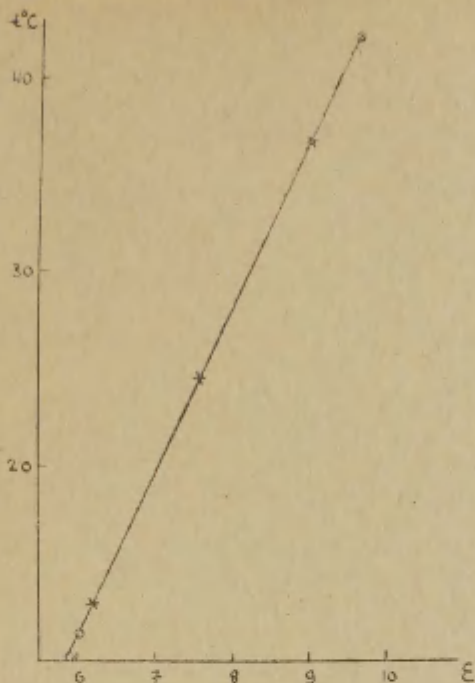


Рис. 2. Зависимость значений величины наблюдаемого коэффициента поглощения ацетальдегида в воде от температуры ($\lambda = 278 \mu\text{m}$). x — наши данные. o — данные Белла [6].

Таблица 1

t °C	260 μm	270 μm	278 μm	285 μm	290 μm	300 μm
10	4,3	5,6	5,9	5,4	4,8	3,0
15	4,8	6,2	6,5	5,9	5,3	3,3
20	5,2	6,7	7,1	6,5	5,8	3,6
25	5,6	7,3	7,7	7,0	6,2	3,9
30	6,1	7,9	8,3	7,6	6,7	4,2

Опыты по определению спектра поглощения водного раствора негидратированного ацетальдегида проводились следующим образом. В склянку с дистиллированной водой помещалась ампула с навеской ацетальдегида, взятой из расчета получить раствор с концентрацией порядка 0,1 моль/литр. В термостатированной склянке ампула разбивалась стеклянной палочкой и одновременно засекалось время начала реакции. Полученный раствор ацетальдегида тут же вливался через воронку в заранее

термостатированную кювету. Компенсационная кювета была наполнена дистиллированной водой и также термостатирована. Через определенные промежутки времени (5—15 сек.) измерялась оптическая плотность реагирующего раствора (первый отчет удалось сделать примерно через 30 сек. после начала реакции).

Полученные кинетические кривые представлялись в координатах

$$\log \frac{D_{t_0} - D_{\infty}}{D_t - D_{\infty}} \text{ и } (t - t_0),$$

где D_{t_0} и D_t — оптические плотности, измеренные в моменты времени t_0 (первое измерение) и t , D_{∞} — значение оптической плотности после достижения равновесия.

Из наклона полученных прямых определялась наблюдаемая мономолекулярная константа k в случае данного опыта (поскольку pH среды точно не фиксировался, эта величина колебалась от опыта к опыту). Пользуясь полученными значениями k , кинетические кривые, представленные в координатах D и t , экстраполировались к моменту времени начала реакции. Из найденных значений оптической плотности были рассчитаны значения коэффициента поглощения ϵ_0 альдегидной формы ацетальдегида по формуле

$$\epsilon_0 = \frac{D_0}{D_{\infty}} \epsilon_{\infty}. \quad (2)$$

Исходя из значения ϵ_0 и ϵ_{∞} при разных температурах и длинах волн (см. табл. 2 и рис. 1), были рассчитаны значения кон-

Таблица 2

($t_0 = 18,0 \pm 0,1^\circ$; толщина слоя $d = 1,00$ см).

(λ м μ)	τ (сек)	D_{∞}	ϵ_{∞}	D_0	ϵ_0	$\bar{\epsilon}_0$
260	46,7	0,620	5,00	1,320	10,6	10,6
270	93,5	0,638	6,50	1,300	13,3	13,3
	84,0	0,638	6,50	1,340	13,2	
278	104	0,568	6,80	1,180	14,2	14,2
	114	0,568	6,80	1,190	14,2	
	94,5	0,368	6,80	1,42	14,2	
285	100	0,640	6,28	1,360	13,3	13,2
	90,5	0,600	6,28	1,240	13,0	
290	101	0,508	5,55	1,039	11,3	11,4
	99,0	0,527	5,55	1,083	11,4	
300	83,0	0,414	3,50	0,852	7,3	7,4
	94,5	0,383	3,50	0,825	7,5	

τ — период половинного превращения

станты равновесия для реакции гидратации ацетальдегида по формуле

$$K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH}_2)]}{[\text{CH}_3\text{CHO}]} = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_\infty} \quad (3)$$

При этом считалось, что гидрат ацетальдегида не имеет спектра поглощения в промежутке длин волн от 260 до 300 μ . Справедливость этого предположения доказывается тем, что расчет величины K по формуле (3) с использованием данных, полученных при разных длинах волн, приводит к одному и тому же результату (см. табл. 3).

Таблица 3

λ (m μ)	ϵ_0	ϵ_∞	$\epsilon_0 - \epsilon_\infty$	$\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_\infty}$
260	10,6	5,0	5,6	1,12
270	13,3	6,5	6,7	1,03
278	14,2	6,8	7,4	1,09
285	13,2	6,3	6,9	1,10
290	11,4	5,6	5,8	1,04
300	7,4	3,5	3,9	1,11

(температура $18,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$).

Для вычисления константы равновесия нами были использованы данные при 270, 278, 285 μ (см. табл. 4).

Таблица 4

t $^\circ\text{C}$	λ (m μ)	ϵ_∞	$\epsilon_0 - \epsilon_\infty$	$\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_\infty}$	$\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_\infty[\text{H}_2\text{O}]} \times 10^2$
10	270	5,6	7,7	1,38	2,49
	278	5,9	8,3	1,41	2,54
	285	5,4	7,8	1,44	2,60
15	270	6,2	7,1	1,15	2,07
	278	6,5	7,7	1,18	2,12
	285	5,9	7,3	1,24	2,24
20	270	6,7	6,6	0,99	1,78
	278	7,1	7,1	1,00	1,80
	285	6,5	6,7	1,03	1,86
25	270	7,3	6,0	0,82	1,48
	278	7,7	6,5	0,84	1,51
	285	7,0	6,2	0,89	1,60
30	270	7,9	5,4	0,68	1,23
	278	8,3	5,9	0,71	1,28
	285	7,6	5,6	0,74	1,33

Полученные нами значения для ϵ_0 при 278 μm отличаются от принятой Беллом величины, равной 17,0. Поэтому нами получена и другая величина для константы равновесия (по средним значениям табл. 4):

$$\log K = -\frac{27,8}{4,574} + \frac{5830}{4,574T}$$

При 25°С по Беллу $K = 2,2 \cdot 10^{-2}$, по нашим данным $K = 1,51 \cdot 10^{-2}$

ВЫВОДЫ

1. Определены спектры поглощения ацетальдегида в воде при разных температурах.
2. Разработана методика определения спектра поглощения негидратированного ацетальдегида в водном растворе, исходя из кинетических измерений.
3. Измерены значения коэффициентов поглощения негидратированного ацетальдегида в водном растворе на шести длинах волн.
4. Вычислена константа равновесия гидратации ацетальдегида.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schou, S. A., J. Chim. Phys., **26**, 69. (1928).
2. Wolf, K. J. Herold, W., Z. phys. Chem. **B5**, 121, (1929).
3. Bloch, C., Rumpe, P., С. г. **237**, №. 12, 619, (1953.)
4. Bell, R. P., Higginson, W. C. E., Proc. Roy. Soc., **A**, **197**, 141, (1949).
5. Bell, R. P., Darwent, B. de B., Trans. Faraday Soc., **46**, 34, (1950).
6. Bell, R. P., Clunie, J. C., Trans. Faraday Soc., **48**, 439, (1952).

Поступило
10. 10. 59.

KINEETILISE MEETODI KASUTAMINE ATSEETALDEHÜÜDI VESILAHUSE NEELDUMISSPEKTRI TÄPSUSTAMISEKS

A. Talvik ja I. Kübar

Resümee

Töötati välja meetodika hüdratiseerumata atseetaldehüüdi vesilahuse neeldumisspektri leidmiseks, lähtudes kineetilistest mõõtmistest. Eksperimentaalselt määrati hüdratiseerumata ja osaliselt hüdratiseeritud atseetaldehüüdi (tasakaaluolekus) neeldumiskoeffitsiendid vesilahuses. Arvutati hüratisatsiooni tasakaalukonstant.

THE USE OF THE KINETICAL METHOD OF INVESTIGATING THE RELIABLE ABSORPTION SPECTRUM OF ACETALDE- HYDE IN AQUEOUS SOLUTION

A. Talvik and I. Kübar

Summary

A method has been devised for investigating the absorption spectrum of unhydrated acetaldehyde in aqueous solution, using kinetic measurements. Molar extinction coefficients of unhydrated acetaldehyde and of partly hydrated acetaldehyde (at the equilibrium state) in aqueous solutions have been experimentally obtained. The value of the equilibrium constant of hydration has been calculated.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АНИОНОВ НЕКОТОРЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В РЕАКЦИИ КИСЛОТНО- КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ЭНОЛИЗАЦИИ АЦЕТОНА

А. Тальвик

Лаборатория химической кинетики и катализа

Уже Лэпуорсом [1] было показано, что скорость галогенирования ацетона равна скорости энолизации. Эта реакция подчиняется общему кислотно-основному катализу [2][3]. Как и другие реакции такого характера, иодирование ацетона исследовалось с целью выяснения закономерностей общего кислотно-основного катализа при одной температуре. Так, большинство работ по изучению кинетики иодирования ацетона выполнено Доусоном и его сотрудниками [2][3][4][5] (и др.) при 25°С. Доусон исследовал реакцию в буферных системах, где концентрация соли изменялась, достигая 3 моль/литр. Количественная интерпретация найденных таким путем каталитических констант затруднена вследствие первичного и вторичного солевых эффектов. Пренебрежение первичным солевым эффектом обосновывается Доусоном экспериментально [4], однако в данной работе средние коэффициенты активностей изменялись только ~ 20%, что не выходит за пределы погрешностей эксперимента.

Измерения Белла [6][7] выполнены при постоянной концентрации соли и с большой точностью, но также только при 25°С. Как будет видно из дальнейшего, эти данные хотя и достоверны для данных условий, но не истинные.

При разных температурах реакцию исследовали Райс и Смит [8][9][10]. Смитом определены каталитические константы четырех карбоновых кислот при 0 и 25°С, но в методике эксперимента и обработке полученных данных имеется несколько существенных недостатков. Реакция проводилась в условиях, где большая доля суммарной скорости соответствует основному катализу и экстраполированные каталитические константы кислот неточны. Первичный солевой эффект не учитывался (ссылка на Доусона). В-третьих, изменение констант диссоциации кислот с температурой при вычислении $[H^+]$ Смитом не учитывалось. Вследствие этого он не мог получить истинных величин каталитических констант и энергий активации (при 25°С каталитиче-

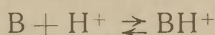
ские константы CH_3COOH , рассчитанные по данным Смита и Белла, различаются приблизительно на 50%).

Общим недостатком всех названных авторов является пренебрежение химической сущностью исследуемой реакции. Основной для кинетического анализа суммарной скорости служит формальное выражение общего кислотно-основного катализа

$$k_1 = k_0 + k_{\text{H}^+} [\text{H}^+] + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] + k_{\text{HA}} [\text{HA}] + k_{\text{A}^-} [\text{A}^-], \quad (1)$$

которое по своему содержанию не соответствует действительности [11], поскольку скорость кислотно-каталитической реакции лимитируется скоростью взаимодействия протонизованной формы ацетона с различными основаниями A^- , имеющимися в системе, а не скоростью взаимодействия ацетона с кислотами HA . Вследствие этого найденные указанными авторами каталитические константы не имеют прямого физического смысла.

Нами совместно с В. А. Пальмом показано экспериментально [12], что в кислотно-каталитических реакциях, в которых лимитирующей стадией предшествует равновесие



(B — основание-реагент, H^+ — протон, BH^+ — протонизованная форма реагента B), в выражении скорости содержится константа основности реагента. В том случае, когда реакция осуществляется путем мономолекулярного превращения протонизованной формы реагента или путем взаимодействия BH^+ со специфическим реагентом, получается картина «специфического кислотного катализа». В случае, когда взаимодействие BH^+ с любым основанием, имеющимся в системе, ведет к продуктам реакции, получается картина «общего кислотного катализа» [11].

Исходя из установленного [7][11] механизма реакции энолизации ацетона для наблюдаемой мономолекулярной константы скорости общего кислотно-основного катализа в реальном растворе (при условии $a_{\text{H}^+} = h_0 \ll K_{\text{aB}}$, где h и K_{a3} — кислотность среды [13] и константа основности ацетона соответственно, a_{H^+} — активность протона), получается следующее выражение

$$\begin{aligned} k_1 = & \frac{k_{\text{OH}^-}}{K_{\text{aB}}} a_{\text{H}^+} [\text{OH}^-] \frac{f_{\text{BH}^+} \cdot f_{\text{OH}^-}}{f_{(\text{BH}^+ \dots \text{OH}^-)}_{\pm}} + \\ & + \frac{k_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{aB}}} a_{\text{H}^+} [\text{H}_2\text{O}] \frac{f_{\text{BH}^+} \cdot f_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{(\text{BH}^+ \dots \text{H}_2\text{O})_{\pm}}} + \frac{k_{\text{A}^-}}{K_{\text{aB}}} a_{\text{H}^+} [\text{A}^-] \frac{f_{\text{BH}^+} \cdot f_{\text{A}^-}}{f_{(\text{BH}^+ \dots \text{A}^-)}_{\pm}} + \\ & + k^*_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] \frac{f_{\text{B}} \cdot f_{\text{OH}^-}}{f_{(\text{B} \dots \text{OH}^-)}_{\pm}} + k^*_{\text{A}^-} [\text{A}^-] \frac{f_{\text{B}} \cdot f_{\text{A}^-}}{f_{(\text{B} \dots \text{A}^-)}_{\pm}} \quad (2) \end{aligned}$$

Через f обозначены коэффициенты активностей соответствующих молекул, ионов и активированных комплексов, A^- — анионы карбоновых кислот, B — ацетон, BH^+ — протонизованная

форма ацетона; звездочкой обозначены константы скорости в случае основного катализа.

Обработка экспериментальных данных с использованием формулы (2) позволяет определить истинные бимолекулярные константы скорости для элементарной реакции между ацетоний-ионом и различными основаниями, в том числе и анионами кислот, если известно значение k_{a3} .

Одновременно формула (2) показывает, что пренебрежение первичным солевым эффектом может привести к значительным ошибкам, так как выражения коэффициентов активностей в первом и третьем членах формулы (2) содержат в числителе и знаменателе коэффициенты активности частиц с различной величиной заряда. В децинормальных буферных растворах это приводит к поправкам приблизительно на 50% в сравнении со стандартным состоянием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами была исследована реакция иодирования ацетона в присутствии уксусной, пропионовой, бромуксусной и иодуксусной кислот в буферных растворах с соответствующими солями.

Ацетон очищался посредством обработки $KMnO_4$, K_2CO_3 и фракционной перегонки (т. кип. — $56,1 \pm 0,1^\circ C$ при 760 мм, $d_{40}^{20} = 0,7906$, $n_D^{20} = 1,3585$). Концентрация ацетона в реакционной среде была 0,1 (все концентрации в статье имеют размерность моль/литр).

Для приготовления буферных растворов использовались CH_3COOH («хч»), C_2H_5COOH («Kahlbaum»), $CH_2BrCOOH$ (из препарата марки «ч» перекристаллизацией из смеси серного и петролейного эфиров, т. пл. — $49,0^\circ C$), CH_5JCOOH (синтезировалась из $CH_2ClCOOH$ и KJ , сырой продукт перекристаллизовался из смеси серного и петролейного эфиров, т. пл. — $80,5^\circ C$), KOH — из фиксанала, KJ — «хч» (тщательно высушен над P_2O_5) и J_2 — «хч».

Растворы с заданным отношением концентраций кислоты и ее соли были приготовлены пипетированием раствора соответствующей кислоты (концентрация определялась по отношению к фиксаналу KOH) и фиксанала KOH (титр проверялся относительно янтарной кислоты) в мерную колбу, куда добавлялось и определенное количество водного раствора J_2 известной концентрации.

Раствор J_2 был получен нагреванием и энергичным встряхиванием кристаллического J_2 в воде. Точная концентрация определялась спектрофотометрически.

Все спектральные измерения проводились на СФ—4 в разборных цилиндрических кюветах с кварцевыми окошками (толщина слоя 1,00 см). Кюветы были снабжены шлифованными

тубусами, закрывающимися притертыми пробочками. Кюветы собирались в массивные медные кюветодержатели, снабженные рубашками, через которые пропусклась вода из ультратермостата.

Были сняты спектры растворов, полученных путем растворения точных количеств кристаллического J_2 в 0,01 ($\pm 0,5\%$) растворе КJ. Результаты измерений изображены на рис. 1 и 2.

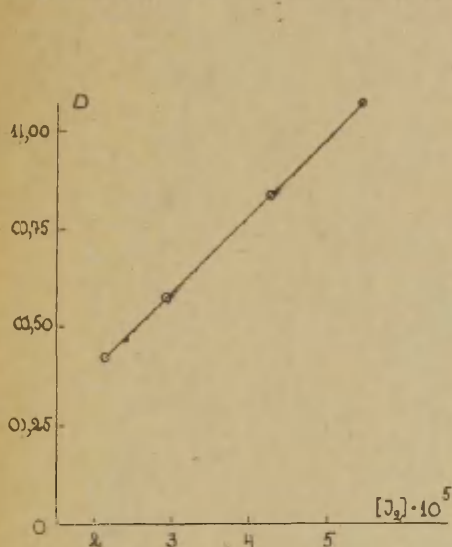


Рис. 1. Зависимость оптической плотности (D) раствора J_2 в 0,01 молярном КJ при $\lambda = 350\text{ м}\mu$ и $t = 25^\circ\text{C}$ от концентрации.

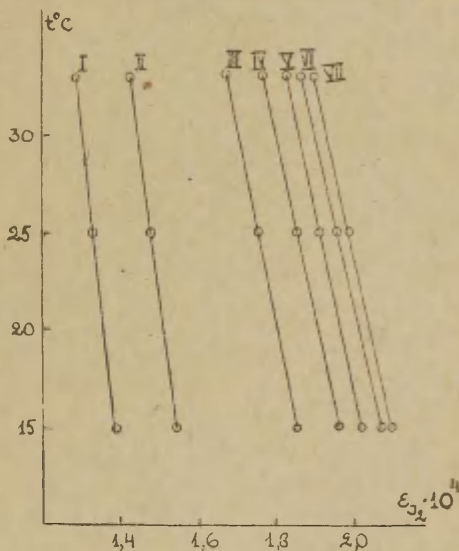


Рис. 2. Зависимость коэффициентов поглощения (ϵ) в 0,01 растворе КJ от температуры на длинах волн: I — 330, II — 370, III — 340, IV — 360, V — 345, VI — 355, VII — 350 $\text{м}\mu$.

Методика определения коэффициентов поглощения J_2 в водном растворе была следующая. Раствор J_2 приготавлился нагреванием кристаллического J_2 в воде. Часть полученного раствора J_2 неизвестной концентрации разбавлялась и добавлялась к раствору КJ (конечная концентрация КJ — 0,01). Оба раствора, неразбавленный и разбавленный раствором КJ, были спектрофотометрированы.

Из оптической плотности раствора J_2 с добавкой КJ были рассчитаны концентрации J_2 в неразбавленных растворах без добавки КJ. На основе этого вычислялись коэффициенты поглощения J_2 в чистой воде. Результаты измерений изображены на рис. 3 и 4.

Поскольку в обоих растворах закон Бера соблюдается (рис. 1 и 3), то зависимость $\epsilon - t^\circ$ служила основой для всех определений концентраций J_2 в растворах с добавкой КJ и без

КЛ. С другой стороны, отсюда вытекает возможность осуществить контроль за ходом исследуемой реакции спектрофотометрически.

Кинетические опыты производились в тех же кюветах, причем порядок измерений был следующий. Кюветы собирались в

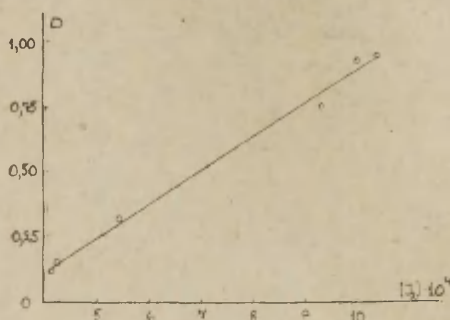


Рис. 3. Зависимость оптической плотности (D) водного раствора J_2 при $\lambda = 460$ $\mu\mu$ и $t^\circ = 25^\circ$ С от концентрации.

чистом виде. Компенсационная кювета заполнялась буферным раствором (без добавки раствора J_2), и через рубашки кюветодержателей пропусклась вода из ультратермостата. Определенное количество буферного раствора с добавкой J_2 в склянке с

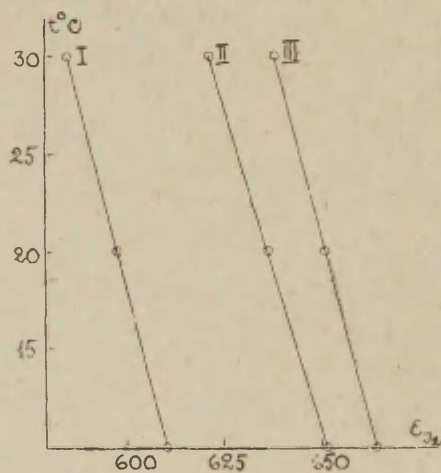


Рис. 4. Зависимость коэффициентов поглощения (ϵ_{J_2}) в водном растворе от температуры на длинах волн: I — 440 и 480, II — 450 и 470, III — 460 \pm 5 $\mu\mu$.

притертой пробкой вместе с точно взвешенной ампулой ацетона помещалось в ультратермостат. По установлении температуры опыта (15, 25 и 35°С) ампула разбивалась в закрытой склянке под слоем раствора и одновременно засекалось время начала реакции. (За температуру реакции принималась температура вытекающей из рубашек кюветодержателей воды, которая измерялась термометром с делением шкалы в 0,1°С.) После энергич-

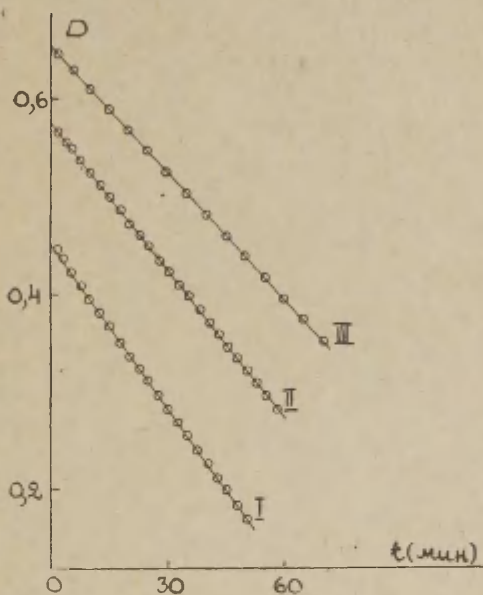


Рис. 5. Кинетические кривые в буферных растворах уксусной кислоты. $[HA] = 0,205$ (I), $0,153$ (II) и $0,058$ (III).

ного встряхивания склянки измерительная кювета была заполнена исследуемым раствором через промытую тем же раствором воронку, и кюветодержатели помещались в кюветное отделение спектрофотометра. В определенные моменты времени измерялась оптическая плотность на рабочей длине волны (465 или 350 $m\mu$).

В результате каждого кинетического опыта получалась кривая изменения оптической плотности D во времени. Поскольку всегда соблюдалось условие $[ацетон] \gg [J_2]$, то зависимость имела вид прямой. Примеры кинетических кривых приведены на рис. 5.

Так как константа поглощения иода сильно зависит от концентрации присутствующих солей, то значение ϵ_{J_2} определялось в каждом случае отдельно по экстраполированному значению начальной оптической плотности.

Суммарные мономолекулярные константы скорости вычислялись по формуле

$$k_1 = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\epsilon_{J_2} \cdot c} = \frac{\Delta D}{\epsilon_{J_2} \cdot \Delta t \cdot c},$$

где α — угол наклона прямой в координатах D и t , ΔD — изменение оптической плотности за промежуток времени Δt ; ϵ_{J_2} — коэффициент поглощения иода и c — концентрация ацетона. Экспериментальные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Кислота	[HA]	[A ⁻]	t°C	ϵ_{J_2}	k_1	γ_{\pm}	[H ⁺]	
CH ₃ COOH*	0,0088	0,040	15	18000	$3,50 \times 10^{-9}$	0,834	$5,50 \times 10^{-6}$	
			25	16600	$1,44 \times 10^{-8}$	0,832	$5,59 \times 10^{-6}$	
			35	15400	$4,53 \times 10^{-8}$	0,830	$5,54 \times 10^{-6}$	
	0,0576	0,040	15	17700	$5,21 \times 10^{-9}$	0,834	$3,61 \times 10^{-5}$	
			25	16300	$1,96 \times 10^{-8}$	0,832	$3,65 \times 10^{-5}$	
			35	15200	$6,09 \times 10^{-8}$	0,830	$3,62 \times 10^{-5}$	
	0,1050	0,040	15	17700	$7,23 \times 10^{-9}$	0,834	$6,57 \times 10^{-5}$	
			25	16400	$2,58 \times 10^{-8}$	0,832	$6,66 \times 10^{-5}$	
			35	15300	$7,75 \times 10^{-8}$	0,830	$6,61 \times 10^{-5}$	
	0,1530	0,040	15	17700	$9,00 \times 10^{-9}$	0,834	$9,56 \times 10^{-5}$	
			25	17000	$3,12 \times 10^{-8}$	0,832	$9,70 \times 10^{-5}$	
			35	15900	$9,55 \times 10^{-8}$	0,830	$9,60 \times 10^{-5}$	
	0,2050	0,040	15	17700	$1,08 \times 10^{-8}$	0,834	$1,28 \times 10^{-4}$	
			25	16500	$3,70 \times 10^{-8}$	0,832	$1,30 \times 10^{-4}$	
			35	15200	$1,10 \times 10^{-7}$	0,830	$1,29 \times 10^{-4}$	
	C ₂ H ₅ COOH*	0,0274	0,040	15	18000	$4,81 \times 10^{-9}$	0,834	$1,31 \times 10^{-5}$
				25	16400	$1,81 \times 10^{-8}$	0,832	$1,32 \times 10^{-5}$
				35	15300	$5,78 \times 10^{-8}$	0,830	$1,31 \times 10^{-5}$
0,0497		0,040	15	18000	$5,71 \times 10^{-9}$	0,834	$2,38 \times 10^{-5}$	
			25	16700	$2,05 \times 10^{-8}$	0,832	$2,40 \times 10^{-5}$	
			35	15500	$6,56 \times 10^{-8}$	0,830	$2,37 \times 10^{-5}$	
0,720		0,040	15	18000	$6,26 \times 10^{-9}$	0,834	$3,45 \times 10^{-5}$	
			25	16700	$2,26 \times 10^{-8}$	0,832	$3,48 \times 10^{-5}$	
			35	15700	$6,95 \times 10^{-8}$	0,830	$3,44 \times 10^{-5}$	
0,1840		0,040	15	17400	$1,04 \times 10^{-8}$	0,834	$8,82 \times 10^{-5}$	
			25	16200	$3,63 \times 10^{-8}$	0,832	$8,88 \times 10^{-5}$	
			35	14700	$1,10 \times 10^{-7}$	0,830	$8,78 \times 10^{-5}$	
0,227		0,040	15	17500	$1,20 \times 10^{-8}$	0,834	$1,09 \times 10^{-4}$	
			25	16200	$4,16 \times 10^{-8}$	0,832	$1,10 \times 10^{-4}$	
			35	15000	$1,27 \times 10^{-7}$	0,830	$1,09 \times 10^{-4}$	

Таблица 1 (продолжение)

Кислота	[HA]	[A ⁻]	t°C	ϵ_{J_2}	k_1	γ_{\pm}	[H ⁺]
CH ₂ JCOOH	0,019	0,020	15	610	$1,39 \times 10^{-8}$	0,876	$8,70 \times 10^{-4}$
			25	600	$4,59 \times 10^{-8}$	0,875	$8,14 \times 10^{-4}$
			35	585	$1,42 \times 10^{-7}$	0,874	$7,53 \times 10^{-4}$
	0,024	0,100	15	655	$9,90 \times 10^{-9}$	0,787	$2,78 \times 10^{-4}$
			25	645	$3,30 \times 10^{-8}$	0,784	$2,61 \times 10^{-4}$
			35	635	$1,05 \times 10^{-7}$	0,780	$2,42 \times 10^{-4}$
	0,0348	0,0374	15	660	$1,94 \times 10^{-8}$	0,845	$9,35 \times 10^{-4}$
			25	647	$6,41 \times 10^{-8}$	0,841	$8,75 \times 10^{-4}$
			35	640	$2,05 \times 10^{-7}$	0,839	$8,09 \times 10^{-4}$
	0,093	1,100	15	696	$3,95 \times 10^{-8}$	0,787	$1,07 \times 10^{-3}$
			20	700	$7,29 \times 10^{-8}$	0,785	$1,05 \times 10^{-3}$
			25	700	$1,32 \times 10^{-7}$	0,784	$1,01 \times 10^{-3}$
			30	700	$2,32 \times 10^{-7}$	0,783	$9,76 \times 10^{-4}$
			35	687	$4,05 \times 10^{-7}$	0,780	$9,36 \times 10^{-4}$
	CH ₂ BrCOOH	0,2330	0,0201	15	635	$2,80 \times 10^{-8}$	0,876
25				590	$8,93 \times 10^{-8}$	0,885	$1,90 \times 10^{-3}$
35				556	$2,65 \times 10^{-7}$	0,874	$1,76 \times 10^{-3}$
0,0582		0,0502	15	630	$4,87 \times 10^{-8}$	0,828	$2,27 \times 10^{-3}$
			25	610	$1,51 \times 10^{-7}$	0,825	$2,13 \times 10^{-3}$
			35	587	$4,67 \times 10^{-7}$	0,822	$1,98 \times 10^{-3}$
0,088		0,100	15	640	$5,65 \times 10^{-8}$	0,787	$1,89 \times 10^{-3}$
			25	620	$1,81 \times 10^{-7}$	0,784	$1,78 \times 10^{-3}$
			35	610	$5,42 \times 10^{-7}$	0,780	$1,66 \times 10^{-3}$
0,113		0,0965	15	650	$7,25 \times 10^{-8}$	0,790	$2,51 \times 10^{-3}$
			25	650	$3,10 \times 10^{-7}$	0,788	$2,36 \times 10^{-3}$
			35	615	$7,08 \times 10^{-7}$	0,785	$2,20 \times 10^{-3}$

(Звездочкой обозначены кислоты, в случае которых кинетические измерения были выполнены в 0,005 молярном растворе KJ).

Величины $\frac{k_A^-}{K_{aB}}$ (поскольку K_{aB} может быть оценена грубо приближенно [11], значение k_A^- отдельно не вычислялось) определялись следующим образом:

Первым и предпоследним членами в (2) при условиях проведения опытов можно пренебречь вследствие их малости. Кроме того, мы имеем

$$a_{H^+} [A^-] = \frac{K_{HA}[HA]}{\gamma_{\pm}}; \quad \frac{a_{H^+}}{\gamma_{\pm}} = [H_3O^+]; \quad \frac{f_{BH^+} \cdot f_{H_2O}}{f_{(BH^+ \dots H_2O)_{\pm}}} \approx 1$$

$$\text{и} \quad \frac{f_{BH^+} \cdot f_{A^-}}{f_{(BH^+ \dots A^-)_{\pm}}} \approx \gamma_{\pm}^2$$

(γ_{\pm} — средний коэффициент активности).

Следовательно, в данном конкретном случае выражение (2) может быть записано следующим образом:

$$k_I = \frac{k_{H_2O}}{K_{aB}} [H_2O][H_3O^+] \gamma_{\pm} + \frac{k_{A^-}}{K_{aB}} K_{HA}[HA] \gamma_{\pm} + k_{A^-}^* [A^-] \quad (3)$$

Величина $\frac{k_{H_2O}}{K_{aB}} [H_2O]$ равна так называемой каталитической константе для иона водорода и известна по литературным данным [8] [9] [10]:

$$\frac{k_{H_2O}}{K_{aB}} [H_2O] = 4,27 \cdot 10^{10} \cdot e^{-\frac{20700}{RT}}$$

Концентрация водородного иона в растворе определяется из соотношения:

$$[H^+] = \frac{K_{HA} [HA]}{\gamma_{\pm}^2 [A^-]},$$

используя значения констант K_{HA} при температуре соответствующего кинетического опыта [14] [15] (см. табл. 2). (Через ΔS_0 и ΔH_0 обозначены энтропия и теплота диссоциации соответствующих кислот.)

Таблица 2

Кислота	$K_{HA} \times 10^4$			ΔS_0 энтр. ед.	ΔH_0 кал.
	15° C	25° C	35° C		
CH ₃ COOH	0,175	0,175	0,173	-21,7	0
C ₂ H ₅ COOH	0,134	0,134	0,131	-22,3	0
CH ₃ JCOOH	7,19	6,68	6,13	-19,3	-1400
CH ₂ BrCOOH	13,3	12,5	11,5	-17,4	-1200
	0° C	25° C			
CH ₂ ClCOOH	15,3	13,6		-15,3	-700

γ_{\pm} вычисляли по формуле

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{z_+ z_- A \sqrt{\mu}}{1 + a_0 B \sqrt{\mu}},$$

[16] принимая $a_0 = 5 \text{ \AA}$ (это значение даст наиболее точные результаты по сравнению с измеренными значениями γ_{\pm} калиевых солей). Вычисленные значения $[H^+]$ и γ_{\pm} приведены совместно с экспериментальными данными в табл. 1.

В случае галогенуксусных кислот последним членом в выражении (3) можно также пренебречь. Поэтому, исходя из из-

меренных при различных значениях $\frac{[HA]}{[A^-]}$ величин k_1 и вычисленных долей каталитического действия воды, строился график

$$y = \frac{k_1}{\gamma_{\pm}} - \frac{k_{H_2O}}{k_{aB}} [H_2O][H_3O^+] \quad \text{и} \quad x = [HA] \quad (4)$$

(рис. 6 и 7).

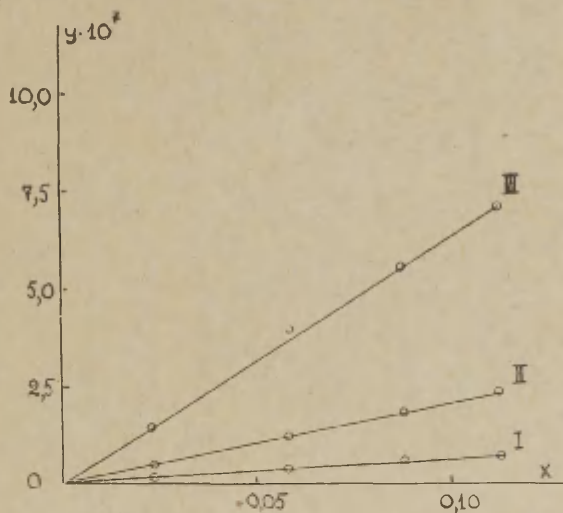


Рис. 6. $CH_2BrCOOH$; I — 15, II — 25 и III — 35° С.

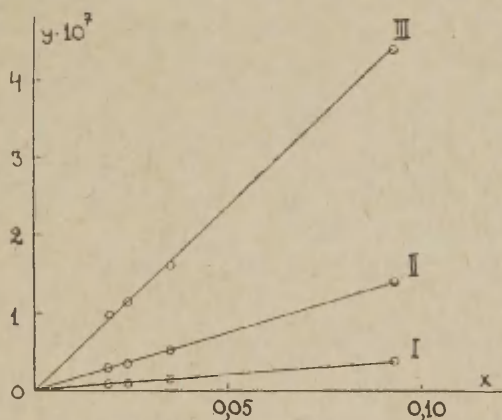


Рис. 7. CH_2JCOOH ; I — 15, II — 25 и III — 35° С.

В случае уксусной и пропионовой кислот использовались значения k_1 , полученные при разных $[HA]$ и постоянном $[A^-]$ (см. таблицу 1). Из наклона прямой в координатах (4) вычислялась

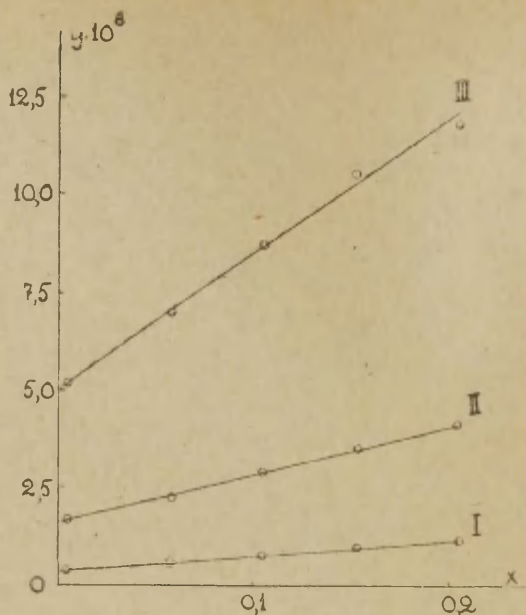


Рис. 8. CH_3COOH ; I — 15, II — 25 и III — 35 °C.

величина $\frac{k_{\text{A}^-}}{K_{\text{AB}}} K_{\text{HA}}$. Отрезок y при $[\text{HA}] = 0$ равен величине $\frac{k_{\text{A}^-}}{\gamma_{\pm}} [\text{A}^-]$ (рис. 8 и 9).

Пользуясь литературными данными [10], аналогичный расчет был произведен и для хлоруксусной кислоты (рис. 10).

Из найденных констант скорости вычислялись теплоты активации аналитическим путем, поскольку экспериментальная погрешность не превышает ± 200 кал. в случае CH_2JCOOH , CH_2BrCOOH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ и ± 500 кал. в случае CH_3COOH .

Полученные нами результаты приведены в табл. 3. (Через ΔS_{B} и ΔH_{B} обозначены энтропия и тепловой эффект кислотной диссоциации ацетоний-иона, A и E — фактор частоты и теплота реакции между ацетоний-ионом и анионом соответствующей кислоты.)

Таблица 3

Кислота	$k_{\text{A}^-} / k_{\text{AB}} \times 10^4$			$\log A - \frac{\Delta S_{\text{B}}}{2,3R}$	$E - \Delta H_{\text{B}}$
	15° C	25° C	35° C		
CH_3COOH	22,9	68,5	212	12,29	19700
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	29,4	92,5	278	19,49	19800
CH_2JCOOH	6,18	22,4	76,3	13,62	22200
CH_2BrCOOH	4,74	16,5	54,8	13,06	21600
	0° C	25° C			
CH_2ClCOOH	0,64	15,1		12,12	20400

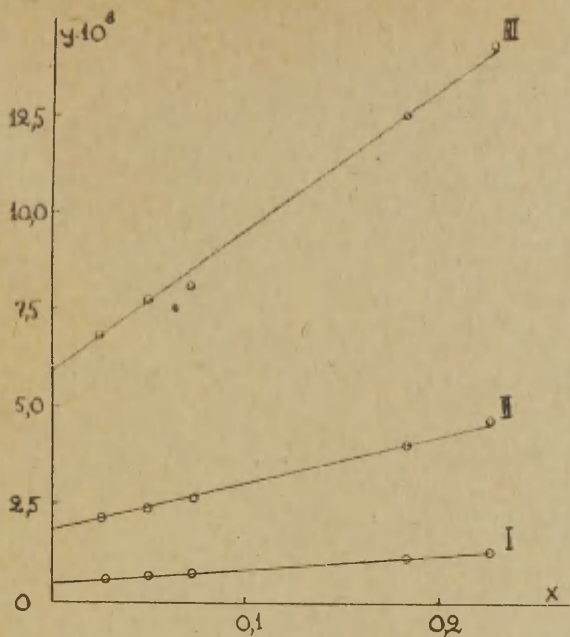


Рис. 9. C_2H_5COOH ; I — 15, II — 25 и III — 35° С.

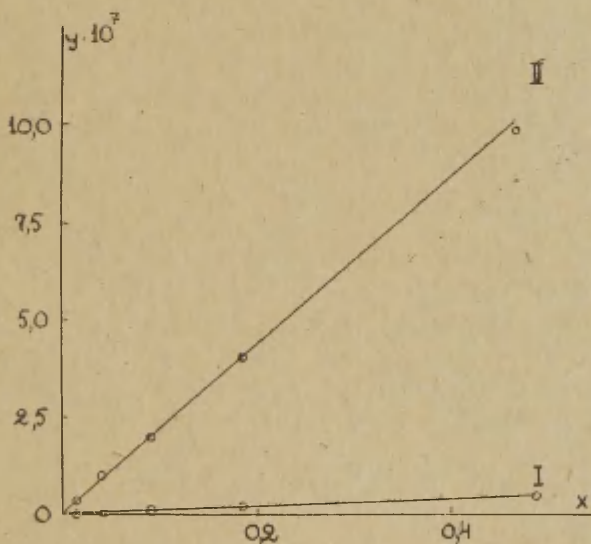


Рис. 10. $CH_2ClCOOH$; I — 0 и II — 25° С.

При 25° С полученные значения величины констант скорости отличаются от рассчитанных по данным Белла [6] на $\pm 10\%$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В современной химической кинетике широко распространено использование линейной зависимости свободной энергии в качестве средства учета влияния структуры на реакционную способность данного соединения в данном типе реакции. К таковым относятся формулы Бренштеда [17] и Тафта [18][19], которым с удовлетворительной точностью подчиняются каталитические активности карбоновых кислот в случае кислотно-каталитической энолизации ацетона [20][18].

Как уже отмечено выше, определенные нами величины $\frac{k_{A^-}}{k_{aB}}$ отличаются от так называемых каталитических констант для соответствующих кислот как по своим численным значениям, так и по физическому смыслу. Учитывая истинный механизм кислотной энолизации ацетона, формулы Бренштеда и Тафта должны быть записаны в следующем виде:

$$\log \frac{k_{A^-}}{K_{aB}} = \log a + \alpha \log K_{HA} \quad (5)$$

и

$$\log \frac{k_{A^-}}{k_{A_0^-}} = \rho_{A^-}^* \sigma^*; \quad \log \frac{K_{HA}}{K_{HA_0}} = \rho_{HA}^* \sigma^*, \quad (6)$$

где a , α , $\rho_{A^-}^*$ и ρ_{HA}^* — константы, которые характеризуют данную реакцию, σ^* — полярная константа замещения Тафта. Через k_{A^-} и K_{HA_0} обозначены величины, относящиеся к уксусной кислоте, которая принимается за стандарт (для CH_3^- $\sigma^* = 0$).

Легко доказать, что уравнения (5) и (6) равноценны, поскольку $\alpha = \frac{\rho_{A^-}^*}{\rho_{AH}^*}$.

Интересно проверить, соблюдаются ли уравнения (5) и (6) для истинных бимолекулярных констант скорости при всех исследованных температурах.

Из графической зависимости $\log \frac{k_{A^-}}{K_{aB}} - \log K_{HA}$ (рис. 11) были определены α , $\rho_{A^-}^*$ и a . Подставляя найденные численные значения констант в формулы (5) и (6), мы получим:

$$\log \frac{k_{A^-}}{K_{aB}} = 13,63 - \frac{5200}{T} + \left(0,243 - \frac{178}{T}\right) \log K_{HA} \quad (7)$$

и

$$\log \frac{k_{A^-}}{k_{A_0^-}} = -0,613\sigma^* \quad (8)$$

(Ввиду того, что σ^* известны независимо от наших измерений только при 25° С [23][18], уравнение (8) относится только к дан-

ной температуре.) Расчет показывает хорошую приложимость обеих формул — они описывают экспериментальные данные с точностью $\pm 10\%$.

Тафтом показано, что для реакций, в которых при переходе от одного заместителя к другому в реагенте влияние стерических и конъюгационных эффектов остается неизменным, соблюдается простое соотношение типа (6) [18][21]:

$$-\frac{\Delta\Delta E^\ddagger}{2,3RT} = -\frac{\Delta\Delta E^\ddagger_e}{2,3RT} = \log \frac{k}{k_0} = \rho^* \sigma^*$$

($\Delta\Delta F^\ddagger$ — относительная свободная энергия активации, $\Delta\Delta E^\ddagger_e$ — относительная потенциальная энергия активации, учитывающая разности электронных энергий).

Для серий реагентов, в которых существуют заметные изменения долей указанных факторов помимо индукционного влияния, последнее также определяется величиной $\rho^* \sigma^*$, однако общее изменение свободной энергии дается уравнением

$$-\Delta\Delta F^\ddagger = -\Delta\Delta E^\ddagger_e - \Delta\Delta E^\ddagger_s$$

или

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho^* \sigma^* + E_s$$

($\Delta\Delta E^\ddagger_s$ — относительная суммарная стерическая энергия активации, E_s — константа замещения, которая зависит от суммарного стерического эффекта замещающей группы [21][19][22]).

На основе большого количества экспериментальных фактов установлено, что множество реакций различных типов хорошо описывается соотношениями Тафта. Из такой универсальности

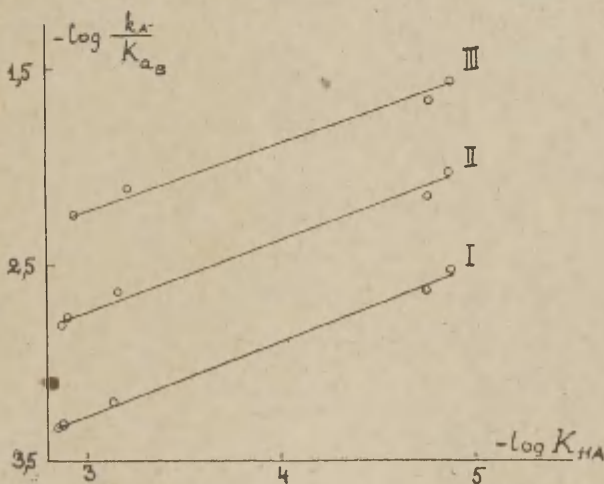


Рис. 11. I — 15, II — 25 и III — 35° С.

Тафт делает вывод, что величина σ^* представляет собой общую шкалу влияния индукционного эффекта, не зависящую от характера исследуемой реакции и условий проведения реакции [21][23]. Из физической сущности индукционного эффекта вытекает, что величина $\rho^* \sigma^*$ должна иметь размерность энергии [18][21]. В рассматриваемом случае это не так. Величины $\rho^* \sigma^*$ могут быть представлены в виде $\rho^* \sigma^* = \omega - \frac{\epsilon}{2,3RT}$. Значения ω и ϵ приведены в табл. 4. В двух последних столбцах таблицы даны значения σ^* при 25°С, определенные исходя из $\log \frac{k_{A^-}}{k_{A^-0}} = \rho^* \sigma^*$ в сравнении с данными Тафта [23][18].

Таблица 4

Группа R в кислоте RCOOH	W_{A^-}	ϵ_{A^-} ккал	W_{AH}	ϵ_{HA} ккал	σ^*	
					из $\log \frac{k_{A^-}}{k_{A^-0}}$	по Тафту
CH ₃ —	0	0	0	0	0	0
C ₂ H ₅ —	+0,21	0	-0,13	0	-0,21	-0,1; -0,24
CH ₂ I —	+1,33	+2,5	+0,52	-1,4	+0,79	—
CH ₂ Br —	+0,77	+1,9	+0,96	-1,2	+1,01	+1,03
CH ₂ Cl —	-0,17	+0,7	+1,40	-1,7	+1,07	+1,05

Поскольку величина $\rho^* \sigma^*$ не входит целиком в энергию активации или тепловой эффект, то несмотря на хорошую приложимость формулы (8), она, по-видимому, не имеет присвоенного ей Тафтом физического смысла.

Аналогичные противоречия существуют в молекулярной интерпретации уравнения Бренштеда [20][24], так как Белл исходит из предположения, что $\Delta \log k = -\frac{\Delta E_{\neq}^{\ddagger}}{2,3RT}$. Это равносильно $\Delta E_{\neq}^{\ddagger} = -2,3RT \rho^* \sigma^*$ у Тафта.

Можно показать, что молекулярная интерпретация уравнения Бренштеда действительна в случае, когда существует линейная зависимость между значениями энтропий и энергий активации и между значениями энтропий и тепловых эффектов диссоциации карбоновых кислот соответственно, и коэффициенты пропорциональности в обоих случаях близки. Но, учитывая неоднозначность зависимости $\log A - E$ и $\Delta S_0 - \Delta H_0$ (табл. 2 и 3), такое положение не может иметь место. Все же любопытно отметить, что между величинами $\log A$ и E в случае галогензамещенных (но не уксусной и пропионовой) кислот наблюдается линейная зависимость [25].

Недействительность молекулярных интерпретаций формул Бренштеда и Тафта наглядно видна уже из данных табл. 2 и 3. $\alpha \Delta \log K_H$ и $\rho^* \sigma^*$ суть формально усредненные параметры, так

как при переходе от уксусной к пропионовой кислоте изменяются только $\log A$ и ΔS_0 соответственно, но в ряду галогензамещенных кислот происходит согласованное изменение как $\log A$ и ΔS_0 , так и E и ΔH_0 .

Сравнивая константы диссоциации галогенуксусных кислот и константы скорости для соответствующих анионов, мы видим, что сила кислот увеличивается и нуклеофильность анионов падает в ряду $\text{CH}_2\text{JCOOH} - \text{CH}_2\text{BrCOOH} - \text{CH}_2\text{ClCOOH}$. Такая последовательность может быть интерпретирована с точки зрения возрастания интенсивностей индукционных галогенов в ряду $\text{J} < \text{Br} < \text{Cl}$. Однако приведенные выше данные показывают, что такая последовательность имеет место исключительно благодаря соответствующим изменениям величин ΔS_0 и $\log A$. Изменения же величин ΔH_0 и E действуют в прямо противоположном направлении. Интересно отметить, что в ряду галогенид-ионов кислотность увеличивается в направлении увеличения молекулярного веса параллельно уменьшению энергии диссоциации [26]. Как видно из табл. 2 и 3, это вполне соответствует изменениям $E - \Delta H_{\text{B}}$ и ΔH_0 галогензамещенных кислот.

Из всего вышеизложенного явствует, что в случае органических кислот главным фактором, обуславливающим существующие различия в термодинамической и кинетической силах кислот, является не тепловой эффект и энергия активации, а энтропия и фактор частоты соответственно, хотя это противоречит физической сущности индукционного эффекта, на основе которого принято объяснять реакционную способность соединений.

ВЫВОДЫ

1. Сняты спектры иода в 0,01 N растворе KJ и в воде.
2. Разработана спектрофотометрическая методика кинетического исследования реакции иодирования ацетона.
3. Исследована реакция иодирования ацетона в присутствии уксусной, пропионовой, бромуксусной и иодуксусной кислот в буферных системах с соответствующими солями.
4. Определены бимолекулярные константы скорости реакции ацетоний-иона с анионами уксусной, пропионовой, бромуксусной и иодуксусной кислот при температурах 15, 25 и 35° C.
5. Выведена общая форма уравнения Бренштеда для разных температур в данной реакции.
6. Определены σ^* константы C_2H_5^- , CH_2Br^- , CH_2J^- , CH_2Cl^- групп при разных температурах.
7. Показано, что в данном случае σ^* и α константы в уравнениях Тафта и Бренштеда соответственно не имеют присвоенного им физического значения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lapworth, A., J. Chem. Soc. 1904, 30.
2. Dawson, H. M., Leslie, M., J. Chem. Soc. 1909, 1860.
3. Dawson, H. M., Powis, J., J. Chem. Soc., 1913, 2135.
4. Dawson, H. M., Spivey, E., J. Chem. Soc., 1930, 2180.
5. Dawson, H. M., Key, A., J. Chem. Soc. 1928, 1248.
6. Bell, R. P., Lidwell, O. M., Proc. Roy. Soc., A, 176, 88, (1940).
7. Bell, R. P., Jones, P., J. Chem. Soc., 1953, 88.
8. Rice, F. O., Kilpatrick, M., J. Am. Chem. Soc., 45, 1401, (1923).
9. Rice, F. O., Lemkin, W., J. Am. Chem. Soc., 45, 1893, (1923).
10. Smith, G. F. Trans. Faraday Soc., 1934, 1774.
11. Халдна, Ю. Л., Тальвик, А. И., Пальм, В. А., ДАН, 126, № 1, 119, (1959).
12. Тальвик, А. И., Пальм, В. А., ЖФХ, 33 № 6, 1214, (1959).
13. Hammett, L. P., DeYrup, A. J., J. Am. Chem. Soc., 54, 279, (1932).
14. Ives, D. J. G., Pryor, J. H., J. Chem. Soc., 1955, 2104.
15. Handbook of Chemistry and Physics, 37-th ed., Cleveland, Ohio, 1955-56.
16. Карапетьянц, М. X. Химическая термодинамика, Госхимиздат, 1953, стр. 404—405.
17. Brönsted, J. N., Pedersen, K., Z. phys. Chem. 108, 185, (1924).
18. Taft, R. W., Jr., J. Am. Chem. Soc., 75, 4231, (1953).
19. Taft, R. W., Jr., J. Am. Chem. Soc., 74, 2729, (1952).
20. Bell, R. P., Acid-Base Catalysis, Oxford, 1941, p. 91.
21. Taft, R. W., Jr., J. Am. Chem. Soc., 75, 4534, (1953).
22. Taft, R. W., Jr., J. Am. Chem. Soc., 74, 3120, (1952).
23. Taft, R. W., Lewis, J. C., J. Am. Chem. Soc. 80, 2436, (1958).
24. Белл, Р., Сб. Катализ. Исследование гомогенных процессов, М., ИЛ, 1957.
25. Тальвик, А. И., Пальм, В. А., ДАН, 127, № 6, 1349 (1959).
26. Bell, R. P., Acids and Bases: Their Quantitative Behaviour, London, New York, 1956.

Поступило:
10. 10. 1959.

MÖNEDE KARBOONHAPETE ANIOONIDE REAKTSIOONI- VÖIMELISUS ATSETOONI HAPPEKATALÜÜTILISES ENOLISATSIOONIS

A. Talvik

Resümee

Mõõdeti nelja karboonhappe aniooni tõelised bimolekulaarsed kiiruskonstandid reaktsioonis atsetooniumi-iooniga kolmel temperatuuril. Leiti, et kiiruskonstandid on rahuldava täpsusega väljendatavad Tafti ja Brönstedi võrranditega. Näidati σ^* ja α elektroninterpretatsiooni, mis on antud Tafti ja Belli poolt, vastuolu katseandmetega.

REACTIVE ABILITY OF ANIONS OF SOME CARBOXYLIC ACIDS IN THE ACID-CATALYZED ENOLIZATION OF ACETONE

A. Talvik

Summary

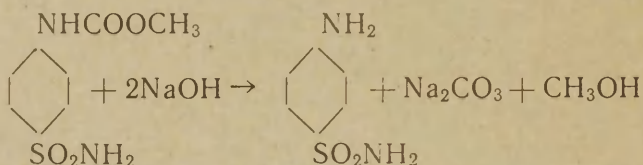
The true bimolecular velocity constants of four anions of carboxylic acids in reaction with acetonium ion at three temperatures have been measured. These are found to be with reasonable accuracy represented by the Taft and the Brönsted equations. It is shown that the electronic interpretation of σ^* and α (given by Taft and Bell) is contradicted by the available experimental evidence.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА П-ФЕНИЛУРЕТИЛАНСУЛЬФАМИДА

И. Кюбар и В. Пальм

Лаборатория химической кинетики и катализа

Щелочной гидролиз п-фенилуретилансульфамида является заключительной стадией при промышленном синтезе стрептоцида [1]

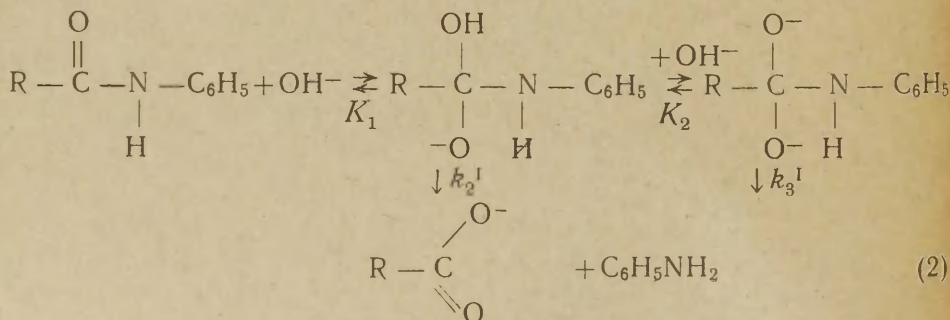


Кинетика этой реакции не исследована.

Щелочной гидролиз ряда ациланилидов исследован Бихлером и Тафтом [2]. Указанные авторы нашли, что в случае большого избытка NaOH псевдомономолекулярная константа скорости k_1 зависит следующим образом от концентрации ионов гидроксила:

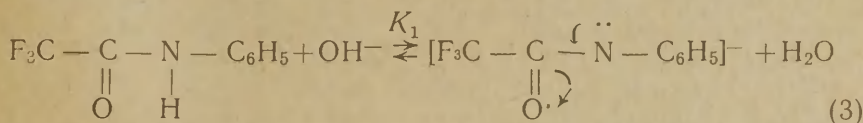
$$k_1 = k_2[\text{OH}^-] + k_3[\text{OH}^-]^2 \quad (1)$$

Уравнение (1) означает, что гидролиз ациланилидов идет двумя параллельными путями. Одна из этих параллельно идущих реакций имеет второй порядок, другая — третий. Исходя из этого, указанные авторы предлагают для данной реакции следующий механизм:



Исходя из схемы (2), значения k_2 и k_3 из (1) равны: $k_2 = k^1_2 K_1$ и $k_3 = k^1_3 K_2$.

Там же указано, что в случае трифторацетанилида существенное значение имеет равновесие



Вследствие этого зависимость k_1 от концентрации OH^- ионов имеет в этом случае следующий вид:

$$k_1 = \frac{k_2 [\text{OH}^-]}{1 + \frac{[\text{OH}^-]}{K_1}} \quad (4)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

П-фенилуретилансульфамид синтезировался из п-фенилуретилансульфохлорида [1]. Для очистки полученный препарат растворялся в водном растворе NaOH и переосаждался соляной кислотой. Т. пл. 227°C .

Сульфаниламид (белый стрептоцид) получался путем омыления п-фенилуретилансульфамида со щелочью [1] и перекристаллизовался из воды. Т. пл. $163-163,5^\circ\text{C}$.

Растворы NaOH приготавливались из дистиллированной воды и NaOH марки «хч».

Кинетика щелочного гидролиза п-фенилуретилансульфамида исследовалась нами при различных концентрациях NaOH от $0,049$ до $6,09\text{N}$, при различных температурах. Контроль за ходом реакции осуществлялся спектрофотометрически. При этом оказалось, что следить за ходом реакции непосредственно в водном растворе щелочи нецелесообразно, поскольку это сопряжено с рядом неудобств (зависимость спектров поглощения п-фенилуретилансульфамида и стрептоцида от концентрации щелочи и плохое пропускание далекого ультрафиолета концентрированными растворами NaOH).

В связи с этим использовалась следующая методика эксперимента.

Для кинетических опытов брался приготовленный непосредственно перед опытом 2×10^{-3} молярный раствор п-фенилуретилансульфамида в растворе NaOH нужной концентрацией. Указанный раствор помещался в ультратермостат, и через определенные промежутки времени брались пробы по 10 мл, которые выливались в раствор HCl . Концентрация и количество раствора HCl подбирались с таким расчетом, чтобы после

выливания в нее пробы, взятой из реагирующего раствора, остался еще избыток HCl. Объем полученного после выливания пробы раствора доводился до 100 мл, после чего следовало 10-кратное разбавление. Затем определялась оптическая плотность полученного раствора. В компенсационную кювету помещался раствор, приготовленный таким же способом, путем вливания раствора NaOH в раствор HCl, но не содержащий п-фенилуретилансульфамида.

Первая проба бралась при комнатной температуре непосредственно после приготовления раствора п-фенилуретилансульфамида в щелочи, до начала термостатирования. Спектры поглощения п-фенилуретилансульфамида и белого стрептоцида в солянокислом растворе приведены на рис. 1.

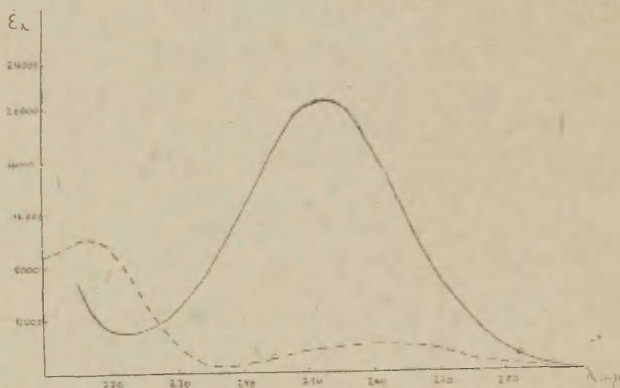


Рис. 1. Спектры поглощения п-фенилуретилансульфамида и белого стрептоцида в солянокислом растворе.

п-фенилуретилансульфамид —————
 белый стрептоцид - - - - -

ϵ_{λ} — молярная коэффициента поглощения.

$\lambda_{m\mu}$ — длина волны в миллимикронах.

Спектры обоих веществ не зависят от концентрации HCl. Спектрофотометрирование с целью определения скорости реакции производилось на длине волны 253 мμ, где находится максимум поглощения п-фенилуретилансульфамида. Наблюдаемая псевдомолекулярная константа скорости k_1 вычислялась по формуле:

$$k_1 = \frac{2,303}{t} \cdot \log \frac{D_0 - D_{\infty}}{D - D_{\infty}}, \quad (5)$$

где D_0 — оптическая плотность в момент времени, который принимался за начало реакции (первая проба после помещения колбы с реагирующим раствором в термостат); D — оптическая

плотность в момент времени t после начала реакции; D_{∞} — оптическая плотность после завершения реакции. В случаях, когда реакция шла медленно (малые концентрации NaOH), величина D_{∞} вычислялась исходя из значений молярных коэффициентов поглощения п-фенилуретилансульфамида и белого стрептоцида при $\lambda = 253$ м μ равных 20600 и 1650 соответственно, по формуле

$$D_{\infty} = \frac{1650}{20600} D^* = 0,0800 D^*,$$

где D^* — оптическая плотность для пробы, взятой до начала термостатирования.

Полученные нами данные приведены в таблице 1.

Таблица 1

[NaOH] = 0,0491 моль/литр, температура 38,6° С $D^* = 0,458$			[NaOH] = 0,0491 моль/литр, температура 69,2° С $D^* = 0,460$		
время в сек.	D_{253}	$k_1 \times 10^5$ (сек ⁻¹)	время в сек.	D_{253}	$k_1 \times 10^5$ (сек ⁻¹)
0	0,458	—	0	0,460	—
1020	0,441	4,06	385	0,410	32,3
2170	0,429	3,18	790	0,377	27,5
4020	0,403	3,49	1150	0,341	28,7
5755	0,387	3,20	1625	0,307	27,6
8455	0,370	2,78	2580	0,246	27,3
11850	0,344	2,66	4155	0,192	24,1
		среднее 3,23	6630	0,119	24,8
					среднее 27,5

[NaOH] = 0,0982 моль/литр, температура 38,6° С $D^* = 0,445$			[NaOH] = 0,0982 моль/литр, температура 69,2° С $D^* = 0,464$		
время в сек.	D_{253}	$k_1 \times 10^5$ (сек ⁻¹)	время в сек.	D_{253}	$k_1 \times 10^5$ (сек ⁻¹)
0	0,435	—	0	0,464	—
540	0,423	3,80	310	0,374	66,0
2045	0,396	5,15	910	0,268	64,0
4095	0,354	5,55	1200	0,236	60,7
5940	0,327	5,27	1530	0,195	62,9
7985	0,296	4,87	2110	0,153	60,1
		среднее 5,31			среднее 61,6

[NaOH] = 1,32 моль/литр, температу-
ра 30,3° C
 $D^* = 0,420$

время в сек.	D_{253}	$k_1 \times 10^5$ (сек ⁻¹)
0	0,410	—
358	0,375	27,0
728	0,345	26,0
1133	0,315	25,6
1683	0,277	26,1
2288	0,246	25,0
		среднее 26,0

[NaOH] = 1,32 моль/литр, температу-
ра 40,0° C
 $D^* = 0,410$

время в сек.	D_{253}	$k_1 \times 10^5$ (сек ⁻¹)
0	0,396	—
380	0,396	56,0
855	0,268	50,5
1290	0,212	54,8
1890	0,161	55,1
2960	0,105	54,5
		среднее 54,2

[NaOH] = 1,32 моль/литр, температу-
ра 49,3° C
 $D^* = 0,453$

время в сек.	D_{253}	$k_1 \times 10^5$ (сек ⁻¹)
0	0,410	—
235	0,328	110
525	0,234	123
830	0,184	111
1130	0,136	116
1735	0,104	98
		среднее 114

[NaOH] = 2,975 моль/литр, темпера-
тура 30,0° C
 $D^* = 0,424$

время в сек.	D_{255}	$k_1 \times 10^5$ (сек ⁻¹)
0	0,402	—
300	0,378	22,2
780	0,328	28,6
1200	0,291	29,9
1830	0,251	28,9
2475	0,210	29,7
3255	0,177	29,0
10110	0,054	—
		среднее 29,2

[NaOH] = 2,975 моль/литр, темпера-
тура 40,3° C
 $D^* = 0,430$

время в сек.	D_{253}	$k_1 \times 10^5$ (сек ⁻¹)
0	0,387	—
315	0,316	71,0
585	0,261	75,0
870	0,212	76,5
1200	0,177	74,0
1500	0,135	82,0
2030	0,100	80,5
8110	0,031	—
		среднее 76,5

[NaOH] = 2,975 моль/литр, темпера-
тура 49,3° C
 $D^* = 0,412$

время в сек.	D_{253}	$k_1 \times 10^5$ (сек ⁻¹)
0	0,400	—
105	0,374	(69)
375	0,275	112
430	0,162	245
735	0,158	148
825	0,077	262
1255	0,072	180
2085	0,036	—
7845	0,035	—
		среднее (190)

[NaOH] = 6,09 моль/литр, температу-
ра 30,0° C
 $D^* = 0,462$

время в сек.	D_{253}	$k_1 \times 10^5$ (сек ⁻¹)
0	0,385	—
300	0,358	26,0
705	0,322	27,8
1140	0,295	25,8
1805	0,250	26,6
среднее 26,5		

[NaOH] = 6,09 моль/литр, температу-
ра 40,3° C
 $D^* = 0,428$

время в сек.	D_{253}	$k_1 \times 10^5$ (сек ⁻¹)
0	0,376	—
300	0,324	55,2
600	0,271	61,0
890	0,230	62,5
1205	0,200	59,9
среднее 59,5		

[NaOH] = 6,09 моль/литр, температу-
ра 49,7° C; $D^* = 0,414$

время в сек.	D_{523}	$k_1 \times 10^5$ (сек ⁻¹)
0	0,366	—
250	0,263	149
490	0,195	146
735	0,145	148
970	0,106	156
1180	0,081	(164)
среднее 150		

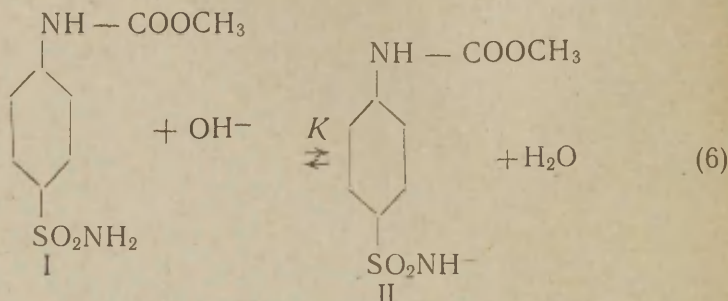
ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные нами данные показывают, что при малых концентрациях ионов OH^- константа скорости k_1 растет пропорционально росту концентрации OH^- . При больших концентрациях NaOH k_1 мало зависит от величины $[\text{OH}^-]$. Соответствующие данные приведены в таблице 2. Значения k_1 при концентрациях NaOH в 0,0491 и 0,0982 моль/литр интерполированы к 40,0° C.

Таблица 2

Конц. NaOH моль/литр	$k_1 \times 10^5$ (сек ⁻¹ при 40° C)
0,0491	3,70
0,0982	6,10
1,32	54,2
2,975	76,5
6,09	59,5

Такое положение может быть качественно объяснено следующим образом. В щелочной среде *p*-фенилуретилансульфамид (I), благодаря кислотным свойствам амидной группы, находится в равновесии с соответствующим анионом (II):



В реакции гидролиза принимает участие неионизованная форма (I). В этом случае должно иметь место положение, аналогичное с тем, которое наблюдается в случае щелочного гидролиза трифторацетанилида [2]. Зависимость k_1 от концентрации должна подчиняться уравнению вида (4). Однако в последней необходимо учесть также и изменение активности воды, принимающей участие в реакции (6).

Поэтому более точно зависимость k_1 от концентрации NaOH описывается формулой:

$$k_1 = \frac{k_2 K a_{\text{H}_2\text{O}} [\text{OH}^-]}{K a_{\text{H}_2\text{O}} + [\text{OH}^-]} \quad (7)$$

Через k_2 обозначена бимолекулярная константа скорости гидролиза (I), через K — константа равновесия между (II) и (I); через $a_{\text{H}_2\text{O}}$ — активность воды

$$K = \frac{[(\text{II})] a_{\text{H}_2\text{O}}}{[(\text{I})] [\text{OH}^-]}$$

Величина k_2 может быть вычислена исходя из значений k_1 при малых концентрациях NaOH, когда $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ и $K a_{\text{H}_2\text{O}} \gg [\text{OH}^-]$ по формуле

$$k_2 = \frac{k_1}{[\text{OH}^-]} \quad (8)$$

Величина K может быть рассчитана из (7) путем постановки соответствующих значений k_2 и $a_{\text{H}_2\text{O}}$. При этом (7) удобно представить в следующем виде:

$$K = \frac{[\text{OH}^-]}{a_{\text{H}_2\text{O}} \left(\frac{k_2}{k_1} [\text{OH}^-] - 1 \right)} \quad (9)$$

Значения $a_{\text{H}_2\text{O}}$ были нами рассчитаны исходя из интерполяции данных по упругости паров H_2O над водными растворами NaOH [3].

Расчет k_2 по формуле (8) приводит к следующему результату:

Таблица 3

Температура в °C	Конц. NaOH в моль/литр	$k_1 \times 10^5$ (сек ⁻¹)	$k_2 \times 10^4$ (моль. сек / литр)	$k_2 \times 10^4$ среднее значение
38,6°	0,0491	3,23	6,6	6,0
	0,0982	5,31	5,4	
69,2°	0,0491	27,5	56	60
	0,0982	61,6	63	

Следовательно:

$$k_2 = 9,3 \times 10^7 e^{-\frac{15950}{RT}} \quad (10)$$

При расчете величины K по формуле (9) были получены следующие результаты:

Температура 30° C; $k_2 = 2,95 \cdot 10^{-4}$

Конц. NaOH моль/литр	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	$k_1 \times 10^4$	K
1,32	0,950	2,65	2,90
2,98	0,890	2,92	1,67
6,09	0,730	2,65	1,44
			среднее 2,0

Температура 40° C; $k_2 = 7,1 \cdot 10^{-4}$

Конц. моль/литр	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	$k_1 \times 10^{+4}$	K
1,32	0,950	5,40	1,88
2,98	0,890	7,65	1,21
6,09	0,730	5,95	1,33
			среднее 1,5

Температура 49,3° C; $k_2 = 14,5 \cdot 10^{-4}$

Конц. NaOH моль/литр	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	$k_1 \times 10^4$	K
1,32	0,950	11,4	2,04
2,98	0,890	(12,0)	(2,6)
6,09	0,730	15,4	1,71
			среднее 1,9

Значения k_2 вычислены по формуле (10).

Из приведенных данных видно, что вычисленные при различных концентрациях NaOH значения K отличаются друг от друга до двух раз. В связи с неточностью определения K не представляется возможным сказать что-либо определенное о температурной зависимости этой величины. По-видимому, эта зависимость не является резкой. Среднее значение при приведенных трех температурах, равное $K = 1,8$, может поэтому считаться наиболее точным. Подстановка этого значения в выражение (7) позволяет рассчитать значение k_1 с погрешностью не более чем 15—20%.

Поскольку константа кислотной диссоциации для п-фенилуретилансульфамида равна $K \cdot K_w$, где K_w — ионное произведение воды, то мы имеем:

$$pK_{aH_{25}^0} \approx 13,7$$

При больших исходных концентрациях п-фенилуретилансульфамида и NaOH скорость реакции описывается следующим дифференциальным уравнением:

$$\frac{dx}{td} = \frac{k_2(a-x) \left[a \left(1 - \frac{2}{K} \right) - \frac{c}{K} - (b-2x) + \varphi(x) \right]}{4a} \cdot \frac{\left[- \left(\frac{c}{K} + a \right) + \left(1 - \frac{2}{K} \right) (b-2x) + \varphi(x) \right]}{\left(1 - \frac{1}{K} \right)^2}$$

где

$$\varphi(x) = \left\{ \left[a + \frac{c}{K} + (b-2x) \right]^2 - 4a \left(1 - \frac{1}{K} \right) (b-2x) \right\}^{1/2} \quad (11)$$

- x — концентрация сульфаниламида в момент времени t
- a — исходная концентрация п-фенилуретилансульфамида
- b — исходная концентрация NaOH
- c — исходная активность воды

Уравнение (11) выведено исходя из предположения, что значение K для сульфаниламида такое же, как и для п-фенилуретилансульфамида, также предполагается неизменность коэффициента активности воды в течение всей реакции.

Зависимость выхода сульфаниламида от времени может быть рассчитана путем решения уравнения (11) посредством графического или численного интегрирования, после подстановки соответствующих значений a , b , c , K и k_2 .

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика реакции щелочного гидролиза п-фенилуретилансульфамида при различных концентрациях NaOH и различных температурах.

2. Установлено, что в реакции принимает участие только неионизованная форма п-фенилуретилансульфамида.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михалев, В. А., Сколдинов, А. П. Журнал прикладной химии, Т. XIX, № 12, 1373.
2. Biechler, S. S., Taft, R. W. Journ. Am. Chem. Soc., 79, 4927 (1957).
3. Справочник химика, т. III, Гос. НТИХЛ, 1952.

Поступило

29. 10. 1959.

p-FENÜÜLURETÜLAANSULFAMIIDI LEELISE HÜDROLÜÜSI KINEETIKA UURIMINE

I. Kübar ja V. Palm

Resümee

Uuriti p-fenüüluretülaansulfamiidi leelise hüdrolüüsi kineetikat mitmesugustel NaOH kontsentratsioonidel mitmel temperatuuril.

Leiti, et reaktsioonist võtab osa ainult p-fenüüluretülaansulfamiidi ioniseerimata vorm.

THE KINETIC STUDY OF THE ALKALINE HYDROLYSIS OF p-PHENYLURETHYLANSULPHAMIDE

I. Kübar and V. Palm

Summary

A study was made of saponification of p-phenylurethylansulphamide in various concentrations of NaOH at different temperatures.

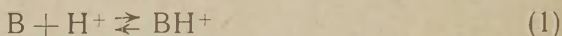
It was found that only the non-ionized form of p-phenylurethylansulphamide takes part in the reaction.

ОБ ОСНОВНОСТИ АЦЕТОНА

Ю. Халдна

Лаборатория химической кинетики и катализа

Согласно точке зрения Бренстеда и ряда других авторов под основанием подразумевают любое вещество В, способное присоединить к себе протон:



Основность данного вещества (В) может быть охарактеризована количественно термодинамической константой диссоциации кислоты, сопряженной данному основанию:

$$K_a = \frac{a_B \cdot a_{H^+}}{a_{BH^+}} \quad (2)$$

Из уравнения (2) следует:

$$pK_a = -\lg a_{H^+} \frac{f_B}{f_{BH^+}} - \lg \frac{[B]}{[BH^+]} \quad (3)$$

где [В] и [ВН⁺] — концентрации неионизированной и ионизированной форм вещества В; f_B и f_{BH^+} — коэффициенты активности этих форм соответственно. Величина $-\lg a_{H^+} \frac{f_B}{f_{BH^+}}$ представляет собой функцию кислотности Гамметта H_0 [1, 2]:

$$H_0 = pK_a + \lg \frac{[B]}{[BH^+]} \quad (4)$$

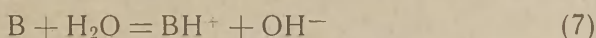
$$H_0 = -\lg a_{H^+} \frac{f_B}{f_{BH^+}} = -\lg h_0 \quad (5)$$

h_0 называется кислотностью среды [1, 2]

Численные значения константы основности K_a зависят от той величины, к которой a_{H^+} приравняется в стандартном состоянии и, следовательно, от выбора этого стандартного состояния. За последнее обычно принимают бесконечно разбавленные водные растворы, в которых f_{H^+} приравняется к единице. Таким образом, в указанных растворах:

$$a_{\text{H}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (6)$$

В случае достаточно сильных оснований принятой в практике мерой основности служит обычно, в этом случае экспериментально легко определяемая, константа диссоциации данного основания в воде, согласно схемы:



$$K_b = \frac{a_{\text{BH}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{B}}} \quad (8)$$

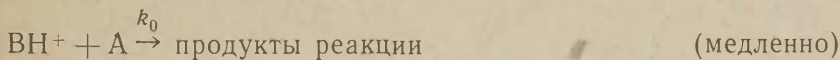
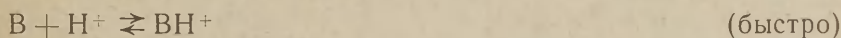
Очевидно, K_a и K_b связаны следующим соотношением:

$$K_a \cdot K_b = K_w \quad (9)$$

где K_w — ионное произведение воды.

В случае слабых оснований, для которых константа диссоциации в воде не поддается непосредственному измерению, K_a может быть определена по методу Гамметта [1, 2] в сильноокислых средах, если только для данной среды известны функция кислотности H_0 и соотношение $\frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$ (определяемое спектрофотометрически или каким-либо другим методом).

Как показали Пальм и Тальвик на примере этилацетата [3], константа основности K_a может быть определена исходя из измерений кинетики кислотно-каталитических реакций, в которые вступает интересующее нас основание В. Величина наблюдаемой константы скорости кислотно-каталитической реакции, протекающей по схеме:



дается соотношением [3]:

$$k = k_0 \frac{h_0}{k_0 + K_a} \quad (10)$$

Если $[\text{BH}^+] \ll [\text{B}]$, тогда:

$$k = k_0 \frac{h_0}{K_a} \quad (11)$$

В случае практически полной ионизации реагента В, наступающей в достаточно сильноокислотных средах, когда $[\text{BH}^+] \gg [\text{B}]$, мы имеем:

$$k = k_0 \quad (12)$$

Зная k_0 , из (10, 11) легко определить значение K_a .

Целью настоящей работы было определение основности ацетона. В литературе данные об основности ацетона отсутствуют.

Определить основность ацетона путем измерения константы

диссоциации в воде (схема 7) невозможно, поскольку ацетон является для этого слишком слабым основанием и равновесие сильно смещено в сторону недиссоциированной формы.

Что касается метода Гамметта, то в принципе он применим, поскольку ацетон имеет ультрафиолетовый спектр поглощения с максимумом при 264,5 мμ (водный раствор). Измерение зависимости ультрафиолетового спектра поглощения ацетона от функции кислотности H_0 производилось нами в водных растворах HCl и H₂SO₄, для которых значения H_0 известны [4, 5].

Поскольку реакция галогенирования ацетона идет по кислотно-каталитическому механизму [10, 11, 12, 14], закономерна постановка задачи определения основности ацетона из соответствующих кинетических данных, исходя при этом из вышеприведенных представлений о механизме кислотно-каталитических реакций. Известно, что в случае галогенирования ацетона имеет место т. н. «общий кислотный катализ» [11, 12, 13], что на первый взгляд исключает применение «кинетического» метода определения основности, так как последний полагает существование быстрой равновесной протонизации реагента-основания. Однако можно показать, что это не совсем так. Более подробно этот вопрос рассмотрен в другом месте [6].

В качестве кислотно-каталитической реакции, где ацетон выступал бы в роли реагента-основания, нами была избрана реакция бромирования ацетона в водных растворах HCl.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

А. Измерение зависимости ультрафиолетового спектра поглощения ацетона от функции кислотности H_0

Выдержанный над KMnO₄ ацетон ректифицировался, фракция 56,0 ÷ 57,5° С была высушена над K₂CO₃ и снова подвергнута тщательной ректификации. Отбиралась фракция, кипящая в пределах 56,13 ± 0,10° С; $d_{20}^{20} = 0,7906$; $n_{D_{20}}^{20} = 1,3585$.

Для приготовления растворов применялись дважды дистиллированная вода, HCl марки ч. д. а. и H₂SO₄ марки х. ч. Растворы приготавливались и хранились под стеклянными шлифами. Концентрации растворов кислот определялись титрованием 0,1 н. NaOH, после чего один и тот же раствор кислоты применялся как для приготовления раствора ацетона, так и в качестве раствора компенсации при спектрофотометрических измерениях. Количества ацетона, вводимые в раствор, определялись взвешиванием стеклянной колбочки с раствором кислоты до и после введения ацетона. Спектральные измерения производились на спектрофотометре СФ-4. Была установлена применимость закона Бера в интервале концентрации ацетона от 0,01 до 0,06 М (см. табл. 3, 4) и устойчивость спектров ацетона при 20° С в

концентрированных растворах HCl (11,8 н.) и H₂SO₄ (10,1 н.) в течение двух часов. При изучении температурной зависимости спектров кюветы термостатировались с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Однако оказалось, что температурная зависимость ультрафиолетовых спектров ацетона в этих средах находится в пределах ошибок опыта ($\pm 2\%$ при изменении температуры от 15°C до 35°C). Это хорошо согласуется с данными Ярброу [17]. Результаты спектральных измерений приведены в табл. 1, 2, 3, 4.

Таблица 1

Ультрафиолетовый спектр поглощения ацетона в системе H₂O — HCl

λ м μ	Значения ϵ_λ при $18 \pm 2^\circ\text{C}$					
	в воде	1,95н. HCl $H_0 = -0,54$	6,73н. HCl $H_0 = -2,30$	8,01н. HCl $H_0 = -2,77$	9,90н. HCl $H_0 = -3,46$	11,82н. HCl $H_0 = -4,28$
215	0,41	0,34	1,55	2,68	4,69	9,70
220	0,93	0,91	1,97	2,90	4,36	7,93
225	1,88	1,79	2,96	3,86	5,23	8,02
230	3,20	3,10	4,68	5,61	7,10	9,43
235	5,15	5,17	6,99	8,02	9,60	—
240	7,66	7,69	9,87	10,82	12,50	14,33
245	10,48	10,62	12,70	13,68	15,30	—
250	13,29	13,47	15,30	15,94	17,44	18,49
255	15,59	15,69	17,04	17,28	18,44	19,04
260	16,72	16,89	17,67	17,65	18,53	18,49
265	17,11	17,10	16,91	16,60	17,33	16,47
270	16,25	16,09	15,33	14,74	15,16	13,86
275	14,57	14,30	12,96	12,27	12,43	—
280	12,09	11,71	10,10	9,32	9,37	7,54
285	9,27	8,71	7,10	6,42	6,39	—
290	6,00	5,84	4,45	4,05	4,12	2,89
295	3,68	3,44	2,50	2,29	2,58	—
300	1,97	1,81	1,27	1,23	1,56	0,78

Таблица 2

Применимость закона Бера к спектрам поглощения ацетона в воде

λ м μ	значения ϵ_λ при $18 \pm 2^\circ\text{C}$		
	1,0613 M*	0,1598 M*	0,0500 M
245,5	10,17	10,01	10,70
280	12,47	12,46	12,09
284	10,17	9,89	9,85
289	6,64	6,84	6,70

* по литературным данным [16]

Таблица 3

Ультрафиолетовый спектр поглощения ацетона в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$

λ м μ	Значения ϵ_λ при $18 \pm 2^\circ \text{C}$			
	6,55н. H_2SO_4 $H_0 = -2,88$	7,76н. H_2SO_4 $H_0 = -3,50$	8,84н. H_2SO_4 $H_0 = -4,08$	10,1н. H_2SO_4 $H_0 = -4,82$
215	1,26	2,33	2,90	5,40
220	2,31	3,29	4,22	6,63
225	3,77	4,88	6,09	8,42
230	5,82	7,15	8,44	10,70
235	8,30	9,94	11,15	13,29
240	11,05	12,88	13,15	15,50
245	13,80	15,31	16,00	17,11
250	15,89	16,93	17,19	17,95
255	17,00	17,42	17,19	17,26
260	16,85	16,75	16,05	15,54
265	15,80	15,00	14,08	13,29
270	13,54	12,49	11,21	10,23
275	10,81	9,51	8,49	7,33
280	7,99	6,66	5,50	4,86
285	5,24	4,19	3,34	3,00
290	3,17	2,44	1,88	1,85
295	1,78	1,32	0,99	—

Таблица 4

Применимость закона Бера к спектрам поглощения ацетона в 11,8 н. HCl

λ м μ	Значения ϵ_λ при $18 \pm 2^\circ \text{C}$	
	0,0123 М	0,0630 М
220	7,95	7,93
240	14,92	14,33
250	18,65	18,49
260	18,60	18,49
270	13,65	13,86
280	7,25	7,54

Б. Измерение скорости реакции бромирования ацетона в водных растворах HCl

Кинетика бромирования ацетона изучалась по убыли брома в водных растворах HCl . Концентрация брома определялась по его спектру поглощения при длинах волн $\lambda = 370 \div 390$ м μ . Измерения производились на спектрофотометре СФ-4. Применялась дважды дистиллированная вода и HCl марки ч. д. а. Концентрация HCl устанавливалась титрованием 0,1 н. NaOH . Для

надежного определения концентрации брома в ходе кинетических экспериментов сначала снимались спектры брома в растворах HCl различных концентраций (см. табл. 5). Растворы брома

Таблица 5
Спектры поглощения брома в системе H₂O — HCl

λ м μ	Значения ϵ_{λ} при 25° С						
	0,0400 н. HCl	0,0600 н. HCl	0,400 н. HCl	0,921 н. HCl	3,62 н. HCl	6,22 н. HCl	11,51 н. HCl
320	30,8	72,5	88,8	—	143,0	136,5	99,5
330	38,0	58,3	84,4	113,5	151,0	149,0	111,0
340	57,7	68,2	104,4	—	181,7	180,8	143,0
350	86,4	96,3	137,3	171,0	214,0	214,5	182,5
360	120,2	127,0	172,0	200,0	235,0	238,0	218,0
370	150,6	154,0	199,0	221,5	248,0	247,0	240,6
380	169,0	172,0	212,0	223,5	247,7	243,0	247,0
390	176,0	177,0	207,0	220,0	230,0	225,0	234,4
400	171,0	172,0	197,3	200,0	206,0	201,0	215,0
420	147,1	149,3	159,7	154,0	149,0	141,2	161,3
440	115,7	120,2	116,6	105,7	98,0	93,7	108,9
460	84,9	88,0	79,8	—	59,0	55,6	67,5
480	—	53,4	50,4	—	32,2	30,3	37,4

для этих целей приготавливались из Br₂ марки ч. д. а. Количество Br₂, введенное в раствор, определялось взвешиванием колбочки с раствором HCl до и после прибавления брома. Установлена применимость закона Бера в интервале концентраций брома $1 \cdot 10^{-3}$ до $6 \cdot 10^{-3}$ М. Влияние температуры на спектры поглощения брома невелико: в среднем $\epsilon_{\text{макс}}$ уменьшается на 0,5% при повышении температуры на 10° С (в интервале от 15° С до 45° С).

Нами измерена кинетика бромирования ацетона в водных растворах HCl при температурах 15, 25, 35° С (частично при 45° С) и концентрациях HCl в интервале от 0,04 до 11,3 н. Этому интервалу концентраций HCl соответствует изменение функции кислотности H_0 от +1,5 до -4,0 [4, 5].

При кинетических опытах кюветы термостатировались с точностью $\pm 0,1^\circ$ С путем помещения их в медный кюветодержатель, через рубашку которого нагнеталась вода из ультратермостата. Количество раствора определялось взвешиванием. Концентрация брома в растворе устанавливалась спектрофотометрически, после чего из градуированной микробюретки в кювету вводилось заданное количество ацетона или его водного раствора (0,1—0,2 мл с точностью $\pm 3\%$). Содержимое кюветы тщательно перемешивалось, и одновременно засекалось время.

В результате каждого кинетического опыта получалась кривая изменения оптической плотности во времени. Так как ацетон всегда брался в избытке ($10 \div 200$ молей ацетона на моль брома), реакция имела нулевой порядок и кинетические кривые имели форму прямых.

Полученные нами данные приведены в табл. 6 и на рис. 2. На рис. 2 нанесены также результаты, рассчитанные нами из данных других авторов [7, 8].

Таблица 6

Зависимость скорости реакции бромирования ацетона
от кислотности среды в системе $H_2O - HCl$

[HCl]	H_0	$-lg k_1$	[HCl]	H_0	$-lg k_1$
15,0° C			25,0° C		
0,0386	+ 1,48	6,527	0,0376	+ 1,48	6,040
0,0565	+ 1,33	6,434	0,0565	+ 1,33	5,861
0,1202	+ 1,00	6,043	0,1202	+ 1,00	5,468
0,1702	+ 0,83	5,877	1,1701	+ 0,83	5,277
0,379	+ 0,44	5,514	0,387	+ 0,41	4,955
0,889	+ 0,03	5,038	0,871	\pm 0,00	4,532
3,59	- 1,11	4,266	3,58	- 1,14	3,754
6,14	- 2,04	3,771	6,14	- 2,08	3,272
9,06	- 3,11	3,389	9,06	- 3,14	3,013
11,36	- 4,06	3,270	11,36	- 4,09	2,934
35,0° C			45,0° C		
0,0378	+ 1,49	5,545	0,0380	+ 1,48	5,132
0,0581	+ 1,34	5,362	0,0568	+ 1,33	4,861
0,1201	+ 1,01	4,940	0,1235	+ 0,99	4,507
0,1713	+ 0,84	4,843	0,176	+ 0,82	4,333
0,376	+ 0,39	4,521	0,386	+ 0,36	3,988
0,902	- 0,06	4,027	0,901	- 0,08	3,627
3,47	- 1,14	3,346			
5,95	- 2,04	2,854			
8,90	- 3,12	2,603			
11,20	- 4,06	2,527			

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

А. На рис. 1 нанесены значения молярных коэффициентов погашения (ϵ_λ), характеризующие изменения ультрафиолетовых спектров ацетона в зависимости от функции кислотности среды H_0 . Как видно из рис. 1, спектр поглощения ацетона практически не изменяется до $H_0 = -0,5$ [16]. При больших кислотностях изменения в спектрах поглощения ацетона становятся вско-

ре приблизительно пропорциональными изменению H_0 . Можно полагать, что начало этих изменений по-видимому связано с началом существенного образования протонизированной формы ацетона (BH^+). Но при этом приходится допустить, что спектр поглощения этой формы (BH^+) изменяется при изменении кислотности среды (сольватохромный эффект [9]). Это допущение становится необходимым в силу того, что наблюдаемые изменения

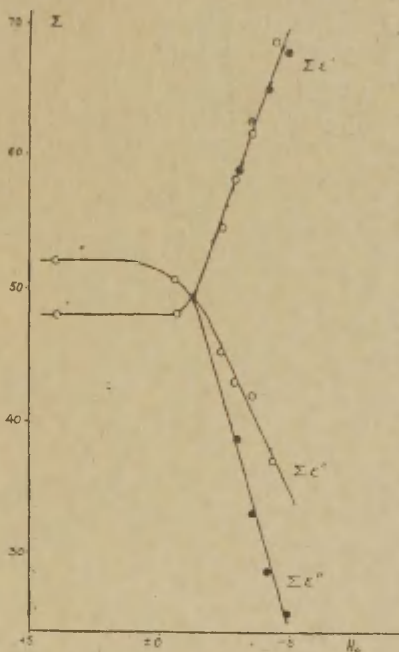


Рис. 1.
Зависимость ультрафиолетовых спектров ацетона от функции кислотности среды H_0 .

$$\Sigma \epsilon' = \epsilon_{240} + \epsilon_{245} + \epsilon_{250} + \epsilon_{255}$$

$$\Sigma \epsilon'' = \epsilon_{270} + \epsilon_{275} + \epsilon_{280} + \epsilon_{285}$$

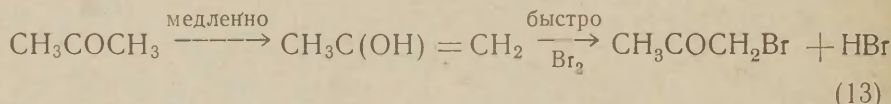
○ — водный раствор HCl

● — водный раствор H_2SO_4

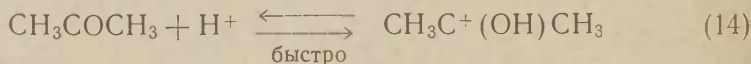
спектра поглощения ацетона не прекращаются после увеличения кислотности на 2 единицы H_0 . Если бы спектр протонизированной формы ацетона (BH^+) был независимым от состава среды, тогда наблюдаемые изменения в спектре поглощения ацетона должны были бы прекратиться, как только практически весь ацетон перейдет в протонизированную форму. Это согласно (4) происходит при увеличении кислотности среды на 2 единицы H_0 от начала заметной ионизации (где $[BH^+] \geq 2-4\%$ от $[B]$ при спектрофотометрическом методе).

По полученным спектральным данным невозможно однозначно определить значения величины $\frac{[BH^+]}{[B]}$ при разных значениях функции кислотности среды H_0 и, на этой основе, произвести расчет по формуле (4). Однако, несмотря на это, можно приблизительно оценить величину pK_a . Предполагая, что начало изменений в спектрах поглощения ацетона обусловлено началом существенной ионизации его — как это сделано выше — можно легко показать (4), что наименьшее предельное значение pK_a приблизительно — 1,5. С другой стороны, если ϵ_{BH^+} , мало отличается от $\epsilon_{B,\lambda}$ и изменения в спектрах обусловлены главным образом сольватохромным эффектом, наибольшее предельное значение pK_a близко к тому значению H_0 , при котором начинаются заметные изменения в спектрах. Таким образом, для ацетона — $pK_a = 0,5 \div 1,5$ при температуре $18 \pm 2^\circ C$.

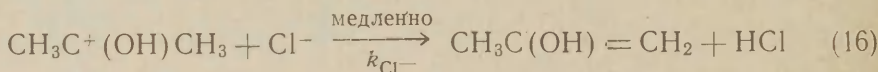
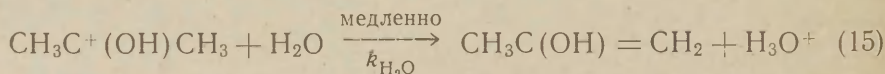
Б. Реакция галогенирования ацетона изучалась многими авторами [7, 8, 10, 11, 12, 13]. Уже Лэпуортом предложена следующая схема механизма реакции [10]:



Согласно с этим общепринятым представлением о механизме этой реакции лимитирующей медленной стадией является таутомерное превращение ацетона, катализируемое как кислотами, так и основаниями [10, 11, 12, 14]. При катализе кислотами первой стадией является ионизация ацетона [8, 13]:



и скорость реакции лимитируется отщеплением протона:



Таким образом в данном случае наблюдаемая константа скорости реакции может быть представлена следующим соотношением [6]:

$$k = (k_{H_2O} \cdot a_{H_2O} + k_{Cl^-} \cdot a_{Cl^-}) \frac{h_0}{h_0 + K_a^-} \quad (17)$$

где k_{H_2O} и k_{Cl^-} — истинные константы скорости для реакции (15) и (16) соответственно; a_{H_2O} и a_{Cl^-} — активности H_2O и Cl^- (при-

веденные к стандартному состоянию $a_{\text{H}_2\text{O}} = 55,5$); h_0 кислотность среды (5). Согласно литературным данным, в водных растворах HCl $a_{\text{Cl}^-} \sim C_{\text{Cl}^-}$ [5, 15].

Полученные кинетические данные представлены на рис. 2. До $H_0 = \pm 0,0$ зависимость между логарифмом наблюдаемой мономолекулярной константой скорости k_1 и функцией кислотности H_0 является линейной с наклоном равным единице. При бо-

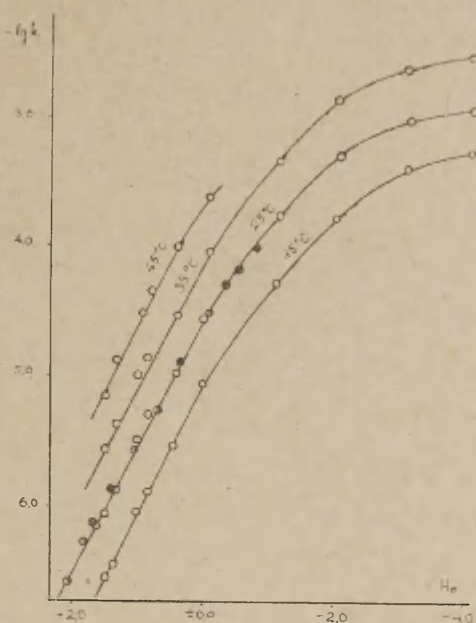


Рис. 2.

Зависимость константы скорости реакции бромирования ацетона от функции кислотности среды H_0 .

- — рассчитанные из литературных данных [8]
- — рассчитанные из литературных данных [7]
- — полученные нами.

лее отрицательных значениях функции кислотности кривая зависимости $\lg k_1$ от H_0 «загибается», пока скорость реакции практически не перестает зависеть от кислотности среды (см. рис. 2).

При больших концентрациях HCl константа скорости пропорциональна концентрации Cl^- и не зависит от кислотности среды (см. табл. 7). Следовательно, тогда:

$$k = \sim k_{\text{Cl}^-}[\text{Cl}^-], \quad (18)$$

и скорость реакции лимитируется стадией (16).

Зависимость константы скорости от концентрации Cl^-

$[\text{Cl}^-]$	$k_0 \cdot 10^{-3}$	$\frac{k \cdot 10^4}{[\text{Cl}^-]}$
8,71	1,00	1,038
9,25	1,59	1,058
9,75	2,52	1,064
10,25	3,98	1,051
10,70	6,30	1,043
11,18	10,00	1,026

При малых концентрациях HCl скорость реакции лимитируется стадией (15). Нами вычислены значения $k_{\text{H}_2\text{O}}$, k_{Cl^-} и константа основности K_a ацетона (см. табл. 8).

Таблица 8

Константа основности ацетона и истинные константы скорости реакций (15), (16)

Температура °C	K_a	$k_{\text{H}_2\text{O}}$	k_{Cl^-}
15	12,6	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$0,475 \cdot 10^{-4}$
25	8,2	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$
35	5,1	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$2,74 \cdot 10^{-4}$

Значения k_{Cl^-} получены из (18). Значения $k_{\text{H}_2\text{O}}$ и K_a рассчитаны из величины отклонения зависимости между $\lg k$ и H_0 от прямой, изображающей эту зависимость при малых кислотностях. Расчет производился в интервале $-0,2 > H_0 > -1,0$. Совпадение значений K_a и $k_{\text{H}_2\text{O}}$, рассчитанных при различных значениях H_0 (в интервале $-H_0$ от 0,2 до 1,0), показывает, что пренебрежение при этих концентрациях HCl влиянием Cl^- будто бы допустимо, хотя и исходя из значений k_{Cl^-} такое влияние должно бы иметь место. В связи с тем экспериментальная кривая зависимости $\lg k$ от H_0 не может быть рассчитана точно по формуле (17) исходя из полученных значений констант (см. табл. 8). При таком расчете наибольшие отклонения от экспериментальной кривой имеют место в интервале значений H_0 от $-1,0$ до $-2,5$, где вычисленные значения получают максимум в 2 раза больше экспериментальных. В уравнении (17) опущены коэффициенты активности соответствующих активированных комплексов, поскольку их изменения неизвестны. Допустимо, что некоторая неточность расчета по формуле (17) связана именно с последним обстоятельством.

Таким образом следует иметь в виду приближенный характер рассчитанных нами величин (табл. 8).

ВЫВОДЫ

1. Измерены ультрафиолетовые спектры поглощения ацетона в водных растворах HCl и H₂SO₄ в пределах концентраций кислот до 11,8 н. HCl и 10,1 н. H₂SO₄ соответственно.

2. Измерена кинетика бромирования ацетона в водных растворах HCl при разных температурах в интервале концентраций HCl от 0,04 н. до 11,3 н.

3. Установлено, что ацетон протонируется практически полностью при значениях функции кислотности $H_0 \leq -3$, что следует из факта независимости скорости бромирования ацетона от кислотности среды при указанных значениях H_0 .

4. На основе полученных данных вычислены константа основности ацетона и константы скорости реакции ацетоний иона с водой и анионом хлора.

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю тов. В. А. Пальму за постановку проблемы измерения основности ацетона и за ценные указания в ходе выполнения работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hammett, L. P., Phys. Organic Chemistry, N. Y. (1940).
2. Hammett, L. P., Deupur, A. J., J. Am. Chem. Soc., 54, 279, (1934).
3. Пальм, В. А., Тальвик, А. И. Ж. физ. химии 33, 1214 (1959).
4. Гельбштейн, А. Н., Щеглова, Г. Г., Темкин, М. И., ДАН СССР, 107, 108, (1956).
5. Винник, М. И., Круглов, Р. Н., Чирков, Н. М., Ж. физ. химии 30, 827, (1956).
6. Халдна, Ю. Л., Пальм, В. А., Тальвик, А. И., ДАН СССР, 126, 119, (1959).
7. Dawson, N. M. Powis, F., J. Chem. Soc., 1913, 2135.
8. Satchell, D. P. N., J. Chem. Soc., 1957, 2878.
9. Гиллем, А., Штерн, Е., Электронные спектры поглощения органических соединений, Москва, Изд. иностр. лит. (1957).
10. Larworth, A., J. Chem. Soc., 81, 1512, (1902), *ibid.* 85, 30, (1904).
11. Dawson, N. M., Carter, J. S., J. Chem. Soc. 1926, 2282.
12. Dawson, N. M., Hockins, C. R., J. Chem. Soc., 1926, 2873, 3166.
13. Bell, R. P., Jones, P., J. Chem. Soc., 1953, 88.
14. Реутов, О. А., Теоретические проблемы органической химии, Москва (1956).
15. Чирков, Н. М., О кислотном гетерогенном катализе, Автореферат дисс. на соискание ученой степени доктора хим. наук. Москва, Акад. Наук СССР, Инст. Хим. Физики (1958).
16. Scheibe, G. Ber. 58, 586 (1925).
17. Yarborough, A. V., Haskin, J. F., Lamdin, W. J., Anal. Chem. 26, 1576, (1954).

Поступило
17. 03. 1959.

ATSETOONI ALUSELISUSEST

U. Haldna

Resümee

Atsetooni aluselise konstandi K_a määramiseks on käesolevas töös kasutatud kahte meetodit:

a) Hammett'i meetodit, mille juures atsetooni ioniseerimata ja ioniseeritud vormide suhet $\frac{[B]}{[BH^+]}$ mõõdeti spektrofotomeetriliselt. Kuid spektrofotomeetriliste mõõtmiste abil ei õnnestunud määrata suhte $\frac{[B]}{[BH^+]}$ väärtust. Viimase asjaolu põhjuseks on atsetooni ioniseeritud vormi BH^+ absorptsioonispektri sõltuvus keskkonna happelisusest. Seetõttu atsetooni absorptsioonispektri mõõtmised võimaldasid määrata ainult K_a suurusjärgu.

b) Palmi ja Talviku poolt esitatud kineetilist meetodit, mis põhineb happe-katalüütiliste reaktsioonide kineetika mõõtmisel. Nimetatud meetodi järgi reaktsioonide



$BH^+ + A \rightarrow$ reaktsiooni produktid (aeglaselt)
näiline kiiruskonstant on antud seosega:

$$k = k_0 \frac{h_0}{h_0 + K_a}$$

Teades keskkonna happelisust h_0 ja tõelist kiiruskonstanti k_0 (tingimustel kui $h_0 \gg K_a$, siis $k \approx k_0 = \text{konst.}$), on võimalik määrata K_a .

Ülaltoodust lähtudes mõõdeti atsetooni bromeerimise reaktsiooni kineetikat HCl vesilahustes (spektrofotomeetriliselt Br_2 kadumise järgi). Saadud tulemustest arvutati atsetooni aluselise konstandi K_a väärtused 15° , 25° ja 35° C juures.

A STUDY OF BASICITY OF ACETONE

U. Haldna

Summary

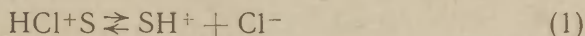
The basicity constant K_a of acetone in dilute aqueous solutions has been determined. The Hammett method has given only the quantity order of the basicity constant K_a , because the ultraviolet absorption spectra of the protonic form of acetone depend on the acidity of the solution. Using the kinetic method of Palm and Talvik for determination of basicity constants from kinetic data, the kinetics of bromination of acetone in HCl aqueous solutions have been measured. The values for the basicity constant K_a of acetone at 15° , 25° , 35° C are respectively 12.1, 8.2, 5.1.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНИЗАЦИИ *p*-НИТРОАНИЛИНА И *m*-НИТРОАНИЛИНА В СИСТЕМЕ $\text{CH}_3\text{COCH}_3\text{—HCl}$

В. Маймвере и Ю. Халдна
Кафедра аналитической химии

Ацетон оказывает дифференцирующее действие на диссоциацию карбоновых кислот [1, 2]. Влияние ацетона на ионизацию индикаторов затронуто в ряде работ [1, 2, 3, 4, 5].

Система $\text{CH}_3\text{COCH}_3\text{—HCl}$ исследовалась многими авторами [1, 3, 6, 7, 8]. Большинство из них [1, 3, 7, 8] пришли к выводу, что при электрохимических исследованиях HCl ведет себя в ацетоне как слабая кислота. Численное значение константы диссоциации HCl в ацетоне имеет порядок величины от 10^{-4} [1] до 10^{-8} [7, 8]. При этом имеется в виду полная диссоциация HCl с образованием свободных ионов:



Но HCl, недиссоциированный согласно уравнению (1), существует в среде ацетона в виде сольватированных молекул $\text{HCl}_{\text{сол}}$, или, что еще более вероятно, при небольших концентрациях HCl, в виде ионных пар $(\text{SH}^+ \dots \text{Cl}^-)_{\text{сол}}$.

В настоящей работе измерялась ионизация *p*-нитроанилина и *m*-нитроанилина в системе $\text{CH}_3\text{COCH}_3\text{—HCl}$ при 15, 25, 35 и 45° С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацетон (ч. д. а.) обрабатывался с KMnO_4 , K_2CO_3 и ректифицировался. Полученный продукт имел темп. кип. $56,07 \pm 0,05^\circ \text{C}$, $n_{\text{D}}^{20} = 1,35882 \pm 0,00005$, $d_4^{20} = 0,7910$.

Сухой HCl был получен при взаимодействии соляной кислоты (ч. д. а.) с концентрированной H_2SO_4 (х. ч.) в специальной аппаратуре, собранной на шлифах [9]. HCl сушился в том же аппарате путем пропускания тока газа через дополнительный слой концентрированной H_2SO_4 .

p-нитроанилин и *m*-нитроанилин перекристаллизовывались из метанола и имели следующие темп. пл.: *p*-нитроанилин $147,5^\circ \text{C}$ и *m*-нитроанилин 112°C .

Ионизация индикаторов измерялась спектрофотометрически на спектрофотометре СФ-4. Использовались разборные цилиндрические кюветы, снабженные пришлифованными тубусами и кварцевыми окошками. Кюветы термостатировались с точностью $\pm 0,1^\circ \text{C}$ путем нагнетания воды из ультратермостата через рубашки медных кюветодержателей.

В связи с тем, что HCl вызывает конденсацию ацетона [10, 11], растворы HCl в ацетоне готовились непосредственно перед спектральными измерениями. Измерения с каждым раствором производились при 15, 25, 35 и 45°С. После достижения 45°С кюветы снова охлаждались до 25°С для проверки оптической плотности раствора до и после измерений. Расхождения были в пределах $\pm 0,002$ единиц оптической плотности (D).

Концентрация HCl в ацетоне устанавливалась потенциометрическим титрованием (путем осаждения Cl^- в виде $AgCl$).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Спектр поглощения неионизированной формы (В) п-нитроанилина в ацетоне ($2 \div 4 \cdot 10^{-5}$ М раствор) подчиняется закону Бера с точностью $\pm 1\%$. В случае м-нитроанилина отклонения от закона Бера в ацетоне превышают величину случайных ошибок (при 380 м μ , $3 \div 6,4 \cdot 10^{-4}$ М раствор). Коэффициенты молярного погашения п-нитроанилина и м-нитроанилина в ацетоне приведены в табл. 1.

Таблица 1

Коэффициенты молярного погашения п-нитроанилина и м-нитроанилина в ацетоне

Форма и концентрация индикатора	λ м μ	Значения ϵ			
		15,0 °С	25,0 °С	35,0 °С	45,0 °С
п-нитроанилин :					
В $(2 \div 4) \cdot 10^{-5}$ М	365	18180	17600	16980	16280
ВН ⁺	365	300	530	600	675
м-нитроанилин :					
В $2,9 \cdot 10^{-4}$ М	380	1630	1520	1603	1595
В $6,4 \cdot 10^{-4}$ М	380	1595	1560	1515	1485
ВН ⁺	380	32	38	48	53

При расчете соотношения $\frac{[B]}{[BH^+]}$ для м-нитроанилина учитывались отклонения от закона Бера. Результаты измерения степени протонизации п-нитроанилина и м-нитроанилина в системе CH_3COCH_3-HCl приведены в табл. 2.

Ионизация п-нитроанилина и м-нитроанилина в системе $\text{CH}_3\text{COCH}_3 - \text{HCl}$

[HCl]	Значения $\lg \frac{[B]}{[BH^+]}$			
	15,0 °C	25,0 °C	35,0 °C	45,0 °C
п-нитроанилин				
0,114 M	-0,79	-0,63	-0,44	-0,25
0,0553 M	-0,35	-0,21	-0,05	+0,12
0,0349 M		-0,14	+0,06	+0,25
0,0191 M	+0,07	+0,23	+0,39	+0,55
0,0153 M	+0,14	+0,32	+0,49	+0,73
0,0121 M	+0,39	+0,41	+0,70	+0,88
м-нитроанилин				
0,0102 M	-1,21	-0,98	-0,65	-0,49
0,0081 M	-1,10	-0,89	-0,55	-0,35
0,0061 M			-0,34	-0,15
0,0037 M	-0,77	-0,55	-0,41	-0,04
0,0024 M	-0,39	-0,19	-0,07	

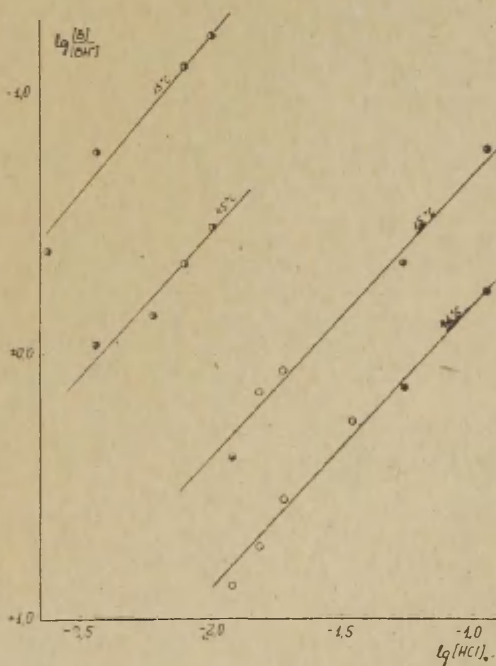


Рис. 1.

Ионизация п-нитроанилина и м-нитроанилина в системе $\text{CH}_3\text{COCH}_3 - \text{HCl}$.

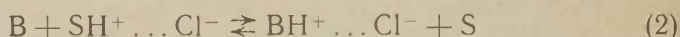
○ — п-нитроанилин

● — м-нитроанилин

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Брод исследовал ионизацию *p*-нитроанилина в системе $\text{CH}_3\text{COCH}_3\text{-HCl}$ [3]. Он обнаружил, что зависимость между $\lg \frac{[B]}{[BH^+]}$ и $\lg [\text{HCl}]$ приближается к прямой с наклоном ~ 1 . Этот факт подтверждается и нашим экспериментом (см. рис. 1). Отсюда Брод сделал вывод, что HCl ведет себя в ацетоне как сильная кислота, т. е. существует главным образом в виде SH^+ и Cl^- . Но этот вывод не согласуется с результатами электрохимических исследований [2, 7, 8]. Исходя из этого, следует допустить, что в изученных пределах $[\text{HCl}]_0$ кислотность системы $\text{CH}_3\text{COCH}_3\text{-HCl}$ пропорциональна не $[\text{SH}^+]$, а $[\text{SH}^+ \dots \text{Cl}^-]$.

Так как в этих условиях $[\text{SH}^+ \dots \text{Cl}^-] = \sim [\text{HCl}]_0$ и $[\text{S}] = [\text{S}]_0$, равновесие



можно характеризовать константой

$$K = \frac{[\text{B}][\text{HCl}]_0}{[\text{BH}^+ \dots \text{Cl}^-]} \cdot \frac{f_{\text{B}} \cdot f_{\text{SH}^+ \dots \text{Cl}^-}}{f_{\text{BH}^+ \dots \text{Cl}^-}} \quad (3)$$

Для вычисления численных значений K использовались данные из табл. 2. Графическим экстраполированием зависимости

$$\lg K \frac{f_{\text{BH}^+ \dots \text{Cl}^-}}{f_{\text{B}} \cdot f_{\text{SH}^+ \dots \text{Cl}^-}} \text{ от } \sqrt{\mu} = \sqrt{[\text{HCl}]_0} \text{ до } \sqrt{\mu} = 0$$

определены значения pK (см. табл. 3).

Таблица 3

Значения pK для *p*-нитроанилина и *m*-нитроанилина в системе $\text{CH}_3\text{COCH}_3\text{-HCl}$

Индикатор	Значения pK			
	15,0 °C	25,0 °C	35,0 °C	45,0 °C
п-нитроанилин	1,52	1,37	1,20	1,01
м-нитроанилин	3,06	2,80	2,57	2,34

ВЫВОДЫ

1. Измерена ионизация *p*-нитроанилина и *m*-нитроанилина в системе $\text{CH}_3\text{COCH}_3\text{-HCl}$ при 15, 25, 35 и 45°С. Рассчитаны соответствующие значения pK .

2. Кислотность системы $\text{CH}_3\text{COCH}_3\text{-HCl}$ пропорциональна концентрации ионных пар $\text{SH}^+ \dots \text{Cl}^-$ [1, 3, 7, 8].

Авторы выражают глубокую благодарность доц. В. А. Пальму за ряд ценных критических замечаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Измайлов, Н. А., Забара, И. Ф. Сборник работ по физической химии. Изд. Акад. Наук СССР, М., (1947), стр. 310.
2. Измайлов, Н. А., Журнал аналит. химии 4, 267, (1949).
3. Braude, E. A., J. Chem. Soc., 1948, 1971.
4. Braude, E. A., Stern, E. S., J. Chem. Soc., 1948, 1976.
5. Удовенко, В. В., Введенская, Л. А., Дулова, В. И., Журнал общ. химии., 23, 2060, (1953).
6. Измайлов, Н. А., Забара, И. Ф., Журнал физ. химии, 20, 165, (1946).
7. Everett, D. H., Rasmussen, S. E., J. Chem. Soc., 1954, 2812.
8. Kane, R., Ann. Reports, 27, 344 (1930).
9. Неорганические синтезы. Сб. I, ИЛ, М., 1951, стр. 144.
10. Чичибабин, А. Е., Основные начала органической химии, т. 1, Госхимиздат, Москва, 1954.
11. Claisen, L. J. Liebigs Annalen der Chemie, 180, 1 (1876).

Поступило

22. 12. 1959.

p-NITROANILIINI JA m-NITROANILIINI IONISATSIOONI UURIMINE SÜSTEEMIS CH₃COCH₃—HCl

V. Maimvere ja U. Haldna

Resümee

Süsteemis CH₃COCH₃—HCl mõõdeti p-nitroaniliini ja m-nitroaniliini ionisatsiooni 15, 25, 35 ja 45° C juures. Arvutati vastavad *pK* väärtused.

A STUDY OF THE IONIZATION OF p-NITROANILINE AND m-NITROANILINE IN THE SYSTEM CH₃COCH₃—HCl

V. Maimvere and U. Haldna

Summary

The ionization of p-nitroaniline and m-nitroaniline has been studied in the system CH₃COCH₃—HCl at 15, 25, 35 and 45° C. The values of *pK* have been calculated.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНОСТИ В СИСТЕМАХ $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{—HCl}$ и $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{—CH}_3\text{COCH}_3\text{—HCl}$

Ю. Халдна

Лаборатория химической кинетики и катализа

Нитрометан, как растворитель, привлекает к себе внимание исследователей благодаря своей большой диэлектрической постоянной (около 37). Однако обнаружено, что многие соли, растворенные в нитрометане, не диссоциируют полностью даже при значительных разбавлениях [1, 2]. Этот факт объясняется небольшой склонностью нитрометана к сольватации ионов [2]. Нитрометан является очень слабым основанием [1, 3, 4]. Кислотность растворов HCl и H_2SO_4 в нитрометане значительно больше, чем в воде при одинаковой стехиометрической концентрации HCl или H_2SO_4 [4].

В настоящей работе измерялась протонизация п-нитроанилина в системах $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{—HCl}$ и $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{—CH}_3\text{COCH}_3\text{—HCl}$. Кроме того измерялась протонизация о-нитроанилина в системе $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{—HCl}$. Все измерения проводились спектрофотометрически при трех температурах (15, 25, 35° С).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нитрометан (ч.) обрабатывался с NaHSO_3 , CaO и дважды ректифицировался при 110 мм Hg . Полученный продукт имел $d_{25}^{25} = 1,1303$, $n_D^{20} = 1,38186$.

Ацетон (ч. д. а.) обрабатывался с KMnO_4 , K_2CO_3 и ректифицировался. Полученный продукт имел темп. кип. $56,07 \pm 0,05^\circ \text{C}$, $n_D^{20} = 1,35882$, $d_4^{20} = 0,7910$.

Сухой HCl был получен при взаимодействии соляной кислоты (ч. д. а.) с концентрированной H_2SO_4 (х. ч.) в специальном аппарате, собранном на шлифах [7]. Газообразный HCl сушился в том же аппарате путем пропускания тока получаемого газа через слой концентрированной H_2SO_4 .

п-Нитроанилин перекристаллизовался из метанола. Темп. пл. $147,5^\circ \text{C}$.

о-Нитроанилин перекристаллизовался из смеси этанола с водой. Темп. пл. $71,5^\circ \text{C}$.

Все растворы ацетона в нитрометане готовились непосредственно перед измерениями. Количество прибавленного сухого HCl устанавливалось потенциометрическим титрованием части раствора (осаждая Cl^- в виде AgCl). Требуемое количество индикатора вводилось добавлением к раствору взвешенного количества раствора индикатора в нитрометане.

Спектральные измерения проводились на спектрофотометре СФ-4. Использовались разборные цилиндрические кюветы, снабженные шлифованными тубусами и кварцевыми окошками.

Кюветы термостатировались с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$ путем нагнетания воды из ультратермостата через рубашки медных кюветодержателей. Спектральные измерения проводились при длинах волн, соответствующих максимумам поглощения неионизированных форм данных индикаторов (365 м μ для п-нитроанилина и 401 м μ для о-нитроанилина).

В системе $\text{CH}_3\text{NO}_2 - \text{HCl}$ оптическая плотность растворов п-нитроанилина и о-нитроанилина не изменялась в течение двух часов при 25°C . В случае присутствия ацетона оптическая плотность (D_x) увеличивалась во времени. Графическим экстраполированием определялись значения D_0 , соответствующие моменту приготовления раствора. По этим значениям рассчитывались соотношения $\frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Протонизация индикаторов рассчитывалась по уравнению:

$$\frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} = \frac{\epsilon_x - \epsilon_{\text{BH}^+}}{\epsilon_{\text{B}} - \epsilon_x} \quad (1)$$

где $[\text{B}]$ и $[\text{BH}^+]$ концентрации неионизированной и ионизированной форм индикатора, ϵ_{B} и ϵ_{BH^+} коэффициенты молярного погашения для неионизированной и ионизированной форм индикатора, ϵ_x коэффициент молярного погашения частично ионизированного индикатора.

При расчете значений функции кислотности

$$H_0 = pK_{\text{B}} + \lg \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} \quad (2)$$

использовались значения pK_{B} , взятые из литературы [5].

Полученные данные приведены в табл. 1—4.

Таблица 1

Молярные коэффициенты погашения п-нитроанилина и о-нитроанилина в среде нитрометана

Индикатор	λ м μ	Значения ϵ при		
		15 $^\circ\text{C}$	25 $^\circ\text{C}$	35 $^\circ\text{C}$
п-нитроанилин				
ϵ_{B}	365	14500	13800	13100
ϵ_{BH^+}	365	≤ 60	≤ 60	≤ 60
о-нитроанилин				
ϵ_{B}	401	5160	5050	4930
ϵ_{BH^+}	401	≤ 5	≤ 5	≤ 5

Энергия передачи протона от среды к индикатору (ΔU_{H^+}) рассчитывалась по уравнению

$$\Delta U_{H^+} = \frac{4,574}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \left\{ \lg \left(\frac{[B]}{[BH^+]} \right)_{T_1} - \lg \left(\frac{[B]}{[BH^+]} \right)_{T_2} \right\} \left[\frac{\text{кал}}{\text{моль}} \right] \quad (3)$$

где T_1 и T_2 — абсолютные температуры ($^{\circ}\text{K}$), $\lg \left(\frac{[B]}{[BH^+]} \right)_{T_1}$ и $\lg \left(\frac{[B]}{[BH^+]} \right)_{T_2}$ значения $\lg \frac{[B]}{[BH^+]}$ соответственно при T_1 и T_2 .

Таблица 2

Функция кислотности H_0 в системе $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{-HCl}$

Индикатор	[HCl] М	Значения H_0 при			ΔU_{H^+} [кал моль]
		15,0 $^{\circ}\text{C}$	25,0 $^{\circ}\text{C}$	35,0 $^{\circ}\text{C}$	
п-нитроанилин	$1,01 \cdot 10^{-3}$	+ 2,16	+ 2,35	+ 2,56	— 12800
	$2,64 \cdot 10^{-3}$	+ 1,59	+ 1,77	+ 1,96	— 12200
	$3,8 \cdot 10^{-3}$	+ 1,42	+ 1,59	+ 1,77	— 11800
	$7,2 \cdot 10^{-3}$	+ 1,11	+ 1,30	+ 1,48	— 12200
	$26,9 \cdot 10^{-3}$	+ 0,39	+ 0,57	+ 0,72	— 11400
о-нитроанилин	$56 \cdot 10^{-3}$	— 0,04			
	0,0205	+ 0,45	+ 0,65	+ 0,87	— 11800
	0,0398	+ 0,04	+ 0,23	+ 0,44	— 11400
	0,0785	— 0,40	— 0,21	— 0,02	— 11000
	0,135	— 0,79	— 0,59	— 0,39	— 11400
	0,321	— 1,49	— 1,27	— 1,06	— 10600

Таблица 3

Протонизация п-нитроанилина в системе $\text{CH}_3\text{NO}_2 - \text{CH}_3\text{COCH}_3$ при $[\text{HCl}]_0 = 2,6 \cdot 10^{-3}$ М

Темп. $^{\circ}\text{C}$	Мольная доля ацетона $N_{\text{ац}}$	$\lg \frac{[B]}{[BH^+]}$	
15,0	0,000	+ 0,46	
	0,007	— 0,39	
	0,019	— 0,69	
	0,020	— 0,52	
	0,035	— 0,71	
	0,043	— 0,52	
	0,070	— 0,72	
	0,155	— 0,72	
	0,372	+ 0,07	
	0,622	+ 0,48	
	0,789	+ 1,01	
	1,000	+ 1,18	
	25,0	0,000	+ 0,63
		0,070	— 0,64
1,000		+ 1,25	

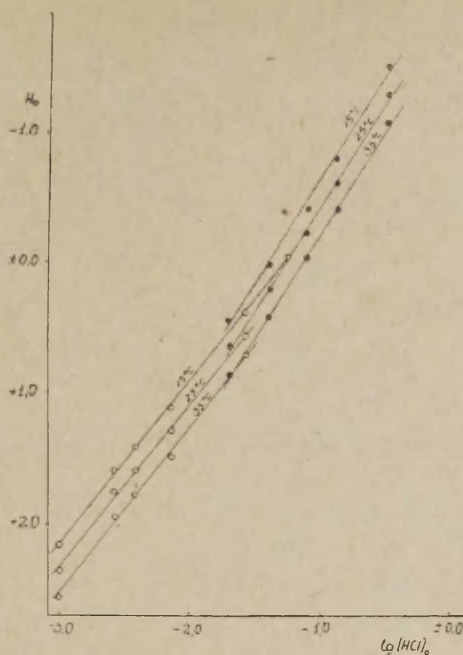


Рис. 1.
Функции кислотности H_0 в системе $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{-HCl}$.

○ — п-нитроанилин
● — о-нитроанилин

Таблица 4

Протонизация п-нитроанилина в системе $\text{CH}_3\text{NO}_2 - \text{CH}_3\text{COCH}_3 - \text{HCl}$

$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0$ М	Мольная доля ацетона $N_{\text{ац}}$	$[\text{HCl}]_0$ М	Значения $\lg \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$ при			ΔU_{H^+} [кал / моль]
			15,0 °C	25,0 °C	35,0 °C	
0,333	0,018	$3,39 \cdot 10^{-3}$	-0,80	-0,58	-0,34	-9350
0,342	0,019	$0,51 \cdot 10^{-3}$	+0,13			
0,346	0,019	$1,11 \cdot 10^{-3}$	-0,24	+0,05		-11400
0,347	0,019	$1,10 \cdot 10^{-3}$			+0,27	
0,354	0,019	$2,88 \cdot 10^{-3}$	-0,75	-0,45		-11800
0,356	0,019	$2,7 \cdot 10^{-3}$		-0,48	-0,22	-10900
0,590	0,032	$1,80 \cdot 10^{-3}$	-0,58	-0,33	-0,09	-9750
0,709	0,039	$1,27 \cdot 10^{-3}$	-0,45	-0,20		-9850
0,711	0,039	$1,42 \cdot 10^{-3}$		-0,20	+0,04	-10100
0,906	0,050	$2,0 \cdot 10^{-3}$			-0,16	
0,913	0,050	$2,0 \cdot 10^{-3}$	-0,55	-0,30		-9850
1,270	0,070	$2,74 \cdot 10^{-3}$	-0,74	-0,49		-9850
1,283	0,070	$0,93 \cdot 10^{-3}$		+0,06	+0,28	-9200

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Брод и Стерн исследовали ионизацию м-нитроанилина и п-нитроанилина при постоянной стехиометрической концентрации HCl в следующих системах: вода-метанол, вода-этанол, вода-ацетон, вода-диоксан, этанол-ацетон и этанол-диоксан [6]. Во всех случаях, кроме системы этанол-ацетон, обнаружился сложный характер зависимости $\lg \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$ от состава среды. В изученных системах, содержащих воду, с прибавлением органического растворителя сначала соотношение $\frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$ индикатора растет и проходя максимум, уменьшается параллельно с уменьшением содержания воды в системе. Авторы цитированной работы объясняют открытые ими явления специфическими свойствами воды, не обращая особого внимания на системы этанол-ацетон и этанол-диоксан. В настоящей работе обнаружен качественно новый тип зависимости $\lg \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$ от состава среды при постоянной стехиометрической концентрации HCl (см. рис. 2). Прибавление небольших количеств ацетона к системе $\text{CH}_3\text{NO}_2-\text{HCl}$ ведет к значительному уменьшению соотношения $\frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$. При этом следует иметь в виду, что чистый ацетон является более сильным основанием, чем нитрометан [4, 6] и, следовательно, можно было ожидать роста значения $\frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$. Дальнейшее прибавление ацетона (до $N_{\text{ac}} = 0,15$) не оказывает существенного влияния на значение $\frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$ индикатора. В этих условиях ($0,019 \leq N_{\text{ac}} \leq 0,070$)

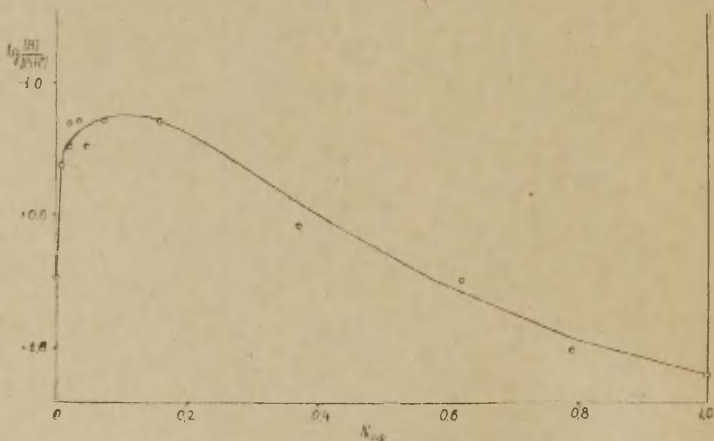


Рис. 2.

Ионизация п-нитроанилина в системе $\text{CH}_3\text{COCH}_3-\text{CH}_3\text{NO}_2$ при содержании HCl $2,6 \cdot 10^{-3}$ М и 15°C .

соотношение $\frac{[B]}{[BH^+]}$ п-нитроанилина почти пропорционально стехиометрической концентрации $[HCl]_0$ и слабо зависит от изменений величины $[HCl]_0 / [S]_0 - [HCl]_0$, где $[S]_0$ — стехиометрическая концентрация ацетона в растворе (см. табл. 4.).

Таким образом, прибавление к системе CH_3NO_2-HCl более сильного основания, чем CH_3NO_2 , — ацетона приводит к повышению кислотности среды, что не соглашается с существующей теорией кислот и оснований. Кроме того, в системе CH_3NO_2-HCl угловой коэффициент зависимости H_0 от $lg[HCl]_0$ равняется $1,25 \pm 0,05$ для п-нитроанилина и $1,63 \pm 0,05$ для о-нитроанилина (см. рис. 1.). Этим фактам мы тоже пока не находим удовлетворительного объяснения.

ВЫВОДЫ

1. Измерена протонизация п-нитроанилина в системах CH_3NO_2-HCl и $CH_3NO_2-CH_3COCH_3-HCl$ при разных концентрациях HCl и CH_3COCH_3 . Измерения проводились при 15, 25 и 35° С.

2. Измерена протонизация о-нитроанилина в системе CH_3NO_2-HCl при разных концентрациях HCl . Измерения проводились при 15, 25 и 35° С.

3. Изменения кислотности в системе $CH_3NO_2-CH_3COCH_3-HCl$ не согласуются с существующей теорией кислот и оснований.

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю доц. В. А. Пальму за постановку проблемы и оказанную им помощь.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wright, C. P., Murray—Rust, D. M., Hartley, H., J. Chem. Soc. 1931, 199.
2. Walden, P., Birr, E. J., Z. physik. Chemie, A163, 263, 321, (1932).
3. Hantzsch, A. Z. physik. Chemie, 65, 41 (1908).
4. Smith, L. C., Hammett, L. P., J. Am. Chem. Soc., 67, 23 (1945).
5. Гельбштейн, А. И., Щеглова, Г. Г., Темкин, М. И., Ж. неорг. химии 1, 282, (1956).
6. Braude, E. A., Stern, E. S., J. Chem. Soc., 1948, 1976.
7. Неорганические синтезы. Сб. I, ИЛ, М., 1951, стр. 144.

Поступило
22. 12. 1959.

HAPPELISUSE UURIMINE SÜSTEEMIDES $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{—HCl}$ ja $\text{CH}_3\text{COCH}_3\text{—CH}_3\text{NO}_2\text{—HCl}$

Ü. Haldna

Resüme

Süsteemides $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{—HCl}$ ja $\text{CH}_3\text{COCH}_3\text{—CH}_3\text{NO}_2\text{—HCl}$ mõõdeti p-nitroaniliini ning o-nitroaniliini ionisatsiooni 15,25 ja 35° C juures. Happelisuse muutumine süsteemis $\text{CH}_3\text{COCH}_3\text{—CH}_3\text{NO}_2\text{—HCl}$ ei ole kooskõlas hapete ja aluste teooriaga.

A STUDY OF THE ACIDITY IN THE SYSTEMS $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{—HCl}$ AND $\text{CH}_3\text{COCH}_3\text{—CH}_3\text{NO}_2\text{—HCl}$

Ü. Haldna

Summary

The ionization of p-nitroaniline and o-nitroaniline in the systems $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{—HCl}$ and $\text{CH}_3\text{COCH}_3\text{—CH}_3\text{NO}_2\text{—HCl}$ has been measured at different temperatures (15, 25, 35° C). The variation of the acidity in the system $\text{CH}_3\text{COCH}_3\text{—CH}_3\text{NO}_2\text{—HCl}$ was found to be not in agreement with the theory of the acids and bases.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНОСТИ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

Ю. Халдна

Лаборатория химической кинетики и катализа

Гамметт и Дайрэл исследовали ионизацию ряда индикаторов в среде безводной муравьиной кислоты в зависимости от прибавленных количеств сильных кислот и оснований [1]. Они пришли к выводу, что к данным системам применима функция кислотности H_0 . Однако Бэлл и Баскомб установили, что для систем $\text{HCOOH—H}_2\text{O}$ измеряемые разными индикаторами значения функции кислотности отличаются друг от друга [2]. Согласно этим выводам, значения H_0 , измеряемые разными индикаторами [3], должны приближаться к единому значению H_0 по мере уменьшения содержания воды в системе $\text{HCOOH—H}_2\text{O}$.

В настоящей работе спектрофотометрически измерена ионизация п-хлор-о-нитроанилина при 15, 25 и 35° C в зависимости от прибавленных к безводной муравьиной кислоте количеств HCOONa и H_2O .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

99,9%-ная HCOOH приготавливалась исходя из 85%-ной HCOOH (ч. д. а.), путем обезвоживания щавелевой кислотой (ч. д. а.), двухкратной ректификацией и вымораживанием. Полученный продукт имел т. пл. $+8,30^{\circ}\text{C}$.

Перекристаллизованный из спирта п-хлор-о-нитроанилин имел т. п. $+115^{\circ}\text{C}$.

Спектральные измерения производились на спектрофотометре СФ-4. Использовались разборные цилиндрические кюветы, снабженные шлифованными тубусами и кварцевыми окошками. Кюветы термостатировались с точностью $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ путем нагнетания воды из ультратермостата через рубашки медных кюветодержателей.

Оптическая плотность растворов п-хлор-о-нитроанилина в HCOOH измерялась в разные моменты времени после приготовления раствора (индикатор ацилировался). Для каждого изучаемого состава приготавливался новый раствор индикатора (из навески $6 \div 12$ мг) и оптическая плотность раствора экстраполировалась к моменту приготовления раствора. Измерения оптической плотности проводились при 425 м μ .

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Графическим экстраполированием определялись значения оптической плотности D для каждой температуры (15, 25 и 35°C). При этом учитывалось и поглощение ацилированного индикатора при данной длине волны. Надо отметить, что при 425 м μ коэффициент молярного погашения ацилированного индикатора $\epsilon_{\text{ац}}$ в ~ 14 раз меньше коэффициента молярного погашения неионизированной формы индикатора $\epsilon_{\text{в}}$. Спектр поглощения ацилированного индикатора оказался практически независимым от кислотности среды в пределах изучаемых значений кислотности.

Коэффициенты молярного погашения (ϵ_i) неионизированной (В) и ионизированной (ВН^+) форм п-хлор-о-нитроанилина при 425 м μ приведены в табл. 1.

Соотношение концентрации неионизированной формы индикатора [В] к концентрации ионизированной формы $[\text{ВН}^+]$ дается выражением:

$$\frac{[\text{В}]}{[\text{ВН}^+]} = \frac{\epsilon_{\text{х}} - \epsilon_{\text{ВН}^+}}{\epsilon_{\text{В}} - \epsilon_{\text{х}}} \quad (1)$$

где $\epsilon_{\text{в}}$ и $\epsilon_{\text{ВН}^+}$ коэффициенты молярного погашения соответственно неионизированной и ионизированной форм индикатора и $\epsilon_{\text{х}}$ коэффициент молярного погашения частично ионизированного индикатора.

Таблица 1

Значения ϵ_B и ϵ_{BH^+} п-хлор-о-нитроанилина в муравьиной кислоте при 425 м μ

Форма индикатора	Температура °C	Значения ϵ_i при 425 м μ	Состав среды.
В	15,0° C	4325	Раствор HCOONa (0,72 ÷ 1,0 M) в 99,9% HCOOH
	25,0° C	4225	
	35,0° C	4125	
BH ⁺	15,0° C	≤ 25	0,115 M раствор H ₂ SO ₄ в 98,8% HCOOH
	25,0° C	≤ 25	
	35,0° C	≤ 25	

Таблица 2

Ионизация п-хлор-о-нитроанилина в муравьиной кислоте, содержащей H₂O или HCOONa

Концентрация [H ₂ O] M	Темп. °C	$lg \frac{[B]}{[BH^+]}$	Концентрация [HCOONa]* M	Темп. °C	$lg \frac{[B]}{[BH^+]}$
0,068	15,0	-0,870	0,393 · 10 ⁻²	15,0	-0,266
	25,0	-0,770		25,0	-0,149
	35,0	-0,675		35,0	-0,040
0,555	15,0	-0,536	1,60 · 10 ⁻²	15,0	+0,269
	25,0	-0,438		25,0	+0,396
	35,0	-0,351		35,0	+0,512
1,64	15,0	-0,183	4,16 · 10 ⁻²	15,0	+0,618
	25,0	-0,086		25,0	+0,745
	35,0	0,000		35,0	+0,902
4,59	15,0	+0,179			
	25,0	+0,237			
	35,0	+0,297			
7,31	15,0	+0,638			
	25,0	+0,758			
	35,0	+0,883			
10,38	15,0	+1,031			
	25,0	+1,170			

* Измерения проводились в 99,9%-ной HCOOH (0,1% H₂O).

В табл. 2 и на рис. 1 и 2 приведены значения $lg \frac{[B]}{[BH^+]}$ в растворах HCOOH, содержащих H₂O или HCOONa. Зависимость $lg \frac{[B]}{[BH^+]}$ от $lg [HCOO^-]$ является практически линейной в изучаемых пределах $[HCOO^-]$, но имеет наклон, немного отличающийся от 45° (аналогичное явление было замечено уже Гамметтом [1]).

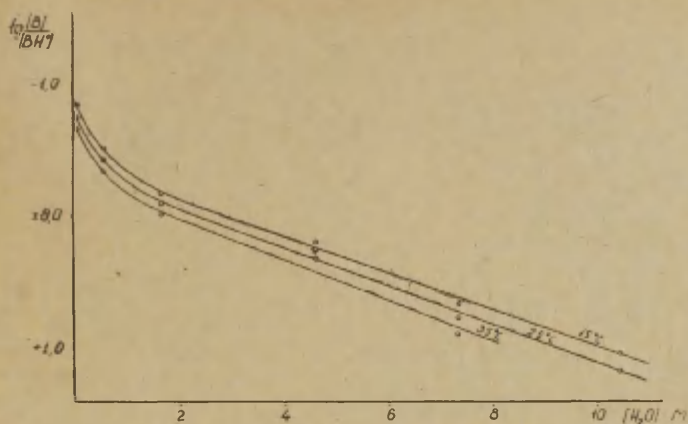


Рис. 1.
Ионизация п-хлор-о-нитроанилина в системе
HCOOH-H₂O

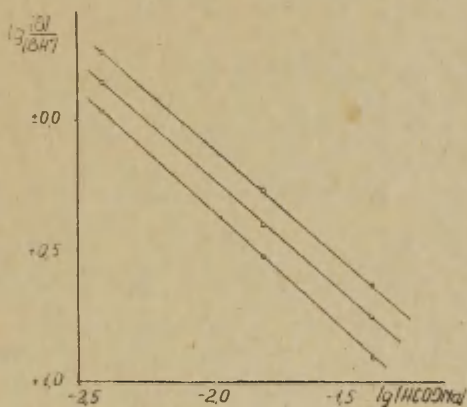


Рис. 2.
Ионизация п-хлор-о-нитроанилина в
системе HCOOH-HCOONa.

Наклон s прямых $\lg \frac{[B]}{[BH^+]} = r + s \cdot T^{-1}$ при разных концентрациях H₂O или HCOONa не одинаковый. Это указывает на зависимость энергии передачи протона от среды к индикатору (ΔU_{H^+}) от состава изучаемых систем. Соответствующие данные приведены в табл. 3.

Энергия передачи протона ΔU_{H^+} от среды к п-хлор-о-нитроанилину в растворах HCOONa

Концентрация H_2O или HCOONa	ΔU_{H^+} [кал. · г-моль ⁻¹]
0,068 М H_2O	— 4000
0,555 М H_2O	— 3800
1,64 М H_2O	— 3700
4,59 М H_2O	— 2400
7,31 М H_2O	— 3000
10,38 М H_2O	— 5500
0,393 10^{-2} М HCOONa	— 4600
1,60 10^{-2} М HCOONa	— 4900
4,16 10^{-2} М HCOONa	— 5800

Прибавление ацетона (до 5%) к 99,9%-ной HCOON не привело к сколько-нибудь значительному изменению кислотности среды. Только скорость роста оптической плотности раствора резко изменилась. В связи с этим нам не удалось определить константу основности ацетона в муравьиной кислоте.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Графическим экстраполированием зависимости $lg \frac{[B]}{[BH^+]}$ от $[H_2O]$ (см. табл. 2 и рис. 1) определены значения $\lim_{[H_2O] \rightarrow 0} lg \frac{[B]}{[BH^+]}$

Исходя из этого вычислены значения H_0 для $4,9 \cdot 10^{-4}$ М раствора п-хлор-о-нитроанилина в 100%-ной HCOON:

$$H_0 = - \frac{1220}{4.574 T} - \frac{4.05}{4.574} \quad (2)$$

При этом для $pK_{ав}$ приняты значения из литературы [5].

Влияние прибавленного индикатора на H_0 можно элиминировать, если известно численное значение ионного произведения K_s для чистой HCOON.

Значение K_s можно вычислить [6] из наших экспериментальных данных при следующих условиях:

а) количества прибавленного индикатора одинаковы при исследовании систем HCOON- H_2O и HCOON-HCOONa,

б) общая концентрация ионов $HCOO^-$ в системе HCOON-HCOONa определяется практически полностью прибавленным количеством HCOONa, то есть $[HCOO^-]_{общ.} = [HCOONa]$.

Последнее условие выполняется, если зависимость $lg \frac{[B]}{[BH^+]}$ от $lg[HCOONa]$ получается прямолинейной (см. рис. 2.). При по-

становке значения $\lg \frac{[B]}{[BH^+]} = \lim_{[H_2O] \rightarrow m} \lg \frac{[B]}{[BH^+]^*}$ в уравнение этой

прямой получим $[HCOO^-] = K_s^{0.5}$. Значения pK_s , рассчитанные нами по этой методике, приведены в табл. 4. При расчетах применялся метод наименьших квадратов и учитывалось обратное влияние автопротолиза на общую концентрацию $HCOO^-$.

Таблица 4

Ионное произведение $K_s = [HCOOH_2^+][HCOO^-]$ муравьиной кислоты

Темп. °С	pK_s	Примечания
15,0	6,16	Определено из данных настоящей работы.
25,0	6,19	Определено из данных настоящей работы.
35,0	6,12	Определено из данных настоящей работы.
25,0	6,17	Определено индикаторным методом [1].
25,0	6,30	Определено по данным электропроводности [1].
комнатная	5,77	Рассчитано по кривым потенциометрических титрований [4]

Таблица 5

Значения H_0 в $HCOOH$ при 25,0° С

H_0	Индикатор	Примечания
-1,72	п-хлор-о-нитроанилин	Измерено нами. $4,9 \cdot 10^{-4}$ М раствор индикатора в 99,9%-ной $HCOOH$.
-1,78	п-хлор-о-нитроанилин	Измерено нами. $4,9 \cdot 10^{-4}$ М раствор индикатора в 100%-ной $HCOOH$.
-1,91	п-хлор-о-нитроанилин	Измерено нами. Чистый $HCOOH$.
-1,69	о-нитроанилин	Измерено Гамметтом. $0,5 \cdot 10^{-4}$ М раствор индикатора в 99,9%-ной $HCOOH$.
-1,89	п-нитроазобензол	Измерено Гамметтом. $0,5 \cdot 10^{-4}$ М раствор индикатора в 99,9% $HCOOH$.

Принимая для pK_s значения из табл. 4, элиминируем влияние прибавленного индикатора на кислотность 100% $HCOOH$:

$$H_0 = -\frac{1220}{4.574 T} - \frac{4.55}{4.574} \quad (3)$$

Рассчитанные нами значения H_0 сопоставлены с имеющимися в литературе (см. табл. 5). Но в работе Гамметта [1] нет

* m -концентрация воды в исследовавшейся системе $HCOOH-HCOONa$ ($m = 0,068$ М).

данных о реакции между индикатором и НСООН. Это обстоятельство следует учесть при сравнении значений H_0 (табл. 5).

Измеряемая функция кислотности H_0 может быть выражена через константу диссоциации муравьиной кислоты:

$$H_0 = pK_{\text{НСООН}} + \lg \frac{[\text{НСОО}^-]}{[\text{НСООН}]} + \lg \frac{f_{\text{НСОО}^-} f_{\text{ВН}^+}}{f_{\text{НСООН}} f_{\text{В}}} + \lg \frac{\gamma_{\text{НСОО}^-} \gamma_{\text{ВН}^+}}{\gamma_{\text{НСООН}} \gamma_{\text{В}}} \quad (4)$$

где $K_{\text{НСООН}}$ — константа диссоциации НСООН в воде, $f_{\text{НСОО}^-}$, $f_{\text{НСООН}}$, $f_{\text{ВН}^+}$ и $f_{\text{В}}$ — концентрационные коэффициенты активности для НСОО^- , НСООН , ВН^+ и В соответственно, $\gamma_{\text{НСОО}^-}$, $\gamma_{\text{НСООН}}$, $\gamma_{\text{ВН}^+}$, — единые нулевые коэффициенты активности для НСОО^- , НСООН , ВН^+ , и В соответственно [7]. В чистой НСООН нам известно значение $[\text{НСООН}]$ и $[\text{НСОО}^-] = K_s^{0,5}$. Пренебрегая величиной $\lg f_{\text{НСОО}^-} \cdot f_{\text{ВН}^+} - \lg f_{\text{НСООН}} \cdot f_{\text{В}}$, вычислены значения $\lg \gamma_{\text{НСОО}^-} \cdot \gamma_{\text{ВН}^+} - \lg \gamma_{\text{НСООН}} \cdot \gamma_{\text{В}}$ (см. табл. 6).

Таблица 6

Значения $\lg \gamma_{\text{НСОО}^-} \cdot \gamma_{\text{ВН}^+} - \lg \gamma_{\text{НСООН}} \cdot \gamma_{\text{В}}$

Темп. °С	$\lg \gamma_{\text{НСОО}^-} \cdot \gamma_{\text{ВН}^+} - \lg \gamma_{\text{НСООН}} \cdot \gamma_{\text{В}}$
15,0	-1,19
25,0	-1,14
35,0	-1,16

ВЫВОДЫ

1. Измерена ионизация п-хлор-о-нитроанилина в системах НСООН-Н₂O и НСООН-НСООНa при 15, 25 и 35°С.

2. Вычислены значения функции кислотности H_0 для чистой НСООН при 15, 25 и 35°С.

3. Полученные значения H_0 для чистой НСООН близки к аналогичным значениям, измеренным Гамметтом [1] с помощью других индикаторов.

4. Показано, что ионное произведение K_s муравьиной кислоты зависит от температуры незначительно.

5. Рассчитаны величины $\lg \gamma_{\text{НСОО}^-} \cdot \gamma_{\text{ВН}^+} - \lg \gamma_{\text{НСООН}} \cdot \gamma_{\text{В}}$ при 15, 25 и 35°С.

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю В. А. Пальму за постановку проблемы и оказанную им помощь в ходе выполнения работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hammett, L. P., Deirup, A. J., J. Am. Chem. Soc., 54, 4239 (1932).
2. Vascombe, K. N., Bell, R. P., J. Chem. Soc., 1959, 1096.
3. Roček, J., Chem. Listy, 50, 726 (1956).
4. Шкоди, А. М., Измайлов, А. И., Дзюба, Н. П., Журнал общей химии, 23, 27 (1953).
5. Гельбштейн, А. И., Щеглова, Г. Г., Темкин, М. И., Журнал неорганической химии, 1, 282 (1956).
6. Пальм, В. А., Ж. физ. химии, 32, 380 (1958).
7. Измайлов, А. И., ДАН, 127, 104 (1959).

Поступило
29.10.1959.

SIPELGHAPPE HAPPELISUSEST

U. Haldna

Resümee

Hammett ja Deirup näitasid [1], et veevabas HCOOH-s on kehtiv happelise funktsioon H_o . Käesolevas töös on mõõdetud p-kloor-o-nitroaniliini ionisatsiooni HCOOH—HCOONa ja HCOOH—H₂O süsteemides 15, 25 ja 35°C juures. Saadud tulemustest on arvatud H_o väärtused puhtale sipelghappele 15, 25 ja 35°C juures. Eksperimendi andmetest on arvatatudioonkorutus puhtale sipelghappele, mis on heas kooskõlas kirjanduse andmetega ega sõltu oluliselt temperatuurist (15—35°C piirkonnas).

A STUDY OF THE ACIDITY OF FORMIC ACID

U. Haldna

Summary

The ionization of the p-chloro-o-nitroaniline has been measured in the systems HCOOH—HCOONa and HCOOH—H₂O at 15, 25 and 35°C.

The acidity function H_o has been calculated for pure HCOOH at different temperatures.

An indicator method for autoprotolysis constants is presented.

ИЗМЕНЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА НИКЕЛЕВОГО И ЖЕЛЕЗНОГО КАТОДОВ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

В. Паст и Т. Тоомсоо

Кафедра неорганической химии

Из практики электрохимических измерений известно, что потенциал электрода при поляризации током постоянной плотности во многих случаях не остается постоянным, а постепенно меняется. Почти во всех работах, посвященных измерению перенапряжения выделения водорода на никеле и железе в щелочных растворах, отмечается повышение перенапряжения во время поляризации [1], [2], [3], [4], [5], [6]. Хотя в этих работах не было поставлено задачи всестороннего исследования явления роста перенапряжения, но все же было выяснено, что характер изменения потенциала зависит от природы и состояния поверхности металла, а также от состава раствора.

Большие трудности представляет объяснение этого явления. В ряде работ [1], [6], [7], [8], [9], [10] факт роста потенциала катода под поляризацией объясняется медленностью адсорбции водорода на поверхности электрода или медленной диффузией атомов водорода вглубь металла. Если предполагать, что медленной стадией реакции катодного выделения водорода является рекомбинация водородных атомов, то потенциал электрода, действительно, должен смещаться в катодную сторону при накоплении атомов водорода в металле. Однако если придерживаться этой точки зрения, остается непонятным, почему значения роста потенциала плохо воспроизводимы и почему роста вообще не наблюдается в очищенных растворах серной кислоты [3], [5].

Бокрис и его сотрудники [9], [11] показали, что рост перенапряжения особенно значителен при высоких плотностях тока. Вследствие этого нарушается обыкновенная прямолинейная зависимость между перенапряжением и логарифмом плотности тока, а при очень высоких плотностях тока (порядка 10 A/cm^2) в некоторых случаях наблюдается предельный ток выделения водорода [9].

Аномальную зависимость перенапряжения от логарифма плотности тока объясняют Бокрис и Поттер [11] увеличением

поверхностной концентрации адсорбированного водорода с повышением плотности тока. Полное насыщение поверхности адсорбированными атомами, по мнению авторов, обуславливает предельный ток. Такого взгляда на поведение металлов группы железа при высокой катодной поляризации придерживаются и некоторые другие авторы [6], [10].

Весьма вероятно, что на металлах, хорошо адсорбирующих водород, выделение водорода при высоких плотностях тока протекает по электрохимическому механизму [12]. В этом случае, как показал А. Н. Фрумкин, концентрация адсорбированного водорода с повышением плотности тока приближается к некоторому пределу, который, однако, лежит значительно ниже той концентрации, которая соответствовала бы насыщению поверхности водородом. Уменьшение концентрации электрохимически активного водорода с увеличением катодной поляризации доказывается измерением передачи перенапряжения через тонкую железную пластинку [13] и измерением спада потенциала никелевого и железного катодов после прекращения поляризации [14].

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование кинетики роста перенапряжения водорода на никеле и железе при длительной поляризации в щелочном растворе. Особое внимание в этих опытах обращается на очистку применяемых растворов.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ОПЫТОВ

Измерение перенапряжения выделения водорода производилось в обыкновенной электрохимической ячейке, сделанной из шоттовского стекла и состоящей из катодной части с исследуемым электродом, из анодной части с платиновым анодом и из сосуда электрода сравнения (электродом сравнения во всех опытах служил водородный электрод в исследуемом растворе).

Часть опытов производилась в приборе, сделанном из пластмассы — полистирола. Полистирол являлся, как показывает опыт, совершенно стойким по отношению к щелочным растворам. Применяемая нами полистироловая ячейка изображена на рисунке 1. Она состоит из сосуда исследуемого катода А, из анодной части С и из сосуда электрода сравнения В. Ячейка была сконструирована таким образом, что раствор щелочи во время измерения не соприкасался со стеклом. Некоторые измерения выполнили в ячейке из стекла пайрекс.

Растворы щелочи приготавливались растворением химически чистого NaOH или КОН в свежей двухкратно перегнанной воде. Растворы подвергались перед опытом электрохимической очистке на катоде из того же материала, что и исследуемый электрод. Предварительная катодная очистка раствора произво-

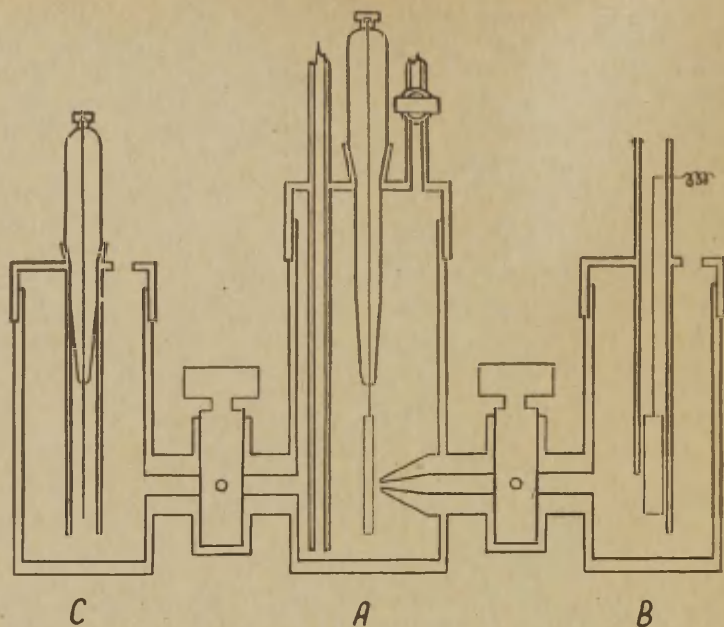


Рис. 1. — Схема электролитической ячейки из полистирола.

дилась в измерительной ячейке при плотностях тока 10^{-2} — 10^{-1} А/см² в течение 4—6 часов. В некоторых случаях очистка раствора в полистироловой ячейке продолжалась больше 10 часов.

Все измерения производились в атмосфере водорода. Водород получался электролитически и очищался от следов примесей пропусканием через палладиевый катализатор при температуре 250—300° С и промывалку с исследуемым раствором.

Никелевым электродом служила пластинка из химически чистого никеля, в качестве железного электрода использовалась пластинка из спектрально чистого железа. Величина рабочей поверхности электрода, была 0,4—1,0 см². Электроды очищались перед опытом механически порошком толченого стекла и обезжиривались в спирте и в эфире.

Исследуемый электрод погружался в раствор щелочи под током. Потенциал электрода измерялся относительно равновесного потенциала водородного электрода в исследуемом растворе. Измерение потенциала производилось при помощи высокоомного потенциометра с точностью до 1 мв.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

1. Измерение перенапряжения водорода на никеле в щелочных растворах.

Зависимость перенапряжения водорода η , измеренного без длительной поляризации, от плотности тока i в 1 N растворе NaOH подчиняется уравнению Тафеля со значением констант: $a = 0,60 - 0,62$ и $b = 0,10 - 0,11$ в, что хорошо совпадает с данными других авторов [3], [11]. При плотности тока выше чем 10^{-2} А/см² наблюдается увеличение коэффициента b с повышением плотности тока.

Кривая зависимости η от $\lg i$ смещается при длительной поляризации в сторону отрицательных потенциалов по сравнению с первоначальной кривой. Более отрицательные значения потенциалов сохраняются только при больших плотностях тока, а при 10^{-3} А/см² и ниже обе кривые практически совпадают (см. рис. 2). Опыт показывает, что сдвиг потенциала при поляриза-

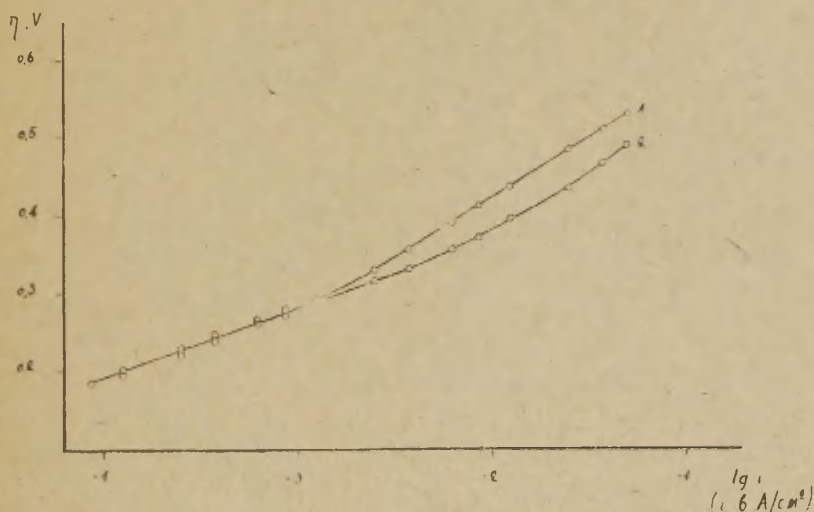


Рис. 2. — Кривые перенапряжения на никеле в 1 N NaOH после длительной поляризации. Кривая 1 снята с больших плотностей тока до малых, кривая 2 в обратном направлении.

ции особенно значителен в растворах, не подвергавшихся предварительной электрохимической очистке, а также в концентрированных растворах щелочи. В этих случаях кривые перенапряжения после длительной поляризации сильно искажены, искаженность сохраняется при малых плотностях тока и даже после кратковременного выключения тока. На рис. 3 приведены кривые перенапряжения в 5 N KOH в начале опыта и после поляризации током 10^{-2} А/см² в течение 15 часов в ячейке из пайрекса.

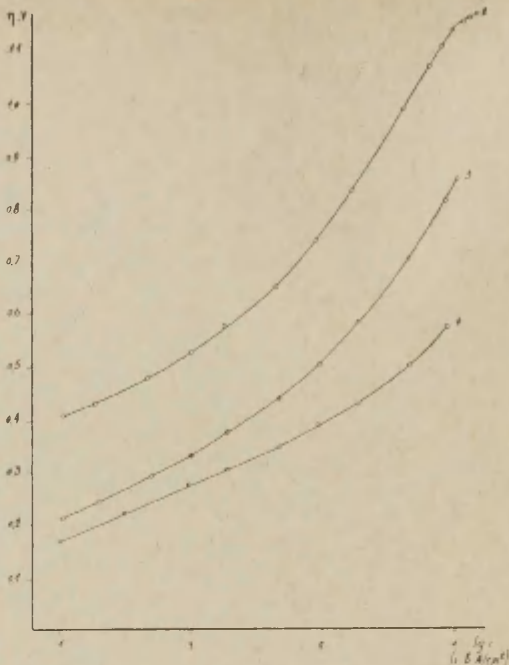


Рис. 3. — Кривые перенапряжения на никеле в 5 N КОН в начале опыта (1) и после длительной поляризации (кривая 2 снята с больших плотностей тока до малых, кривая 3 в обратном направлении).

2. Изменение потенциала никелевого электрода при длительной поляризации.

Для выяснения причин роста потенциала никелевого катода исследовалось подробнее кинетика изменения потенциала при длительной поляризации в тщательно очищенном 1 N растворе NaOH. Измерения производились в ячейке из шоттовского стекла. На рис. 4 и 5 приведены кривые зависимости перенапряжения η от продолжительности поляризации t при разных плотностях тока.

Чтобы устранить влияние загрязнений, попавших в раствор вследствие растворяющего действия щелочи на стекло, часть опытов производились в полистироловой ячейке с тщательно очищенным 1 N раствором NaOH. Некоторые результаты этих измерений приведены на рис. 6 и 4 (кривые 3 и 4).

Результаты опытов показывают, что в начальной части кривой не проявляется существенного различия в поведении электрода в стеклянной или в полистироловой ячейке. Но по истечении 1—2 (иногда 3) часов на никеле, поляризованном в поли-

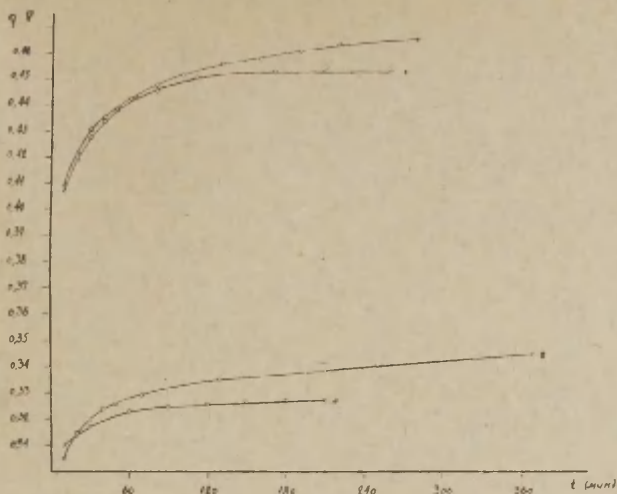


Рис. 4 — Зависимость перенапряжения водорода на никеле от продолжительности поляризации в стеклянной (1 — $i = 1,5 \cdot 10^{-2}$ и 2 — $i = 2 \cdot 10^{-3} \text{A/cm}^2$) и в полистироловой ячейке (3 — $i = 1,25 \cdot 10^{-2}$ и 4 — $i = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{A/cm}^2$).

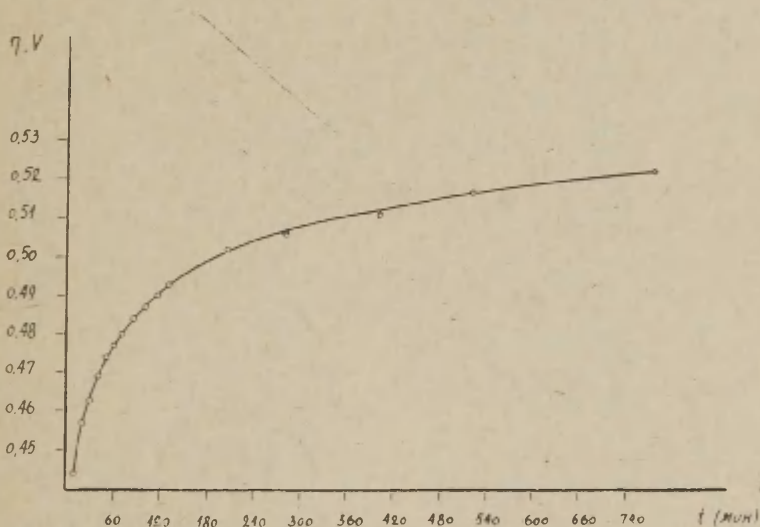


Рис. 5 — Зависимость перенапряжения водорода на никеле от продолжительности поляризации в стеклянной ячейке при плотности тока $3,5 \cdot 10^{-2} \text{A/cm}^2$.

стироловом приборе, устанавливается постоянное значение потенциала, чего не удалось наблюдать в случае стеклянной ячейки даже после поляризации в течение 10—15 часов.

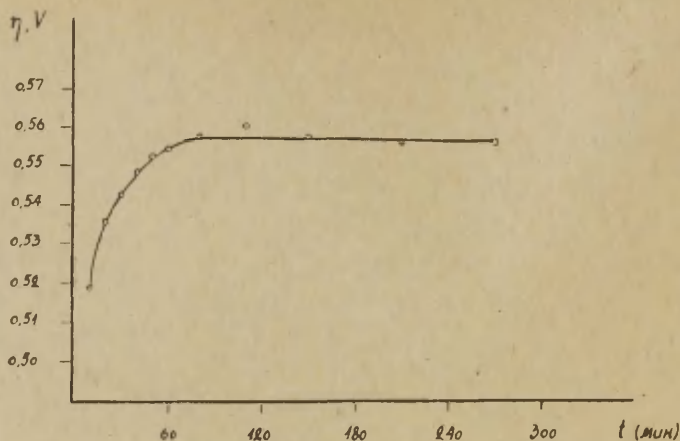


Рис. 6 — Зависимость перенапряжения водорода на никеле от продолжительности поляризации в полистироловой ячейке при плотности тока $3,1 \cdot 10^{-2} \text{A/cm}^2$.

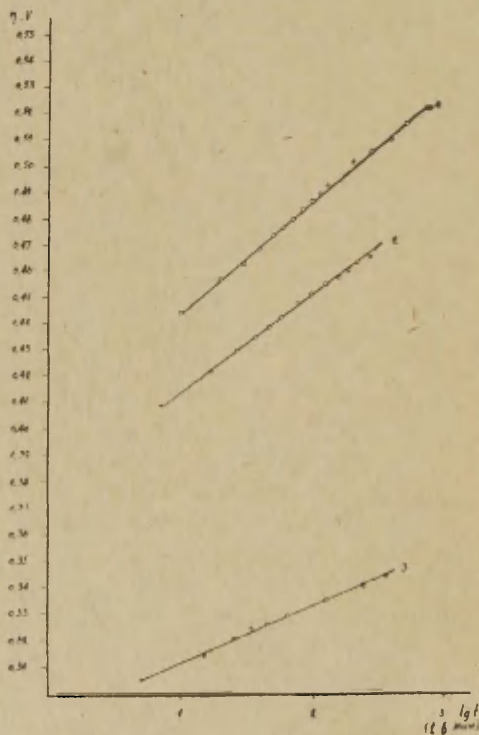


Рис. — Зависимость перенапряжения водорода на никеле от логарифма времени поляризации в стеклянной ячейке (1 — $i = 3,5 \cdot 10^{-2}$, 2 — $i = 1,5 \cdot 10^{-2}$ и 3 — $i = 2 \cdot 10^{-3} \text{A/cm}^2$).

Интересно отметить, что изменение потенциала электрода при поляризации в стеклянной ячейке подчиняется логарифмической зависимости. На рис. 7 приведены кривые роста перенапряжения в координатах $\eta - \lg t$. Зависимость η от $\lg t$ в рассматриваемом интервале значений t является прямолинейной с коэффициентом пропорциональности, зависящим от плотности тока. По техническим причинам мы не могли следить за изме-

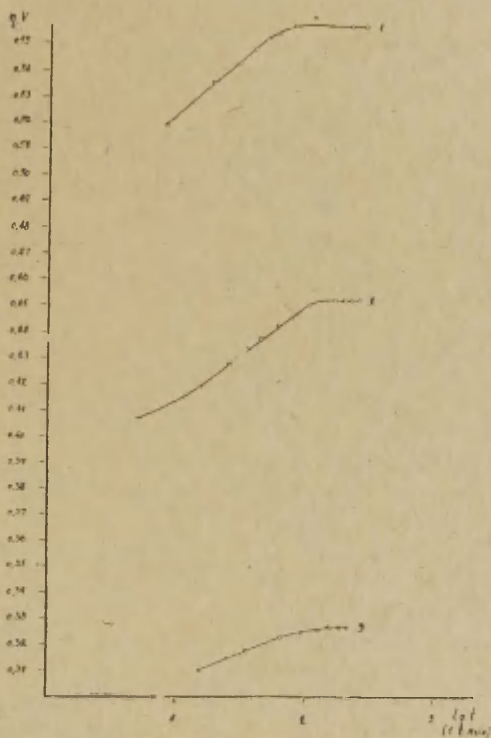


Рис. 8 — Зависимость перенапряжения водорода на никеле от логарифма времени поляризации в полистироловой ячейке (1 — $i = 3,1 \cdot 10^{-2}$, 2 — $i = 1,25 \cdot 10^{-2}$ и 3 — $i = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$).

нением потенциала в первые 5 (иногда 10) минут после соприкосновения электрода с раствором. Некоторые наблюдения позволяют сказать, что в этот начальный период времени перенапряжение растет менее значительно, а в некоторых случаях η даже падает. В случае полистироловой ячейки имеется прямолинейная зависимость η от $\lg t$ только в более узком интервале значений t (см. рис. 8).

Следует подчеркнуть, что в очищенных растворах значения роста перенапряжения при постоянной плотности тока и при

других постоянных условиях удовлетворительно воспроизводимы. Приведем значения роста перенапряжения на никеле в стеклянной (таблица 1) и в полистироловой ячейке (таблица 2). В таблицах даны средние значения роста катодного потенциала из 3—6 измерений, проведенных в одинаковых условиях. Интервал времени в таблицах считается начиная с момента измерения первой точки на кривой роста потенциала.

Таблица 1

Плотность тока А/см ²	Время поляризации в минутах				
	10	30	60	120	360
	Значения роста перенапряжения мв				
$3,5 \cdot 10^{-2}$	12	26	38	49	63
$1,5 \cdot 10^{-2}$	13	27	38	48	61
$2,0 \cdot 10^{-3}$	10	18	22	28	37

Таблица 2

Плотность тока А/см ²	Время поляризации в минутах				Значения общего роста перенапряжения мв
	10	30	60	90	
	Значения роста перенапряжения мв				
$3,1 \cdot 10^{-2}$	14	30	38	42	43
$1,4 \cdot 10^{-2}$	12	25	33	36	38
$1,4 \cdot 10^{-3}$	7	11	14	16	17

Из рисунков и таблиц видно, что скорость роста перенапряжения повышается при увеличении плотности поляризующего тока. Если выразить скорость изменения потенциала в области линейной зависимости η от lgt через коэффициент пропорциональности $\Delta\eta/\Delta lgt$, то получим для стеклянной ячейки значения 42, 37 и 20 мв при плотностях тока, соответственно, 35, 15 и 2 мА/см².

В случае полистироловой ячейки величина $\Delta\eta/lgt$ имеет в прямолинейной области кривой приблизительно такие же значения. Приведенные в таблице 2 значения общего изменения потенциала являются постоянными в данных условиях. При дальнейшем увеличении продолжительности очистки раствора эти значения не изменились. При изменении условий опыта (применение щелочи другой степени чистоты, изменение способа подготовки поверхности электрода, применение ячейки из другого материала) значения роста перенапряжения значительно меняются.

3. Изменение потенциала железного электрода при длительной поляризации.

Измерения производились в 1 N NaOH при одной плотности тока ($1,5 \cdot 10^{-2} \text{A/cm}^2$) в стеклянной и в полистироловой ячейке. Некоторые результаты измерений приведены на рисунках 9 и

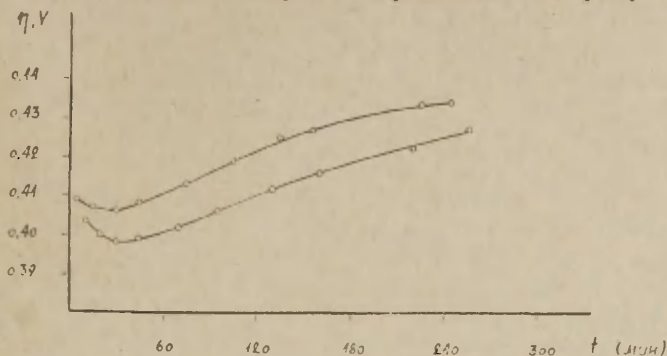


Рис. 9 — Зависимость перенапряжения водорода на железе от продолжительности поляризации в стеклянной ячейке.

10. Из рисунков видно, что потенциал железного электрода за первые 30—40 минут после включения поляризации смещается в анодную сторону на 2—4 мв в случае стеклянной и на 20—40 мв в случае полистироловой ячейки. После прохождения минимума на кривой $\eta-t$ перенапряжение начинает расти. По-

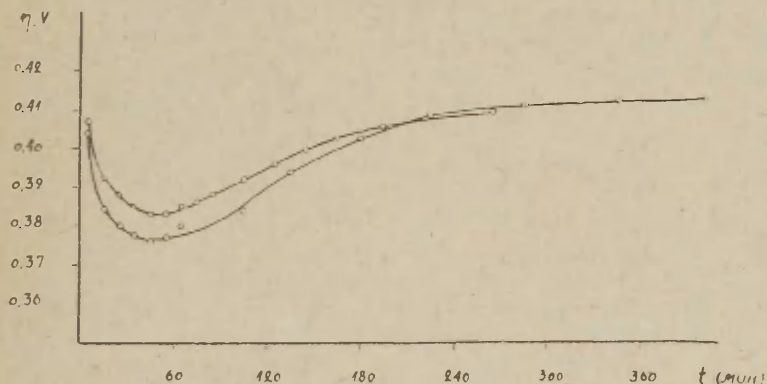


Рис. 10 — Зависимость перенапряжения водорода на железе от продолжительности поляризации в полистироловой ячейке.

стоянное значение потенциала устанавливается только при длительной поляризации в полистироловой ячейке. С. А. Розенцвейг и Б. Н. Кабанов [15] тоже отметили сложность изменения потенциала воздухо-окисленного железного электрода при катодной поляризации.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наши измерения показывают, что потенциал никелевого и железного электрода при поляризации в щелочных растворах закономерно меняется. Изменение потенциала зависит от чистоты растворов, от материала ячейки и от плотности тока. Характер изменения различен в случае никелевого и железного электрода.

Простой расчет показывает, что значительное изменение потенциала, наблюдаемое на опыте, не может быть объяснено факторами, связанными с методикой проведения эксперимента. Возможное изменение плотности тока или повышение температуры во время измерения в условиях наших опытов вызывает изменение потенциала, в худшем случае, лишь на 2—4 мв.

Из факторов, обуславливающих закономерное и довольно значительное смещение потенциала при длительной поляризации, основными, как нам кажется, являются следующие.

- 1) Изменение состояния поверхности электрода из-за частичного восстановления адсорбционных или фазовых окислов.
- 2) Изменение количества адсорбированного или абсорбированного электродом водорода.
- 3) Изменение состояния поверхности электрода вследствие адсорбции или восстановления присутствующих в растворе примесей.

Частичное восстановление поверхностных окислов, возникающих на электроде под действием кислорода воздуха, вызывает понижение перенапряжения водорода [15]. По-видимому, этим и объясняется падение катодного потенциала железа в течение первых 30—40 минут поляризации. Степень окисленности никелевого электрода, по всей вероятности, меняется мало, и это влияет на изменение потенциала только в течение 5—10 минут после включения поляризации.

Из данных электрохимических исследований [13], [14] следует, что процесс адсорбции водорода на никеле и железе протекает быстро и поэтому не может являться причиной постепенного изменения потенциала при длительной поляризации. Диффузия водорода в металл безусловно является более медленным процессом. Если перенапряжение на данном металле полностью или частично обусловлено медленностью рекомбинации водородных атомов, то постепенное повышение концентрации водорода в металле вызывает возрастание перенапряжения во время поляризации.

Источником изменения потенциала может служить и действие примесей, присутствующих в растворе или попавших в раствор при частичном растворении материала ячейки в щелочи. Адсорбция на электроде при сильно отрицательном потенциале молекулярных органических веществ из полистирола незначительна. Неорганические примеси, как соединения цинка, крем-

ния, мышьяка и др., даже при небольшой концентрации могут выделяться в отдельных активных центрах поверхности никеля или железа, вызывая тем самым значительное повышение перенапряжения водорода [16].

Рост перенапряжения в очищенном растворе в полистироловой ячейке, по-видимому, в основном обусловлен медленной диффузией водорода в металл. Изменение потенциала в этом случае воспроизводимо и не зависит от увеличения продолжительности очистки раствора. Прирост перенапряжения больше при более высоких плотностях тока. Это указывает на увеличение растворимости водорода в никеле при повышении поляризации.

При применении стеклянной ячейки часть роста перенапряжения связана с постепенным выделением на электроде примесей из раствора. Изменение потенциала за время наблюдения в этом случае больше, чем в полистироловой ячейке при одинаковых размерах электрода. Ни в одном опыте не удалось достичь постоянного значения потенциала электрода при поляризации в стеклянной ячейке. Мало вероятно, что тонкий листовой электрод не насыщается водородом даже после поляризации в течение 10—15 часов.

Действие примесей на кинетику изменения потенциала двухстороннее. С одной стороны, примеси при выделении на катоде тормозят электрохимическую реакцию выделения водорода и смещают потенциал электрода в отрицательную сторону. С другой стороны, при адсорбции примесей блокируется часть активных центров поверхности электрода. Это вызывает уменьшение адсорбции водорода, а следовательно и замедление диффузии его в металл. Изменение скорости диффузии значительно даже при очень незначительном количестве примесей на поверхности, так как диффузия водорода, по всей вероятности, протекает не на всей поверхности железного и никелевого электрода, а через некоторые активные центры на ней [13].

С уменьшением скорости диффузии скорость роста перенапряжения должна понижаться, а время, необходимое для изменения потенциала на определенную величину, повышаться. Вследствие двухстороннего действия примесей сохраняется при поляризации в стеклянной ячейке примерно такое же начальное значение скорости роста перенапряжения, какое наблюдалось в случае полистироловой ячейки, но продолжительность изменения потенциала значительно повышается.

Таким образом, данные измерения роста перенапряжения свидетельствуют, что даже химически стойкие сорта стекла немного растворяются в щелочи. Попавшие при этом в раствор малые количества неорганических веществ и влияют на кинетику изменения потенциала при поляризации.

При применении менее чистого раствора или проведении измерений в ячейке из стекла, химически мало устойчивого по

отношению к щелочи (например пайрекс или молибденовое стекло), рост перенапряжения очень значителен, достигая нескольких десятых вольта после поляризации в течение 10—15 часов. В этом случае основную роль в процессе изменения потенциала играют примеси.

Перейдем к обсуждению явления отклонения кривой перенапряжения $\eta - \lg i$ на никеле при высоких плотностях тока от прямолинейной зависимости, представленной уравнением Тафеля. При сравнении кривых перенапряжения на рис. 2 и 3 видно, что отклонение сильнее выражено после длительной поляризации, особенно в более концентрированных растворах щелочи. По нашему мнению, основной фактор в этих явлениях — действие присутствующих в растворе примесей. Примеси вызывают частичное отравление поверхности и тем самым влияют на кинетику электрохимических реакций, протекающих на электроде.

Плотность тока на отдельных активных точках отравленной поверхности достигает высоких значений, однако скорость реакции разряда ионов водорода (или разложения молекул воды) при повышении поляризации не может бесконечно расти, будучи ограничена величиной предэкспоненциального фактора в формуле Аррениуса. Вследствие кинетических ограничений на части поверхности для реализации высоких плотностей тока на отравленном электроде требуются потенциалы более высокие, чем следовало бы из прямолинейной зависимости η от $\lg i$.

Предельный ток разряда, который по расчету М. И. Темкина [17] имеет значение около 10^4 А/см^2 , должен значительно снижаться из-за отравления поверхности. Например, если разряд происходит на неотравленных участках поверхности, количество которых составляет 0,1% от всех участков, то предельный ток имеет значение, примерно, 10 А/см^2 , что и было получено Бокрисом и сотр. [9].

В очень чистых растворах отклонение кривой перенапряжения уменьшается и связано в этом случае в основном только с омическим падением потенциала в растворе между концом капилляра электрода сравнения и поверхностью электрода. После введения поправки на омическое падение потенциала, измеренного из осциллографических кривых спада потенциала электрода после выключения тока, зависимость η от $\lg i$ подчиняется уравнению Тафеля даже при плотностях тока 10^{-1} А/см^2 [14]. В согласии со сделанным предположением находятся данные измерения емкости, доказывающие даже некоторое уменьшение емкости никелевого электрода при повышении плотности тока в области аномальной зависимости η от $\lg i$ [14].

Количественные закономерности изменения потенциала никелевого и железного катодов при длительной поляризации будут обсуждаться в отдельном сообщении.

ВЫВОДЫ

1. Изучено явление роста перенапряжения водорода на никеле и железе во время поляризации в 1 N растворе NaOH.

2. Показано, что в очищенных растворах щелочи изменение потенциала электрода воспроизводимо. При проведении измерений в ячейке из химически стойкого стекла перенапряжение постепенно растет во время поляризации, в случае же полистироловой измерительной ячейки оно растет в течение 1—3 часов, после чего устанавливается постоянное значение потенциала.

3. Показано, что катодный потенциал никелевого электрода растет линейно с логарифмом времени поляризации. Перенапряжение на железе при поляризации вначале падает, а по истечении 30—40 минут начинает расти.

4. Показано, что скорость изменения потенциала никелевого электрода больше при более высоких плотностях тока.

5. Наблюдалось изменение характера зависимости перенапряжения от плотности тока после длительной поляризации.

6. Высказано предположение, что рост перенапряжения в основном связан с постепенным отравлением поверхности электрода при поляризации присутствующими в растворе загрязнениями. Отравление поверхности вызывает длительное возрастание перенапряжения вследствие торможения реакции разряда ионов водорода (или разложения молекул воды), а также замедления диффузии водорода в металл.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tafel, J., Z. phys. Chemie, **50**, 641 (1905).
2. Bowden, F. P., Rideal, E. K., Proc. Royal Soc., **A 120**, 80 (1928).
3. Луковцев, П. Д., Левина, С. Д., Фрумкин, А. Н., ЖФХ, **13**, 916 (1939); Левина, С., Легран, А., ЖФХ, **14**, 211 (1940); Луковцев, П. Д., Левина, С. Д., ЖФХ, **21**, 599 (1947).
4. Hickling, A., Salt, F., Trans. Faraday Soc., **36**, 1226 (1940).
5. Voskris, J. O'M., Trans. Faraday Soc., **43**, 417 (1947).
6. Кучинский, Е. М., Веселовская, И. Е., Труды 4-го Совещания по электрохимии. М., 1959, стр. 96.
7. Nagy-Szabó, S., Z. phys. Chemie, **178**, 355 (1936).
8. Vaars, E. Sitzungber. Ges. Beförd. Naturwiss., **63**, 213 (1928).
9. Voskris, J. O'M., Azzam, A. U., Trans. Far. Soc., **48**, 145 (1952).
10. Лошинина, Г. П., Кабанов, Б. Н., Муртазаев, А. М., ДАН Уз. ССР, вып. 8, 17 (1956).
11. Voskris, J. O'M., Potter, E. C., J. Chem. Phys., **20**, 614 (1952).
12. Фрумкин, А. Н., ЖФХ, **10**, 568 (1937); **31**, 1975 (1957).
13. Багоцкая, И. А., Фрумкин, А. Н., ДАН СССР, **92**, 979 (1953); Багоцкая, И. А., ДАН СССР, **107**, 843 (1956); Багоцкая, И. А., Оше, А. И., Труды Совещания по электрохимии. М., 1959, стр. 82.
14. Паст, В. Э., Иофа, З. А., ЖФХ, **33**, 913 (1959); ЖФХ, **33**, 1230 (1959).
15. Розенцвейг, С. А., Кабанов, Б. Н., ЖФХ, **22**, 513 (1948).
16. Лоодмаа, В., Дипломная работа, Тарту, 1958.
17. Темкин, М. И., ЖФХ, **15**, 296 (1941).

Поступило
29. 10. 1959.

NIKKEL- JA RAUDKATOODI POTENTSIAALI MUUTUMINE PIKAAJALISEL POLARISEERIMISEL LEELISESTES LAHUSTES

V. Past ja T. Toomsoo

Resümee

Uuriti vesiniku ülepinge kasvu seaduspärasusi nikkel- ja raud-
elektroodi pikaajalisel polariseerimisel 1 n NaOH-lahuses.

Leiti, et ülepinge ajalise muutumise iseloom sõltub elektroodi
materjalist, mõõtlahuse puhtusest ja voolutihedusest. Elektroodi
potentsiaal saavutab konstantse väärtuse polariseerimisel polü-
stüroolist elektrolüüsirakus. Klaasist elektrolüüsinõu korral jät-
kub ülepinge kasv 10 ja enama tunni vältel.

Ülepinge ajalise muutumise põhjustest loetakse kõige olulise-
maks elektroodi pinna järkjärgulist mürgistumist lahuses olevate
elektronegatiivse iseloomuga pisilisandite poolt. Pinna mürgistu-
mine kutsub esile ülepinge kasvu vesinikuiooni neutralisatsiooni-
reaktsiooni aeglustumise, samuti ka vesiniku difusiooni aeglus-
tumise tõttu metalli sisemusse.

POTENTIALVERÄNDERUNGEN AN NICKEL- UND EISEN- KATHODEN BEI DAUERNDER POLARISATION IN ALKALISCHEN LÖSUNGEN

V. Past und T. Toomsoo

Zusammenfassung

Es werden die Gesetzmäßigkeiten des Überspannungsanstiegs
an Nickel- und Eisenelektroden bei dauernder Polarisation in 1 n
NaOH-Lösung untersucht. Dabei ergibt sich, daß der Charakter
des zeitlichen Verlaufes der Überspannung vom Elektrodenmate-
rial, vom Sauberkeitsgrad der Meßlösung, sowie von der Strom-
dichte abhängt. Die Konstanz des Elektrodenpotentials ist bei
Polarisationsversuchen in Gefäßen aus Polystyrol erreichbar. In
Glasgefäßen dagegen ist das Ansteigen der Überspannung auch
nach 10 Stunden noch bemerkbar.

Als wichtigste Ursache der zeitlichen Potentialänderung ist
allem Anschein nach die allmähliche Vergiftung der Elektro-
denoberfläche durch elektronegative Mikro Beimengungen der
Arbeitslösung zu betrachten. Die Oberflächenvergiftung bewirkt
den Überspannungsanstieg durch die Hemmung des Neutralisa-
tionsprozesses der Wasserstoffionen sowie infolge dessen, daß
der Diffusionsvorgang des Wasserstoffes in dem Elektrodenmetall
ebenfalls gehemmt ist.

ARMATUURRAUA KORROSIONIST SILIKALTSIIDIS

V. Loodmaa, U. Palm, V. Past

Anorgaanilise keemia kateeder

Eesti NSV-s väljatöötatud ja praktikas laialt kasutatava ehitusmaterjali — silikaltsiidi [1] — korrodeerivat toimet armatuurrauas on kirjanduse andmeil senini suhteliselt vähe uuritud. I. Rivlin [2, 3, 4] on määranud kaalukaomeetodil armatuurraua korrosiooni vibreeritud ja valatud silikaltsiitoodetes 3- ja 6-kuisel vaatlusajal ning 3,4¹/₂- ja 8-kuisel vaatlusajal vahtsilikaltsiidis (mahukaal ~ 1 g/cm³) niiskes õhus (80—90% relatiivset niiskust) ja vahelduvas režiimis. Saadud andmeid võrdleb ta portlandtsement-liiva baasil valmistatud toodetes esineva korrosiooniga ja järeldab, et silikaltsiiti armeeritud raud korrodeerub valatud silikaltsiidi korral 1,6 ja vahtsilikaltsiidi korral 1,9 korda intensiivsemalt portlandtsement-liiva armeeritud rauast ning raudarmatuur silikaltsiidis kuulub püsivuse gruppi korrosiooni kiirusega alla 0,1 mm/aastas.

Et Rivlin on uurinud raudarmatuuri korrosiooni silikaltsiidis võrdlemisi kitsas vaatlusaegade vahemikus, siis otsustati käesolevas töös vaadelda armatuurraua korrosiooni kiirust kaalukaomeetodil peamiselt lühikeste (alla 1 kuu) ja pikkade (üle 6 kuu) vaatlusaegade vältel vahtsilikaltsiidis, valatud silikaltsiidis ning vibreeritud silikaltsiidis. Et mitmesuguste korrosiooni inhibiitorite kasutamise küsimusi silikaltsiidi korral ei ole meie kättesaadavas kirjanduses valgustatud, siis on püütud antud töös välja selgitada ehitusmaterjalides armatuuri kaitsmiseks kasutatavate inhibiitorite Na-bensoaadi, NaNO₂ ja K₂CrO₄ toime efektiivsust silikaltsiidis. Kirjanduse andmeil [6—14] kasutatakse nimetatud inhibiitoreid raua kaitsmiseks korrosiooni eest neutraalses või aluselises keskkonnas.

Et laiendada meetodilisi võimalusi raudarmatuuri korrosiooni protsessi kiiruse ja iseloomu uurimiseks ehitusmaterjalides, on käesolevas töös püütud selgitada statsionaarsete potentsiaalide ja polarisatsioonikõverate mõõtmise rakendatavust ning otstarbekust eespool nimetatud vajaduseks. Kirjanduse andmeil sellelaadilisi mõõtmisi korrosiooniprotsessi kiiruse uurimiseks ehitusmaterjalides pole meie poolt kasutataval viisil senini teostatud.

EKSPERIMENTAALNE OSA

Armatuuri korrosiooni kiiruste määramiseks nii kaalukao kui ka elektrokeemilistel meetoditel kasutati proovikehi mõõtmetega 80×27×27 mm, milledesse armeeriti 115 mm pikkused ja 8-mm-se läbimõõduga armatuurrauaast «сталь-2» pulgad. Armatuurpulkade otsad ulatusid kõikide proovide korral 17 mm pikkuselt proovi-

keha kummastki otsast välja. Kirjeldatud kujuga proovikehad valmistati lähtudes elektrokeemiliste mõõtmiste teostamise vajadusest. Enne armeerimist puhastati raudpulgad oksüüdist, lihviti siledaks, markeeriti, pesti rasvadest vabastamiseks etüülalkoholi ja eetriga ning kaaluti. Nii ettevalmistatud armatuurpulgad armeeriti vastava mahukaaluga silikaltsiiti ja autoklaaviti 8—10 atm. rõhu juures 12—14 tundi temperatuuril 180°C. Kasutatud ehitusmaterjale iseloomustavad tabelis 1 toodud andmed.

Tabel 1

Nr.	Kattematerjali nimetus	Mahukaal g/cm ³	Segu eripind cm ² /g	Aktiivse CaO %
1.	Vahtsilikaltsiit	1,20	1048	18
2.	Valatud silikaltsiit	1,60	362,5	13,5
3.	Vibreeritud silikaltsiit	1,80	362,5	13,5
4.	Valatud portlandtsementbetoon (portlandtsement «400» ja liiv vahekorras 1:3*)	1,80	100	
5.	Vahtportlandtsementbetoon (portlandtsement «400» ja liiv vahekorras 1:3**)	1,20	890	

Enne autoklaavimist kaeti armatuurpulkade väljaulatuvad otsad korrosiooniprotsessi kulgemise vältimiseks autoklaavis õhukese silikaltsiitvõõbaga ja enne termostaateerimist väljaulatuvad otsad parafineeriti. Niisugune armatuurpulkade väljaulatuvate otste kaitsmise viis õigustas end täielikult, sest ka kõige pikema, 300-päevase vaatlusaja möödumisel ei täheldatud armatuurpulkade otstel märgatavaid korrodeerumise jälgi.

Peale autoklaavimist asetati proovikehad üksteisest 1-cm-ste õhkvahedega eraldatud ridadena spetsiaalsesse vesimantliga termostaati. Kogu katseaja vältel oli termostaadi t° 35°C ja niiskus 80—90% küllastusest. Termostaat oli varustatud kahe segajaga termostaadi atmosfääri ühtlustamiseks, kuna õhu atmosfäärilise koostise säilitamiseks õhutati termostaati regulaarselt kord nädalas. Korrosiooniprotsessi kiiruste määramine teostati vahetult peale autoklaavimist, 30-, 90-, 150- ja 300-päevase vaatlusaja möödumisel. Vastava vaatlusaja möödumisel avati proovikeha, hinnati tabelis 2 toodud visuaalse skaala*** järgi korrosiooni jaotumist ja ulatust armatuurpulga pinnal, töödeldi armatuurpulka toatemperatuuril korrosiooniproduktide eemaldamiseks

* Edaspidi nimetatakse «valatud betoon».

** Edaspidi nimetatakse «vahtbetoon».

*** Esitatud skaala on praktikas kasutatav korrosiooniprotsessi visuaalseks hindamiseks metallide pinnal.

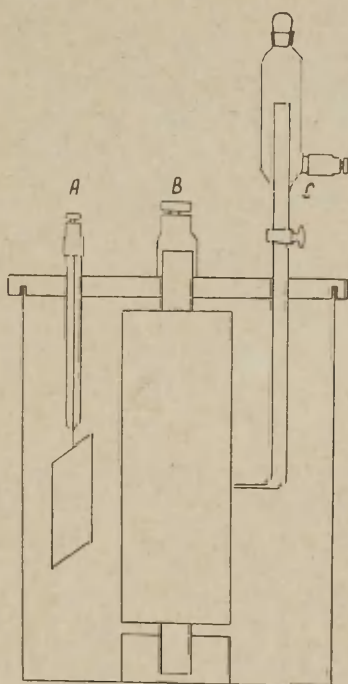
10%-lise ammooniumtsitraadilahusega, puhastati etüülalkoholiga ja kaaluti. Leitud kaaludiferentsist lahutati raua tsitraatse lahustumise parandus ja saadud kaalukaost arvatati korrosioonj kiirus.

Tabel 2

Nr.	Pinna iseloomustus pallides	Pinna kirjeldus
1.	10	Sile ja läikiv pind
2.	9—8	Siledal pinnal esinevad üksikud väikesed roostelaigud
3.	7—6	Pinnal esinevad selgesti esiletulevad roostelaigud
4.	5—4	Pind on kaetud ühtlase ja tiheda roostekihiga Pind on kaetud pideva ebahürtlase tumepruuni kihiga
5.	3—2	Korrosioon on tunginud metalli sisemusse
6.	1—0	Eelmises punktis toodud pinna iseloomustusele lisaks esineb korrosiooniproductide tungimine armatuuri kattematerjali massi

Paralleelselt lihtproovidega valmistati ka inhibiitoreid sisaldavaid proovikehi. Inhibiitorid kanti kas 1 mm paksuse portlandtsementvõõbana armatuurile või lisati kattematerjali kogu massi. Võõpades kasutati Na-bensoaati 0,5%-lises, K_2CrO_4 2%-lises ja $NaNO_2$ 2 ja 5%-listes kontsentratsioonides, kattematerjali kogu massile lisati ainult K_2CrO_4 2%-lises, $NaNO_2$ 2 ja 5%-listes kontsentratsioonides (kõik kontsentratsioonid on antud märja segu kohta). Igasugused muud operatsioonid, mis teostati inhibiitoreid sisaldavate proovidega, olid analoogilised lihtproovidele.

Silikaltsiidi sobivuse hindamiseks armeeritud toodete valmistamiseks tehti võrdluseks vahekorras 1:3 portlandtsemendist (mark «400») ja liivast proovikehi. Need proovikehad valmistati ja säilitati silikaltsiitproovidega samades tingimustes ning nendega teostati analoogilised mõtmised.



Joonis 1. Elektrolüüsirakk polarisatsioonikõverate mõtmiseks. A — Pt-elektrood; B — proovikeha; C — kalomelektrood

Proovidesse armeeritud armatuurräua statsionaarsed potentsiaalid ja polarisatsioonikõverad mõõdeti vastava mahukaaluga tooteliigi küllastatud vesilahuses joonisel 1 kujutatud elektrolüüsirakus. Polariseeriva abielektroodina kasutati suurepinnalist Pt-elektroodi, armatuurräua potentsiaalid määrati küllastatud kalomelelektroodi suhtes. Proovikehasse armeeritud räua potentsiaal määrati vooluta (statsionaarne potentsiaal) ning anoodsetel ja katoodsetel voolutugevustel vahemikus 10^{-5} A kuni 10^{-2} A. Voolutugevusi mõõdeti ahelas milliampermeetriga M-82, elektrootpotentsiaale mõõdeti kalomelelektroodi suhtes kõrgoomilise potentsiomeetriga ППТБ-1.

Et armatuurräua korrosioon ehitusmaterjalides sõltub oluliselt kattematerjali aluselisusest, siis määrati ka vastava peenestatud tooteliigi küllastatud vesilahuse pH. Kõik pH määramised teostati klaaselektroodiga lamppotentsiomeetril ЛП-5 ning mõningaid määramisi kontrolliti vesinikelektroodiga.

Paralleelkatsete arv kõikidel kaalukao mõõtmistel lihtproovide korral oli 5—6, inhibiitoreid sisaldavate proovide korral 3 ja elektrokeemilistel mõõtmistel 3.

Erinevate silikaltsiidi tooteliikide ja inhibiitorite korral leitud armatuurräua korrosiooni kiirused mitmesugustel vaatlusaegadel on esitatud tabelis 3. Kõik tabelis antud korrosiooni kiiruste väärtused on aritmeetilised keskmised vastaval vaatlusajal teostatud paralleelmõõtmiste andmetest.

Tabel 3

Nr.	Kattematerjali liik	Inhibiitor	Korrosiooni kiirus vastaval vaatlusajal				
			g				
			m ² ööpäevas				
			peale autokl.	30 päeva	90 päeva	150 päeva	300 päeva
1.	Vahtsilikaltsiit	—	4,50	0,38	0,45	0,26	0,16
2.	Valatud silikaltsiit	—	1,20	0,13	0,38	0,22	0,21
3.	Vibreeritud silikaltsiit	—	0,48	0,12	0,18	0,11	0,10
4.	Vahtbetoon	—	5,40	0,22	0,25	0,13	0,10
5.	Valatud betoon	—	0,12	0,12	0,16	0,11	0,06
6.	Vahtsilikaltsiit	Na-bensoaat					
		võõbana	0,12	0,15	0,11	0,10	0,10
7.	„	2% K ₂ CrO ₄	1,20	0,10	0,32	0,25	0,22
8.	„	2% NaNO ₂	0	0,22	0,34	0,22	0,18
9.	„	5% NaNO ₂	0	0	0	0	0
10.	Valatud silikaltsiit	Na-bensoaat	0,12	0,08	0,18	0,15	0,07
11.	„	2% K ₂ CrO ₄	0	0,07	0,18	0,15	0,08
12.	„	2% NaNO ₂	0	0	0	0	0
13.	„	5% NaNO ₂	0	0	0	0	0
14.	„	2% K ₂ CrO ₄ massis	0	0	0	0	0
15.	„	2% NaNO ₂	0	0	0	0	0
16.	„	5% NaNO ₂	0	0	0	0	0

Tabelis 2 toodud skaala järgi korrosiooniprotsessi ulatuse ja iseloomu visuaalse hindamise tulemused armatuurpulga pinnal on esitatud tabelis 4.

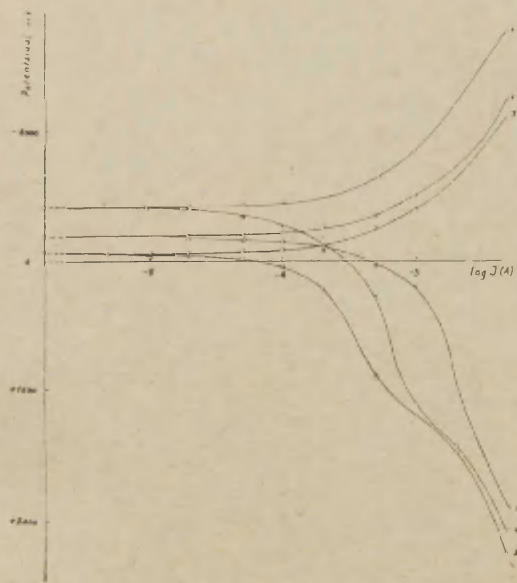
Tabel 4

Nr.	Kattematerjali liik	Inhibiitor	Pinna iseloomustus pallides vastaval vaatlusajal				
			peale autokl.	30 päeva	90 päeva	300 päeva	
1.	Vahtsilikaltsiit	—	6	6,5	5	4	
2.	Valatud silikaltsiit	—	8	8	5	3	
3.	Vibreeritud silikaltsiit	—	9	7,5	6	4	
4.	Vahtbetoon	—	8	8	5	4	
5.	Valatud betoon	—	10	7	5,5	5	
6.	Vahtsilikaltsiit	Na-bensoaat	võõ- bana	9,5	7,5	6	5
7.	"	2% K ₂ CrO ₄	"	9,5	9	6	5
8.	"	2% NaNO ₂	"	10	7	8	5
9.	"	5% NaNO ₂	"	10	10	10	10
10.	Valatud silikaltsiit	Na-bensoaat	"	9,5	8,5	5,5	6
11.	"	2% K ₂ CrO ₄	"	10	7	6	5
12.	"	2% NaNO ₂	"	10	10	10	10
13.	"	5% NaNO ₂	"	10	10	10	10
14.	"	2% K ₂ CrO ₄	massis	10	10	10	10
15.	"	2% NaNO ₂	"	10	10	10	10
16.	"	5% NaNO ₂	"	10	10	10	10

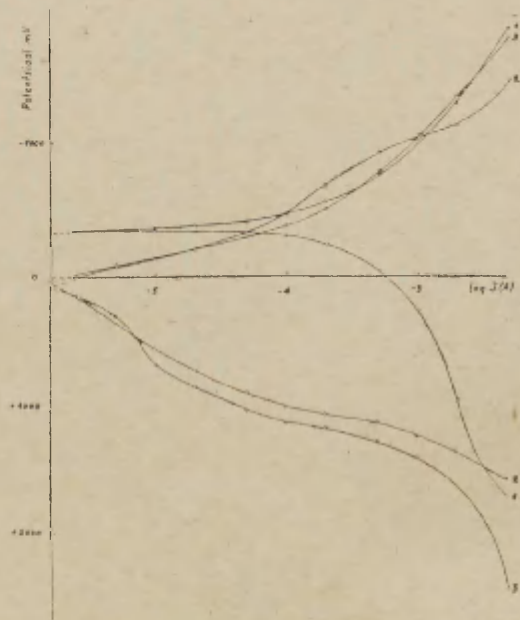
Uuritud proovikehade kattematerjali küllastatud vesilahuse aluselise määramine näitas, et nii silikaltsiidis kui ka betoonis on pH väärtused võrdlemisi kõrged — vahtsilikaltsiidis 11,0, valatud silikaltsiidis ~ 10,4 ja betoonis ~ 11,5 pH ühikut. Nimeetatud andmed saadi klaaselektroodiga mõõtmistel ja paralleelkatsete reprodutseeritavus oli 0,1—0,2 pH ühikut. Samade vesilahuste pH-de väärtuste määramisel vesinikelektroodiga saadi keskmiselt 0,4 pH ühiku võrra madalamad tulemused, kui seda on eespool märgitud suurused. Erinevaid vaatlusaegadel teostatud pH väärtuste mõõtmiste resultaadid näitasid, et ajaline kattematerjali pH suuruste muutus ei ületa määramistäpsuse piire.

Proovikehade statsionaarsete potentsiaalide sõltuvus vaatlusajast on esitatud tabelis 5, kus kõik potentsiaalide väärtused on antud millivoltides normaalvesinikelektroodi nullpotentsiaali suhtes.

Eespool kirjeldatud meetodika kohaselt mõõdetud polarisatsioonikõveraist on mõningad esitatud joonistel 2 ja 3. Joonisel 2 on kujutatud erinevaid vaatlusaegadel valatud silikaltsiidis mõõdetud katood- ja anoodpolarisatsioonikõverad, joonisel 3 on esitatud vastavad kõverad vahtsilikaltsiidis 5%-lise NaNO₂ võõba korral.



Joonis 2. Erinevatel vaatlusaegadel mõõdetud raudarmatuuri polarisatsioonikõverad valatud silikaltsiidis. (1—30, 2—90, 3—300 päeva.)



Joonis 3. Erinevatel vaatlusaegadel mõõdetud raudarmatuuri polarisatsioonikõverad 5%-lise NaNO_2 vööba korral vahtsilikaltsiidis. (1 — pärast autoklaavimist, 2—30, 3—300 päeva.)

Tabel 5

Nr.	Kattematerjali liik	Inhibiitor	Statsionaarne pot. mV vastaval vaatlusajal				
			peale autokl.	30 päeva	90 päeva	300 päeva	
1.	Vahtsilikaltsiit	—	— 400	— 350	— 155	— 40	
2.	Valatud silikaltsiit	—	—	— 405	— 190	— 85	
3.	Vibreeritud silikaltsiit	—	— 175	— 250	— 170	— 30	
4.	Vahtbetoon	—	— 425	—	— 185	— 70	
5.	Valatud betoon	—	—	— 305	— 70	+ 90	
6.	Vahtsilikaltsiit	Na-bensoaat	võõbas	— 250	—	— 40	— 90
7.	„	2% K_2CrO_4	„	— 380	— 165	— 120	— 70
8.	„	2% $NaNO_2$	„	— 340	— 255	— 85	— 140
9.	„	5% $NaNO_2$	„	— 390	+ 20	+ 165	+ 90
10.	Valatud silikaltsiit	Na-bensoaat	„	— 280	— 340	— 165	+ 20
11.	„	2% K_2CrO_4	„	— 315	— 375	— 230	— 50
12.	„	2% $NaNO_2$	„	0	— 130	— 40	+ 125
13.	„	5% $NaNO_2$	„	— 70	— 30	+ 80	+ 80
14.	„	2% K_2CrO_4	massis	—	— 5	+ 85	+ 240
15.	„	2% $NaNO_2$	„	—	+ 200	+ 140	+ 140
16.	„	5% $NaNO_2$	„	—	+ 120	+ 170	+ 160

KATSETULEMUSTE ARUTELU

Raudarmatuuri korrosiooniprotsessi kiiruste väärtused erinevatel vaatlusaegadel on esitatud tabelis 3. Tabeli andmete võrdlemine võimaldab teha järeldusi korrosiooniprotsessi kiiruste ajalise muutumise kohta. Ilmneb, et korrosiooniprotsessi kiirused on maksimaalsed (välja arvatud valatud betoon) autoklaavimisel, kus kõrge temperatuur ja suur veeauru kontsentratsioon loovad soodsad tingimused korrosioonitsentrite tekkeks ja laienemiseks. Pikematel vaatlusaegadel korrosiooni kiirused vähenevad tunduvalt, sest tingimused korrosiooniks on temperatuuri languse tõttu märgatavalt ebasoodsamad. Teatav korrosiooni kiiruste tõus kõikide kattematerjalide liikide korral esineb 90-päevasel vaatlusajal, kuid 150- ja 300-päevastel vaatlusaegadel ilmneb jällegi kiiruste ajalise langemise tendents. Nii on vaht- ja vibreeritud silikaltsiidis kiirus 300-päevasel vaatlusajal 3, betoonis aga 2 korda madalam kui vastavad kiirused 90-päevasel vaatlusajal. Nimetatud tulemused on kooskõlas ka Rivlini andmetega korrosiooniprotsessi kiiruse ajalise muutumise kohta niiskes õhus. Kui autoklaavimisel on raudarmatuuri korrosiooni kiirus silikaltsiidis 4—5 korda (valatud silikaltsiidis isegi kuni 10 korda) kõrgem vastavaist väärtustest betoontooteis, siis ajas väheneb see kiiruste erinevus tunduvalt ja juba 300-päevasel vaatlusajal ületab armatuurraua korrosiooni kiirus silikaltsiidis kiiruse betoonis sõltuvalt mahukaalust 1,5—3 korda. Tabeli 3 andmetele toetudes

võib oletada, et pikematel vaatlusaegadel kui 300 päeva (vastavad katsed on teostamisel) see kiiruste erinevus väheneb veelgi ja võrdlemisi tõenäone on järeldus, et silikaltsiidi korrodeeriv toime armatuurrausse on mitte rohkem kui 1,5—3 korda suurem vastavast väärtusest betooni korral. Sealjuures kõige tugevamat korrodeerivat toimet avaldab armatuurrausse valatud silikaltsiit, kus korrosiooni kiirus on ca 3 korda kõrgem kui valatud betoonis, vahtsilikaltsiidis on korrosioon 1,7 korda intensiivsem kui vahtbetoonis ja vibreeritud silikaltsiidis on korrosiooni kiirus 1,5 korda kõrgem kui valatud betoonis. Vaatamata erinevuste korrosiooni kiirustes erinevate tooteliikide korral on armatuurraua püsivuse hindeks 300-päevase vaatlusaja järel 4—5 palli, mis annab kuuluvuse püsivuse gruppi «стойкие» ja «весьма стойкие» [5].

Armatuurraua korrosiooni niisugune kulgemine pärast autoklaavimist niiske õhu režiimis säilitatud silikaltsiitproovides on selgitatav õhuhapniku difusiooniprotsessi tingimuste ajalise muutumisega ja korrosiooniproductide kogunemisega armatuurraua pinnale. Nagu näitavad tabelis 4 toodud pinna iseloomustuse hinnangud, on lühematel vaatlusaegadel tingimused korrosiooni toimumiseks armatuuri korrosiooniproductidest puhta pinna esinemise tõttu soodsad. 90-päevases vaatlusajast alates on pea-aegu kõikides tooteliikides armatuurpulga pinna iseloomustuseks hinne 5 palli või vähem. Tabeli 2 skaala järgi hinne 5 palli korral on keskmiselt 90—100% armatuurpulga pinnast kaetud korrosiooniproductide kihiga. 300-päevasel vaatlusajal on aga kõikide (välja arvatud inhibiitoreid sisaldavad proovid) tooteliikide korral pinna iseloomustuseks hinne alla 5 palli, millest järeldub, et pind on täielikult kaetud korrosiooniproductide kihiga ja et korrosiooniprotsessi toimumine on raskendatud ning protsessi kiirus langeb. Teiselt poolt ka hapniku difusiooniprotsessi kiirus väheneb ajas, kuna küllaldase niiskuse kogunemisega kattematerjalide pooridesse toimub veeauru kapillaarne kondensatsioon ja hapniku juurdepääs armatuuri pinnale on halvenenud ning armatuurraua korrosiooni kiirus väheneb. Nimetatud kahe teguri koosmõju arvestamine lubab selgitada käesolevas töös leitud korrosiooniprotsessi kiiruste ajalise muutumise iseärasusi.

Eespool esitatud seisukohad ja tabelis 3 toodud andmed on teataval määral kooskõlas Rivlini töödega. Rivlini poolt määratud armatuurraua korrosiooni kiirused silikaltsiidis niiske õhu režiimis on mõnevõrra kõrgemad meie poolt leitud väärtustest. Andmete niisuguse lahkumineku üheks põhjuseks on arvatavasti kasutatud tooteliikide pH-de erinevus, sest pH väärtuste kasv vähendab korrosiooni kiirust. Käesolevas töös kasutatud kattematerjalide küllastatud vesilahuste pH väärtused olid keskmiselt 1—1,5 pH ühiku võrra kõrgemad Rivlini poolt leitud vastavaist andmeist ja võib arvata, et niisuguse erinevuse põhjuseks on

antud töös kasutatud katematerjalide kõrgem CaO protsentuaalne sisaldus. Rivlin küll väidab, et katematerjali küllastatud vesilahuse pH väärtused ei sõltu kasutatud segude CaO algsisaldusest, kuid mingisugust muud erinevust proovikehade tehnoloogilise valmistamise protsessis, millega võiks kaasneda katematerjalide küllastatud vesilahuse pH suurenemine, Rivlini ja meie töödes ei esine. Teiseks tulemuste teatava lahkuminekü põhjuseks võib olla ka armatuurraua tsitraatse lahustumise paranduse võimalik mitteamvestamine Rivlini poolt (tema töödes pole sellele vihatud), mis suurendab korrosiooni kiiruste väärtusi.

Käesoleva töö tulemustest, mis näitavad uurimiseks valitud inhibiitorite kaitsetoimet armatuurrauas, järeldub, et portlandtsemmentvõõpades kasutatud inhibiitoreist kaitseb raudarmatuuri täielikult korrosiooni eest igasugustes tooteliikides vaid 5%-line NaNO_2 , kuna ainult valatud silikaltsiidis omab kaitsetoimet ka 2%-line NaNO_2 võõp. Teised meie poolt kasutatud inhibiitorid ei osutunud silikaltsiidi korral efektiivseks. Üheks inhibiitori kaitsetoimet vähendavaks teguriks on võõba ja armatuurpulga vaheline halb nake, mida oluliselt ei parandanud ka kaseiini kui liimaine hulga varieerimine võõpades. Väga tugevasti kinnitus kõikidel juhtumel armatuurpulkadele 5%-line NaNO_2 võõp. Halva nake tõttu võõba ja armatuuri vahel esines armeerimisel sageli võõbakihi purunemist ja seega nõrgenes ka inhibiitori kaitsetoime. Teiseks halvendas inhibiitorite toime efektiivsust inhibiitori difusioon võõbast katteaine massi. Difusiooniprotsess on eriti intensiivne autoklaavimisel ja jätkub silikaltsiidi poorsuse tõttu ka hiljem säilitamisel. Selle tulemusena langeb inhibiitori kontsentratsioon võõbas alla kaitsetoimeks vajalikku piiri ning inhibiitor hakkab korrosiooni isegi soodustama. Viimast seisukohta kinnitavad tabelis 3 esitatud andmed korrosiooni kiiruste kohta 2%-lise NaNO_2 ja K_2CrO_4 võõbaga kaetud armatuurpulkadel vahtsilikaltsiidis, kus poorsus on eriti suur ja tingimused difusiooniks soodsad.

Inhibiitorid, mis olid lisatud katematerjali kogu massile, osutusid efektiivseteks igasuguste kasutatud kontsentratsioonide korral. Korrosiooniprotsessi täielikuks vältimiseks piisab ~ 2% K_2CrO_4 või NaNO_2 lisamisest silikaltsiidi massile, kuna antud juhtumil ei esine tegureid, mis vähendasid võõpadena kasutatavaid inhibiitorite kaitsetoimet. Arvestades aga niisuguse kaitseviisi ebaökonoomsust inhibiitorite suurte hulkade tarvitamise tõttu, võib seda soovitada vaid erandjuhtumel. Võõpadena kasutatavaist inhibiitoreist võib leida rakendamist ainult 5%-line NaNO_2 , kuid arvestades inhibiitori difusiooni võõbast katteaine massi, tuleb andmeid, mis iseloomustavad selle võõba kaitsetoimet armatuurrauas, kontrollida pikemate kui 300-päevaste vaatlusaegade vältel.

Meie poolt kasutatud meetodiline võimalus — armeeritud raua statsioonarse potentsiaali ja polarisatsioonikõverate mõõt-

mine -- andis kaalukaomeetodil saadud andmetega kokkulangevaid tulemusi. Tabelis 5 esitatud statsionaarsete potentsiaalide väärtuste võrdlemine tabelis 3 toodud kaalukaomeetodil määratud korrosiooni kiirustega näitab, et korrosiooniprotsessi intensiivsus on teatavas seoses statsionaarsete potentsiaalide suurus-
tega. Võib märgata, et potentsiaalide puhul, mis on positiivsemad kui normaalvesinikelektroodi nullpotentsiaal, korrosiooni praktiliselt ei esine. Näiteks 5%-lise NaNO_2 võõbaga kaetud armatuurraua ja kõikide katematerjali kogu massile lisatud inhibiitorite korral on potentsiaalid suuremad kui 0 mV, samal ajal aga ka kaalukaomeetodil korrosiooni ei avastatud. Vesinikelektroodi nullpotentsiaalset märgatavalt negatiivsemate potentsiaalide puhul on armatuurraud korrosioonivõimeline ja korrosiooniprotsessi toimimine on soodustatud. Tuleb märkida, et statsionaarse potentsiaali suur negatiivne väärtus ei tähenda veel intensiivset korrosiooni, kuid näitab armatuurraua pinna passiveerumise astet ja seoses sellega ka korrosioonivõimet. Näiteks 5%-lise NaNO_2 võõbaga kaetud armatuurpulga potentsiaal vahtsilikaltsiidis peale autoklaavimist on — 390 mV, kuid korrosioonikiirus on praktiliselt võrdne nulliga.

Statsionaarsete potentsiaalide väärtuste ajaline muutumine näitab, et kõikide proovide korral nihkuvad potentsiaalid positiivsemate väärtuste suunas, muutudes paljudel juhtudel isegi märgatavalt positiivsemaks vesinikelektroodi nullpotentsiaalset (näiteks potentsiaalid valatud betoonis 300-päevasel vaatlusajal, inhibiitoreid sisaldavais proovikehades). Statsionaarsete potentsiaalide niisugune ajaline muutumine ühtib kaalukaomeetodil määratud andmeist tehtud järeldusega korrosiooniprotsessi kiiruse vähenemise kohta ajas. Seega on võimalik kasutada esialgsel andmetel armatuuri korrodeeruvuse iseloomustamise poolkvantitatiivse meetodina statsionaarsete potentsiaalide mõõtmist vastaval vaatlusajal.

Kaugemale ulatuvaid järeldusi korrosiooniprotsessi kohta võimaldavad teha polarisatsioonikõverad. Polarisatsioonikõverate kuju järgi on võimalik otsustada armatuurraua korrosiooni intensiivsuse üle ja neist saab määrata raua iselahustumisvoolu vastavas ehitusmaterjalis. Samal ajal kui katoodpolarisatsioonikõverad kulgevad kõikide proovide korral enam-vähem analoogiliselt, sõltuvad anoodpolarisatsioonikõverate asetus ja kuju täielikult korrosiooniprotsessi intensiivsusest ja iseloomust antud keskkonnas. Joonistel 2 ja 3 esitatud kujuga kõverail loeti tinglikult metalli iselahustumisvooluks* anood- ja katoodpolarisatsiooni-

* Metallil iselahustumisvooluks loetakse kirjanduse anood- ja katoodpolarisatsioonikõverate lineaarsete osade pikenduste lõikepunktile vastavat väärtust, kuid antud kujuga kõverate korral on nende keerulisuse tõttu nimetatud pikenduste leidmine raskendatud ja seetõttu loetakse tinglikult iselahustumisvooluks anood- ja katoodpolarisatsioonikõverate lahkuminekupunktile vastav voolu väärtus.

kõverate lahkumineku punktile vastavat voolu amprites ja seda suurust tähistatakse edaspidi I_i -ga. Metalliliselahustumisvoolu teadmine võimaldab arvutada ligikaudselt tema korrosiooni kiirust antud keskkonnas. Polarisaatsioonikõverate kuju järgi saab teha järeldusi ka armatuurraua pinna passiivsuse kohta. Näiteks joonisel 3 esitatud kõverast 1 nähtub, et peale autoklaavimist on armatuurpulk veel täiesti aktiivne ja korrosioonivõimeline (seda kinnitab ka statsionaarse potentsiaali suur negatiivne väärtus) ning armatuurpulk korrodeerub teatava, kuigi väga väikese iselahustumisvooluga. Hiljem aga kestvam kokkupuude 5%-lise NaNO_2 võõbaga passiveerib pulga pinna (ka statsionaarne potentsiaal nihkub positiivses suunas, vt. tabel 5) ja samal joonisel polarisaatsioonikõveraist 2,3, mis on mõõdetud pikematel vaatlusaegadel, määratud I_i väärtused on märgatavalt vähenenud, võrreldes I_i väärtusega kõveral 1. Kõverate 2 ja 3 põhjal võib oletada, et armatuuri korrosiooni kiirus antud keskkonnas on ligikaudu $0 \frac{\text{g}}{\text{m}^2 \text{ ööpäevas}}$. Seda oletust kinnitavad kaalukaomeetodil määratud korrosiooni kiirused 5%-lise NaNO_2 võõbaga kaetud armatuurpulkadel vahtsilikaltsiidis (vt. tabel 3). Kõveralt 1 joonisel 3 määratav I_i on niivõrd väike (alla 10^{-6} A), et kaalukaomeetodil korrosiooniprojekte nende äärmiselt väikese koguse tõttu avastada pole võimalik.

Joonisel 2 kõverast 1 määratud armatuurpulga I_i suurusjärg valatud silikaltsiidis on 10^{-5} A. Eeldades, et korrosiooni elektrokeemilisel staadiumil tekivad 2-valentse raua oksüüdid, on võimalik arvutada allpool esitatud lihtsa valemi järgi armatuurraua korrosiooni kiirust vastavas ehitusmaterjalis:

$$k = \frac{I_i t E_{\text{Fc}}}{s \cdot F}, \text{ kus}$$

- k — korrosiooni kiirus $\frac{\text{g}}{\text{m}^2 \text{ ööpäevas}}$,
 s — armatuurpulga pindala m^2 -tes,
 t — 86 400 sekundit,
 E_{Fc} — Fe(II) ekvivalentkaal grammides,
 F — Faraday arv.

Asetades katseliselt määratud suurused $s = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ ja $I_i = 10^{-5}$ A toodud valemisse, saame armatuurraua korrosiooni kiiruse väärtuseks 30-päevasel vaatlusajal $0,125 \frac{\text{g}}{\text{m}^2 \text{ ööpäevas}}$, mis rahuldavalt ühtib tabelis 3 antud kaalukao meetodil määratud kiirusega $0,13 \frac{\text{g}}{\text{m}^2 \text{ ööpäevas}}$. Samalaadilisi arvutusi teostati ka teistesse tooteliikidesse armeeritud raua korral mitmesugustel vaatlusaegadel ja leitud tulemused ühtisid suurusjärgult kaalukao meetodil saadud andmetega.

Teostatud mõõtmistele ja arvutustele toetudes võib järeldada, et polarisatsioonikõverate mõõtmise meetod on rakendatav ehitusmaterjalidesse armeeritud raua korrosiooni kuumuste uurimiseks kiiruse määramise eesmärgil. Polarisatsioonikõverate abil on võimalik määrata ka äärmiselt väikesi korrosiooni kiiruse ja visuaalselt mittetäheldatavaid muutusi armatuurraua pinna olekus (kõver 1 joonisel 3), mida kaalukaomeetod ei võimalda teha. Peab aga märkima, et siinkohal esitatud tulemused armatuurraua korrosiooni kiiruste määramise kohta ehitusmaterjalides polarisatsioonikõverate mõõtmise abil on esialgsed ja vajavad täpsustamist edasistes uurimistes, mis meil jätkuvad.

JÄRELDUSED

1. Määrati armatuurraua korrosiooni kiirused niiske õhu režiimis 1,2, 1,6 ja 1,8 g/cm³ mahukaaluga silikaltsiidis ja võrreldi saadud andmeid vastavate väärtustega betoonproovides. Leiti, et silikaltsiidis on armatuurraua korrosiooni kiirus 1,5—3 korda suurem kui betoonis.

2. Tehti kindlaks, et inhibiitoreist kaitsevad efektiivselt armatuurrauda korrosiooni eest silikaltsiidis 10 kuu vältel 5%-line NaNO₂ portlandtsementvõõbas ja 2%-line NaNO₂ või K₂CrO₄ kogu kattematerjali massi lisatuna.

3. Näidati, et armatuurraua statsionaarse potentsiaali mõõtmine silikaltsiidis lubab poolkvantitatiivselt otsustada armatuuri korrosioonivõimelisuse ja korrosiooni kiiruse üle.

4. Tehti kindlaks, et polarisatsioonikõverate mõõtmise meetod võimaldab määrata suurusjärgult raudarmatuuri korrosiooni kiirust ehitusmaterjalides.

KIRJANDUS

1. Хинт И. А., Дезинтеграторный способ изготовления силикатных и силикальцитных изделий, Таллин, 1952.
2. Ривлин И. Я., Труды Таллинского Политехнического Института, 59, 1955.
3. Ривлин И. Я., Труды Таллинского Политехнического Института, 93, 1957.
4. Ривлин И. Я., Труды Таллинского Политехнического Института, 92, 1957.
5. Баранник В. П., Краткий справочник по коррозии, Москва — Ленинград, 1953.
6. Розенфельд И. Л., Замедлители коррозии в нейтральных средах. Изд. АН СССР, 1953.
7. Путилова И. Н., Балезин С. А., Баранник В. П., Ингибиторы коррозии металлов, М., 1958.
8. Kaser, J. P., Corros. Prevent. and Control, 3, 37, (1956); (РЖХим., 1957, 76157).
9. Dougill, G., Engineering, 197, 659 (1954); (РЖХим., 1955, 37991).
10. Lewis, J. I. M., Mason, C. E., Brereton, D., Civil Engng. and Public Works Rev., 51, 881, (1956); (РЖХим., 1957, 16449).

11. Москвин В. М., Алексеев С. Н., Бетон и железобетон, № 1, 28, (1957).
12. Belg. pat., 509, 370 ja 509, 131; (С. А., 1954, 7530e).
13. Таани пат., 75768, 13. 04. 53.; (РЖХим., 1953, 5895).
14. Лавринович Е. В., Бюл. техн. информ. Главленинградстрой., № 6, 8, 1957; (РЖХим., 1958, 25502).

О КОРРОЗИИ АРМАТУРНОГО ЖЕЛЕЗА В СИЛИКАЛЬЦИТЕ

В. Лоодмаа, У. Пальм, В. Паст

Резюме

В настоящей работе определяется скорость коррозии железной арматуры в силикальците весовым методом и сравнивается корродирующая активность силикальцита с корродирующим действием портландцемента. Изучается зависимость значений стационарных потенциалов от интенсивности коррозии. Результаты измерений потенциала армированного железа в зависимости от поляризующего тока представлены графически в виде поляризационных кривых. При помощи значений тока саморастворения арматуры, найденных из поляризационных кривых, рассчитываются скорости коррозии железа в силикальците. При этом выяснилось, что метод поляризационных кривых применим для ориентировочного определения скорости коррозии железной арматуры в силикальците.

Поступило
29. 10. 1959.

ÜBER DIE KORROSION DES ARMATUREISENS IM SILIKALZIT

V. Loodmaa, U. Palm, V. Past

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Korrosionsgeschwindigkeit der Eisenarmatur im Silikalzit nach der Gewichtsverlustmethode erforscht und der korrodierende Einfluß des Silikalzits auf die Eisenarmatur mit der korrodierenden Wirkung des Portlandzements verglichen. Es wird die Abhängigkeit der stationären Potentialwerte von der Korrosionsintensität untersucht. Die Meßergebnisse an Armatureisen werden graphisch als Polarisationskurven dargestellt. Aus den an Hand der Polarisationskurven erhaltenen Werten des Selbstlösungsstromes, wird die Korrosionsgeschwindigkeit des Armatureisens im Silikalzit berechnet. Dabei ließ es sich feststellen, daß die beschriebene Methode der Polarisationskurven zur Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit der Eisenarmatur im Kontakt mit Silikalzit mit gewisser Annäherung anwendbar ist.

О ВЫБОРЕ УСЛОВИЙ ОЧИСТКИ СОЛЕЙ МЕТОДОМ РАВНОВЕСНОГО ПРОТИВОТОЧНОГО ИОННОГО ОБМЕНА

Кафедра неорганической химии

Л. Суйт

При очистке веществ, в том числе солей, начинают в настоящее время всё чаще применяться различные варианты ионного обмена. Особенно приемлемым кажется частный случай ионного обмена, характеризующийся обменом микропримеси в растворе на основной компонент с помощью ионита, насыщенного этим основным компонентом. В целях повышения эффективности ионообменных колонок желательнее применять иониты, селективно поглощающие ионы примеси. Однако не всегда удается подобрать такие иониты и кроме того их использование связано с затруднениями в стадии десорбции и регенерации. Применение же малоселективных ионитов в динамических условиях неизбежно приводит к удлинению «работающего слоя» и т. о. снижению эффективности использования ионитов [1, 2]. Кроме того работа в динамических условиях затрудняется тем, что некоторые факторы, не поддающиеся количественному учету, вызывают размытие фронта [3]. Поэтому необходим постоянный контроль выходного раствора во избежание проскока примеси. Такого рода затруднения особенно ощутимы при глубокой очистке солей, когда в ряде случаев содержание примеси должно быть ниже аналитически открываемого минимума.

Сочетание ионного обмена с методом противотока позволяет избежать большинства этих трудностей: эффективность использования ионита достигает максимального уровня, расход регенерирующих растворов существенно снижается, можно обойтись без постоянного контроля выходного раствора. Кроме того в методе противоточного ионного обмена скрываются потенциальные возможности легче осуществить, во-первых, утилизацию ценных примесей, т. к. в отработанном ионите примеси накапливаются в количествах, превышающих среднее содержание их в ионите по всей колонке (при динамическом методе), во-вторых, частичную или полную автоматизацию процесса очистки солей.

Вышеизложенные обстоятельства послужили, по-видимому, причиной того, что противоточный ионный обмен стал в послед-

нее время применяться в том или ином виде для извлечения и концентрирования некоторых веществ из сложной смеси [2, 4—7]. Выбор рационального режима работы соответствующих установок производится как правило эмпирическим или в лучшем случае полуэмпирическим путем из-за математических трудностей. В ранее опубликованной работе [8] нами показана сравнительно простая возможность расчета рабочего цикла равновесной противоточной ионообменной установки для случая одной равновалентной примеси.

Как известно [5, 9], некоторые марки ионитов высокой емкости позволяют с успехом работать в равновесных условиях, т. е. время достижения равновесия не слишком велико (15—20 минут). Поэтому представляет также некоторый практический интерес рассмотрение более общего случая очистки солей от N равновалентных примесей с помощью равновесной противоточной ионообменной установки.

1. Основные предпосылки

Исходя из принципа независимости обмена любого иона примеси от присутствия в растворе других ионов примесей можно уравнение Керра-Никольского для j -той равновалентной примеси записать в виде

$$\frac{S}{S_j} = K_j \frac{C}{C_j}, \quad (1)$$

где S и C — концентрации ионов основного компонента в твердой и жидкой фазах соответственно.

S_j и C_j — тоже для ионов j -той примеси

K_j — константа обмена ионов основного компонента на ионы j -той примеси.

Представив уравнение (1) в более удобной форме

$$\frac{S_j}{S} = \frac{1}{C} \cdot \frac{C_j}{K_j},$$

просуммируем по всем j от 1 до N

$$\frac{1}{S} \sum_{j=1}^{j=N} S_j = \frac{1}{C} \sum_{j=1}^{j=N} \frac{C_j}{K_j}$$

В силу эквивалентности обмена

$$\sum_{j=1}^{j=N} S_j = S_m - S,$$

где S_m — обменная емкость ионита, тогда

$$\frac{S_m}{S} = \frac{C + \sum_{j=1}^{j=N} \frac{C_j}{K_j}}{C}$$

и, подставив значение S , из (1) получаем

$$S_j = \frac{C_j}{K_j} \cdot \frac{S_m}{C + \sum_{j=1}^{j=N} \frac{C_j}{K_j}} \quad (2)$$

2. Расчет рабочего цикла противоточной установки в установившемся режиме

Отвлекаясь от подробностей конструкции противоточной установки, допустим, что в рабочем цикле находится в каждый момент времени n ионообменных ячеек. В противоточном режиме число ячеек n не изменяется во времени и равно числу последовательных порций раствора, проходящих через каждую ячейку. Таким образом через каждую ячейку проходит последовательно n различных порций очищаемого раствора с различным содержанием примеси.

Установившийся режим характеризуется тем, что одна ячейка проходит в пределах рабочего цикла путем контакта с n порциями раствора n различных состояний, идентичных по существу с состояниями, которые проходят все остальные ячейки в течение рабочего цикла. Поэтому для описания всего рабочего цикла достаточно рассчитать работу одной ячейки.

Введем понятие убыли концентрации j -той примеси в i -той порции раствора

$$d_{ji} = C_{ji}^0 - C_{ji} \quad (3)$$

где C_{ji}^0 — концентрация j -той примеси в i -той порции раствора до акта поглощения, C_{ji} — равновесная концентрация j -той примеси (после акта поглощения).

Уравнение материального баланса для i -той порции раствора записывается в виде

$$C_{ji}^0 - C_{ji} = (S_{ji} - S_{ji}^0) \frac{g}{v} \quad (4)$$

здесь g — количество ионита в ячейке в граммах

v — объем порции раствора

S_{ji}^0 — начальная концентрация j -той примеси (до акта поглощения из i -той порции раствора) в ионите

S_{ji} — равновесная концентрация j -той примеси в ионите (после акта поглощения из i -той порции раствора).
На основании уравнений (3) и (4) имеем

$$d_{ji} = (S_{ji} - S^0_{ji}) \frac{g}{v} \quad (5)$$

Изберем нумерацию порции раствора таким образом, чтобы по мере увеличения номера порции содержание примесей снижалось, т. е. 1-ой порцией будем называть ту, которая приводится в соприкосновение с насыщенным примесью ионитом, а n -ной порцией ту, которая соприкасается со свежим ионитом. Отдельные состояния ионита пронумеруем соответственно, т. е. 1-ым состоянием ионита будем называть то, в котором он находится при контакте с первой порцией раствора, а n -ным — то, которое наступает при соприкосновении свежего ионита с (n -ной) порцией раствора максимальной чистоты. Тогда

$$S^0_{ji} = S_{j(i+1)} \quad (6)$$

и

$$d_{ji} = (S_{ji} - S_{j(i+1)}) \frac{g}{v} \quad (7)$$

Воспользовавшись уравнением — (2), получим

$$d_{ji} = \frac{C_{ji}}{K_j} \cdot \frac{S_m g}{\left(C + \sum_{j=1}^{j=N} \frac{C_{ji}}{K_j} \right) v} - \frac{C_{j(i+1)}}{K_j} \cdot \frac{S_m g}{\left(C + \sum_{j=1}^{j=N} \frac{C_{j(i+1)}}{K_j} \right) v} \quad (8)$$

Введем безразмерные величины;

$$B_i = \frac{S_m g}{\left(C + \sum_{j=1}^{j=N} \frac{C_{ji}}{K_j} \right) v} \quad (9a) \quad \text{и} \quad B_{i+1} = \frac{S_m g}{\left(C + \sum_{j=1}^{j=N} \frac{C_{j(i+1)}}{K_j} \right) v} \quad (9b)$$

тогда уравнение (8) запишется в более простой форме:

$$d_{ji} = \frac{C_{ji}}{K_j} \cdot B_i - \frac{C_{j(i+1)}}{K_j} \cdot B_{i+1} \quad (10)$$

Но в установившемся режиме

$$C_{ji} = C^0_{j(i+1)} \quad (11)$$

Тогда на основании (3) и (11)

$$C_{ji} = C^0_{j(i+1)} = C_{j(i+1)} + d_{j(i+1)} \quad (12)$$

В этом случае уравнение (10) можно преобразовать в следующее:

$$d_{ji} = \frac{B_i}{K_j} d_{j(i+1)} - \frac{C_{j(i+1)}}{K_j} (B_{i+1} - B_i) \quad (13)$$

В наших условиях, когда $\sum_{j=1}^{j=N} C_j^0 \ll C$ и K_j не слишком мало,

т. е. ионит не является чрезмерно селективным (из за трудностей регенерации иониты высокой селективности мало пригодны для нашей задачи), можно в уравнении (13) пренебречь вторым членом. Получаем простое приближенное уравнение для последовательного расчета убыли концентрации одной из N примесей за весь рабочий цикл.

$$d_{ji} = \frac{B_i}{K_j} d_{j(i+1)} \quad (14)$$

Путем последовательной подстановки получаем

$$d_{j1} = \frac{B_1 \cdot B_2 \cdot \dots \cdot B_{n-1}}{K_j^{n-1}} d_{jn} \quad (15)$$

На основании уравнения (10)

$$d_{jn} = \frac{B_n}{K_j} C_{jn}, \quad (16)$$

т. к. второй член в (10) равен в этом случае нулю. Тогда из (15) и (16)

$$d_{j1} = \frac{B_1 \cdot B_2 \cdot \dots \cdot B_n}{K_j^n} \cdot C_{jn} \quad (17)$$

Уравнение (17) позволяет произвести приближенный расчет числа порций раствора n , проходящих через одну ячейку, или, что то же (см. стр. 3), — число ячеек в рабочем цикле.

Для этого прологарифмируем уравнение (17). После несложного преобразования получаем

$$\log \frac{d_{j1}}{C_{jn}} = n \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{j=n} \log B_i - \log K_j \right) \quad (18)$$

Здесь $\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} \log B_i = \log \bar{B}$ представляет собой среднее арифметическое логарифмов всех значений B_i ; тогда

$$n = \frac{\log \frac{d_{j1}}{C_{jn}}}{\log \bar{B} - \log K_j} \quad (19)$$

Значение d_{ji} находим следующим путем. Согласно (3)

$$d_{j1} = C_{j1}^0 - C_{j1} \quad (20)$$

Далее, просуммировав (10) по всем порциям раствора и имея в виду (16), получаем

$$\sum_{i=1}^{i=n} d_{ji} = \frac{B_1}{K_j} \cdot C_{j1} \quad (21)$$

но

$$\sum_{i=1}^{i=n} d_{ji} = C_{j1}^0 - C_{jn} \quad (22)$$

т. к. в условиях установившегося режима набор состояний отдельных порций раствора, охватываемый этой суммой, идентичен с набором состояний, которые проходит одна порция раствора за весь рабочий цикл. Тогда

$$\frac{B_1}{K_j} C_{j1} = C_{j1}^0 - C_{jn} \quad (23)$$

и наконец

$$d_{j1} = C_{j1}^0 - C_{j1}^0 \frac{K_j}{B_1} + C_{jn} \frac{K_j}{B_1}$$

или

$$d_{j1} = C_{j1}^0 \left(1 - \frac{K_j}{B_1} \right) + C_{jn} \frac{K_j}{B_1} \quad (24)$$

подставив в (19), имеем

$$n = \frac{\log \left[\frac{C_{j1}^0}{C_{jn}} \left(1 - \frac{K_j}{B_1} \right) + \frac{K_j}{B_1} \right]}{\log \bar{B} - \log K_j} \quad (25)$$

Остается выяснить величину \bar{B} и B_1 , чтобы иметь возможность рассчитать число необходимых ячеек в рабочем цикле для достижения заданного значения $\frac{C_{j1}^0}{C_{jn}}$ (очистка от одной из N примесей). В наших условиях (см. стр. 130) можно считать C практически постоянной величиной. Кроме того, $C \gg \sum_{j=1}^{j=N} C_{j1}^0$. Поэтому величина B_i незначительно изменяется с ростом номера порции раствора (т. е. степени очистки) и в первом приближении можно принять $\log \bar{B} = \log B_0$, а также $B_1 = B_0$. Тогда уравнение (25) упростится

$$n = \frac{\log \left[\frac{C_{j1}^0}{C_{jn}} \left(\frac{B_0}{K_j} - 1 \right) + 1 \right]}{\log \frac{B_0}{K_j}} - 1 \quad (26)$$

Полученная приближенная формула достаточно проста и удобна для расчета.

Однако следует иметь в виду некоторые особенности этой формулы. Во-первых, первый член в этой формуле превращается в неопределенность при $K_j = B_0$. Для этого случая необходимо найти другой путь расчета (см. ниже). Во-вторых, из (26) следует, что

$$\lim_{A \rightarrow 0} n = -\infty$$

где

$$A = \frac{C_{j1}^0}{C_{jn}} \left(\frac{B_0}{K_j} - 1 \right) + 1$$

Это обстоятельство накладывает ограничение на возможности очистки при условии сохранения соотношения количеств молей основного компонента в жидкой и твердой фазах — B_0 — неизменным. Действительно, нетрудно показать, что соблюдение соотношения

$$\frac{C_{j1}^0}{C_{jn}} \left(\frac{B_0}{K_j} - 1 \right) + 1 > 0$$

равносильно соблюдению соотношения

$$\frac{C_{j1}^0 - C_{jn}}{C_{j1}^0} < \frac{B_0}{K_j} \quad (27)$$

т. е. относительная убыль концентрации данной примеси в растворе ни в коем случае не может превышать значения $\frac{B_0}{K_j}$. Как будет показано в дальнейшем, можно прийти к такому же выводу и несколько иным путем.

Рассмотрим теперь случай $K_j = B_0$. В первом приближении примем $B_i = B_0$. Тогда согласно (14) и (16)

$$d_{j1} = d_{j2} = d_{j3} = \dots = d_{jn} = C_{jn}$$

В этом случае

$$\sum_{i=1}^{i=n} d_{ji} = n C_{jn}$$

и, имея в виду (22), получаем

$$n C_{jn} = C_{ji}^0 - C_{jn}$$

откуда

$$n = \frac{C_{j1}^0}{C_{jn}} - 1 \quad (28)$$

Таким образом нами получены две приближенные формулы, охватывающие все возможные случаи расчета числа необходимых ячеек в рабочем цикле равновесной противоточной ионообменной установки для очистки от одной из N примесей до заданной степени чистоты. Для расчета по формулам (26) и

(28) достаточно знать начальную концентрацию примеси C_{ji}^0 в очищаемом растворе, требуемую конечную концентрацию примеси C_{jn} , константу обмена данного иона примеси K_j и величину,

$$B_0 = \frac{S_m g}{\left(C + \sum_{j=1}^{j=N} \frac{C_{j1}^0}{K_j} \right) v},$$

характеризующую условия процесса очистки, подобно так называемому ионному отношению, введенному в теорию ионообменной хроматографии Е. Н. Гапон и Т. Б. Гапон.

При наличии нескольких нежелательных примесей следует расчет вести по той из примесей, константа обмена которой обладает наибольшим значением. Этим обеспечивается число ячеек в рабочем цикле, достаточное для очистки основного компонента от остальных примесей. Если константа обмена примеси слишком велика, то неблагоприятное влияние ее можно в разумных пределах компенсировать увеличением значения B_0 путем разбавления раствора очищаемой соли.

3. Оценка возможностей противоточной установки

Просуммируем уравнение (10) по всем значениям i от некоторого m до n . Тогда, учитывая (16), получаем

$$\sum_{i=m}^{i=n} d_{ji} = \frac{C_{jm}}{K_j} \cdot B_m \quad (29)$$

Здесь $1 \leq m < n$. Однако в установившемся режиме подобно (22)

$$\sum_{i=m}^{i=n} d_{ji} = C_{jnc}^0 - C_{jn} \quad (30)$$

Тогда

$$C_{jnc}^0 - C_{jn} = \frac{C_{jm}}{K_j} \cdot B_m \quad (31)$$

Но согласно (11)

$$C_{jnc}^0 = C_{j(m-1)}$$

следовательно

$$C_{j(m-1)} - C_{jn} = \frac{C_{jm}}{K_j} \cdot B_m$$

откуда

$$C_{jm} = C_{j(m-1)} \frac{K_j}{B_m} - C_{jn} \frac{K_j}{B_m} \quad (32)$$

Таким образом имеем систему уравнений:

$$\begin{aligned} C_{j1} &= C_{j1}^0 \frac{K_j}{B_1} - C_{jn} \frac{K_j}{B_1} \\ C_{j2} &= C_{j1} \frac{K_j}{B_2} - C_{jn} \frac{K_j}{B_2} \\ &\vdots \\ C_{jn} &= C_{j(n-1)} \frac{K_j}{B_n} - C_{jn} \frac{K_j}{B_n} \end{aligned}$$

Путем последовательного подставления $C_{j(n-1)}$, $C_{j(n-2)} \dots C_{j2}$, C_{j1} получаем в конечном итоге

$$C_{j1}^0 = C_{jn} \left(1 + \frac{B_1}{K_j} + \frac{B_1 \cdot B_2}{K_j^2} + \dots + \frac{B_1 B_2 \dots B_n}{K_j^n} \right) \quad (33)$$

и наконец

$$\frac{C_{j1}^0}{C_{jn}} = 1 + \frac{B_1}{K_j} + \frac{B_1 \cdot B_2}{K_j^2} + \dots + \frac{B_1 B_2 \dots B_n}{K_j^n} \quad (34)$$

Уравнение (34) позволяет сделать некоторые достаточно существенные выводы. Безразмерная величина $\frac{C_{j1}^0}{C_{jn}}$, характеризующая глубину очистки от данной (j -той) примеси, представлена здесь в виде функционального ряда. Эта величина имеет важное значение как при расчете числа необходимых ячеек по формулам (26) и (28), так и при оценке предельных возможностей равновесной противоточной ионообменной установки.

В связи с этим будем в дальнейшем называть $\frac{C_{j1}^0}{C_{jn}}$ для краткости коэффициентом очистки.

Уравнение (34) характеризует зависимость коэффициента очистки от условий $\left(\frac{B_i}{K_j} \right)$ и числа ячеек в рабочем цикле противоточной установки. Нетрудно убедиться в том, что следует отличать два типа условий работы противоточной установки:

1) $B_i \geq K_j$. В этом случае можно теоретически неограниченно увеличивать коэффициент очистки путем увеличения числа ячеек в рабочем цикле, т. к. на основании уравнения (34) при неограниченном росте n коэффициент очистки $\frac{C_{j1}^0}{C_{jn}}$ стремится к бесконечности. При этом коэффициент очистки растет с ростом n тем быстрее, чем больше B_i отличается от K_j .

2) $B_i < K_j$. В этом случае никакое увеличение числа ячеек в рабочем цикле не может повысить коэффициента очистки выше некоторого предела, так как в указанных условиях согласно признаку сравнения или признаку Даламбера [10] ряд, суммой

которого и является коэффициент очистки, относится к сходящимся рядам. Тогда

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{C_{j1}^n}{C_{jn}} < \frac{1}{1 - \frac{B_i}{K_j}} \quad (35)$$

Соотношение (35) в пределах ошибки приближения ($B_i \approx B_0$) равносильно ранее полученному соотношению (27).

4. Сравнение возможностей очистки солей методом одноступенчатого и многоступенчатого противоточного ионного обмена

Путем пробных расчетов по уравнениям (26) и (28) легко прийти к некоторым существенным выводам. В условиях, когда $\frac{B_0}{K_j} \leq 0,8$, предельно возможное значение коэффициента очистки практически достижимо уже при относительно небольшом числе ячеек в рабочем цикле. Однако в этих случаях предельное значение коэффициента очистки само по себе невелико ($\frac{C_{j1}^0}{C_{jn}} < 5$).

Так как B_i практически независимо от начальных концентраций примесей, то на основании уравнения (34) следует ожидать, что коэффициент очистки также практически независим от начальной концентрации примеси. Тогда имеется возможность повысить общий коэффициент очистки с помощью проведения процесса в несколько ступеней с относительно небольшим числом ячеек в рабочем цикле каждой ступени. При этом, очевидно,

$$\eta_{\text{общ.}} = \eta^m$$

где $\eta_{\text{общ.}}$ — общий коэффициент очистки в течение m ступеней

$$\eta = \frac{C_{j1}^0}{C_{jn}} \text{ — для одной ступени}$$

m — число ступеней.

Этот вывод следует иметь в виду в тех случаях, когда увеличение B_i путем разбавления исходного раствора весьма нежелательно или даже невозможно, напр. при очистке сильногидролизующихся солей.

Многоступенчатый противоточный ионный обмен может оказаться более целесообразным, чем одноступенчатый, и в тех случаях, когда $\frac{B_i}{K_j} \geq 1$. Для выяснения этого вопросу рассмотрим результаты расчета числа ячеек рабочего цикла одной ступени, необходимого для достижения коэффициента очистки от 10 до 10^5 раз при различных условиях в пределах $1 \leq \frac{B_0}{K_j} \leq 2$.

Таблица

Число ячеек рабочего цикла, необходимое для достижения заданного коэффициента очистки, в зависимости от условий очистки $\frac{B_0}{K_j}$ *

η \ $\frac{B_0}{K_j}$	1,00**	1,01	1,20	1,40	1,60	1,80	2,00
10	9	9	5	4	4	3	3
10 ²	99	69	16	10	8	7	6
10 ³	999	240	28	17	13	11	9
10 ⁴	9999	463	41	24	18	15	13
10 ⁵	10 ⁵ —1	694	54	31	23	19	16

* Результаты расчета округлены как правило до следующего целого числа.

** Для $\frac{B_0}{K_j} = 1,00$ расчет велся по уравнению (28), а во всех остальных случаях по уравнению (26).

Данные таблицы позволяют сделать следующие выводы:

1. При постоянном η наиболее резкое уменьшение числа необходимых ячеек в рабочем цикле наблюдается при значениях $1,00 < \frac{B_0}{K_j} < 1,2$ и дальнейшее изменение n уже относительно мало. Поэтому с точки зрения затрат целесообразно вести очистку солей в условиях, близких к $\frac{B_0}{K_j} = 1,2$, т. к. создание более благоприятных условий обмена ($\frac{B_0}{K_j} > 1,2$) связано с необходимостью разбавления рабочего раствора, а работа в условиях $\frac{B_0}{K_j} < 1,2$ требует резкого увеличения числа ячеек в рабочем цикле и, следовательно, повышения затрат на ионит.

2. Как и в условиях $\frac{B_0}{K_j} < 1$, в пределах значений $\frac{B_0}{K_j}$ от 1,00 до 2,00 остается справедливым положение, что проведение процесса в несколько ступеней позволяет работать с меньшим общим числом ячеек, чем при одноступенчатом обмене, без ущерба для коэффициента очистки. Этот эффект особенно заметен в условиях, близких к $\frac{B_0}{K_j} = 1$. Так, например, если $\frac{B_0}{K_j} = 1,01$, то трехступенчатый процесс позволяет достичь $\eta = 10^3$, применяя в общем 27 ячеек, а в одноступенчатом процессе — 240 ячеек.

Однако с ростом числа ступеней понижается скорость выдачи очищенного раствора в m раз, где m — число ступеней. Поэтому при не слишком жестких требованиях к величине коэффициента очистки и возможности проведения процесса очистки в более благоприятных условиях ($\frac{B_0}{K_1} \geq 1,2$) целесообразно ограничиться одноступенчатым противоточным ионным обменом.

При больших требованиях относительно коэффициента очистки наоборот лучше вести процесс очистки несколькими ступенями, добываясь очистки на два-три порядка за ступень, т. к. с ростом коэффициента очистки возрастают также требования к качеству оборудования, материалам его изготовления и т. д. Кроме того, по мере снижения концентрации примеси, по-видимому, необходимо увеличить время контакта раствора с каждой порцией ионита для достижения более полного обмена.

Автор считает своей приятной обязанностью выразить благодарность проф. Ф. М. Шемякину за ценные советы и интерес, проявленный к работе.

ВЫВОДЫ

1. Предложено два приближенных уравнения для расчета необходимого числа ячеек в рабочем цикле равновесной противоточной ионообменной установки для очистки солей от одной из N примесей.
2. Показаны предельные возможности упомянутой установки в зависимости от условий проведения процесса очистки.
3. Показано, что в некоторых специальных случаях очистки солей, а также в случае глубокой очистки солей целесообразнее проводить процесс в несколько ступеней.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рачинский, В. В., Исследования в области ионообменной хроматографии. Изд. АН СССР, М., 1957, стр. 5—37.
2. Измайлов, Н. А., там же, стр. 55—66.
3. Рачинский, В. В., Исследования в области ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии. Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 24—38.
4. Mc Cormack, R. H., Navard, I., Chem. Engng. Progr., 49, 8, 404. (1953).
5. Холлис, Р. Ф., Макартур, К. К., Химия ядерного горючего. Доклады иностранных ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Гостехиздат, М., 1956, стр. 17—39.
6. Archart, T. A., Hancher, C. W., Bresee, J. C., Jury, S. H., Chem. Engng. Progr. 52, 9, 353—359 (1956).
7. Hollis, R. F., McArthur, C. K., Mining Engng., 9, 4, 443—449 (1957).

8. Суйт, Л. Р., Шемякин, Ф. М., См. (3), стр. 55—62.
9. Головатый, Р. Н., Зав. лаб., 19, 4, 413—418, (1953).
10. Батунер, Л. М., Позин, М. Е., Математические методы в химической технике. Госхимиздат, М., 1955, стр. 237, 238.

Поступило
21. 01. 1960 г.

TINGIMUSTE VALIKUST SOOLADE PUHASTAMISEKS TASAKAALULISEL VASTUVOOLULISEL IOONIVAHETUS- MEETODIL

L. Suit

Resümee

Käesolev töö käsitleb soolade puhastamise võimalusi vastuvoolu põhimõttel töötava tasakaaluioonivahetuse seadeldise abil. On tuletatud kaks lähendvõrrandit töötsükli arvutamiseks N-li-sandi esinemise korral. Peale selle on selgitatud maksimaalsed võimalused, mis esinevad kirjeldatud põhimõttel töötavaioonivahetuse seadeldise rakendamisel soolade puhastamiseks. Arvutuste tulemusena on näidatud, et mitmeastmeline soolade puhastamine osutub otstarbekaks mõningatel spetsiaalsetel juhtudel, nagu tugevasti hüdrolüüsuvate soolade puhastamisel, samuti aga kõrge puhtuseastmega soolade saamisel.

ÜBER DIE WAHL DER REINIGUNGSBEDINGUNGEN VON SALZEN MITTELS IONENAUSTAUSCH IM GLEICHGEWICHTSGEGENSTROMVERFAHREN

L. Suit

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Möglichkeiten einer Reinigung von Salzen mit Hilfe des Ionenaustausches im Gleichgewichtsgegenstromverfahren erörtert. Es werden zwei Gleichungen zur annähernden Berechnung eines Arbeitszyklus im Falle von N Mikrobeimengungen abgeleitet. Außerdem werden die maximalen Möglichkeiten des Ionenaustausches im Gegenstromverfahren in Hinsicht des erreichbaren Reinheitsgrades in verschiedenen Konzentrationsbedingungen untersucht. An Hand von Berechnungen wird im weiteren die Annehmbarkeit eines mehrstufigen Gegenstromverfahrens zur Reinigung von Salzen in einigen speziellen Fällen wie z. B. bei der Reinigung von stark hydrolysierenden Salzen und insbesondere bei weitgehender Reinigung gezeigt.

НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ ДАННЫЕ О ПОВЕДЕНИИ НИТРОЗО-Р-СОЛЕВОГО КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА ПРИ ХРОМАТОГРАФИРОВАНИИ НА ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

А. Суйт

Кафедра неорганической химии

Как известно, наибольшие трудности при хроматографическом отделении компонентов смеси друг от друга возникают в тех случаях, когда они обладают близкой адсорбируемостью. С таким явлением мы сталкиваемся в частности при хроматографическом отделении нитрозо-Р-соли от его кобальтового комплекса на анионитной окиси алюминия. Изучение возможности хроматографического отделения нитрозо-Р-соли от его кобальтового комплекса представляет также некоторый практический интерес с точки зрения упрощения методики определения микроколичеств кобальта по сравнению с описанными в литературе [1—5] методами.

Впервые применил метод хроматографии для отделения кобальтового комплекса Иенсен [6]. При этом автор приводит следующий адсорбционный ряд: $\text{HClO}_4 < \text{нитрозо-Р-соль и его комплексы с другими металлами (кроме кобальта)} < \text{HNO}_3 < \text{нитрозо-Р-солевой комплекс кобальта} < \text{H}_2\text{SO}_4$. Основываясь на этом, Иенсен предлагает усложненную аппаратуру с использованием HNO_3 при температуре 80°C для элюирования избытка реактива. Такой способ удаления избытка реактива является уже, по мнению самого автора, критическим местом в ходе анализа, так как необходимо термостатирование. Холодная азотная кислота не удаляет полностью избытка реактива, а горячая элюирует частично также комплексы кобальта. В другой работе [7] избыток реактива предлагается поэтому разрушить еще до операции хроматографирования действием сильного окислителя (бромной воды). Как показали наши опыты в согласии с данными других авторов [8], бромная вода в этом случае частично разрушает также кобальтовый комплекс. Поэтому заслуживают внимания поиски возможностей удаления нитрозо-Р-соли из хроматографической колонки без какого-либо ущерба для зоны кобальтового комплекса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Предварительная обработка окиси алюминия

а. Активирование

Упомянутые авторы [6, 7] применяли для активирования окиси алюминия дефицитную HClO_4 . Наши опыты на образцах окиси алюминия для хроматографии отечественного производ-

ства показали, что 1 н HClO_4 можно с успехом заменить азотной кислотой той же нормальности. В этом можно убедиться на результатах двух серий опытов по 4 опыта в каждой: в среднем оптические плотности сернокислых элюатов (0,2н H_2SO_4) кобальтового комплекса (6μ Co), полученных после удаления избытка нитрозо-Р-соли действием горячей (80°С) 1 н азотной кислоты, оказались практически одинаковыми: $0,185 \pm 0,005$ для колонок, активированных 1 н HClO_4 , и $0,184 \pm 0,003$ для колонок, активированных 1 н HNO_3 *

б. Стандартизация и регенерация

При использовании различных партий окиси алюминия выяснилась в ряде случаев невозможность получить несмотря на активирование сколько-нибудь заметное поглощение нитрозо-Р-солевого комплекса, а также реактива. Наши поиски причин этого явления привели к заключению, что отсутствие адсорбции обусловлено наличием сильно адсорбирующихся примесей, в частности — воднорастворимого сульфата в продажной окиси алюминия.

Естественной была попытка устранить такую зависимость от качества продажной окиси алюминия путем вытеснения из нее всех примесных ионов действием наиболее сильно адсорбирующихся ионов гидроксила [6, 7], которые затем легко связываются при взаимодействии с азотной кислотой. Обработка раствором NaOH оказалась неудовлетворительной из-за увеличения дисперсности окиси алюминия, по-видимому, в результате пептизации ее. Аналогичное действие оказывали также растворы NH_4OH , хотя и в меньшей степени.

Наилучшие результаты дала предварительная обработка продажной окиси алюминия смесью 2н раствора NH_4NO_3 с 10% раствором NH_4OH в соотношении 9 : 1. Этот раствор не вызывал заметной пептизации окиси алюминия (проверка по отсутствию конуса Тиндаля) и одновременно позволял получать в дальнейшем резкую зону нитрозо-Р-солевого комплекса кобальта на всех исследованных партиях продажной окиси алюминия.

После элюирования кобальтового комплекса колонна промывалась водой, 5 мл смеси растворов NH_4NO_3 и NH_4OH (как при стандартизации продажной окиси алюминия), 15 мл водой и для активирования 5 мл 1н HNO_3 . После окончательной промывки водой (15 мл) колонна снова использовалась для адсорбции кобальтового комплекса. Таким путем удавалось использовать одну и ту же колонну 6—8 раз без заметной пептизации окиси алюминия. Не наблюдалось также существенного изменения оптической плотности раствора, элюированного до 6 регенераций включительно.

* Фотометрирование производилось на фотометре ФМ со светофильтром М-50 (496 + 20ми) обычным способом. Расчет произведен согласно предложениям А. М. Дымова и др. [10].

2. О приготовлении кобальтового комплекса для хроматографирования

Большинство авторов применяет при получении кобальтового комплекса ацетат натрия или аммония для понижения кислотности раствора, другие — цитратный буферный раствор.

Наши опыты показали, что в присутствии ионов ацетата получается в колоннах зона нитрозо-Р-соли, ниже узкой красной зоны кобальтового комплекса. Поэтому мы в дальнейшем использовали цитратный буферный раствор. В этом случае получается размытая на всю длину колонки зона нитрозо-Р-соли, а зона кобальтового комплекса остается узкой и резко очерченной. В дальнейшем растворы кобальтового комплекса приготавливались следующим путем. К определенному количеству стандартного раствора (0,1н по кислоте) прибавлялся цитратный буфер* и 2 мл 0,5%-ного раствора нитрозо-Р-соли. Смесь нагревалась на кипящей водяной бане 30 минут, к ней прибавлялась разбавленная азотная кислота (1:1) до изменения окраски в оранжевую, после чего смесь нагревалась еще 5 минут на кипящей водяной бане и охлаждалась в холодной воде. Затем приступали к хроматографированию (при этом рН раствора должен быть не выше 1).

3. Элюирование избытка реактива

Вместо обработки хроматограммы горячим 1н раствором азотной кислоты по методу Йенсена [6] было испытано действие растворов нитрата натрия различных концентраций. При этом оказалось, что нитрат натрия влияет сильнее азотной кислоты и удаляет избыток нитрозо-Р-соли уже при концентрации элюирующего раствора 0,25н и при комнатной температуре.

Однако в медленно работающих колонках раствор нитрата натрия вызывает изменение окраски нитрозо-Р-соли, что свидетельствует о повышении рН. При этом образуется в нижней части колонки более или менее ясно очерченная зона, вымываемая лишь вместе с кобальтовым комплексом. Так как нитрозо-Р-соль не образует зоны в присутствии ионов цитрата, была сделана попытка элюировать избыток реактива лимонной кислотой. При этом выяснилось, что лимонная кислота действует сильнее в присутствии малых количеств цитрата аммония.

Полученные данные приведены в таблице 1 (+ + вымывает, + размывает зону, - не влияет).

Так как цитрат аммония содержит в виде примесей ионы SO_4^{2-} , то было изучено действие серной кислоты. Оказалось, что 0,002 н раствор серной кислоты не вытесняет нитрозо-Р-соли из колонок.

* Цитратный буферный раствор изготавливался по прописи [7].

Таблица 1

№ опыта	Суммарная концентрация лимонной к-ты и цитрата моль/л	Лимонной кислоты моль/л	Лимонно-кислого аммония моль/л	Действие на избыток реактива	Действие на кобальтовый комплекс
1	1,00	1,00	—	—	—
2	0,85	0,45	0,40	++	++
3	0,52	0,50	0,02	++	+
4	0,518	0,50	0,018	++	+
5	0,513	0,50	0,013	++	—
6	0,512	0,50	0,012	++	—
7	0,420	0,40	0,02	++	+
8	0,180	0,10	0,08	++	++

Принимая во внимание, что адсорбционные свойства анионов зависят, по всей вероятности, от связанных с ними катионов [9], было изучено влияние раствора, содержащего 0,0025 г эквивалента серной кислоты и 0,002 г-эквивалента сульфата натрия в литре. Этот раствор вытеснял нитрозо-Р-соль, не влияя при этом на зону кобальтового комплекса.

Исследовалось также действие сульфатов калия, лития, аммония и магния в смесях с серной кислотой.

Качественные результаты следующие: в присутствии ионов аммония и калия адсорбируемость ионов сульфата больше, чем в присутствии ионов натрия (чувствительность к повышению концентрации солей, вид хроматограммы).

Количественные данные для оценки влияния противоионов были получены следующим образом: комплексы кобальта приготавливались в одинаковых условиях, растворы пропускались через колонки окиси алюминия, подвергнутые одинаковой предварительной обработке.

Для элюирования применялись 0,002 н растворы сульфатов*, которые были 0,0025 н по серной кислоте, и сравнивались числа миллилитров раствора, расходующего на вымывание нитрозо-Р-соли, а также оптические плотности элюатов кобальтового комплекса, полученные с помощью 2 н раствора серной кислоты.**

Результаты опытов приведены в таблице 2.

0,0045н раствора серной кислоты потребовалось для той же цели более 120 мл. Выбранные для сравнения концентрации элюирующих растворов, вообще говоря, не являются оптимальными и только в случае сульфата натрия они близки к ним. Дру-

* Раствор сульфата натрия приготавливался из фиксаналов Na_2CO_3 и H_2SO_4 и сернокислого магния из фиксанала MgSO_4 путем соответствующего разбавления.

** Начиная с таблицы 2 данные по оптическим плотностям получены на спектрофотометре СФ-2М. Раствором для сравнения служил элюирующий раствор. Толщина фотометрируемого слоя 10,113 мм.

Таблица 2

Число опытов	Состав	рН	Количество в мл	Оптическая плотность элюата кобальтового комплекса $\pm \sigma$
	раствора для элюирования избытка реактива			
7	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	$2,80 \pm 0,05$	$35,4 \pm 2,8$	$0,123 \pm 0,0045$
7	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$	$2,78 \pm 0,05$	$33,0 \pm 2,5$	$0,121 \pm 0,0033$
7	$\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$2,75 \pm 0,05$	$30,2 \pm 4,4$	$0,118 \pm 0,0050$
7	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Li}_2\text{SO}_4$	$2,73 \pm 0,05$	$27,7 \pm 4,6$	$0,115 \pm 0,0021$
7	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4$		$35,5 \pm 0,5$	$0,118 \pm 0,0046$

гие сульфаты удаляют нитрозо-Р-соль уже при концентрациях меньше 0,002н. В опытах, где применялся 1 мл 0,5%-ного раствора нитрозо-Р-соли, удалось элюировать избыток реактива из колонок с помощью смесей серной кислоты с сульфатом калия, являющихся 1) 0,001н по каждой составной части и 2) 0,0015н по каждой из составных частей. Кобальтовый комплекс элюировался в обеих сериях 1н раствором NH_4NO_3 , содержащим 0,2 г-экв/л H_2SO_4 . Оптические плотности полученных таким образом элюатов оказались равными в среднем из 4 опытов в первой серии $0,128 \pm 0,0031$ и во второй — $0,125 \pm 0,0025$.

Оптические плотности измерялись в этих опытах, а также при получении данных таблицы 2 при $\lambda = 530 \pm 1,5$ мк, т. к. в этой области реактив в наших условиях практически не поглощает света и различия в оптических плотностях должны зависеть только от содержания кобальтового комплекса в элюате. Проведенные опыты позволяют прийти к заключению, что элюирующая способность у кислот (лимонная, азотная, а также серная) значительно меньше, чем у их солей. Сильное действие солей проявляется, например, в том, что относительно небольшая примесь их к кислоте резко повышает элюирующую способность (см. таблицу 1). Такое различие в действии кислоты и ее соли объясняется, по-видимому, только отчасти повышением рН раствора. Соответствующим изменением относительных количеств соли и кислоты при одной и той же ионной силе раствора можно тонко регулировать элюирующую способность даже в тех случаях, когда связанное с этим изменение рН раствора является незначительным (H_2SO_4 , сульфаты).

Из таблицы 2 видно, что оптические плотности сернокислых элюатов кобальтового комплекса, а также количество израсходованного промывного раствора (для удаления избытка реактива) несколько различаются в зависимости от качественного состава его. Однако при наблюдавшейся воспроизводимости полученные данные не позволяют еще сделать какие-либо количественные выводы относительно влияния катионов на анионный обмен.

Во всех рассматриваемых опытах критерием пригодности того или иного раствора для вымывания нитрозо-Р-соли служило полное обесцвечивание зоны реактива при отсутствии какого-либо размытия зоны кобальтового комплекса. Этим обеспечивался незначительный уровень потерь кобальта в ходе хроматографирования. Более детально вопрос о потерях и путях их уменьшения будет освещен в другом месте.

Для того, чтобы выяснить влияние скорости хроматографирования, была произведена серия опытов в одинаковых концентрационных условиях с использованием колонок различной плотности и, следовательно, различной скорости фильтрации. Элюирование избытка реактива производилось во всех этих случаях раствором одного и того же состава. Полученные при этом данные приведены в таблицах 3 и 4 (1 мл 0,1% раствора реактива).

Таблица 3

Оптические плотности растворов кобальтового комплекса (6 μ g Co), полученных после хроматографирования на медленно работающих колонках. Нитрозо-Р-соль элюировалась 0,0025 н H₂SO₄, содержащей 2 мг-экв/л сернокислого магния

№	Скорость мл. в мин.	Оптич. плотн. при $\lambda = 530 \pm 1,5 \mu$	Отклонение от средн. арифм. Δ	Оптич. плотн. при $\lambda = 450 \pm 1,5 \mu$	Отклонение от средн. арифм. Δ
1	0,4	0,125	0,002	0,222	0,004
2	0,5	0,121	0,002	0,230	0,004
3	0,6	0,125	0,002	0,230	0,004
4	0,7	0,121	0,002	0,222	0,004
		0,123	$\bar{\Delta} = 0,002$ $\sigma = \pm 0,0025$	0,226	$\bar{\Delta} = 0,004$ $\sigma = \pm 0,005$

Таблица 4

Оптические плотности растворов кобальтового комплекса (6 μ g Co), полученных после хроматографирования на быстро работающих колонках. Элюирование нитрозо-Р-соли как в таблице 3

№	Скорость в мл./мин.	Оптич. плотн. при $\lambda = 450 \pm 1,5 \mu$	Отклонение от средн. арифм. Δ	Оптич. плотн. при $\lambda = 450 \pm 1,5 \mu$	Отклонение от средн. арифм. Δ
1	1,5	0,123	0,003	0,210	0,001
2	1,5	0,123	0,003	0,214	0,003
3	1,5	0,115	0,005	0,210	0,001
		0,120	$\bar{\Delta} = 0,0037$ $\sigma = \pm 0,0046$	0,211	$\bar{\Delta} = 0,0017$ $\sigma = \pm 0,002$

Сравнение данных, приведенных в таблицах 3 и 4, приводит к выводу, что скорость фильтрации практически не влияет на оптическую плотность серноокислых элюатов кобальтового комплекса в области длин волн $530 \pm 1,5$ мк, где нитрозо-Р-соль не обладает сколько-нибудь заметным поглощением. Таким образом, скорость фильтрации не влияет на количество кобальтового комплекса, переходящего в конечный элюат.

Иная картина получается при сравнении оптических плотностей элюатов в области длин волн $450 \pm 1,5$ мк. В этой области поглощение света нитрозо-Р-солью становится заметным. Таким образом, на быстро работающих колонках (таблица 4) нитрозо-Р-соль, по-видимому, не успевает полностью поглотиться, причем уменьшается остаточное количество ее в конечном растворе кобальтового комплекса. Косвенным подтверждением этого предположения является также то, что при использовании более концентрированных растворов реактива вымывание его из колонки затрудняется, а оптическая плотность в области $\lambda = 450 \pm 1,5$ мк конечного элюата становится и в случае быстро работающих колонок примерно такой же, как в таблице 3. В то же время оптическая плотность раствора в области $\lambda = 530 \pm 1,5$ мк остается в пределах воспроизводимости неизменной.

Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность проф. Ф. М. Шемякину за ценные советы и интерес, проявленный к работе.

ВЫВОДЫ

1. В работе рассматривается поведение нитрозо-Р-соли и ее кобальтового комплекса при хроматографии на окиси алюминия марки «для хроматографии».
2. Показано, что при активировании окиси алюминия можно дефицитную хлорную кислоту с успехом заменить азотной кислотой той же концентрации.
3. Предложен простой способ стандартизации, а также регенерации окиси алюминия путем промывания смесью растворов $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$.
4. Показано, что растворимые соли кислот обладают значительно большей элюирующей способностью, чем чистые кислоты.
5. Показана возможность тонкой регулировки элюирующей способности раствора путем соответствующего подбора ионной силы и состава смеси соль-кислота как при наличии, так и в отсутствии у него буферных свойств.
6. Выявлена применимость весьма разбавленных растворов (порядка 10^{-3} н) сильно поглощающихся ионов (напр. SO_4^{2-}) для избирательного элюирования нитрозо-Р-соли без каких-либо изменений зоны кобальтового комплекса ее.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малюга, Д. П., Ж. анал. химии, 1, 3, (1946).
2. Малюга, Д. П., Ж. анал. химии, 2, 6, (1947).
3. Толмачев, В. Н., Автореф. диссерт. канд. х. н., ХГУ, 1950.
4. Длугач, Р. Е., Дисс. канд. х. н. Днепропетровск, 1954.
5. Сендел, Э. В., Колориметрическое определение следов металлов. Госхимиздат., 1949.
6. Berkhout, H. W., Jongen, C. H., Chem. Weekbl. 49, 29, 506—508, (1953).
7. Jensen, E., Anal. Chim. Acta, 7, 5, 561, (1952).
8. Burriel, F., Gallego, R., Z. 1953, II 5086.
9. Griessbach, R., Austauschadsorption in Theorie und Praxis. Allgemeiner Teil. Berlin. Akademie-Verl., 1957.
10. Дымов, А. М., Гусинская, С. А., Корицкий, В. Г., Шрейдер, Ю. А., Заводская лаборатория, 21, 4, 504—506, (1955).

Поступило

21. 01. 1960.

MÕNINGAID UUSI ANDMEID NITROOSO-R-SOOLA KOOBALTIKOMPLEKSI KÄITUMISEST KROMATOGRA- FEERIMISEL ALUMIINIUMOKSÜÜDIL

A. Suit

Resümee

Käesolevas töös on toodud mõningaid uusi andmeid nitroso-R-soola ja tema koobaltikompleksi käitumisest. Anioniidina kasutati alumiiniumoksüüdi (kromatograafia jaoks). Alumiiniumoksüüdi aktiveeriti täiesti rahuldavate tulemustega lämmastikhappe abil (defitsiitse perkloorhappe asemel). Leiti võimalus alumiiniumoksüüdi standardiseerimiseks ning regenereerimiseks NH_4OH - ja NH_4NO_3 -lahuste seguga pesemise teel.

Jensen kasutab kuuma lämmastikhapet reaktiivi liia eemaldamiseks, kuid nimetab ise seda protsessi analüüsi kriitiliseks kohaks.

Teostatud katsetes selgus, et kuum lämmastikhape (In) on asendatav 0,25n naatriumnitraadilahusega. Aeglaselt töötavates kolonnides ilmnes aga seejuures pH tõus (nitroso-R-sool muutus kolonni alumises osas värvuselt roheliseks ja raskesti väljapestavaks).

Edasiste katsetega selgitati, et hapete elueeriv toime suureneb tugevasti väikese koguse sama aniooniga lahustuva soola lisamisel (sidrunhape ja tsitraadid). Ilmnes ka tugevasti adsorbeeruva aniooni (SO_4^{2-}) kasutatavus väga lahja lahusega (10^{-3}n) nitroso-R-soola väljapestamiseks. Väävelhappe ja sulfaadi segu on selektiivse elueeriva toimega ega põhjusta kasutatud kontsentratsioonide puhul mingit nähtavat hajumist koobaltikompleksi tsöönis.

Võrreldes väävelhappe toimet segus liitium-, naatrium-, kaalium-, ammonium- ning magneesiumsulfaadiga, ilmsid kvalitatiivsed erinevused olenevalt võetud vastasioonist (kromatogrammij välimus, soola kontsentratsiooni suurendamise mõju sellele jne.), mis ei ole seletatavad ainult väikese muutusega pH väärtustes. Kaalium- ja ammoniumsulfaadi kasutamisel näis SO_4^{2-} omavat tugevamat adsorbeerumisvõimet.

Kvantitatiivseks iseloomustamiseks teostati katsed ühesuguse ioonse võimsusega väävelhappe ja sulfaatide segu lahuste kasutamiseega, mõõtes koobaltikomplekside optilised tihedused spektrofotomeetril CФ-2M ($\lambda = 530 \pm 1,5 \mu$, kihipaksus 10,113 mm, kompensatsiooniks 2n väävelhappe).

Katsete tingimuste valik oli selline, et erinevusi optilistes tihedustes võis põhjustada vaid koobaltikompleksi väike kadu reaktiivi liia väljapesemisel.

Saadud tulemused ei võimalda aga veel lõplike järelduste tegemist vastasiooni mõju kohta, kuna erinevused optilistes tihedustes on sama suurusjärguga nagu kõikumised reprodutseeritavuses. Nitroso-R-soola väljapesemiseks kuluv elemendi hulk oleb aga tunduvalt kolonnide töötamise kiirusest.

EINIGE NEUE ANGABEN ÜBER DAS VERHALTEN DES KOBALT-NITROSO-R-SALZKOMPLEXES BEI DER CHROMATOGRAPHIE AUF ALUMINIUMOXYD

A. Suit

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten des Nitroso-R-salzes und seines Kobaltkomplexes bei der Chromatographie auf Aluminiumoxyd untersucht.

Dabei ließ sich feststellen, daß die eluierende Wirkung einer Säure durch Zugabe von verhältnismäßig kleinen Mengen eines Salzes wesentlich verstärkt wird. Letzteres ist auch in den Fällen bemerkbar, wenn andere mögliche Faktoren wie Ionenstärke sowie Wasserstoffionenaktivität praktisch konstant gehalten werden.

Es hat sich herausgestellt, daß Gemische von Schwefelsäure mit Sulfatlösungen bei niedrigen Konzentrationen von der Größenordnung 10^{-3} m-val/ml selektiv wirken und das Nitroso-R-salz aus der Aluminiumoxydkolonnen auszuwaschen vermögen, ohne dabei den Kobaltkomplex anzugreifen.

Ferner werden Bedingungen zum Regenerieren und Aktivieren des Aluminiumoxyds einigermaßen ergänzt.

ОБ ОБМЕННОЙ АДСОРБЦИИ ИОНОВ Li^+ И K^+ НА ГЛИНЕ ИОСУ

Х. Лаанпере

Кафедра неорганической химии

Ионный обмен на почвах, глинах и аналогичных им объектах (глауконит, пермутит и др.) может, как известно [1, 2], быть двух типов: экстракристаллический (т. е. на поверхности частиц) и интракристаллический (происходит по всей массе частиц). В последнем случае ионный обмен может сопровождаться набуханием ионита или же происходит без набухания. Выяснение типа ионного обмена возможно на основе изучения кинетики и статики ионного обмена.

Некоторые авторы [3] предполагают, что ионный обмен на цеолитах существенно не отличается от ионного обмена на смолах-ионообменниках. Но можно ожидать, что в случае таких сложных систем, как глины, ионный обмен протекает более сложным путем.

Для изучения процесса ионного обмена в настоящее время применяется несколько методов. Наиболее важные из них следующие:

- 1) химический анализ,
- 2) электрические методы.

Рассмотрим подробнее последние.

Основными направлениями являются измерение рН, потенциометрическое титрование, кондуктометрическое титрование и измерение электропроводности.

Если иониты имеют обменные группы, содержащие ионы H^+ и OH^- , их можно изучить путем титрования соответственно кислотой или щелочью. Поведение ионитов в этом случае аналогично поведению растворимых кислот и щелочей.

Якушева [4] измерила обменную емкость глин методом кондуктометрического титрования. Обычные (аналитические) методы мало удобны и требуют много времени. Автор считает, что при помощи обычных методов можно определить только общее количество обменивающихся катионов, тогда как интересно было бы проследить, как происходит процесс обмена.

Якушева приводит методику работы без описания аппаратуры определения электропроводности. Изученные глины титровали

соляной кислотой. Кислоту прибавляли из бюретки. Удельную электропроводность (κ) измеряли после каждого прибавления реактива. Электродами служили платинированные платиновые электроды.

Результаты изображены в виде кривых зависимости удельной электропроводности раствора от количества реактива (в миллилитрах).

Якушева полагает, что водородные ионы вытесняют катионы из обменного комплекса глины. Попадая в раствор, катионы вызывают медленное увеличение электропроводности. Если все содержащиеся в обменном комплексе катионы окажутся вытесненными, тогда последующее прибавление соляной кислоты должно вызвать резкое увеличение электропроводности потому, что подвижность водородных ионов значительно больше, чем у других катионов. Зная концентрацию и израсходованное количество соляной кислоты, можно вычислить обменную емкость глин. В работе Якушевой нет данных о времени наступления равновесия после прибавления каждой порции HCl. Наши опыты однако показали (см. рис. 1, 2, 3, 4), что равновесие достигается за вре-

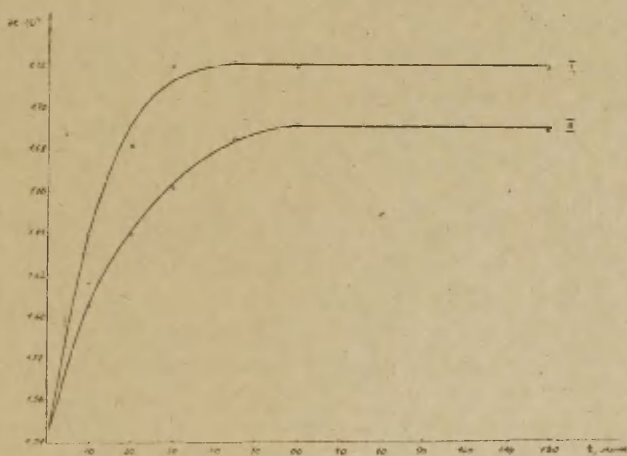


Рис. 1. Обмен ионов K^+ — H^+ из раствора 0,01 н KCl.

мя порядка 45—60 мин. Поэтому подобного рода титрование должно было бы занять значительное время.

Кроме того, этот метод не позволяет определить долю обменного комплекса, которая в природной глине заполнена водородными ионами.

Кондуктометрический метод применяли также Рабинович [5] и другие.

Гюнтер и Штауде [6] сравнили методы измерения предельной

емкости катионитов (вофатит Р и KS) кондуктометрическим и потенциометрическим титрованием.

Измерения рН применяли многие авторы.

Метод электропроводности к изучению ионного обмена применил Битти [7]. Автор исследовал при помощи измерения электропроводности твердой фазы миграцию ионов в решетках цеолитов.

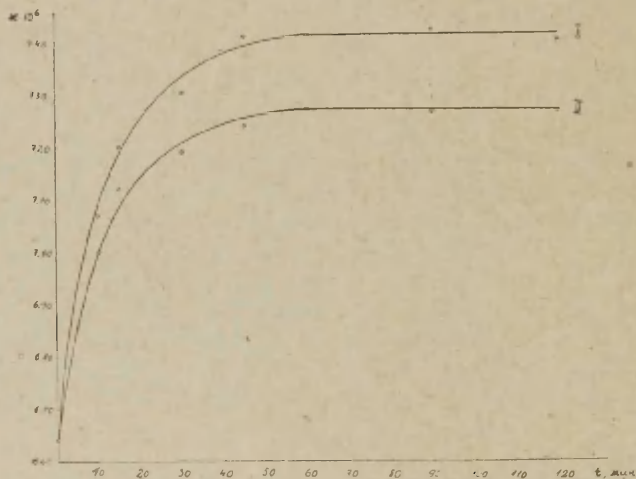


Рис. 2. Обмен ионов $K^+ - H^+$ из раствора $0,002 \text{ н KCl}$.

Пасовская [8] изучила методом измерения электропроводности явления адсорбции из растворов электролитов на твердых адсорбентах ($BaSO_4$).

Собчик [9] изучил измерением электропроводности кинетику ионного обмена. Автор определил константы равновесия ионного обмена для ионов Na^+ и K^+ . Кроме водных растворов, изучался также обмен в неводных растворах.

Из органических растворителей был применен ацетон, метиловый спирт и смесь из метилового спирта и нитробензола.

Дано описание аппаратуры. Установка представляет собой термостатированную трехгорлую колбу, куда помещены электроды, катионит в пористом сосуде и установка для прибавления раствора и опорожнения сосуда.

На основе полученных данных делается вывод, что скорость обменной реакции определяется диффузией ионов через поверхность раздела ионит-раствор, так как константы скорости процесса при перемешивании мало зависят от природы растворителя. Константы равновесия для водных и неводных растворов сильно отличаются друг от друга.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе делается попытка применить метод измерения электропроводности раствора для изучения ионного обмена на глине из месторождения Иосу (ЭССР). До опытов по ионному обмену глина была переведена в водородную форму путем обработки природной глины 0,1 н раствором уксусной кислоты до отрицательного результата реакции на Ca^{++} в промывной жидкости (реакция с щавелево-кислым аммонием). Затем уксусная кислота отмывалась дистиллированной водой.

Такой способ перевода глины в водородную форму связан с меньшим риском разрушения структуры, чем обработка соляной кислотой.

После подсушки глина измельчалась и сушилась до постоянного веса при 105°C . Измельчение производилось в одном случае до прохождения через сито с отверстиями диаметром в 0,25 мм. Другую степень помола получали следующим образом: глина измельчалась до прохождения через сито с отверстиями диаметром в 1,0 мм. Затем мелкая фракция отсеивалась с помощью сита с отверстиями диаметром в 0,5 мм и отбрасывалась. Таким образом получалась фракция с частицами 0,5—1,0 мм в диаметре.

В пробирки для центрифуги помещалась навеска в 1,000 г глины Иосу в водородной форме. При помощи пипетки прибавляли 8 мл растворов электролитов (LiCl , KCl) определенной концен-

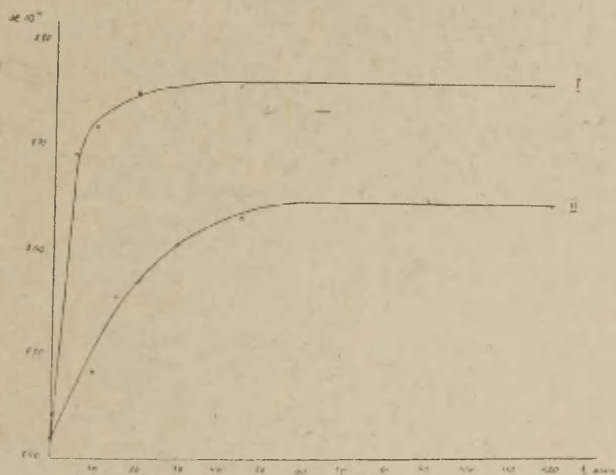


Рис. 3. Обмен ионов Li^+ — H^+ из раствора 0,041 н LiCl .

трации. Пробирки закупоривались резиновыми пробками и ставились в болталку термостата. По истечении соответствующего времени пробирки переносились в центрифугу. Суспензия центрифугу-

гировалась определенное время (5 мин). Раствор отделялся и переносился в обычную пробирку. 3 мл полученного раствора помещались в сосудик для измерения электропроводности. Проба разбавлялась 10 мл водой двойной перегонки. Измерение производилось при $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Платиновые электроды сосудика для измерения предварительно платинировались.

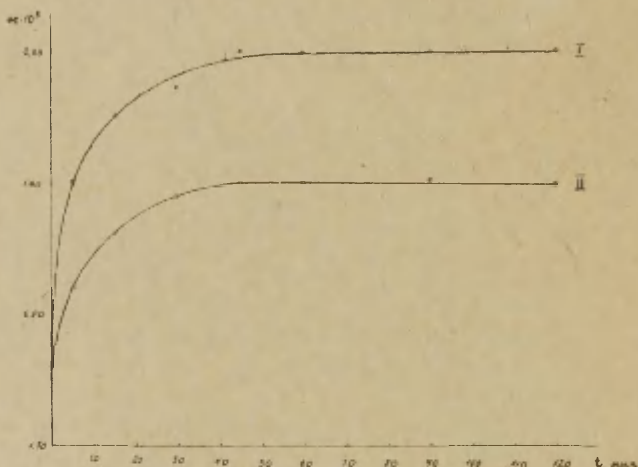


Рис. 4. Обмен ионов $\text{Li}^+ \text{---} \text{H}^+$ из раствора 0,0081 н LiCl .

При измерении электропроводности применяли схему Кольрауша. В работе применялись растворы LiCl и KCl различной концентрации. Выяснилось, что можно применять растворы только в определенных пределах концентраций.

Применение высоких концентраций не дало результатов, потому что получалась слишком малая разница в электропроводности ($\Delta\kappa$). При малых концентрациях электролит вызывал образование устойчивой суспензии, не разрушавшейся при центрифугировании. Поэтому пришлось опытным путем определить применимые пределы концентрации. Для KCl такими пределами оказались 0,01 н и 0,002 н раствор. Соответствующие концентрации для LiCl были 0,041 н и 0,0081 н раствор.

На основе опытов составлены графики (рис. 1, 2, 3, 4). На оси абсцисс отложено время в минутах (время, которое глина была в контакте с электролитом), на оси ординат — удельная электропроводность (κ). Первая точка кривых отвечает электропроводности чистых растворов LiCl и KCl .

Кривая I получена на глине мелкого помола ($d \leq 0,25$ мм), кривая II получена на глине грубого помола ($0,5$ мм $< d \leq 1,0$ мм).

Полученные кривые подтверждают, что при разных концен-

трациях электролитов процесс ионного обмена происходит, по-видимому, по разным механизмам.

Значительное влияние изменения степени измельчения глины на скорость ионного обмена (на время достижения равновесия) заметно только в тех случаях, когда применялись растворы более высоких концентраций ($C_{KCl} = 0,01$ н, $C_{LiCl} = 0,041$ н). По-видимому, процесс ионного обмена лимитируется в этом случае диффузией внутри частиц. Следовательно, на глине Иосу происходит по крайней мере частично интракристаллический ионный обмен. В то же время еще более заметным является экстракристаллический обмен ионов, потому что при всех концентрациях растворов степень измельчения глины увеличивает равновесную концентрацию обменных водородных ионов.

Таким образом, при помощи метода электропроводности возможно сравнительно быстро определить тип ионного обмена при данной глине даже в том случае, когда эти типы наблюдаются одновременно (как при глине Иосу).

ВЫВОДЫ

1. При соответствующем подборе концентраций раствора электролита методом электропроводности удастся различить экстра- и интракристаллический ионный обмен даже при их одновременном протекании.

2. На глине Иосу наблюдаются оба вида ионного обмена — как экстракристаллический, так и интракристаллический.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гапон, Е. Н., Гапон, Т. Б., Хроматографический метод разделения ионов. Сборник статей, изд. ИЛ, М., 1949, стр. 9.
2. Парамонова, В. И., Чулков, П. М., Коллоидн. ж., 5, 185—191, (1939).
3. Ямабэ, Хираоки, РЖ хим. 1958, 10745.
4. Якушева, З. П., Уч. записки Казахского госуниверситета им. С. М. Кирова, XVI, 35—41, (1954).
5. Рабинович, А. И., Ж. физ. химии, 5, 290—301. (1934).
6. Günther, G., Staude, H., Z. phys. Chem. (DDR) 206, Nr. 1—2, 124—138, (1957).
7. Beattie, I. R., Trans. Faraday Soc., 51, 712—718, (1955).
8. Пасовская, Г. Б., О применении метода электропроводности к изучению адсорбционных явлений в водных растворах электролитов. Дисс. канд. хим. наук. Ср.-Азиатский гос. унив. хим. фак., Ташкент, 1948.
9. Sobczyk, L., Przem. chem., 12, 389—392, (1956).

Поступило
29. 10. 1959.

Li⁺- JA K⁺-IOONIDE VAHETUSADSORPTSIOONIST JOOSU SAVIL

H. Laanpere

Resümee

Töös on kasutatud elektrijuhtivuse meetodit Joosu saviioonvahetuse uurimisel. Elektrijuhtivuse meetodi eeliseks on väike ajakulu võrreldes analüütiliste meetoditega.

Töös on näidatud, et elektrolüüdi lahuse sobiva kontsentratsiooni korral võib elektrijuhtivuse meetodil määrataioonvahetuse tüüp ka siis, kui esinevad üheaegselt nii inter- kui ka ekstrakristallilineioonvahetus.

Tehti kindlaks, et Joosu savil esinevad mõlemadioonvahetuse tüübid ja etioonvahetuse tasakaal saabub suhteliselt kiiresti (umbes 1 tunni jooksul).

ÜBER DEN IONENAUSTAUSCH VON Li⁺ UND K⁺ AUF DEM LEHM VON JOOSU

H. Laanpere

Zusammenfassung

In der Arbeit wird die Anwendung der Leitfähigkeitsmessungen als Konzentrationskontrolle in Lösungen zur Untersuchung des Ionenaustausches erläutert. Als Untersuchungsobjekt diente eine aus Joosu (Estnische SSR) stammende Lehmsorte. Die Leitfähigkeitsmessung nimmt verhältnismäßig wenig Zeit in Anspruch, gibt aber doch die Möglichkeit mit genügender Genauigkeit trotz einfacher Apparatur Versuchsdaten zu bekommen, auf Grund dessen man schließen kann, ob im betreffenden Falle ein Ionenaustausch inter-oder extrakristalliner Natur vorliegt. Dazu genügt es, Austauschkurven in Koordinaten Zeit-Leitfähigkeit für zwei verschiedene Zerkleinerungsstufen des Lehmes bei Konzentrationen des Elektrolyten in Lösungen, die die Grenze von 0,01 mval/ml übersteigen, zu vergleichen. Auf diese Weise ist es festgestellt worden, daß die Lehmsorte von Joosu den Ionenaustausch nach beiderlei Mechanismen gibt. Außerdem ergibt sich, daß das Gleichgewicht in den untersuchten Fällen verhältnismäßig schnell erreicht wird (nach ungefähr 1 Stunde).

MIKROELEMENTIDE TSIINGI, KADMIUMI JA PII ERALDAMISE VÕIMALUSTEST VESINIKUGA TAANDAMISE MEE- TODIL KÕRGETEL TEMPERatuurIDEL

R. Tani, M. Vint

Anorgaanilise keemia kateeder

Geokeemia seisukohalt alustati mullastiku tundmaõppimist juba 1911. a. akadeemik V. I. Vernadski poolt, kes pööras erilist tähelepanu haruldaste ja hajutatud keemiliste elementide geokeemilisele tundmaõppimisele muldades. Muld aga on tähtsaks lüliks suures looduslikus süsteemis «kivim—muld—vesilahused—organismid» (1).

Käesolevaks ajaks on selgitatud terve rea mikroelementide suur tähtsus paljudes bioloogilistes protsessides. Sellest tingituna on välja töötatud mitmesuguseid mikroelementide muldadest eraldamise meetodeid ning eriti rohkesti nende määramise meetodeid. Enamik mikroelementide muldadest eraldamise meetodeid põhineb mulla töötlemisel mitmesuguste hapetega või kokkusulatamisel vastavate ainetega, mille puhul on aga alati oht, et mitte küllalt puhaste keemiliste reaktiividega viiakse sisse ka mikroelemente.

Viimati mainitud puudusest on vaba W. Geilmanni ja R. Neebi (2) poolt 1955. a. antud meetod tsiingi otseseks eraldamiseks boksiitidest, värvimuldadest, alumiiniumist, pinnasest ja teistest ainetest, taandades neis leiduva tsiingi vesiniku voolus kõrgel temperatuuril. Ühtlasi vihjatakse asjaolule, et kaasa võivad lenduda ka mõningad teised metallid, nende seas kadmium ja osaliselt plii.

Käesoleva töö eesmärgiks oli kontrollida eeltoodud meetodi sobivust Eesti NSV muldades leiduva tsiingi eraldamiseks, selgitada kadmiumi ning plii eraldamist, selle meetodi rakendatavust, reprodutseeritavust, täpsust ja saada mõningate Eesti NSV tüüpiliste muldade tsiingisisalduse kohta esmaseid andmeid.

W. Geilmanni ja R. Neebi meetodit rakendati käesolevas töös järgnevalt: täpselt kaalutud mullaproov (ca 1,0—1,2 g) viidi glasuurimata laevukeses kvartstorusse, mis ühest otsast oli tõmmatud kapillaariks. Samasse torusse asetati difusioonikeha ja juhiti läbi toru vesinikku. Temperatuurini 700°C üleskoetud standardssesse toruahju Электродело, 1951, 220 V, 1200 W viidi kvart-

toru laevukesega, nii et kapillaarne osa ulatus ahjust välja. Temperatuur tõsteti kuni 1050°C ja kuumutati proovi vesiniku voolusel temperatuuril ühe tunni vältel. Peale kuumutamist võeti toru ahjust ja lasti vesiniku voolus jahtuda. Proovis olev tsink moodustas kvartstoru kapillaarse osa alguses kirmetise. Hiljem kirmetis lahustati vähese hulga kuuma soolhappega (1:1) ja lisati mõni tilk perhüdrooli. Seda lahustamisprotsessi korrati. Kui kirmetis antud viisil täielikult ei lahustunud, kasutati lahustamiseks kuuma lämmastikhapet (1:1) ja vett vaheldumisi. Lõpuks loputati kapillaar vähese hulga veega ja saadud lahus aurutati kvartstiiglis vesivannil kuivaks. Kogu proovi töötlemine antud meetodil ühes abitöödega kestab ligikaudu 2 tundi. Seeriaviisilisel määramisel ja töötamisel mitme kuumutustoruga lüheneb nimetatud aeg peaaegu poole võrra.

Et selgitada kadmiumi ja plii eraldamist, võeti mullaproovid nr. 28 A₁ (leostunud kamarkarbonaatmuld Saaremaa keskkõrgustikult) ja nr. 49 A₁ (leostunud kamarkarbonaatmuld Pajusilt) ning võeti neist spektrogrammid ИСП-22 abil. Samuti võeti spektrogrammid peale nimetatud muldade kuumutamist vesiniku voolus tekkinud kirmetistest. Orienteeriv spektrogrammide võrdlemine näitas, et esialgsetes muldades leidus pliid tugevate, kadmiumi aga vaevumärgatavate jälgedena. Kirmetiste spektrogrammides esines plii vaevumärgatavates jälgedes, kadmiumi aga üldse mitte. Et kadmium ja plii ei eraldunud täielikult, nagu analüüsist järeldus, pole meetod sobiv nimetatud metallide eraldamiseks muldadest. Tsingi kohta W. Geilmanni ja R. Neebi poolt (2) antud andmeist nähtub, et ühe tunni vältel temperatuuril 1050°C toimub tsingi täielik eraldumine.

Edasi uuriti antud meetodi reprodutseeritavust ja täpsust tsingi suhtes, milleks võeti mullaproov nr. 7 A₁ (keskmise sügavusega tüüpiline kamarkarbonaatmuld Eesti NSV rähkmuldade valdkonnast). Tsink eraldati eespool kirjeldatud meetodil ja määrati ditisoonimeetodil, mis on antud G. G. Bergmanni poolt (3). Teostati neli paralleelkatset. Saadud tulemuste põhjal iseloomustati meetodi reprodutseeritavust ja täpsust vastavalt A. M. Dõmovi, S. A. Gussinskaja jt. poolt antud matemaatilisele meetodile (4).

Katsete tulemused on antud alljärgnevas tabelis.

Katse nr.	Zn-sisaldus %	Hälbe suurus aritmeetilisest keskmisest
1	0,0018	0,00012
2	0,0019	0,00002
3	0,0019	0,00002
4	0,0021	0,00018
Keskmine 4-st katsest	0,00192	Hälbe keskmine suurus aritmeetilisest keskmisest $\Delta = 0,000085$

Arvutati reprodutseeritavus (σ) valemi järgi

$$\sigma = 1,25 \cdot \Delta$$

$$\sigma = 1,25 \cdot 0,000085 = \pm 0,000106.$$

Nüüd leiti ruutkeskmine hälve aritmeetilisest keskmisest

$$S = \frac{\sigma}{\sqrt{n}},$$

kusjuures n oli teostatud katsete arv.

$$S = \frac{0,000106}{\sqrt{4}} = \pm 0,000053.$$

Tõenäoline ruuthälve aritmeetilisest keskmisest ehk täpsus arvutati valemist $\varepsilon = S \cdot T_{\alpha}$, kus T_{α} on normeeritud kõrvalekallete koefitsient väikesel katsete valikul.

T_{α} leidmiseks kasutati A. M. Dlini poolt antud tabelit (5), võttes $\alpha = 0,95$, mis paljude praktiliste määramiste jaoks on täiesti küllaldane. Tabelis vajalik K leitakse valemi abil $K = n - 1$, on seega käesoleval juhul 3 ning nende andmete alusel saadi tabelist T_{α} väärtuseks 3,18.

$$\varepsilon = 0,000053 \cdot 3,18 = \pm 0,00017\%.$$

Siit näeme, et tõeline Zn-sisaldus mullas asub antud analüüsi andmeil 0,00175 kuni 0,00209% piirides.

Andmeist lähtudes võib öelda, et reprodutseeritavus ja täpsus antud meetodil on rahuldavad.

Et toodud meetod meid rahuldab, siis kasutati seda tsingi eraldamiseks mõningatest tüüpilistest Eesti NSV muldadest ning määrati tsink ditisoonimeetodil.

Resultaadid on esitatud alljärgnevas tabelis.

Mullaproovi nr. ja horisont	Mulla tüüp	Mullastiku valdkond	Keskmine Zn-sisaldus proovis %
7 A ₁	keskmise sügavusega tüüpiline kamarkarbonaatmuld	rähkmuldade valdkond	$1,9 \cdot 10^{-3}$
15 A ₁	gleistunud leetunud kamarkarbonaatmuld	jääkkarbonaatne	$4,3 \cdot 10^{-4}$
18 A ₁	leetunud kamargleimuld	settealade	$3,8 \cdot 10^{-3}$
21 A ₀ A ₁	karbonaatne kamargleimuld	jääkkarbonaatne	$2,9 \cdot 10^{-4}$
38 A ₁	nõrgalt leetunud kamarleetmuld	Peipsi-äärne	$2,4 \cdot 10^{-4}$

KOKKUVÕTE

1. Kõrgel temperatuuril vesinikuga taandamise meetod tsingi otseseks eraldamiseks on Eesti NSV muldadel rakendatav, kiiresti teostatav ning eraldamisprotsessil on välditud mikroelementide sisseviimine.

2. Katsete reprodutseeritavus antud meetodil on $\pm 0,000106$ ja täpsus $\pm 0,00017\%$ kasutatud kaalutiste suhtes.

3. Töö tulemusena on saadud esmakordselt andmed tsiingi kui mikroelemendi sisalduse kohta mõningates tüüpilistes Eesti NSV muldades, kusjuures tsiingisisaldus kõikus $2,4 \cdot 10^{-4}$ kuni $3,8 \cdot 10^{-3}\%$ piirides.

4. Nimetatud meetod pole sobiv plii ja kadmiumi otseseks eraldamiseks Eesti NSV muldadest.

KIRJANDUS

1. Виноградов А. П., Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах, Изд. АН СССР, 1957.
2. Geilmann, W. ja Neeb, R., Angew. Chem., 1, (1955).
3. Бергман Г. Г. Сб.: Методы определения микроэлементов, Изд. АН СССР, 1950.
4. Дымов А. М., Гусинская С. А., Корнцкий О. Г., Шрейдер Ю. А., Зав. лаб. 21, 504—506, (1955).
5. Длин А. М., Математическая статистика в технике. Изд. Сов. наука, 1951.

Поступило
29. 10. 1959.

О ВЫДЕЛЕНИИ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ЦИНКА, КАДМИЯ И СВИНЦА С ПОМОЩЬЮ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВОДОРОДОМ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Р. Тани и М. Винт

Резюме

Целью данной работы было исследование возможности выделения цинка из почв Эстонской ССР путем непосредственного восстановления в струе водорода при высоких температурах и выяснение репродуктивности и точности этого метода.

Установлено, что

1. Указанный метод хорошо применим для выделения цинка из почв Эстонской ССР, причем основными преимуществами этого метода является быстрота и то, что этим путем исключается возможность введения цинка извне в течение самого процесса.

2. Репродуктивность этого метода равна $\pm 0,000106$ и точность $\pm 0,00017\%$ от навески почвы.

3. Содержание цинка в ряде типичных почвенных разностей Эстонской ССР определено впервые и колеблется в пределах от $2,4 \cdot 10^{-4}$ до $3,8 \cdot 10^{-3} \%$.

4. Данный метод не применим для прямого выделения свинца и кадмия из почв ЭССР.

DIE MÖGLICHKEITEN DES AUSSCHIEDENS DER MIKRO-ELEMENTE ZINK, KADMIUM UND BLEI MITTELS REDUZIERUNGSVERFAHREN MIT WASSERSTOFF BEI HOHEN TEMPERATUREN

R. Tani und M. Vint

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit ist das Reduzierungsverfahren mit Wasserstoff bei hohen Temperaturen zwecks unmittelbarer Ausscheidung des Mikroelements Zink aus den Erden der Estnischen SSR erfolgreich angewandt worden.

Die Reproduktivität war $\pm 0,000106$, und die Genauigkeit $\pm 0,00017\%$ in bezug auf die angewandten Erdmengen.

Als Ergebnis der Arbeit erhielt man über den Zinkgehalt einiger in der Estnischen SSR typischen Erden vorläufige Angaben, welche Schwankungen von $2,4 \cdot 10^{-4}$ bis $3,8 \cdot 10^{-3}\%$ aufwiesen.

Die angeführte Methode ist zur direkten Ausscheidung von Blei und Kadmium aus Erden nicht geeignet.

OKSÜPÜROVHNAMARJAHAPPEST

M. Soots

Orgaanilise keemia kateeder

I

Kolme süsinikuga hapnikku sisaldavad ühendid, mida võib vaadelda kui glütseriini hapendusprodukte, omavad suhkrute muutuste uurimisel ja biokeemias suurt tähtsust. Näiteks heksoosid, kui neid töödelda teatud tingimustel leelistega, lagunevad kolme süsinikuga hapniku ühenditeks. Oletatakse, et nad lahja leelise toimel lagunevad kõigepealt kaheks trioosi molekuliks (1, 5, 2) : glütseriinaldehüüdiks ja dioksüatsetooniks, mis dehüdratiseerumisel muutuvad metüülglüoksaaliks (saagis Na-bikarbonaadiga kuni 15%). Tugevama alusega töödeldes saadakse 53% de-piimhapet (3, 4, 6). Selline muutumisreaktsioon oleks võimalik üle metüülglüoksaali kui vaheprodukti, kuid* märgitud C¹⁴-aatomiga teostatud uurimiste andmed ei ühti selle skeemiga, mistõttu see küsimus vajab veel uurimist (7). Leeliseses pliilahuses lagunedes annab glükoos enool-tartroonaldehüüdi ehk nn. reduktooni (8), mis oma endioolstruktuuriga on keemiliselt sarnane askorbiinhaptega.

Elusorganismis on püroviinamarjahape amiinohapete manulusel kergesti oksüdeeritav oksüüpüroviinamarjahappeks (9, 10). Oksüüpüroviinamarjahapet on leitud ka taimede rohelistest osadest (11).

Mitmed nimetatud ühendeist võivad kergesti üksteiseks üle minna harilikkude reaktiivide toimel ja temperatuuri muutumisel, eriti kergesti ja kiiresti aga biokeemilistes protsessides vastavate ensüümide toimel. Kõige vähem andmeid ses suhtes on oksüüpüroviinamarjahappe H₂COH.CO.COOH kohta. Selle ühendi uurimise raskused on tingitud peamiselt sellest, et karboksüülrühmaga on seotud epimeriseeruvate omadustega radikaal (CH₂OH.CO —) ja et hape omab väga reaktsioonivõimelisi funktsionaalseid rühmi. Peale selle on mõningaid raskusi ühel või teisel teel sünteesitud happe puhastamisega.

Käesoleva töö ülesandeks seati täiendavalt uurida tuntud meetodil sünteesitud oksüüpüroviinamarjahappe eraldamist, puhastamist ja tema keemilisi omadusi.

II

Kirjanduses on antud oksüproviinamarjahappe (järgnevalt tähistatud lühendiga opvh.) sünteesiks põhiliselt kaks meetodit:

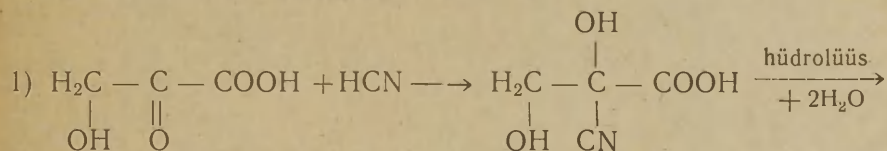
1) lähtudes kolloodiumvillast, mõjudes sellele alkoholse naatriumhüdrosüüdiga (12);

2) lähtudes glütseriinhapest, oksüdeerides seda vesinik-ülilhapendiga kahevalentse raua manulusel (Fe^{2+} -glütseraadina) (13, 14).

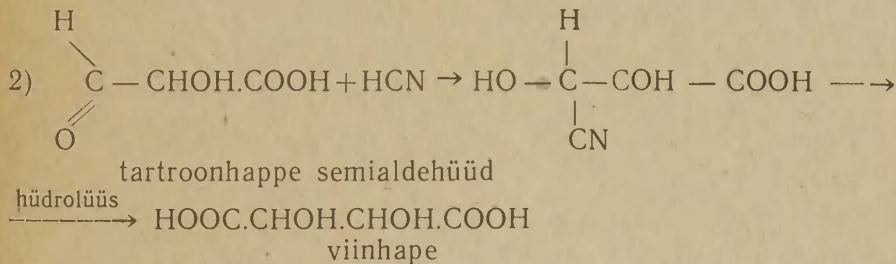
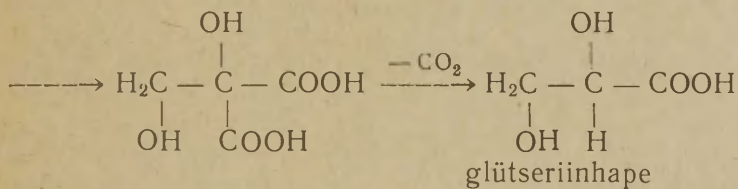
Esimesel meetodil sünteesides on opvh. saagis väga väike ja lämmastikuühenditest puhastamine raske, teise meetodi puhul jääb lõpp-produkti teatud osa kolmevalentset rauda, millest täiesti vabanemiseks puudub senini meetod.

Käesoleva ajani ei ole veel selge, kas üht või teist sünteesi meetodit kasutades saadakse keto-oksühape, s. o. oksüproviinamarjahape, või aldehüüd-oksühape, s. o. tartroonhappe semialdehüüd, või eksisteerivad teatud tingimustel mõlemad happed koos (14, 15, 16, 17, 18).

Opvh. keto- või aldehüüdhappena esinemist on katsutud määrata tsüaanhüdrisünteesiga järgmisel kaalutlusel:



oksüproviinamarjahape



Selliselt töötles Willi meetodil sünteesitud oksüproviinamarjahapet 1891. aastal Aberson (15) ja sai lõpp-produktiks glütseriinhape, lugedes sellega tõestatuks ketohappe, s. o. oksüproviinamarjahappe struktuuri. 1905. aastal teostasid Neuberg ja Silbermann (16), et Willi meetodil saadud hapet KCN-ga töö-

deldes nad said lõpp-produktiks viinhappe, ja väitsid, et tegemist on siin uroonhapete tüüpi aldehüüdoksühappega, nimetades hapet aldehüüdglütseriinhappeks.

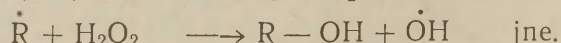
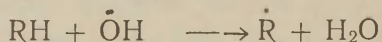
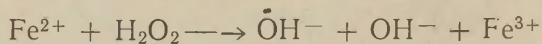
1912. aastal Fenton ja Wilks (14), uurides Fentoni meetodil sünteesitud oksüüpüroviinamarjahapet ja töödeldes hapet samuti kui Neuberg ja Silbermann KCN-ga, said lõpp-produktiks glütseriinhappe ning pidasid võimalikuks, et sel meetodil sünteesitud hape on oksüüpüroviinamarjahape või dihidroksüakrüülhape.

Et tsüaanhüdriini reaktsioon teostati Neubergi ja Silbermanni poolt nõrgas leelises keskkonnas (väike KCN liig) 10 ööpäeva vältel harilikul toatemperatuuril, s. t. tingimustes, kus võivad kulgeda tautomeersed muutused ja aldoolne kondensatsioon, ei saa probleemi pidada lahendatuks. Nii arvavad Berl ja Fedor (18), et Willi meetodil nitrotselluloosist saadud oksüüpüroviinamarjahape lahuses eksisteerivad koos keto- ja aldehüüdhape. Orgaanilise sünteesi seisukohast omab suuremat tähtsust Fentoni meetod.

III

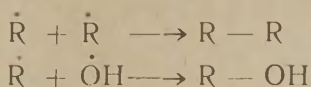
Lähteaineks oksüüpüroviinamarjahappe sünteesil Fentoni järgi on glütseriinhape. Glütseriinhappe oksüdeerimine teostatakse vesinikülihapiendiga Fe^{2+} manulusel. Viimane viiakse reaktsiooni keskkonda glütseriinhappe soolana. Selle väga huvitava oksühapete oksüdeerimise viisi avaldas Fenton 1900. aastal, olles kasutanud juba varem mitmesuguste orgaaniliste ühendite oksüdeerimiseks vesinikülihapiendit kahevalentse raua manulusel (käesoleval ajal nimetatud «Fentoni reaktiiviks»). Ta on avaldanud sel alal laialdaselt uurimistöid alates 1876. aastast.

Fentoni reaktiivi oksüdeerivasse mehhanismi on aga alles viimasel kahel aastakümnel mõningal määral selgust saadud. Nii on teada, et see süsteem on võimas vabade OH-radikaalide generaator. Ühtlasi on ta ka väga komplitseeritud süsteem oksüdeerimisreaktsioonide teostamisel, sest reaktsiooni käigus tekkiv Fe^{3+} -ioon on ise mõnede taandavate ühendite puhul oksüdeerija (30) ja ka H_2O_2 lagundaja. Peale selle võivad tekkinud vabad orgaanilised radikaalid mitmeti reageerida. Käesoleval ajal on näidatud, et Fentoni reaktiiviga oksüdeerimine võib kulgeda ahelreaktsioonina ja radikaalse reaktsioonina (20). Mõlemal juhul võtab vaba radikaal OH orgaanilisest ühendist ära vesinikuatomi, moodustades vee, ning tekib vaba orgaaniline radikaal. Kui uus radikaal on võimeline lõhkuma vesinikülihapiendi O—O sidet, siis on võimalik ahelreaktsioon skeemi järgi:



Sellisel kulgeb näiteks primaarsete alkoholide hapendumine (21).

Kui uus radikaal ei ole võimeline H_2O_2 hapnikkude vahelist sidet lõhkuma, siis orgaanilised radikaalid rekombineeruvad üksteisega või OH-radikaaliga skeemi järgi:



Sellisel kulgeb näiteks reaktsioon toluooli oksüdeerimisel Fentoni reaktiiviga (22). Seega teostub oksüdeerimine orgaanilises molekulis selle vesiniku asendamise teel hüdroksüülrühmaga.

Millise vesiniku aatomi kaudu kulgeb reaktsioon glütseriinhappe oksüdeerimisel Fentoni reagentiga, ei ole teada. Kui see kulgeb 2. süsiniku kaudu, tekiks oksüdeeritud produktina oksü-püroviinamarjahape, kulgeb see aga 3. süsiniku vesiniku kaudu, saaksime vastavalt tartroonhappe semialdehüüdi.

IV

Autori poolt teostatud glütseriinhappe oksüdeerimise katsetel Fentoni meetodil, lasti oksüdeeritud segul stabiliseerumiseks seista külmas ca üks tund. Kui segu seisis kauem külmutuskapis, näiteks üle öö, sadenes klaasanuma seintele ja põhjale kollane teraline sade, mis analüüsimisel osutus ferrooksalaadiks. Värskest oksüdeeritud lahuses esineb vaid kolmevalentne raud ja reaktsiooni teostamisel madalal temperatuuril ($0-5^\circ C$) oksaalhapet nimetamisväärselt ei teki (ca 0,05%). Ferrooksalaadi tekkest võib aga järeldada, et oksüdatsiooniprotsess kulgeb kolmevalentse raua arvel (autooksüdatsioon) edasi, andes lõpp-produktiks oksaalhappe, ja kolmevalentne raud taandub kahevalentseks. Kogu raud siiski aja jooksul välja ei sadene (2—3 nädalat), opvh. hulk lahuses sel ajal aga pidevalt väheneb, kuni teda enam määrata ei saa. See fakt osutab sellele, et pärast Fentoni reaktiiviga glütseriinhappe oksüdeerimise reaktsiooni lõppu tuleb lahuses esinev kolmevalentne raud kvantitatiivselt ja kiiresti ärastada. Autori poolt teostatud uurimisel selgus, et Fentoni meetodil sünteesitud opvh-t ei ole võimalik täiesti rauast puhastada ei alkoholi ja eetri seguga sadestamise teel (13) ega ka pliiisoolana sadestamisel pliiatsetaadi äädikhappelise lahusega, nagu seda teostatakse opvh. sünteesi puhul nitrotselluloosist (12), (15), (16). Opvh. pliiisoolana sadestamisel kaasamineva raua hulk on kõikuv (0,04—0,2%).

Selgus, et glütseriinhappe oksüdeerimisel Fentoni reaktiiviga tekkivat kolmevalentset rauda on võimalik kvantitatiivselt eraldada sadestamise teel ekvivalentse hulga $K_4Fe(CN)_6$ -ga, kui reaktiiv viia reaktsioonisegusse vesilahusena, tugevasti segades mõne minuti vältel temperatuuril $5-10^\circ C$, ja sademe filtreerimine teostada mõne tunni jooksul peale reaktiivi lisamist. Oksü-

püroviinamarjahapet sadestub kaasa tähtsusetul hulgal. Opvh. edasine puhastamine kaaliumist ja reageerimata jäänud glütseriinhappest selle väljasadestamise teel pliisoolana ei andnud rahuldavaid tulemusi, sest pliisoola lõhkumisel H_2S -ga jääb osa väävlit ühendina sisse, millest täielikult lahtisaamine on väga raske ja mis segab edasist opvh. uurimist. Seepärast, et vältida H_2S -ga töötlemist, sadestati opvh. lahusest Ba-soolana. Selleks lisatakse rauast eraldatud filtraadile värskelt sadestatud $BaCO_3$ intensiivsel segamisel kuni pH 4 (mo.) ja edasi $Ba(OH)_2$ -lahust, kuni sademe tekkimine lõpeb (np.). Sade filtreeritakse ja pestakse $Ba(OH)_2$ veega (pH=8—9) kaaliumi ionist puhtaks. Edasi märg sade suspendeeritakse destilleeritud vees ja lisatakse H_2SO_4 (1 n) kuni happelise reaktsioonini, filtreeritakse ja filtraadist sadestatakse baarium ekvivalentse hulga 0,1 n H_2SO_4 lisamisega. Uuesti filtreeritud filtraat aurutatakse kokku vaakuumis. Sademe tekkimisel see filtreeritakse ning edasi võib filtraadi kuivaks aurutada vaakuumis $37^\circ C$.

EKSPERIMENTAALNE OSA

I. Süntees

1. Lähteained

- Sünteesil kasutatav glütseriinhape sünteesiti glütseriinist (x4) Debusi järgi (23). Saadud produkt oli nõrgalt kollakas 20%-line vesilahus. Aldehüüde ei sisaldanud (Fehlingi lahuse reakts.), NO_3 -st oli puhas (brutiini reakts.).
- Kasutatav H_2O_2 — 30%-line vesilahus (x4).
- $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ — roheka tooniga läbipaistvad kristallid (ЧДА)
- $K_4Fe(CH)_6 \cdot 3H_2O$ (ЧДА).
- $Ba(OH)_2$ (ЧДА).

2. Glütseriinhappe oksüdeerimine ja rauavaba opvh. eraldamine

Opvh. sünteesiks võeti glütseriinhapet 0,025 gM, H_2O_2 —0,025 gM 10%-lise vesilahusena ja $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ — 0,0025 gM.

Rauavaba opvh. süntees teostati nagu eespool (lk. 163) kirjeldatud.

Sünteesil saadud lõppfiltraat aurutati kokku vaakuumis temperatuuril $37-40^\circ C$ kuni tahke siirupini (teatud kleepuvusega). Edasi kuivatati vaakuumis P_2O_5 peal kolm päeva. Nii saadud produkt on helepruunikat värvust rabe mass, mis klaaspulgaga hõõrudes kergesti mureneb pruunikaks pulbriks. Mikroskoobi all vaadatuna on ta läbipaistev pruunikas klaasitaoline poorne mass, ilma kristallkujuta. Aine on väga hügrokoopne, lahustub jäägita etanoolis ja metaanoolis.

Naatriumhüdrosüüdiga tiitrides, arvutades oksüpüroviinamarjahappele, saadi preparaadis opvh-t 96,8%.

Et preparaat on väga hügrokoopne, siis ülejäänud 3,2% võib arvata niiskuseks.

Saagis on 68% teoreetilisest, arvutatud glütseriinhappest.

3. Absoluutse eetriga töötlemine

0,865 g sünteetisid opvh. preparaati ekstraheeriti kolm korda á 10 ml peroksiidivaba absoluutse eetriga ja jäeti siis 10 ml eetriga üheks ööks suletult seisma. Esimene ja teine ekstrakt olid kollakad, kolmas värvusetu. Öö läbi seismisel saadud ekstrakt oli väga nõrgalt kollakas. Seejuures kolmas ja öö läbi seismisel saadud eetri ekstrakt aurutatult ei sisaldanud praktiliselt lendumata ainet (kokku ca 4 mg). Esimene ja teine ekstrakt ühendati ja lisati kaks mahusosa veevaba n-heptaani, segati ja jäeti suletult seisma toatemperatuuril. 4—5 tunni pärast hakkasid klaasanuma seinale ilmuma peened kristallid. Edasi moodustusid mõne päevaga tugevasti anuma seinale kleepunud ümarad kristallkogumid (nagu kristalliseerunud tilgad), mis kasvasid 2—3-mm-se läbimõõduni. Sellise kristallkogumi keskmine kaal oli 2 mg (vt. foto). Viieandal päeval, kui kris-



Foto nr. 1.
Tartroonhappe semialdehüüdi kristallkogumid.

tallide juurdeteket enam märgata ei olnud, valati emalahus teise kolbi, pesti kristalle eeterheptaani lahusega ja siis puhta heptaaniga ning kolb suleti õhukindlalt. Pesemislahused ühendati emalahusega, lisati veel $\frac{1}{3}$ üldmahust n-heptaani ja jäeti suletult seisma. Sellest segust sadenes mõne päeva jooksul veel veidi nõrgalt pruunikat, tihedasti klaasile kleepuvat ainet, väga vähe ka värvusetu peeni kristalle.

Eetris lahustumata osa aurutati vaakuumis eetrist kuivaks ja saadi 0,650 g helepruunikat pulbrit, millel mikroskoobi all vaadates oli samasugune ehitus nagu enne eetriga ekstraheerimist (amorfne). Tiitrides NaOH-ga saadi arvatult opvh-le 97,8% oksüüpüroviinamarjahapet.

Eetri ja n-heptaani segust väljakristalliseerunud kristalle kolvi seintelt enne analüüsi ei eraldatud, sest kardeti neile niiskust ligi lasta, vaid jäeti klaasi külge, nii nagu nad välja kristalliseerusid, ja võeti sealt igaks analüüsiks vastav hulk kristalle vahetult enne analüüsi. Keskmised kristallkogumid kaalusid 2—2,5 mg ja neid oli kokku 21, peale selle poole väiksemaid 15 ning väga väikesi üsna vähe. Seega, arvestades kristallkogumite hulka ja kaalu, oli ligikaudne saagis 75 mg. Peale selle oli kolvi põhjas kilena pruunikat klaasile kleepunud ainet 12 mg.

Väljakristalliseerumata ainega eetri ja n-heptaani lahus aurutati vaakuumis kuivaks. Järele jäi pruunika läbipaistva kilena 85 mg, mis jäeti samasse kolbi suletult analüüsiks.

Seega saadi eetriga töötlemisel:

1) eetris lahustumata osa ca 75%

2) eetris lahustunud osast eetri ja heptaani segus väljakristalliseerunud kristallid	ca	8,6%
3) eetri ja heptaani segust väljakristalliseerumata osa	ca	9,8%
	Kadu	7,6%

II. Analüüs

Ulalkirjeldatud produktidega teostati rida kvalitatiivseid määramisi. Paralleelselt tehti katseid ka varem Willi meetodil sünteesitud produktiga. Määramiste tulemused on koondatud tabelisse I.

Oksaal- ega mesoksaalhappeid preparaatides ei esinenud.

Kristallid. Eetri ja heptaani segust saadud kristallide sulamistäpp määrati 1,0 m/m kapillaaris. Temperatuuril 130—135° C muutuvad valged kristallikesed kollaseks ja 146—147° C juures sulavad gaasi eraldumisega.

Gramm-ekvivalendi määramine teostati 0,01 n NaOH-ga tiitrides.

Teoreetiline (CHO · CH(OH) · COOH) — 104
Leitud — 105,5

Eetris lahustumata osa. Eetris lahustumata osast sünteesiti tema Ca-sool: neutraliseerides happe vesilahuse CaCO₃-ga, koondati filtraat vaakumis ja sool sadestati alkoholiga, filtriti, pesti absoluutse alkoholi ja eetriga ning kuivatati temperatuuril 100° C konstantse kaaluni.

0,1850 g-st Ca-soolast saadi 0,0275 g CaO, mis vastab 14,83%-lisele Ca-sisaldusele.

Teoreetiliselt (C ₃ H ₃ O ₄) ₂ Ca · H ₂ O	15,1%
Leitud (100°)	14,8%
Fentoni poolt leitud (100°)	15,3% (14)
Willi poolt leitud (110°)	14,2% (12)

KATSEANDMETE ARUTLUS

Katseandmetest nähtub (tabel 1), et Fehlingi lahust taandavad kõik sünteesitud opvh. preparaadid kergesti ja juba külmalt (Willi meetodil sünteesitud hape — soojendamisel) samuti ka Nessleri reaktiivi. See näitab väga aktiivse karbonüülrühma ja OH-rühma kombinatsiooni esinemist molekulis (glütseriinaldehüüdi, dioksüatsetooni, endiooli tüüpi). Samuti taandavad kõik preparaadid ka 2,6-dikloorfenoolindofenooli lahust. Teiste reagentide suhtes erinevad preparaadid, välja arvatud kristallid eetri ja n-heptaani segust ja Willi meetodil sünteesitud preparaat, omavahel.

1. Eetris lahustumata osa. Fentoni meetodil glütseriinhape oksüdeerimisel saadud ja rauast puhastatud opvh. eetris lahustumata osa omab analüüsi andmetel ainsana preparaatidest aktiivset metüleenrühma. Selle reaktsiooni teostamisel p-nitroosodimetüülaniliiniga võis ka reaktsiooni produktides peale lahja HCl-ga keetmist tõestada hüdroksüülamiini ja niklisoola abil α-diketooni esinemist, mis täiendavalt kinnitab aktiivse metüleenrühma olemasolu preparaadis. Et ka reaktsioon Bi₂O₃-ga keto- ja aldehüüdalkoholidele on jaatav, siis tuleb seda ühendit pidada ketoaldehüüdhappeks, seega oksüproviinamarjahappeks valemiga H₂C(OH) — CO — COOH.

Tabel 1

Nr.	Analüütilise reaktsiooni nimetus	Eetris lahustumata osa	Kristallid eetri ja n-heptaani segust	Eetri ja n-heptaani segus lahustuv osa	Willi meetodil sünt. hape
1.	Reaktsioon p-nitrooso-dimetüülaniiliiniga — C — CH ₂ — rühmale (24) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} - \text{CH}_2 \end{array}$	+	—	—	—
2.	Reaktsioon Bi ₂ O ₃ -ga (25) rühmadele $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} - \text{CH} - \text{ja} - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \quad \quad \quad \text{O} \quad \text{OH} \end{array}$	+	+	—	+
3.	Reaktsioon TiCl ₃ -ga — C=C — rühmale (26) (27) $\begin{array}{c} \quad \\ \text{OH} \text{ OH} \end{array}$	×	—*	++	—
4.	Nessleri reaktiivi taandamine (24)	++	++	++	++
5.	Fehlingi lahuse taandamine	++	++	++	++
6.	Äädikhappelise AgNO ₃ taandamine	—	—	+	—
7.	Hapu J ₂ -lahuse taandamine (19)	×	—	+	—
8.	Kaaliumferritsüaniidi taandamine	+	++	++	+
9.	2,6-dikloorfenoolindofenooli taandamine	+	+	+	+
10.	Molischi proov	++	+	×	+
11.	FeCl ₃ -ga violetse kompleksi moodustamine leelises keskkonnas	×	—	+	—
12.	Osasooni moodustumine fenüülhüdrasiiniga	+			+
13.	Kõrgelt taandavate ühendite tekimine kuumutamisel äädikhappega	+	—	+	—

Märkused: 1) + — reaktsioon jaatava tulemusega
 ++ — reaktsioon kulges kohe või juba külmalt
 × — nõrgalt fikseeritav või eriti tugevatel tingimustel kulgev reaktsioon
 2) — — reaktsioon eitava tulemusega
 * — tekkis valge sade

Reaktsioon TiCl₃-ga endioolile annab nõrga reaktsiooni, mis aga siiski näitab, et eetris lahustumata osas on veidi endioolrühmaga ühendit. Eetriga ekstraheerimise teel seda kõrvaldada ei saa, kuigi endioolne osa, nagu katseandmetest nähtub, on lahustuv. Kohe peale eetriga ekstraheerimist ja vaakuumis kuivatamist on TiCl₃ reaktsioon praktiliselt negatiivne, kuid mõne aja pärast (3–4 tundi) on see uuesti kindlalt fikseeritav. Nähtavasti tekib ketovormist endioolset vormi.

FeCl₃-ga eetris mittelahustuv osa leelises pH 12–13 violetset värvust ei anna, nagu seda annab glütseriinhape oksüdeerimisest tekkinud värske opvh.

Kui valada antud preparaadi vesilahusele, kuhu eelnevalt on lisatud tilk FeCl_3 -lahust, katseklaasi põhja ca 20%-list NaOH -lahust jahutades, siis mõne aja järel (1—2 tundi) on märgata vedeliku alumises osas violetse värvuse tekkimist, mis 3—4 tunni pärast aeglaselt kaob, muutudes kollaseks. On ilmne, et eetris mittelahustuv osa ei oma sellise konfiguratsiooniga molekuli, mis kolmevalentse rauaga moodustaks violetse kompleksi, vaid see tekib alles tugevas leelises.

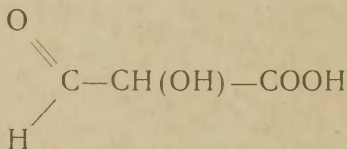
Tabel 2

Nr.	Aine nimetus	Rf	Ilmutusreagent
1.	Eetris mittelahustuv osa	0,42	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ lahus
2.	Eetri ja n-heptaani segus lahustuv osa	0,53	AgNO_3 äädikhappeline lahus
3.	l-askorbiinhape	0,40	"
4.	Eetri ja n-heptaani segust kristalliseerunud osa	0,56	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ lahus
5.	Willi meetodil sünteesitud hape	0,29 ja 0,35	"

2. Eetri ja n-heptaani segust väljakristalliseerunud kristallid.

Kristallid on läbipaistvad värvuseta nõeljad lehekesed, mis on kogunenud tihedamaks või hõredamaks kogumikuks ning kleepunud klaasi külge. Sulamistäpp 146—147° C. Kristallide analüüsi põhjal võib pidada ainet puhtaks.

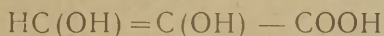
Nagu katseandmetest nähtub, ei anna kristallid p-nitroosodimetüülaniliiniga aktiivsele metüleenrühmale iseloomulikku reaktsiooni, kuna aga Bi_2O_3 taandamine toimub. TiCl_3 reaktsiooni järel puudub endioolne rühm. Hapu J_2 ja AgNO_3 ei taandu, kuna $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ seevastu taandub kiiresti ja kindlalt. Katseandmetest selgub, et preparaat võib olla vaid aldehüüdoksühape. Seega võib pidada kristalle tartroonhappe semialdehüüdiks ehk aldehüüdoglütseriinhappeks valemiga



FeCl_3 -ga violetset värvust ei anna ei pH 12—13 juures ega ka tugevama leelisega seistes.

3. Eetri ja n-heptaani segus lahustuv osa. Pruuni tooniga tahke siirup. Nagu katseandmetest selgub (tabel 1), p-nitroosodimetüülaniliin aktiivset metüleenrühma ei näita, samuti ei näita Bi_2O_3 reaktsioon α -keto (aldehüüd) alkoholi gruppi. Seevastu TiCl_3 reaktsioon endioolile näitab intensiivse värvusega selle

rühma esinemist. Ka on sel preparaadil tugevamad taandavad omadused kui eelmistel preparaatidel. Seetõttu oli teda võimalik kromatografeerimisel ilmutada paberil AgNO_3 -lahusega (tabel 2). Analüüsi andmetel on põhjust arvata, et see preparaat koosneb peamiselt (vähese hulga eetri ja n-heptaani segust väljasadestamata tartroonhappe semialdehüüdiga) 1,2-dioksüakrüülhapest valemiga



FeCl_3 -ga leeliseses (sooda) lahuses annab selgelt nähtava violetse värvuse, kuid lahuses on näha ka pruunikaskollast värvust. Violetne värvus tekib kiiresti nagu Fentoni meetodil oksüdeeritud glütseriinhappe värskes segus. See näitab, et aine konfiguratsiooniga, mis moodustab FeCl_3 -ga violetse kompleksi, on selles preparaadis olemas ega teki leelises seisimisel nagu esimese preparaadi puhul (eetris lahustumata osa — oksüproviinamarjahape). Et violetse värvuse tekkimine on tundlik värvireaktsioon nagu TiCl_3 reaktsiooni, siis katsetel ühe ja sama preparaadi lahusega neid reaktsioone võrreldes võis konstateerida, et endioolse rühmaga ühendi kontsentratsioon oli tunduvalt suurem (värvus tugevam) kui violetset rauakompleksi moodustava konfiguratsiooniga ühendi kontsentratsioon. Et katsetel keto- ega aldehüüdihape violetset värvust otseselt ei andnud, siis on see kontsentratsiooni erinevus arvatavasti tingitud tsis-trans-isomeeriast (29) (30). Et neis katsetes ei saadud teha kvantitatiivseid määramisi, siis vajab see küsimus veel uurimist.

4. Katseandmetest nähtub, et Willi meetodil sünteesitud happe keemilised omadused ühtivad peaaegu täielikult kristallidena saadud tartroonhappe semialdehüüdi omadustega. Suur erinevus esineb aga välimuses ja lahustuvuses. Willi meetodil sünteesitud hape, Neuberger-Silbermanni (16) järgi «aldehüüdglütseriinhape», on helepruun amorfne pulber (tahke siirup). Välimusest sarnaneb ta rohkem käesolevas töös sünteesitud eetris mittelahustuva osaga, kuid ei oma aktiivset metüleerühma, ei anna ka tugevas leelises FeCl_3 -ga violetset rauakompleksi ja alkoholis lahustub vähe. Kuna ka Fehlingi lahuse valastamine nõuab märksa tugevamaid tingimusi (soojendamine), siis võib arvata, et ta on mõningal määral polümeriseerunud, mida näib kinnitavat ka E. Berli ja A. Feodori uurimus (18).

Et tartroonhappe semialdehüüd kristalsel kujul, nagu ta käesolevas töös saadi, või Willi meetodil sünteesitud kujul vesilahuses ka mitme tunni vältel seistes ei näita TiCl_3 reaktsiooniga endioolset gruppi, seevastu aga oksüproviinamarjahappes (eetris mittelahustuvas osas) võib tõestada dioksüakrüülhappe esinemist ja tekkimist (eetriga ekstraheerimisel), siis see näitab, et harilikel tingimustel nihkub isomeriseerumine nähtavasti aeglaselt tartroonhappe semialdehüüdi suunas:

$\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH} \rightarrow \text{CH}(\text{OH})=\text{C}(\text{OH})-\text{COOH} \rightarrow$
 $\rightarrow \text{OHC}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$ ning viimane vorm esineb püsivamana
(püsiv veel 100°C (13, 15)).

Kuumutuskatsetel äädikhappega andis eetris mittelahustuv osa kõrgelt taanduva happe (happed), kuna saadud kristallid ja Willi meetodil sünteesitud hape ei andnud mingeid kõrgelt taandavaid, askorbiinhappe taandamisvõimega ühendeid, mis veel kord kinnitab nende hapete keemilist sarnasust.

Kromatografeerimisandmetest selgub, et igal happel on isesugune R_f väärtus, kusjuures Willi meetodil sünteesitud happel on kaks vööndit ja need mõlemad asuvad madalamal kui askorbiinhappe vöönd.

KOKKUVÖTE

1. On näidatud, et glütseriinhappe oksüdeerimisel Fentoni reagentiga saadav hape, vabastatud rauast $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -ga ja teistest lisanditest $\text{Ba}(\text{OH})_2$ menetlusega, koosneb: oksüproviinamarjahappest, tartroonhappe semialdehüüdist (aldehüüdoglütseriinhappest) ja 2,3-dioksiäkrüülhappest.

2. On eraldatud tartroonhappe semialdehüüd kristalsel kujul ja määratud ta sulamistäpp.

3. On määratud nende hapete hulcade ligikaudne vahekord sünteesitud produktis.

4. On võrreldud Willi meetodil sünteesitud hapet Fentoni meetodil saadud happega ja näidatud ta keemiliste omaduste ühtivust tartroonhappe semialdehüüdiga.

KIRJANDUS

1. Bernhauer, K., *Bioch. Z.*, **210**, 175 (1929).
2. Groot, A., *Bioch. Z.*, **146**, 72 (1924).
3. Hoppe-Seyler, F., *Ber.*, **4**, 346 (1871).
4. Meisenheimer, J., *Ber.*, **41**, 1009 (1908).
5. Fischler, F., Boettner, R., *Z. Physiol. Chem.* **197**, 237 (1928).
6. Bernhauer, K., Wolf, H. P., *Bioch. Z.*, **212**, 443 (1929).
7. Micheel, F. *Chemie der Zucker und Polysacchariede*. 2. Aufl. Leipzig 1956, S. 42.
8. Euler, H., Martius, C., *Ann.*, **505**, 73 (1933).
9. Степанов, А., Кусин, А., *Ber.*, **67**, 733 (1934).
10. Кузин, А., Макаева, Э., *Биохим.*, **4**, 449 (1939).
11. Колесников, П. А., *ДАН*, **60**, 1205-7, 1353-5 (1948).
12. Will, W., *Ber.*, **24**, 400 (1891).
13. Fenton, H. I. H., Jones, H. O., *J. Chem. Soc.*, **77**, 72 (1900).
14. Fenton, H. I. H., Wilks, W. A., *J. Chem. Soc.*, **101**, 1578 (1912).
15. Aberson, J. H., *Z. Phys. chem.*, **31**, 17 (1899).
16. Neuberg, C., Silbermann, M., *Z. Physiol. Chem.*, **44**, 134 (1905).
17. Berl, E., Smith, W., *Z.*, **1908**, II, 686.
18. Berl, E., Fedor, A. *Z.*, **1910**, II, 1039.
19. Arcus, C., Zilva, S., *Bioch. J.*, **34**, 61 (1940).
20. Семенов, Н. Н., О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. АН СССР, М., 1954.

21. Merz, I. H., Wakers, W. A., J. Chem. Soc., 1949, 15.
22. Merz, I. H., Wakers, W. A., J. Chem. Soc., 1949, 2427.
23. Debus, H., Ann., 106, 80 (1855).
24. Ваибель, С., Идкнтификация органических соединений. МЛ, М., 1957.
25. Riby, W., J. Chem. Soc., 1951, 793.
26. Weugand, F., Csendes, E., Ber., 85, 45 (1952).
27. Кульберг, Л. М., Органические реактивы в аналитической химии. М., 1950.
28. Hais, I. M., Masek, K., Handbuch der Papierchromatographie. Band I, Jena 1958, S. 133.
29. Хюккель, В., Теорктические основы органической химии, т. I. М., 1955.
30. Küchlin, A. Th., Вöesecken, J. Z., 1929, I, 638.

ОБ ОКСИПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТЕ

М. Соотс

Резюме

1. Показано, что продукт окисления глицериновой кислоты реактивом фентона, который освобожден при помощи $K_4Fe(CN)_6$ от железа и методом $Ba(OH)_2$ — от других примесей, состоит из оксипировиноградной кислоты, из семиальдегида тартроновой кислоты и из 2,3-диоксиакриловой кислоты.

2. Получен семиальдегид тартроновой кислоты в виде кристаллов и определена его температура плавления.

3. Установлено приблизительное количественное отношение этих кислот в синтезированном продукте.

4. Показано, что химические свойства кислоты, синтезированной по методу Вилла, и химические свойства полученного семиальдегида тартроновой кислоты совпадают.

ON HYDROXYPYRUVIC ACID

M. Soots

Summary

1. It has been shown that the acid obtained on oxidation of glyceric acid by means of Fenton reagent and purified of iron by $K_4Fe(CN)_6$ and of other admixtures by the $Ba(OH)_2$ method consists of: hydroxypyruvic acid, tartronic semi-aldehyde and 2,3-dihydroxyacrylic acid.

2. Tartronic semialdehyde in crystal form has been obtained and its melting point has been fixed.

3. The approximate ratio of the amount of the acids in the synthesised product has been determined.

4. The acid synthesised by the method after Will has been compared with those obtained by the method after Fenton and the coincidence of its chemical properties with those of tartronic semi-aldehyde has been indicated.

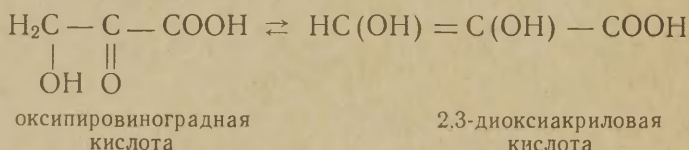
КОМПЛЕКСНОЕ СОЕДИНЕНИЕ 2,3-ДИОКСИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ЖЕЛЕЗОМ

М. Соотс

Кафедра органической химии

Соединения алифатического ряда, содержащие энортодиольную группировку, обычно дают в слабощелочном растворе комплексные соединения с трехвалентным железом, которые окрашены в водном растворе в интенсивный фиолетовый цвет. Благодаря интенсивности окраски, образование комплекса с железом используется в целях открытия и доказательства эндиольной группировки. Некоторые такие комплексы, полученные в виде индивидуальных соединений, привлекают внимание как химиотерапевтические средства. В медицине применяются комплекс железозаскорбиновой кислоты, комплекс железодиоксималеиновой кислоты и комплекс железопирокатехина [1], [2], [3]. Указанные соединения образуются в определенных интервалах рН. Относительно их строения данные пока отсутствуют.

Оксипировиноградная кислота, полученная определенным образом, дает в щелочной среде с трехвалентным железом фиолетовую окраску; исходя из этого, правдоподобным является предположение, что оксипировиноградная кислота при известных условиях существует в эндиольной форме, т. е. в виде 2,3-диоксиакриловой кислоты [4], [5]



Поскольку оксипировиноградная кислота играет важную роль и при биохимических процессах [6] [7], в настоящей работе было поставлено целью выделить и изучить фиолетовое соединение, образующееся из оксипировиноградной кислоты и трехвалентного железа.

В литературе о комплексе железо — 2,3-диоксиакриловой кислоты имеются следующие данные. При окислении глицериновой кислоты по Фентону перекисью водорода, в присутствии ионов Fe^{2+} в качестве катализатора, получается продукт реакции, дающий при подщелачивании солей интенсивное фиолетовое окрашивание. При добавлении FeCl_3 окраска становится более интенсивной. При подщелачивании баритовой водой окраска сохраняется, несмотря на нагревание на водяной бане в течение 2—3 часов. Если при синтезе оксипировиноградной кислоты по Фентону удалить главную часть железа, введенного, в качестве катализатора, при помощи смеси спирта с эфиром, и затем отогнать спиртоэфирную смесь, то получается сиропообразная масса, которая

при подщелачивании и добавлении FeCl_3 дает фиолетовое окрашивание. При действии свежеприготовленного Ag_2O на холоде это свойство продукта сохраняется. Если же осадить оксипировиноградную кислоту путем добавления раствора уксуснокислого свинца и разложить свинцовую соль при помощи H_2S , то при добавлении FeCl_3 к получаемому препарату оксипировиноградной кислоты появление окраски происходит несколько медленнее. Образование фиолетового окрашивания было отмечено впервые Навтогелом при гидролизе дибромпировиноградной кислоты. Получившаяся при этом кислота, по данным более позднего исследования, оказалась тождественной с кислотой, синтезированной Фентоном [5].

Изучение синтеза комплексного соединения 2,3-диоксиакриловой кислоты с железом производилось нами двумя путями. В обоих случаях оксипировиноградная кислота получалась окислением глицериновой кислоты по Фентону. Дальнейший синтез осуществлялся нами либо за счет железа, введенного при окислении перекисью водорода в качестве катализатора (1/8 г-атом на г-мол глицериновой кислоты), либо железо вводилось еще дополнительно. При этом наилучшие результаты были получены при добавлении железа в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ после окисления глицериновой кислоты, поскольку при этом можно было избежать введения ненужных анионов. Добавление железа в виде двухвалентного до начала окисления глицериновой кислоты давало более худшие результаты, поскольку часть железа оказалась после окончания реакции даже при наличии избытка H_2O_2 в виде двухвалентного. Для осаждения комплекса железо — 2,3-диоксиакриловой кислоты применяется смесь спирта с эфиром или ацетон.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение глицериновой кислоты

Глицериновая кислота получалась по методу Дебюза [9], при окислении глицерина дымящейся азотной кислотой. В целях полного удаления нитрат-иона полученная кальцевая соль глицериновой кислоты неоднократно перекристаллизовалась из спирта, пока реакция с бруцином не стала отрицательной. Очищенный глицериновокислый кальций имел т. пл. $135,5^\circ$. Са осаждался количественно шавелевой кислотой, и водный раствор глицериновой кислоты выпаривался в вакууме до получения примерно 70%-го раствора. Точное содержание глицериновой кислоты в препарате определялось путем титрования раствором NaOH .

Полученный раствор глицериновой кислоты представлял собою прозрачную сиропообразную жидкость, имеющую слегка желтый оттенок.

Окисление глицериновой кислоты

Как это было уже отмечено, оксипировиноградная кислота синтезировалась по Фентону [4]. Ферроглицерат, добавляемый в виде катализатора приготавливался нами, в отличие от Фентона, следующим образом: точная навеска чистого

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, в количестве $1/8$ моля на моль глицириновой кислоты растворялась в небольшом количестве дистиллированной воды; к полученному раствору добавлялось около одной трети всего того количества глицириновой кислоты, которая подвергалась окислению (обычно для синтеза бралось 0,1 моля глицириновой кислоты). Затем ионы SO_4^{2-} осаждались эквивалентным количеством раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$, выпавший осадок отфильтровывался и фильтрат соединялся с оставшимся количеством глицириновой кислоты. Полученный слегка желтый водный раствор ферроглицерата и глицириновой кислоты охлаждали до 0°C в смеси льда с солью, затем добавлялось эквивалентное количество охлажденного 15%-го раствора H_2O_2 , т. е. 1 моль H_2O_2 на моль глицириновой кислоты и еще количество, необходимое для перевода Fe^{2+} в Fe^{3+} . Раствор H_2O_2 добавлялся порциями 2—3 мл. Температура смеси поддерживалась ниже 5°C . Каждая последующая порция H_2O_2 добавлялась после того, как предыдущая уже успела прореагировать (проба на свободный H_2O_2 с кислым раствором бихромата калия). Реакция считалась законченной, когда после добавления всего указанного количества H_2O_2 уже нельзя было обнаружить свободного H_2O_2 в реакционной смеси. Окисление протекает довольно быстро, и свободный H_2O_2 может быть обнаружен в реакционной смеси в течение более длительного времени (30 мин.) лишь в том случае, если после установленного вышеуказанным способом конца реакции добавить еще небольшое количество H_2O_2 . Если температура смеси во время окисления не превышала 5°C , то в продукте реакции не оказывалось существенной примеси щавелевой кислоты.

Синтез комплекса 2, 3-диоксиакриловой кислоты с железом

К раствору, полученному после окончания окисления глицириновой кислоты, добавлялся свежесажженный и промытый дистиллированной водой до исчезновения щелочной реакции промытых вод $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в количестве 0,6 моля на моль взятой для окисления глицириновой кислоты. Добавление $\text{Fe}(\text{OH})_3$ производилось небольшими порциями при энергичном перемешивании, после чего смесь оставляли стоять на 6 часов при температуре 0 — 5°C , причем время от времени ее встряхивали.

Нерастворившийся $\text{Fe}(\text{OH})_3$ отфильтровывали. К желтому прозрачному фильтрату по каплям и при энергичном перемешивании добавлялся 2 N раствор NaOH до щелочной реакции по фенолфталеину. Температура при этом поддерживалась 5 — 10°C . Затем при перемешивании раствора добавлялся 0,5 N раствор NaOH , пока pH раствора не стал равным 12. Уже при $\text{pH} = 11$ наблюдалось появление сначала интенсивного фиолетового окрашивания, которое, вследствие возникновения большого количества комплекса, переходило быстро в черное. После 20-минутного стояния к смеси при перемешивании приливался пятикратный избыток (по объему) ацетона (вместо ацетона может быть использована также смесь спирта с эфиром). Возникающий немедленно небольшой осадок, состоящий главным образом из $\text{Fe}(\text{OH})_3$, отфильтровывался, и черный фильтрат оставлялся стоять на 12 часов при температуре 1 — 5°C . После этого прозрачный ацетон-водный раствор сливался с черного осадка, образовавшегося на дне и стенках сосуда. Осадок промывался 3—4 раза небольшими порциями ацетона и высушивался в вакуум-эксикаторе. Для очистки от примесей вещество измельчалось, промывалось 200 мл абсолютного спирта и абсолютным эфиром, и снова высушивалось в вакууме. Выход — 60—70% от взятой глицириновой кислоты.

Изучение продукта

Полученное соединение железа представляет собою черноватый, с фиолетовым оттенком и металлическим блеском гигроскопический порошок. При стоянии на воздухе разлагается медленно, окрашиваясь в коричневый цвет. При нагревании выше 130°C разлагается не плавясь, окрашиваясь при этом в бурый цвет, при 250°C — воспламеняется (на блоке). В воде растворим хорошо, в спирте, эфире, ацетоне, бензоле и четыреххлористом углероде нерастворим. Суспензия полученного продукта в CCl_4 связывает медленно Br_2 , причем не выделяется HBr . Водный раствор имеет коричневатую окраску и слабо щелочную реакцию. При растворении в воде вблизи растворяющихся частичек вещества наблюдается фиолетовое окрашивание, которое быстро переходит в коричневое. То же происходит при растворении вещества в разбавленной щелочи. При добавлении щелочи к водному раствору цвет раствора темнеет, но восстановить фиолетовую окраску не удастся. Видимо, при растворении в воде в строении полученного соединения происходят какие-то изменения.

В водном растворе полученного вещества имеется лишь трехвалентное железо, двухвалентное отсутствует; но в кислом растворе (HCl , H_2SO_4) можно вскоре обнаружить и двухвалентное железо.

Водный раствор вещества обесцвечивает раствор Фелинга при нагревании, причем осаждается красная закись меди. С фенилгидразином водный раствор указанного соединения дает озазон, который после перекристаллизации из бензола и отщипки с 1 N NaOH по Фентону [4] имел т. пл. $205\text{--}206^{\circ}\text{C}$ и содержание азота 19,7%. Эти данные характерны для озазона оксипировиноградной кислоты [4], [5], [11]. Качественный анализ комплекса указывает еще на присутствие Na^+ .

Количественно в полученном продукте было определено:

1. Влажность (летучие примеси) — при нагревании при 100°C до постоянного веса.
2. Железо — весовым методом в виде Fe_2O_3 .
3. Натрий — весовым методом в виде Na_2SO_4 .
4. Свободная щелочь — путем титрования водного раствора комплекса 0,1 N соляной кислотой, индикатор — фенолфталеин.
5. Углерод и водород путем сжигания продукта, предварительно высушенного при 100°C до постоянного веса.

В качестве свободной щелочи, по нашему предположению, присутствует NaOH , не удалившееся из комплекса при промывании абс. спиртом.

Сводные данные об анализе комплекса, полученного в результате разных вариантов синтеза, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Вариант синтеза	№ препа- рата	Влага %	Fe %	Na			C %	H %
				всего %	в виде NaON	в виде соли %		
Синтезирован (без до- бавления $\text{Fe}(\text{OH})_3$) за счет железа, введенного в качестве катализатора. Осажден ацетоном.	1	10,00	22,40	10,40	1,16	9,24	14,4	1,69
	2	11,55	22,10	10,15	1,11	9,04	14,0	1,50
Синтезирован с добавкой $\text{Fe}(\text{OH})_3$ Осажден смесью спирта с эфиром.	3	11,58	22,3	10,25	1,14	9,11	14,2	1,65
Синтезирован с добавле- нием $\text{Fe}(\text{OH})_3$.	4	10,02	22,2	10,30	1,11	9,19	14,5	1,60
Осажден ацетоном	5	11,87	21,7	10,20	1,15	9,05	13,3	1,69

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтезированное нами вещество, как это видно из данных анализа, содержит летучих при 100°C вещество 10—11,8%. Колебания в содержании влаги связаны главным образом с гигроскопичностью вещества.

Было уже отмечено, что при растворении комплекса в воде фиолетовая окраска быстро пропадает, заменяясь бурой, причем восстановить фиолетовый комплекс уже не удается. Однако при этом в растворе имеется кислота, дающая озон, тождественный с озаноном оксипировиноградной кислоты, судя по температуре плавления и содержанию азота. Эта кислота аналогична с оксипировиноградной кислотой, полученной Виллом [11], [5], которая также не дает фиолетового окрашивания с Fe^{3+} , но дает тот же озон, что и оксипировиноградная кислота, синтезированная по методу Фентона.

Вещества, дающие указанный озон, могут иметь следующее строение:

- | | |
|--|-------------------------------|
| I $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CO} - \text{COOH}$ | оксипировиноградная кислота |
| II $\text{CHO} - \text{CHOH} - \text{COOH}$ | альдегидоглицериновая кислота |
| III $\text{CH}(\text{OH}) = \text{C}(\text{OH}) - \text{COOH}$ | диоксиакриловая кислота |

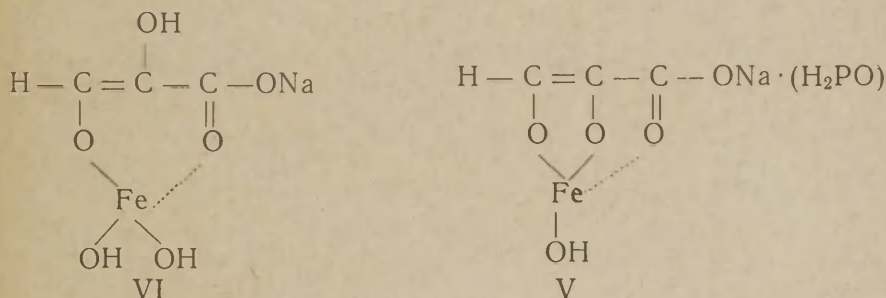
Условие перехода оксипировиноградной кислоты I в эндиольную форму III, а также получения альдегидокислоты II или кетокислоты I при различных условиях синтеза, в настоящее время еще не вполне выяснены [5], [11], [12], [13]. Этот вопрос требует дополнительного исследования.

Если рассмотреть приведенные нами в табл. 1 данные с такой точки зрения, что влага и свободное NaOH являются примесями, не связанными валентными силами с молекулами комплекса, то мы получим для состава чистого комплексного соединения 2,3-диоксиакриловой кислоты с железом данные, приведенные в табл. 2.

Таблица 2

№ опыта	Fe %	Na %	C %	H %	O %
1	25,5	10,5	16,3	1,92	—
2	25,6	10,4	16,2	1,73	—
3	25,8	10,6	16,4	1,91	—
4	25,3	10,5	16,5	1,82	—
5	25,2	10,5	16,4	1,96	—
Среднее	25,5	10,5	16,4	1,87	45,7

Мы видим, что состав продукта, полученного при различных вариантах синтеза, остается практически постоянным. Средним значениям содержания Fe, Na, C, O и H отвечает эмпирическая формула $C_3H_4O_6FeNa$. Можно предположить, что Na связан с карбоксильной группой, образуя соль, а Fe связан в виде энولات с одним или двумя гидроксильными группами [14], [15]



Как формуле IV, так и V отвечает следующее процентное содержание элементов:

Fe — 26,0; Na — 10,7; C — 16,7; H — 1,86; O — 44,7%.

Окончательное установление строения комплекса диоксиакриловой кислоты с железом требует еще дополнительных данных. Разрешение этой проблемы выходит за рамки настоящего исследования.

ВЫВОДЫ

1. Синтезировано комплексное соединение диоксиакриловой кислоты с железом, определены состав и некоторые свойства этого соединения.

2. Средним значениям содержания С, Н, О, Fe и Na в указанном соединении отвечает эмпирическая формула $C_3H_4O_6FeNa$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Szent-Györgyi, A., Z. Physiol. Chemie, 225, 4 (1934).
2. Вайсман, С. Б. Кручаков, Ф. А., Витамины I. Изд. Акад. Наук УССР, 158 (1953).
3. Pigon, Sciences (London) 86, 2221 (1937).
4. Horstman Fenton, H. J., Jones, H. O., J. Chem. Soc., 77, 72 (1900).
5. Horstman Fenton, H. J., Wilks, W. A. R., J. Chem. Soc. 101, 1578
6. Степанов, А., Кусин, А., Бер., 67, 722 (1934).
7. Кузин, А., Макаева, З., Биохим., 4, 449 (1939).
8. Nastvogel, O., Ann., 248, 85 (1888).
9. Debus, H., Ann., 106, 80 (1855).
10. Nef, I. U., Ann., 335, 317 (1904).
11. Will, W., Ber., 24, 400 (1891).
12. Aberson, I. H., Z. phys. Chem., 31, 17 (1899).
13. Neuberg, C., Silbermann, M., Z. physiol. Chem., 44, 134 (1905).
14. Кульберг, Л. М., Органические реактивы в аналитической химии. ГХИ, 1950, стр. 88, 89.
15. Хюккель, В., Теоретические основы органической химии, I, 232, 233 (1955).

Поступило

11. 11. 1959.

2,3-DIOKSÜAKRÜÜLHAPPE RAUA (III) KOMPLEKSIST

M. Soots

Resümee

On antud meetod 2,3-dioksüakrüülhappe raua kompleksi sünteesiks ja kirjeldatud ühendi mõningaid omadusi.

2,3-dioksüakrüülhappe raua (III) kompleksi empiiriliseks valemiks leiti $C_3H_4O_6FeNa$.

ÜBER DIE VERBINDUNG VON EISEN (III) KOMPLEX DER 2,3-DIOXYACRYLSÄURE

M. Soots

Zusammenfassung

Es wurde die Synthese von Eisen (III) komplex der 2,3-dioxyacrylsäure und deren einige Eigenschaften beschrieben. Man hat die empirische Formel der obengenannten Verbindung als $C_3H_4O_6FeNa$ festgestellt.

О СИНТЕЗЕ О-ПРОПАРГИЛФЕНОЛА

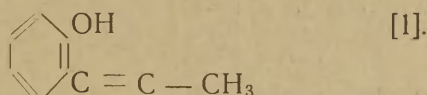
Т. Каал и Х. Сосси

Кафедра органической химии

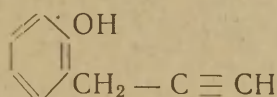
Из громадного числа производных алкил- и алкенилфенолов многие находят разнообразное применение, особенно в качестве физиологически активных веществ.

Алкинилфенолы и их производные изучены мало.

Описан метод получения о-пропинилфенола



Об о-пропаргилфеноле



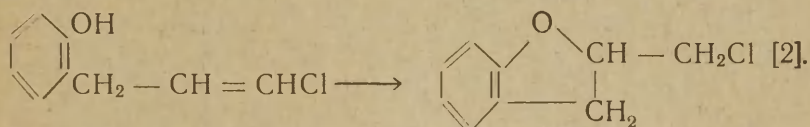
данные в литературе отсутствуют. Теоретически можно получить упомянутое соединение отщеплением галогеноводорода из о-(β- или γ-галогеналлил)-фенолов.

В настоящей работе в качестве исходного продукта использовался о-(γ-хлораллил)-фенол.

Хурд и Уэбб [2] нашли, что только β-хлораллилфеноловый эфир дает перегруппировку Клайзена (выходом 24%) [3], но им не удалось произвести эту перегруппировку γ-хлораллилфеноловым эфиром.

Ими описано получение о-(γ-хлораллил)-фенола, исходя из 1,3-дихлорпропена и фенолята натрия в бензоле [2].

По данным названных авторов, полученный о-(γ-хлораллил)-фенол при нагревании изомеризуется в 2-(хлорметил)-кумаран, что доказывает нахождение хлораллильной группы именно в о-положении:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Получение о-(γ -хлораллил)-фенола

Синтез проводился по Хурд и Уэбб [2]. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Моли ди-хлорпропена	Моли фенолята натрия	Бензол мл	Время в часах	о-(γ -хлораллил) фенола		Темп. кип. °C	Выход %	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D
				г	моли					
0,28	0,28	140	19	6,2	0,032	145 — 146 (20 мм)	13	1,1811	1,5639	46,4
0,63	0,50	250	7	15,5	0,092	129 — 135 (10 мм)	18	1,1820	1,5642	46,4
0,25	0,24	150	6	7,5	0,044	129 — 133 (10 мм)	18	1,1837	1,5648	46,3
0,25	0,37	150	6	6,8	0,040	130 — 134 (10 мм)	16	1,1790	1,5647	46,5

Примечания:

1. Вычисленная величина MR — 46,10.

2. В литературе даны следующие константы о-(γ -хлораллил)-фенола: Т. кип. 151—156° (31 мм), n_D^{23} 1,5638 [2].

Как видно из данных таблицы, выход о-(γ -хлораллил)-фенола практически не зависит от весовых отношений взятого фенолята натрия и 1,3-дихлорпропена.

Авторы [2] получили нагреванием реакционной смеси в течение 17 часов о-(γ -хлораллил)-фенол 17% выходом. Тот же выход получен нами 6-часовым нагреванием.

Получение о-пропаргилфенола

Для отщепления HCl из о-(γ -хлораллил)-фенола вначале применялся алкоголь натрия, но желаемые результаты не были достигнуты.

Хорошие результаты давало применение амида натрия в жидком аммиаке. Амид приготавливался по Т. Ваугхн и др. [4].

В раствор амида натрия в жидком аммиаке (0,5 л) в колбе, снабженной мешалкой и капельной воронкой, при непрерывном перемешивании добавлялся о-(γ -хлораллил)-фенол. Цвет реакционной смеси стал зеленым, а затем светлокоришневым.

После испарения большей части аммиака перемешивание прекращалось. Для разложения избытка амида в колбу бросалось несколько кусочков льда, раствор нейтрализовался соляной кислотой (1 : 2). Продукт экстрагировался эфиром и перегонялся в вакууме.

Данные, характеризующие синтез, приведены в табл. 2.

Таблица 2

о-(γ-хлораллил)-фенола		Натрия		Аммиака мл	Время в часах	Выход сырого продукта		Темп. кип. °С
г	моли	г	г-ат			г	%	
7,5	0,044	4,0	0,17	500	6,0	4,9	83,2	107 — 114 (12 мм)
18,0	0,11	9,0	0,39	500	6,5	10,1	71,6	105 — 113 (12 мм)

Дважды перегнанный продукт имел следующие константы:

Т. кип. (12 мм)	d_n^{20}	n_D^{20}	MR_D
106—110°	1,0754	1,5560	39,56 (вычислено 39,68)

Выход 62% от теории.

Анализ

Присутствие фенольной ОН-группы доказывалось раствором $FeCl_3$. Наблюдалось окрашивание пробы в фиолетовый цвет.

Присутствие тройной связи на конце боковой цепи подтвердилось выпадением осадка при действии растворами $AgNO_3$, Cu_2Cl_2 и реактива Несслера. Осадок был соответственно белого, желто-коричневого и коричневого цвета.

Число атомов активного водорода по Терентьеву:

Найдено	Вычислено для C_9H_8O
2,00	2,00
2,09	

ВЫВОДЫ

1. Разработан способ синтеза о-пропаргилфенола.
2. Определены физические константы о-пропаргилфенола.
3. Уточнены условия синтеза о-(γ-хлораллил)-фенола.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gabert, A., Normant, H., *Compt. rend.*, **235**, 1407-8 (1952).
2. Hurd, C. D., Webb, C. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **58 II**, 2190-93 (1936).
3. Claisen, L., *Ann.*, **418**, 79 (1919).
4. Vaughn, T. H., Vogt, R., J. Nieuwland, J., *Am. Chem. Soc.*, **56**, 2120 (1934).

Поступило
11. 11. 1959.

O-PROPARGÜÜLFENOOLI SÜNTEESIST

T. Kaal ja H. Sossi

Resüme e

On antud meetod o-propargüülfenooli sünteesiks o-(γ -klooral-
lül)-fenoolist saagisega 62%. On määratud o-propargüülfenooli
füüsikalised konstandid: k. t. 106—110° (12 mm), d_4^{20} 1,0754,
 n_D^{20} 1,5560, MR_D 39,56 (arvutatud 39,68).

THE SYNTHESIS OF O-PROPARGYLPHENOL

T. Kaal and H. Sossi

Summary

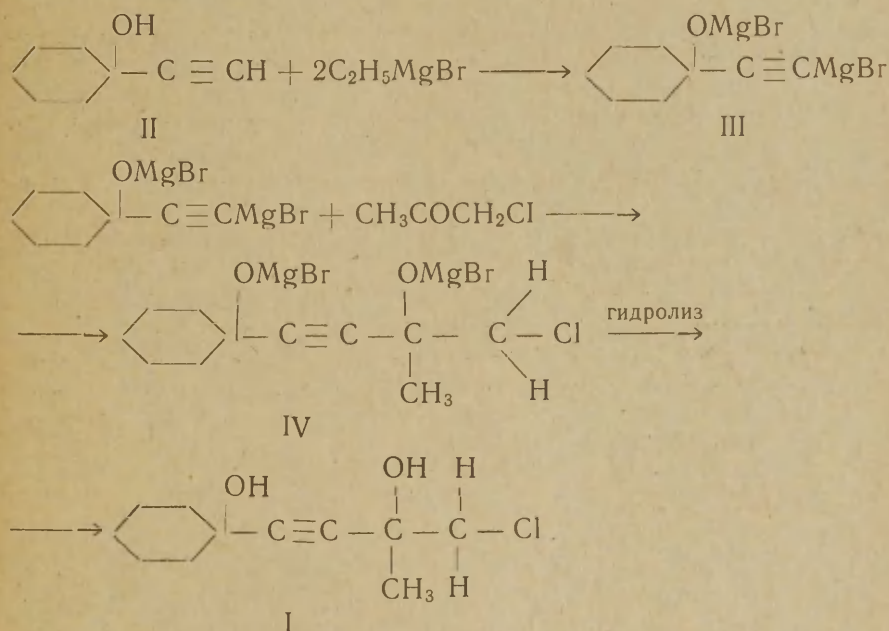
A method is given for synthesis of o-propargylphenol from
o-(γ -chloroallyl)-phenol with a yield 62%.

The physical constants of o-propargylphenol were determined
as follows: B. p. 106—110° (12 mm), d_4^{20} 1,0754, n_D^{20} 1,5560,
 MR_D 39,56 (calc. 39,68).

**α -ГАЛОГЕНГИДРИНЫ АЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА I.
СИНТЕЗ 4-ХЛОР-3-МЕТИЛ-1-(1'-ОКСИЦИКЛОГЕКСИЛ)-
БУТИН-1-ОЛ-3**

Т. Илометс и А. Кэстнер
Кафедра органической химии

По литературным данным, 4-хлор-3-метил-1-(1'-оксициклогексил)-бутин-1-ол-3 (I) синтезирован Миласом с сотрудниками (1) и Первеевым и Куренгиной (2). Эти авторы исходили из 1-этинилциклогексанол-1 (II). Синтез был проведен по следующей схеме:



При взаимодействии между II и EtMgBr образуется соответствующий комплекс Июича (III), который, реагируя с хлорацетоном, дает алкоголят хлоргидрина (IV). После гидролиза водным раствором NH₄Cl (1) 30%-ным CH₃COOH (2) получают I. Данные обоих синтезов приведены в таблице 1.

Таблица 1

№	Темп. кипения		Темп. плавл.	M_D^{20}	d_4^{20}	MR	Cl. %	H _{акт.}	H _{акт.} %	Выход (в %) по хлорацетону	Литерат.
	t°	мм									
1.	155—157	14—15	58—56					Теор. 16,32	Теор. 2		
	115—116	10 ⁻³	Бесцветные призм. в петр. эфире	—	—	—		эксп. 16,99	эксп. 1,88	62	(1)
								17,16	2,03		
2.	129—130	2	—	1,5210	1,1690	эксп. 56,71	16,51	—	теор. 0,463	11,6	(2)
						теор. 56,42	16,69		эксп. 0,458		
									0,467		

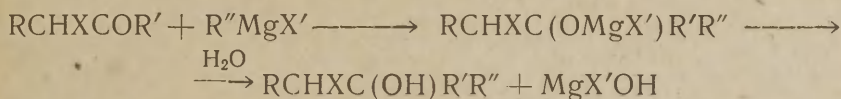
Упомянутые методы синтеза I были нами проверены. При этом выяснилось, что в (1) и (2) не указаны некоторые важные условия, без соблюдения которых выходы I получаются более низкими по сравнению с данными, приводимыми упомянутыми авторами. Нами был поставлен ряд опытов с целью найти оптимальные условия для получения I с удовлетворительными выходами. Исследовалась реакция между II и C₂H₅MgBr-ом и между комплексом Иоича III и хлорацетоном. При исследовании реакции между II и C₂H₅MgBr осуществлялись измерения объема выделившегося при этом этана. После приготовления раствора C₂H₅MgBr из аппаратуры при помощи паров эфира был вытеснен воздух. После этого при температуре кипения эфира к C₂H₅MgBr постепенно добавлялся II. Этан собирался в газометр. Когда весь II был прибавлен, реакцию смесь перемешивали при температуре кипения эфира еще в течение 15—20 мин. Количество этана в газометре было приведено к нормальным условиям и вычислен % выхода этана. Данные приведены в таблице 2.

Таблица 2

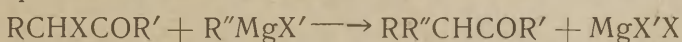
№	Mg г/г ат.	C ₂ H ₅ Br г/мол.	Карбинол II г/мол.	Кол-во эфира мл	Время прибавл. карбинола в мин.	Время перемешивания мин.	Выход этана от теор. г/г %
1.	5,0/0,206	24,0/0,220	11,6/0,0929	150	60	15	97
2.	5,0/0,206	24,0/0,220	11,6/0,0929	130	65	20	94
3.	5,2/0,214	25,7/0,236	12,2/0,0983	150	85	20	90
4.	5,2/0,214	25,5/0,234	12,2/0,0983	150	70	25	91
5.	6,0/0,247	30,0/0,275	12,5/0,100	140	60	20	98

Как видно из приведенных данных, реакция между II и C_2H_5MgBr -ом совершается довольно быстро и с отличным выходом. Практически весь этап выделяется количественно в течение 75—105 мин. Решающим этапом при синтезе I является вторая стадия: реакция комплекса Июича с хлорацетоном. Здесь, в зависимости от условий проведения реакций и характера реагирующих веществ, возможно несколько типов реакций, из которых по литературным данным (3) в случае реакции α -галогенкетонсв с реактивом Гриньяра необходимо отметить следующие:

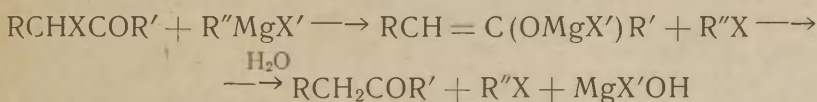
1. При нормальном присоединении к карбонильной двойной связи получается третичный спирт:



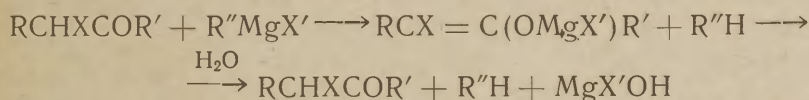
2. Обмен галогена α -галогенкетона с радикалом реактива Гриньяра:



3. Возникновение энлята легалогенированного кетона:



4. Возникновение энлята α -галогенкетона:



Кроме этих возможностей, нужно принять во внимание влияния кислорода, особенно при низких температурах (0° и ниже), потому что, как указывают Гэбел и Марвел (4), окисление в этих условиях идет очень быстро.

Принимая во внимание возможные подобные реакции уже при комнатной температуре, а также влияние кислорода, мы проводили реакцию между свежеперегранным хлорацетоном и комплексом Июича (II) в атмосфере чистого азота при температуре 0° . Хлорацетона было взято эквивалентное количество по отношению к выделившемуся этанолу.

Эта стадия реакции протекает сравнительно медленно. Поэтому после прибавления хлорацетона (для прибавления 0,1 г мола требуется около 125 мин.) необходимо энергично перемешивать реакционную смесь в тех же условиях еще в течение 13 часов. Реакционная смесь при этом сохраняет светлую окраску и остается прозрачной. После окончания реакции реакционную смесь гидролизуют при температуре 0° с 30%-ным CH_3COOH .

Зависимость выхода I от длительности перемешивания может быть проиллюстрирована следующим примером: при увеличении времени перемешивания от 9 часов до 13 часов выход I увеличивается от 64% до 83%. Если после окончания перемешивания оставить реакционную смесь на некоторое время стоять при комнатной температуре, возникает темнокоричневая окраска и выходы I падают до 31—41%. По-видимому, происходят какие-то побочные процессы.

Перегонка сырого продукта I при давлениях 10—1 мм не является целесообразной, поскольку температура перегонки при этом еще слишком высока и I, по-видимому, взаимодействует с другими компонентами смеси. Перегонку нужно вести при давлениях 10^{-2} — 10^{-3} мм. Вторично можно полученный продукт (I) перегнать уже при давлениях 1—5 мм, что уже не оказывается на выход. Применяя описанную выше методику, мы получили I с выходом 75—83%, считая на хлорацетон.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 1-этинилциклогексанола-1

Синтез был проведен по методу Кемпбелла, Кемпбелла, Эби в жидком аммиаке, исходя из Na-ацетиленида и циклогексанона (5).

Синтез хлорацетона

Синтез был проведен по методу Фрица (6). Полученный хлорацетон перед применением встряхивали с безводным K_2CO_3 , фильтровали и перегоняли.

Синтез 4-хлор-3-метил-1-(1'-оксициклогексил)-бутин-1-ол-3

В 0,5 л колбе (лучше трехгорлая), снабженной механической мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и вводной трубкой для азота, по обычной методике был приготовлен реактив Гриньяра, исходя из 6 г (0,25 га) Mg и 30 г (0,27 гм) C_2H_5Br . Затем из системы при помощи сухого азота вытесняют воздух, запускают мешалку и при температуре кипения эфира из капельной воронки по каплям добавляют 12,4 г (0,1 гм) 1-этинилциклогексанола-1, растворенного в абсолютном эфире. Для этого требуются 60—90 мин., после чего реакционную смесь нагревают в течение 15—20 мин. Затем смесь охлаждают льдом до 0° и при энергичном перемешивании из капельной воронки добавляют по каплям свежеперегнанный хлорацетон, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 0° . Добавление хлорацетона продолжается 2—3 часа. После окончания добавления хлорацетона в течение 13 часов через систему продолжают пропускать сухой азот (перемешивание, темп. 0°). Сразу после окончания реакции гидролизуют образовавшийся алколят 60—80 мл. 30%-го CH_3COOH , поддерживая температуру на 0° , экстрагируют эфиром, соединяют эфирные вытяжки и нейтрализуют их насыщенным раствором Na_2CO_3 . Эфирный раствор высушивают над Na_2SO_4 , затем на водяной бане отгоняют $\frac{3}{4}$ от всего количества эфира. Оставшуюся часть эфира выпаривают под вакуумом, чтобы избежать потемнения реакционного продукта. Полученный сырой гидрин фракционируют в высоком вакууме (10^{-2} — 10^{-3} мм.). Чистый гидрин перегонялся при 120 — $123^\circ / \sim 10^{-2}$ мм и представляет собой зеленовато-желтую вязку жид-

кость. Выход 17—18 г (75—83% от теоретического). При стоянии гидрин I темнеет и постепенно кристаллизуется.

Найдено % Cl 17,00; 16,90; $C_{11}H_{17}O_2Cl$

Вычислено % Cl 16,32

Найдено акт. Н 2,10; 2,02

Вычислено акт. Н 2,00

ВЫВОД

Разработана методика синтеза 4-хлор-3-метил-1-(1'-оксициклогексил)-бутин-1-ол-3 с выходом 75—83% от теоретического.

ЛИТЕРАТУРА

1. Milas, McDonald, Black, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1829—1834 (1948).
2. Первеев, Ф. Я., Куренгина, Т. Н., ЖОХ, **25**, 1619—1623 (1955).
3. Kharash, M. S., Reinmuth, O., Grignard reactions of nonmetallic substances. Constable, London 1954, p. 181.
4. Goebel, M. T., Marvel, C. S., J. Am. Chem. Soc., **55**, 1693—6 (1933).
5. Campbell, K. N., Campbell, B. K., Eby, L. T., J. Am. Chem. Soc., **60**, 2882—4 (1938).
6. Fritsch, P., Ann., **279**, 313 (1894).

Поступило
11. 11. 1959.

ATSETÜLEENREA α -HALOGEENHÜDRIINID I. 4-KLOOR-3-METÜÜL-1-(1'-OKSÜTSÜKLOHEKSÜÜL)- BUTIIN-1-OOL-3 SÜNTEES

T. Ilomets ja A. Köstner

Resümee

Käesolevas töös töötati välja 4-kloor-3-metüül-1-(1'-oksütsükloheksüül)-butiin-1-ool-3 sünteesi meetoodika, mille alusel osutub võimalikuks sünteetida mainitud kloorhüdriini saagisega 75—83% teoreetiliselt.

ZUR KENNTNIS DER α -HALOGENHYDRINE DER ACETYLENREIHE I. ÜBER DIE SYNTHESE VON 4-CHLOR-3-METHYL-1- (-1'-OXYCYCLOHEXYL) -BUTIN-1-OL-3

T. Ilomets und A. Köstner

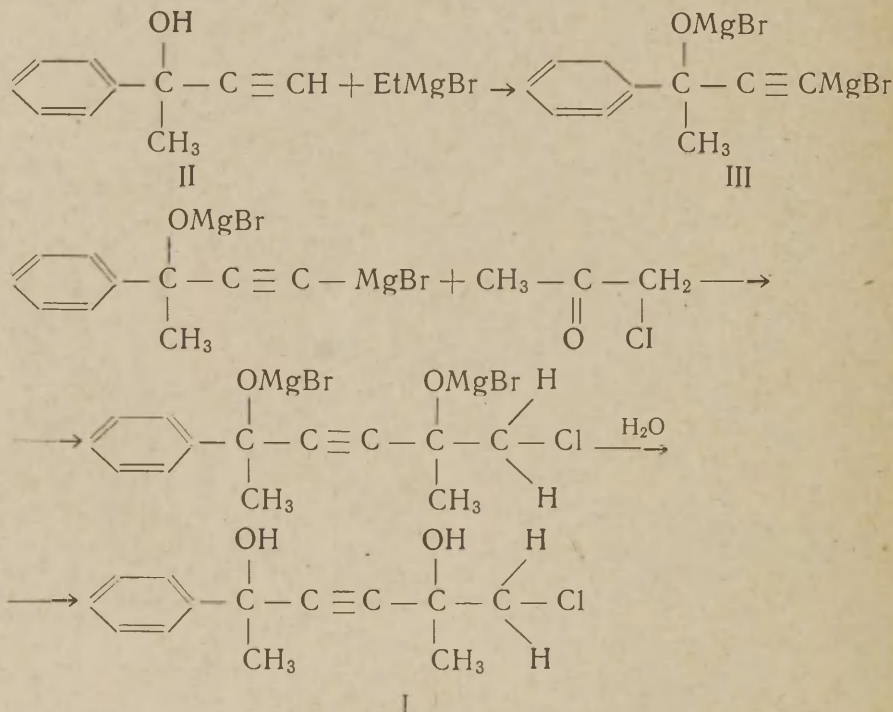
Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Methodik der Synthese von 4-Chlor-3-methyl-1-(1'-oxycyclohexyl)-butin-1-ol-3 gearbeitet, auf Grund deren es sich für möglich erweist, das genannte Chlorhydrin mit der Ausbeute von 75—83% aus der theoretisch errechneten Menge zu synthetisieren.

**α -ГАЛОГЕНГИДРИНЫ АЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА II.
СИНТЕЗ 1-ХЛОР-5-ФЕНИЛ-2,5-ДИМЕТИЛПЕНТИН-3-
ДИОЛ-2,5**

Т. Илометс и У. Куусик
Кафедра органической химии

Целью данной работы является синтез не описанного в литературе соединения 1-хлор-5-фенил-2,5-диметилпентин-3-диол-2,5 (I), принадлежащего к α -галогенгидринам ацетиленового ряда. Синтез был проведен нами по следующей схеме:



Конденсация комплекса Июича III с IV была осуществлена в атмосфере азота при температуре 0°, по методике, уже использованной при синтезе 4-хлор-3-метил-1-(1'-оксициклогексил)-бутин-1-ола и ранее нами описанной (1). II реагирует с EtMgBr-ом быстро и количественно. Данные о синтезе соединения III проведены в таблице 1.

С хлорацетоном III реагирует медленно. Хлорацетон добавлялся к эквивалентному количеству III. Хлорацетон (0,1 моля) добавлялся в течение 2—3 часов, после чего его оставляли стоять на 10 часов, при температуре 0° в атмосфере азота.

Таблица 1

№	Mg г/гат.	C ₂ H ₅ Br г/мол.	Карбинол II г/мол.	Кол-во эфира мл	Карбинол II время при- бавления в мин.	Время переме- шивания	% выде- ленного этана
1.	5,0/0,21	25/0,23	14,6/0,1	160	63	25	95
2.	7,0/0,29	35/0,32	14,6/0,1	140	52	25	95

(Цвет реакционной смеси светлый). Полученную реакционную смесь гидролизовали с 30% CH₃COOH. После высушивания и отгонки эфира был получен сырой продукт в виде светложелтой кристаллической массы. Перегнать в высоком вакууме (10⁻²) удалось только свежеполученное вещество. После стояния в течение суток это оказывалось уже невозможным; по видимому, вследствие конденсации при температуре кипения. Очистка сырого продукта была произведена путем перегонки с водяным паром. Этот процесс сопровождается конденсацией вещества I, поэтому желательно брать для перегонки маленькие порции сырого продукта I (примерно 1—5 г.). После перегонки с водяным паром содержимое дистилляционной колбы экстрагируют эфиром. Эфир отгоняют и остаток перекристаллизовывают из петролейного эфира. После двукратной перекристаллизации получены желтоватые кристаллы. Темп. пл. 65,5°.

Для синтеза фенилметилэтинилкарбинола II имеются по литературным данным целый ряд методов, которые могут быть подразделены в следующие группы:

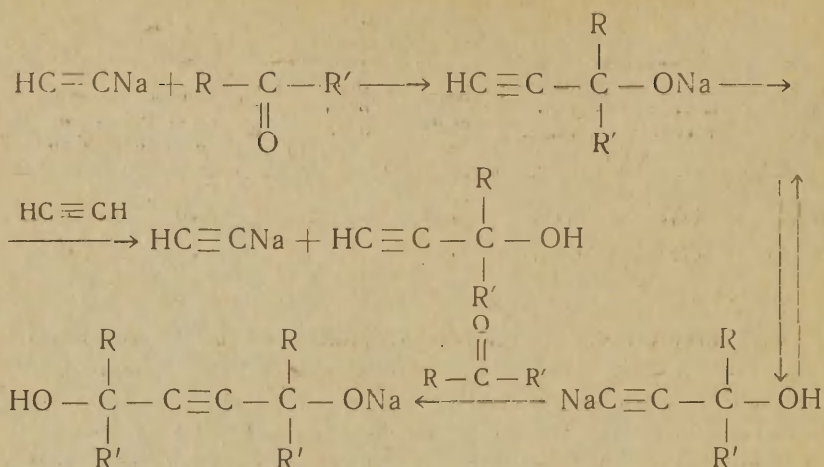
1. Взаимодействие ацетофенона с HC≡CMgBr или BrMgC≡CMgBr в эфирном растворе. В течение всей реакции через реакционную смесь пропускают ацетилен (2, 3, 4). Выход 26—31%.

2. Взаимодействие ацетофенона с NaNH₂ в эфирном растворе при одновременном пропускании ацетилена (5, 6, 7, 8). Выход 2—16%.

3. Взаимодействие ацетофенона с ацетиленом в эфирном растворе в присутствии КОН и малых количеств алкоголя под давлением 10 атм. и темп. 0° (9). Выход 11,6%.

4. Взаимодействие ацетофенона с HC≡CNa в жидком аммиаке (10, 11, 12, 13). Выход 48% (13).

Нами проделанный синтез был проведен по методу Папа, Виллани и Гинзберга (13). По литературным данным, выходы II при этом не очень высокие. В связи с этим был проведен ряд опытов с целью установления возможности повышения выхода II. Исходя из схемы Кэмпбелла, Кэмпбелла, Эби (10), выход карбинола повышается в присутствии избытка ацетилена в реакционной смеси. Общая схема реакции следующая:



В результате нам удалось повысить выход карбинола II до 74,6%: соответствующие данные приведены в таблице 2.

Таблица 2

№	Na г/гат.	Ацетофе- нон г/мол	Время пропус- кания HC≡CH в часах после прибавления ацетофенона	2-фенил-буин-3-ол-2			
				г	%	т. пл.	H _{акт.}
1.	12/0,52	60/0,5	5	45	61	48,5	0,95
2.	12/0,52	60/0,5	10	54,2	74,2	49	1,01
3.	12/0,52	60/0,5	12,5	54,6	74,6	48,5	1,01

Время прибавления ацетофенона 20—30 мин.

Несколько синтезов II было произведено в автоклаве. К жидкому аммиаку прибавили нужное кол-во HC≡CNa и ацетофенон. Автоклав завинчивался и оставлялся стоять при темп. 20°. Данные о результатах этих опытов приведены в таблице 3.

Таблица 3

№	HC≡CNa г/мол	Ацетофенон г/мол	Время в часах	2-фенил-буин-3-ол-2				Оста- ток г
				г	%	т. пл.	H _{акт.}	
1.	25/0,52	60/0,5	42	13	17,8	48	1,01	18
2.	25/0,52	60/0,5	62	22	30,8	48	1,02	9
3.	25/0,52	60/0,5	161	24	32,8	48	0,97	7

Максимальный возможный выход при этих условиях состав-
ляет 33%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 2-фенил-бутин-3-ол-2

Трехгорную колбу емкостью 2 л. снабжают механической мешалкой, которая проходит через короткую стеклянную муфту, и длинной трубкой для ввода ацетилена, которая должна быть погружена ниже поверхности жидкого аммиака, помещают около 1,5 л. жидкого аммиака, запускают мешалку и в течение примерно 5 мин. пропускают быстрый ток ацетилена до насыщения им аммиака. Ацетилен из баллона очищают пропусканием через промывную склянку с серной кислотой. После насыщения аммиака ацетиленом прибавляют по кусочкам 12 г (0,52 г ат.) металлического натрия с такой скоростью, чтобы избежать окрашивания всего раствора в синий цвет. Одновременно пропускают через жидкий аммиак сильную струю ацетилена. Не прекращая пропускание ацетилена, прибавляют в течение 20—30 мин. 60 г (0,5 м) свежеперегнанного ацетофенона. После этого продолжают перемешивание реакционной смеси в атмосфере ацетилена еще в течение 10—12,5 часов. После испарения основного количества жидкого аммиака прибавляют при 0°С раствор NH_4Cl . Выделенный карбинол экстрагируют эфиром, эфирную вытяжку промывают разбавленной H_2SO_4 и высушивают над поташом и Na_2SO_4 . Сырой продукт после отгонки эфира фракционируют с использованием колонки средней эффективности, отбирая фракцию, кипящую в пределах 95—96°/8 мм. Получают кол-во 54—55 г вещества. Выход 74—75% от теор-го. Т. пл. 48—49°. После двукратной перекристаллизации из петролейного эфира т. пл. 50°С.

Активный водород по Терентьеву 0,95, 1,01.

Синтез 2-фенил-бутин-3-ол-2 в жидком аммиаке в автоклаве

В автоклав емкостью 1,5 л вливалось 500 мл жидкого аммиака. Затем прибавлялось 25 г (0,52 м) $\text{HC}\equiv\text{CNa}$ и 60 г (0,5 м) свежеперегнанного ацетофенона. Автоклав закрывался и оставался стоять в течение 42, 62 и 161 часов при температуре 20°С. По истечении указанного времени вентиль автоклава открывался, после чего аммиак улетучивался. Полученную реакционную смесь обрабатывали аналогично вышеприведенной методике. Получено соответственно 13, 22, 24 г карбинола, Темп. кипения 95°/8 мм. Т. пл. 48°С, после двукратной перекристаллизации из петролейного эфира т. пл. 50°С. Активный водород по Терентьеву 0,97, 1,02.

Синтез Na-ацетиленида

Na-ацетиленид был синтезирован в жидком аммиаке из металлического Na и $\text{HC}\equiv\text{CH}$ по обычной методике. После улетучивания аммиака в колбе оставался кристаллический порошок Na-ацетиленида. Выход количественный.

Синтез 1-хлор-5-фенил-2,5-диметил-пентин-3-диола-2,5

В литровую трехгорную колбу, снабженную мех. мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником и трубкой для пропускания азота, помещали 7,0 г (0,29 г ат.) Mg-стружек, несколько кристалликов иода и 50 мл абсол. эфира. По каплям прибавляли 35 г (0,32 м.) бромистого этила, растворенного в абсол. эфире. Реакцию проводили как обычно. К полученному реактиву Гриньяра при температуре кипения эфира в течение 52 мин. добавлялись 14,6 г (0,1 м.) фенил-метил-ацетиленилкарбинола, растворенного в 40 мл абсол. эфира. Реакционная смесь перемешивалась при нагревании еще 25 мин. К полученному комплексу Юцича в атмосфере азота и при

температура 0° , по каплям в течение 180 мин. добавлялось 8,5 г (0,09 м) хлорацетона. Хлорацетон обрабатывался предварительно безводным K_2CO_3 , фильтровался и перегонялся. После прибавления хлорацетона реакционную смесь перемешивали при тех же условиях еще в течение 10 часов и сразу после этого гидролизовали 30%-ным CH_3COOH . Экстракты нейтрализовались путем добавления Na_2CO_3 и высушивались над Na_2SO_4 . После отгонки эфира была получена светло-желтая кристаллическая масса в количестве 20,2 г. Запаха хлорацетона сырой продукт не имеет. Сырой продукт очищался от непрореагировавшего карбинола II посредством перегонки с водяным паром. Перегонку ведут до тех пор, пока дистиллат не перестает давать положительную реакцию с $AgNO_3$. Для перегонки с водяным паром было взято по 5 г сырого продукта. Остаток экстрагировался эфиром, высушивался, и эфир отгонялся. Полученный продукт перекристаллизовался из петролейного эфира. После двукратной перекристаллизации получено 8 г светло-желтых кристаллов с т. пл. $65,5^{\circ}$. Выход 33,7% от теор. Если для перегонки с водяным паром брать порции сырого продукта по 1 г, то выход повышается до 41%.

Найдено % Cl 14,83; 14,60; $C_{13}H_{15}OCl$

Вычисл. % Cl 14,88

Найдено H . 2,02; 1,90; 1,93

Вычисл. H . 2,00

ВЫВОД

Синтезирован впервые 1-хлор-5-фенил-2,5-диметил-пентин-3-диол-2,5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Илометс, Т., Кэстнер, А., (в данном выпуске).
2. Salkind, J., Rosenfeld, A., Ber., 57, 1691 (1924).
3. Залькин, Ю., Иванов, А. П., ЖОХ, 11, 803 (1941).
4. Венус-Данилова, Д., Иванов, А. П., Мартынов, И. И., ЖОХ, 21, № 10, 1806—10 (1951).
5. Rupe, K., Giesler, L., Helv. Chim. Acta, 11, 656—69 (1928).
6. Carothers, W. H., Coffman, D. D., J. Am. Chem. Soc., 54, 4071-76 (1932).
7. Tatsuo Takeshima, J. Soc. Research Instit. (Tokio), 48, 103-12 (1954).
8. Hurd, Ch. D., Christ, R. E., J. Am. Chem. Soc., 59 118 (1937).
9. Назаров, И. И., Котляревский, И. Л., Рябченко, В. Ф., ЖОХ, 23, 1900 (1953).
10. Campbell, K. W., Campbell, B. K., Eby, L. T., J. Am. Chem. Soc., 60, 2882 (1938).
11. E. I. du Pont de Nemours & Co, A. P. 2125384 20/7 1936—2/8 1938 (Z. 1938, 3006 II.).
12. Para, D., Villani, F. J., Ginsberg, H. F., Arch. Biochem., 33, 482 (1951); C. A., 4470 (1952).
13. Para, D., Villani, F. J., Ginsberg, H. F., J. Am. Chem. Soc., 76, No. 17 (1954).

Поступило

11. 11. 1959.

4

ATSETULEENREA α -HALOGEENHÜDRIINID. II
1-KLOOR-5-FENUÜL-2,5-DIMETÜÜLPENTIIN-3-DIOOL-2,5
SÜNTEES

T. Ilomets ja U. Kuusik

Resümee

Klooratsetooni reageerimisel fenüül-metüül-atsetülenüül-karbi-
nooliga sünteesiti 1-kloor-5-fenüül-2,5-dimetüülpentiin-3-diool-2,5.

ZUR KENNTNIS DER α -HALOGENHYDRINE DER
ACETYLENREIHE. II
ÜBER DIE SYNTHESE VON 1-CHLOR-5-PHENYL-2,5-
DIMETHYL-PENTIN-3-DIOL-2,5

T. Ilomets und U. Kuusik

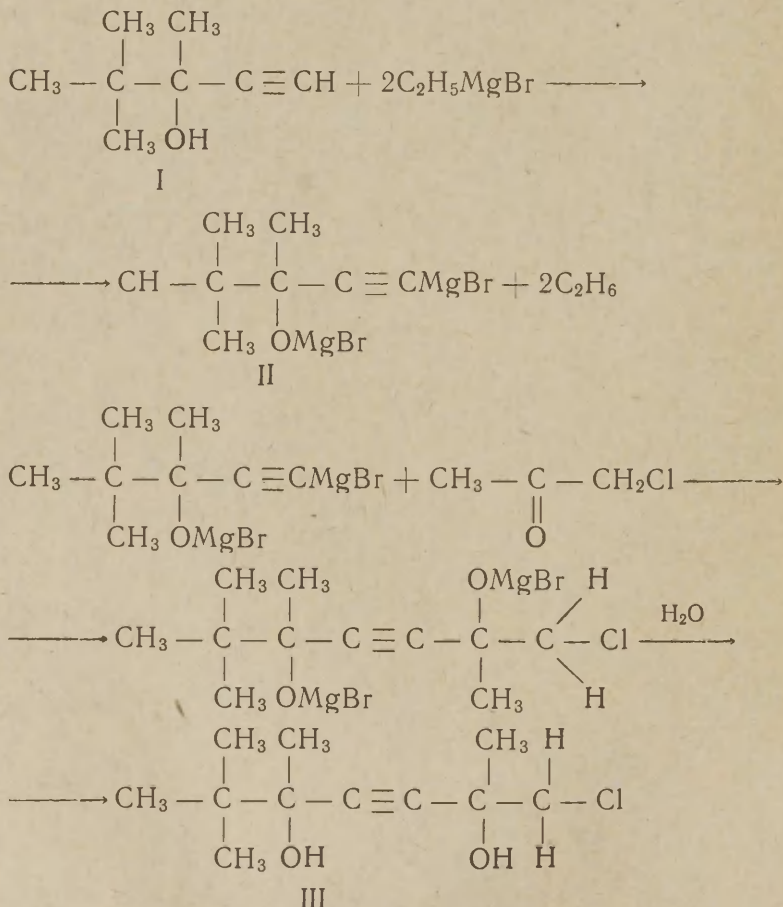
Zusammenfassung

Bei der Einwirkung von Chlorazeton auf Phenyl-methylacety-
lenylcarbinol wurde 1-Chlor-5-phenyl-2,5-dimethyl-pentin-3-diol-
2,5 synthetisiert.

**α -ГАЛОГЕНГИДРИНЫ АЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА. III
СИНТЕЗ 1-ХЛОР-2,5,6,6-ТЕТРАМЕТИЛ-ГЕПТИН-3-
ДИОЛА-2,5**

Т. Илометс и Э. Метсару
Кафедра органической химии

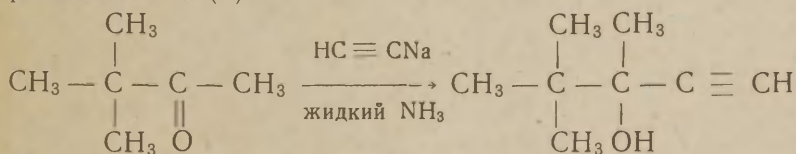
Целью данной работы является синтез не описанного в литературе соединения 1-хлор-2,5,6,6-тетраметил-гептин-3-диол-2 по схеме:



Синтез был проведен по методике, описанной нами ранее (1). Реакция между 3,4,4-три-метилпентин-1-ол-3 (I) и EtMgBr происходит с такой же скоростью и таким же выходом, как в случаях циклогексилацетиленилкарбинола (I) и фенилметилацетиленилкарбинола (2). Реакция между комплексом Иощича (II) и хлорацетоном идет с трудом, по-видимому, медленнее, чем в случае комплексов, полученных из вышеупомянутых карбинолов. После семичасового перемешивания реакционная смесь имела еще сильный запах хлорацетона. Выход III оказался очень низким — всего несколько процентов от теоретического. Если после прибавления хлорацетона продолжать перемешивание еще в течение 60—70 мин., а после этого оставить стоять на 36—37 часов при 0° темп. и атмосфере азота, то выход III увеличивается до 34% от теор-го. Сырой продукт, после экстрагирования и высушивания, перегонялся при темп. 132—138°/10—12 мм. Полученный хлоридрин III представляет собою зеленовато-желтую вязкую жидкость, которая при стоянии темнеет, и, при условии достаточной чистоты продукта, при долгом стоянии кристаллизуется.

Для синтеза 3,4,4-триметилпентин-1-ол-3 (I) в литературе приведено несколько методов. Воспользовались реакцией конденсации пинаколина с ацетиленом под воздействием NaNH_2 с использованием различных растворителей — бензол, эфир и др. Реакция идет либо при атмосферном давлении, либо при давлении $1/2$ —1 атм. (3, 4). Фаворской разработана методика конденсации пинаколина с ацетиленом в присутствии порошкообразного КОН. Выход 80% от теор. (5). Почти количественный выход получается, если применить методику Бергмана и Шульцбахера (6): взаимодействие пинаколина с ацетиленом в присутствии КОН в среде метилала.

В данной работе карбинол I синтезировался в среде жидкого аммиака, исходя из $\text{NaC}\equiv\text{CH}$ и пинаколина. Поскольку, по литературным данным, этим путем карбинол I по настоящее время не был получен, то мы воспользовались методикой, разработанной в (2):



№	Na г/г ат.	Пина- колин г/мол.	Время пропус- кания $\text{CH}\equiv\text{CH}$ после прибав- ления пинакона в мин.	Кол-во карби- нола I г.	Выход карби- нола I %	Константы карб. I				
						M_D^{15}	d_4^{15}	MR эсп.	MR теор.	Темп. кип.
1.	14,5/0,63	10/0,1	140	6,6	52	1,4435	0,8737	38,20	38,54	142— 145°
2.	15,5/0,67	60/0,6	250	54,4	64,4					

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 3,4,4-триметилпентин-1-ол-3 (1) был проведен по методике приведенной в (2).

Синтез 1-хлор-2,5,6,6-тетраметил-гептин-3-диол-2,5

Аппаратура описана в (1, 2). EtMgBr синтезировался как обычно, исходя из Mg 5 г (0,21 г/ат.) и $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 25 г (0,23 м.). К полученному реактиву Гриньяра при перемешивании, при температуре кипения эфира, прибавляли по порциям 12,6 г (0,1 м.) I, растворенного в эфире. После прибавления всего карбинола, на что потребовался 1 час, реакционная смесь поддерживалась при температуре кипения эфира еще в течение 20 мин. Количество возникшего комплекса Иощича вычислялось по количеству выделившегося этана. Затем, в атмосфере азота и при 0° , добавляли 9,3 г (0,1 м) свежеперегнанного хлорацетона, предварительно высушенного над K_2CO_3 . Все время продолжалось перемешивание реакционной смеси. Хлорацетон прибавлялся в течение 80 мин. После этого продолжали перемешивание еще 8 часов и оставляли стоять при 0° на 37 часов. Продукт гидролизовался 30%-ным CH_3COOH при 0° . Экстрагировался эфиром, высушивался над Na_2SO_4 . После этого эфир отгонялся. Получена красновато-коричневая вязкая жидкость. После фракционирования в вакууме получено 7,5 г желтовато-зеленой вязкой жидкости. Темп. кип. $132-138^\circ/11-12$ мм. При стоянии продукт темнеет. При условии достаточной чистоты через некоторое время происходит частичная кристаллизация. Выход 34,3% от теор-го.

Найдено % Cl 15,94; 16,10; $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Cl}$

Вычисл. % Cl 16,24

Найдено $\text{H}_{\text{акт.}}$ 2,05; 2,11

Вычисл. $\text{H}_{\text{акт.}}$ 2,00

ВЫВОД

При взаимодействии 3,4,4-триметил-пентин-1-ол-3 с хлорацетоном синтезирован 1-хлор-2,5,6,6-тетраметил-гептин-3-диол-2,5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Илометс, Т., Кэстнер, А., (в данном выпуске).
2. Илометс, Т., Куусик, У., (в данном выпуске).
3. Rupp, K., *Helv. Chim. Acta*, **11**, 659 (1928).
4. Loquin, R., 'Sung, W., *C. r.*, **174**, 1427 (1922).
5. Фаворская, Т. А., *ЖОХ*, **18**, 55 (1948).
6. Bergmann, E. D., Schulzbacher, M., Hermann, D. F., *J. Appl. chem.* (London), **3**, 39-42 (1953).

Поступило

11. 11. 1959.

ATSETÜLEENREA α -HALOGEENHÜDRIINID. III
1-KLOOR-2,5,6,6-TETRAMETÜÜLHEPTIIN-3-DIOOL-2,5
SÜNTEES

T. Ilomets ja E. Metsaru

Resümee

Klooratsetooni reageerimisel 3,4,4-trimetüülpentiin-1-ool-3-ga sünteesiti 1-kloor-2,5,6,6-tetrametüülheptiin-3-diool-2,5.

ZUR KENNTNIS DER α -HALOGENHYDRINE DER
ACETYLENREIHE. III

ÜBER DIE SYNTHESE VON 1-CHLOR-2,5,6,6-TETRAMETHYL-
HEPTIN-3-DIOL-2,5

T. Ilomets ja E. Metsaru

Zusammenfassung

Bei der Einwirkung von Chlorazeton auf 3,4,4-Trimethylpentin-1-ol-3 wurde 1-Chlor-2,5,6,6-tetramethyl-heptin-3-diol-2,5 synthesiert.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $Sb_2O_3 : Sb_2O_5$

М. Аллсалу

Кафедра аналитической химии

В области составов от Sb_2O_3 до Sb_2O_5 , сурьма образует с кислородом непрерывный ряд окислов. Среди них, по данным Симона и Талера, при термическом разложении $Sb_2O_5 \cdot xH_2O$ выделяются Sb_6O_{13} , Sb_2O_4 и Sb_2O_3 . Нагревание Sb_2O_3 в присутствии кислорода в свою очередь сопровождается постепенным ее окислением до Sb_2O_4 . Поведение $Sb_2O_5 \cdot xH_2O$ при нагревании в вакууме (10 мм Hg) иллюстрируется диаграммой, приведенной на рис. 1 (I).

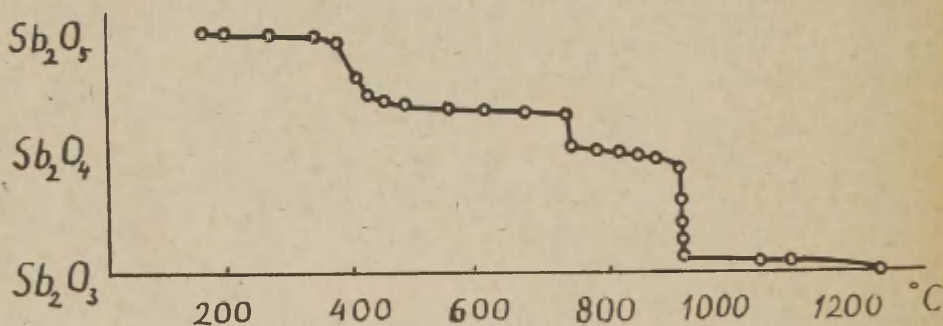


Рис. 1. Зависимость состава окислов сурьмы от температуры нагревания, по (1).

Процессы разложения высшего окисла и обратного окисления Sb_2O_3 идут чрезвычайно медленно. Так, например, для получения Sb_2O_4 из $Sb_2O_5 \cdot xH_2O$ требуется нагревание при 800—900° в течение одной-двух недель; при более кратковременном нагревании получается продукт, близкий по составу к Sb_3O_6OH (2).

Сложность системы сурьма — кислород и трудность выделения в ней определенных химических соединений оправдывают попытку применить для ее расшифровки люминесцентный анализ.

Литературные данные о люминесценции окислов сурьмы довольно скудны и иногда противоречивы. В работе (3) красная полоса излучения с максимумом около 615 м μ приписывается окиси Sb_2O_5 при активации ее марганцем. В более поздней работе (4) свечение с максимумом полосы около 630 м μ приписывается окислу $Sb_2O_4 \cdot Mn$. Котера и Секине считают носителем активированной марганцем люминесценции гомогенную смесь окислов кубической Sb_2O_4 и орторомбической Sb_2O_3 ; максимум полосы около 640 м μ . Попытки активировать, люминофор другими активаторами (Cu, Ag, Sn, Pb, Co, Ni, Cr, Th, Bi, Tl, Mo, W, V, Ti и Ce) не дали положительных результатов, за исключением Ti, с которым получалось желтое свечение (5).

В настоящей работе рассматривается поведение люминесценции Mn в составах от Sb_2O_3 до Sb_2O_5 . Работа проводилась со специально очищенными окислами, которые, по данным спектрально-эмиссионного анализа, из тяжелых металлов содержали только следы железа (6). Синтез люминофоров представлял значительную сложность из-за трудности получения основания устойчивого и определенного химического состава. На первой стадии опытов мы исходили из чистых Sb_2O_3 и Sb_2O_5 . Попытка активации чистых окислов и их промежуточных смесей Sn, Pb, Bi, Mo, V, W, Ce, Co, Ni, Cu, Ag, Tl, Ti, Cr и Fe в пределах опробованных концентраций не дала положительных результатов. Единственным работающим активатором оказался марганец, дающий красную полосу 550—800 м μ с максимумом около 640 м μ . Люминесценция хорошо возбуждается мягким ультрафиолетом и слабее катодным пучком. Спектр свечения приведен на рис. 2.

Нагревание $Sb_2O_5 \cdot xH_2O$ на воздухе с 0,3% вес. Mn в виде нитрата не дает свечения до 725°С. В продукте, прокаленном при 725°, наблюдается слабое красное свечение. Яркость его растет с повышением температуры прокалики и с соответственным приближением основания к составу Sb_2O_4 . Синтезированные при разных температурах прокалики (длительность прокалики 1 час) пробы подвергались химическому анализу. Результаты анализов даны в таблице 1.

Таблица 1

Температура прокалики люминофора	Приблизительный состав окисла (в %) без учета H ₂ O		
	Sb ₂ O ₅	Sb ₂ O ₄	Sb ₂ O ₃
Комнатная темп.	100	—	—
800°С	30	70	—
1000°С	—	100	—
1100°С	—	99—98	1—2

Анализ показывает, что прокаленные при 800°C пробы близки по составу к окислу Sb_6O_{13} . Пробы, прокаленные при более высоких температурах, почти точно отвечают составу Sb_2O_4 , так как возникающая при термическом разложении Sb_2O_3 практически сублимирует.

Параллельно были проведены опыты по раскислению материала при более низких температурах за счет введения дозированного количества восстановителей в виде S или Sb_2S_3 . Слабое

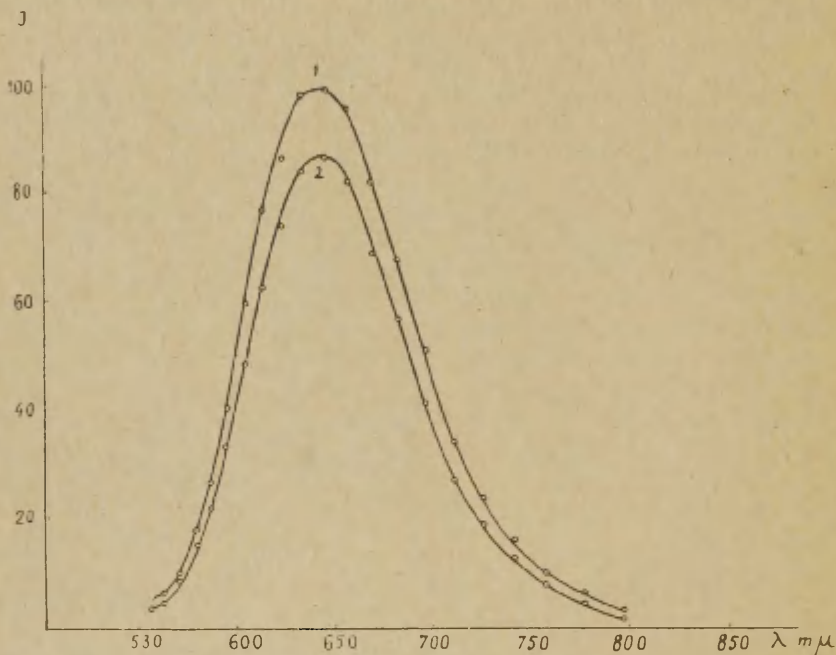


Рис. 2. Спектр излучения люминофора при разных способах синтеза.

1. $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ на воздухе при 1100°C .
2. Эквимолекулярная смесь Sb_2O_3 и Sb_2O_5 в ампуле при 650°C .
(время прокалики 1 час; $C_{\text{Mn}} = 5 \cdot 10^{-2}\%$)

красноватое свечение, ранее обнаруживавшееся лишь при прокалике до 725°C , проявляется в этих условиях уже при 360°C . Это прямо свидетельствует о том, что люминесцентной способностью обладает только окисел, более бедный кислородом чем Sb_2O_5 .

При нагревании на воздухе другого крайнего представителя системы, — свободной от высших окислов Sb_2O_3 (0,3% Mn), — красное свечение появляется только начиная с 450°C , когда происходит заметное окисление с образованием Sb_2O_4 . Яркость свечения растет с температурой прокалики. Прокалика в азоте,

когда окисление исключено, не дает светящегося продукта вплоть до температуры плавления Sb_2O_3 ($656^\circ C$). Свечение не возникает также и при прогреве в вакууме. Отсутствие свечения у описанного продукта из-за недостаточно полного внедрения в него активатора, по-видимому, исключено, так как свечение не наблюдалось и в препаратах, в которых Mn был осажден совместно с материалом основания.

Из опытов следует, что в непрерывном ряду окислов переменного состава от Sb_2O_3 до Sb_2O_5 , активация крайних членов ряда не вызывает свечения. Люминесцентные свойства наблюдаются только в составах, содержащих Sb_2O_4 . В дальнейшем нами был синтезирован ряд индивидуальных составов в пределах системы $Sb_2O_3 : Sb_2O_5$. Соответствующие количества исходных окислов Sb_2O_3 и Sb_2O_5 тщательно смешивались в ступке с водным раствором активатора (0,05% вес), высушивались и прокальвались в откачанных запаянных ампулах при температуре $650^\circ C$. В этих условиях возникали хорошо люминесцирующие под ультрафиолетом пробы. Яркость образцов измерялась иллюминометром Макбета с соответствующим светофильтром. Результаты измерений приведены на рис. 3.

Как видно из рисунка, максимум яркости отвечает эквимолекулярной смеси окислов Sb_2O_3 и Sb_2O_5 , стехиометрически отвечающей формуле Sb_2O_4 . Существование последнего соединения вряд ли вероятно (7, 8), но сурьму в данном случае условно можно считать четырехвалентной, и по условию электрической нейтральности кристалла вхождение в решетку четнозаряженного Mn менее всего нарушает распределение в ней зарядов.

Спектр излучения люминофора не зависит от условий синтеза. Это показывает, что во всех случаях мы имеем дело с одним типом центров свечения. Сравнение рентгенограмм люминофоров, синтезированных при термическом разложении $Sb_2O_5 \cdot xH_2O$ и полученных из эквимолекулярной смеси Sb_2O_3 и Sb_2O_5 в ампулах, также подтверждает, что в обоих случаях основанием люминофора служит одно и то же соединение с одинаковой кристаллической структурой.

Приведенные опыты с уверенностью показывают, что люминесценцией обладает только определенная часть системы. Вместе с сильной зависимостью яркости свечения от содержания кислорода в препарате, все это может быть использовано для приближенного количественного определения степени окисления или восстановления при термической обработке.

Сама Sb_2O_4 исключительно чувствительна к примеси марганца. Оранжево-красное свечение с типичным для него спектром отчетливо обнаруживается уже при содержании марганца $1 \cdot 10^{-7}$ г/г. Используя это обстоятельство окислы сурьмы можно считать специфическим люминесцентным реактивом на Mn, в частности, при определении содержания его в специально очи-

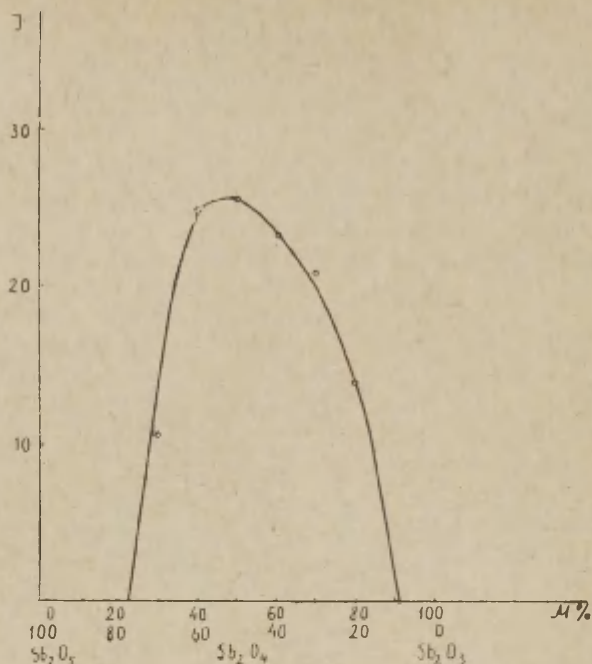


Рис. 3. Зависимость яркости свечения люминофора от состава.
(температура прокаливания 650°C ; $C_{\text{Mn}} = 5 \cdot 10^{-2}\%$).

ценных препаратах сурьмы. Этот прием дает возможность уловить гораздо меньшие количества марганца, чем спектральный эмиссионный анализ (чувствительность последнего около 10^{-5} г/г). Учитывая высокую чувствительность люминесцентного анализа к влиянию посторонних примесей, указанному аналитическому приему благоприятствует отсутствие активирующего действия на окислы сурьмы большинства других тяжелых металлов.

Была проведена большая работа по исследованию зависимости свечения активированного марганцем Sb_2O_4 от присутствия в ней посторонних примесей. На основе проделанных опытов последние можно разделить на четыре группы: 1. Сильное гасящее действие оказывают Pb и Cd; за ними следуют Fe, Ni, Co, Cu; 2. Малое влияние оказывают Bi, Al, Th и Zr, немного большее — Zn, K, Na. 3. К примесям, стимулирующим свечение марганца в Sb_2O_4 относятся В и As; прибавление последнего к люминофору в количестве до 5% вес. увеличивает яркость люминесценции приблизительно в два раза; получающиеся при этом люминофоры хорошо закристаллизованы. В 4-ю группу входят примеси, которые при реакции с окислами

сурьмы дают новые люминесцирующие препараты. Сюда относятся Са с ярко-зеленой полосой излучения; добавка Sr дает очень яркое синее свечение при катодном возбуждении. Самостоятельные полосы излучения дают, до-видимому, также Ва и Ве.

Люминесценция рассматриваемой системы характеризуется сильной зависимостью яркости свечения от температуры, что должно учитываться при проведении люминесцентных исследований (6).

Таким образом, активированная марганцем люминесценция окислов сурьмы может быть с успехом использована для контроля процессов их окисления или восстановления при термической обработке. Она служит также для количественного контроля на содержание марганца (до 10^{-7} г/г) при анализе специально очищенных препаратов сурьмы.

В заключение автор выражает искреннюю благодарность доценту А. В. Москвину за руководство работой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Simon, A., Thaler, E., Z. anorg. allg. Chem., **162**, 253 (1927).
2. Dählström, K., Westgren, A., Z. anorg. allg. Chem., **235**, 153, (1937).
3. Бундель, А. А., Вейнберг, Е. И., Изв. АН СССР, сер. физ., **15**, 815 (1951).
4. Bernard, R., Janin, J., С. г., **239**, 489 (1954).
5. Kotera, Y., Sekine, T., J. Electrochem. Soc., **102**, 390 (1955).
6. Аллсалу, М.-Л. Ю., Труды ИФА, АН ЭССР, № 7, 49 (1958).
7. Natta, C., Vaccaredda, M., Z. Kristallographie, **85**, 271 (1933).
8. Konopik, N., Z wiauer, J., Monatshefte f. Chem., **83**, 189 (1952).

SÜSTEEMI $Sb_2O_3 : Sb_2O_5$ LUMINESTSENTSOMADUSED

M. Allsalu

Resümee

Katsed näitavad, et süsteemis $Sb_2O_3 : Sb_2O_5$. Mn esineb luminesentsshelendus ainult küllaldaselt hulgal Sb_2O_4 sisaldavates preparaates. Kiirgusriba ($\lambda_{max} \approx 640 \text{ m}\mu$) intensiivsus on seotud hapniku sisaldusega oksüüdides. Seda võib kasutada oksüüdide hapendumis- või taandumisastme ligikaudseks määramiseks.

Sb_2O_4 võib kasutada tundliku luminescentsreaktiivina väikeste mangaani hulkade avastamiseks (kuni 10^{-7} g/g Mn). Määramise läbiviimist soodustab paljude teiste raskemetallide, nagu Cu, Ag, Sn, Pb, Co, Ni, Cr, Th, Bi, Tl, Mo, W, V, Ti, Ce ja Fe aktiveeriva mõju puudumine. Lisandid, nagu Pb, Cd, Fe, Ni, Co, Cu avaldavad $Sb_2O_4 \cdot Mn$ luminescentsile tugevat kustutavat toimet, vähest mõju avaldavad Bi, Al, Th, Zr, Zn, K, Na. $Sb_2O_4 \cdot Mn$ lumines-

sentsi stimuleerivate lisandite hulka kuuluvad B ja As, kuna Ca, Sr ja nähtavasti ka Ba ja Be annavad reageerides antimoni oksüüdidega uued luminesitseeruvad ained.

THE LUMINESCENCE IN THE SYSTEM $\text{Sb}_2\text{O}_3 : \text{Sb}_2\text{O}_5$

M. Allsalu

Summary

Experiments show that in the system $\text{Sb}_2\text{O}_3 : \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{Mn}$ luminescence occurs only in products containing a sufficient amount of Sb_2O_4 . The intensity of the emission band ($\lambda_{\text{max}} \approx \approx 640 \text{ m}\mu$) is connected with the oxygen content in oxides. This may be used for the approximate determination of the degree of oxidation or reduction of oxides.

Sb_2O_4 can be used as a sensitive luminescence reagent for detection of small amounts of manganese (up to 10^{-7} g/g). The process is facilitated by the absence of the activating influence of many other heavy metals, e. g. Cu, Ag, Sn, Pb, Co, Ni, Cr, Th, Bi, Tl, Mo, W, V, Ti, Ce and Fe. Impurities such as Pb, Cd, Fe, Ni, Co, Cu exert a strong quenching influence on the luminescence of $\text{Sb}_2\text{O}_4 \cdot \text{Mn}$. Bi, Al, Th, Zr, Zn, K, Na have a weaker effect. Impurities with a stimulating effect include B and As, whereas Ca, Sr and apparently Ba and Be produce new luminescent substances as a result of reaction with antimony oxides.

SISUKORD — ОГЛАВЛЕНИЕ

A. Кыргызсаар и В. Пальм. Исследование кинетики и механизма реакции хлорирования этанола при помощи HCl.	3
A. Kõrgesaar ja V. Palm. Etanooli ja HCl vahelise reaktsiooni kineetika ja mehhanismi uurimine. <i>Resümees</i>	22
A. Kõrgesaar and V. Palm. The Study of Kinetics and Mechanism of the Reaction of Hydrogen Chloride with Ethanol. <i>Summary</i>	23
В. Пальм, А. Адерманн и А. Кыргызсаар. Исследование кинетики хлорирования метанола хлористым водородом.	24
V. Palm, A. Adermann ja A. Kõrgesaar. Metanooli kloorvesinik-happega kloreerimise reaktsiooni kineetika uurimine. <i>Resümees</i>	29
V. Palm, A. Adermann and A. Kõrgesaar. The Study of Kinetics of Reaction of Hydrogen Chloride with Methanol. <i>Summary</i>	30
А. Тальвик и И. Кюбар. Применение кинетического метода в целях уточнения спектра поглощения ацетальдегида в воде.	31
A. Talvik ja I. Kübar. Kineetilise meetodi kasutamine atsetaldehüüdi vesilahuse neeldumisspektri täpsustamiseks. <i>Resümees</i>	36
A. Talvik and I. Kübar. The Use of the Kinetical Method of Investigating the Reliable Absorption Spectrum of Acetaldehyde in Aqueous Solution. <i>Summary</i>	37
А. Тальвик. Реакционная способность анионов некоторых карбоновых кислот в реакции кислотного катализатора энוליзации ацетона.	38
A. Talvik. Mõnede karboonhapete anioonide reaktsioonivõimelisus atsetooni happekatalüütilises enolisatsioonis. <i>Resümees</i>	54
A. Talvik. Reactive Ability of Anions of Some Carboxylic Acid in the Acid-catalyzed Enolization of Acetone. <i>Summary</i>	55
И. Кюбар и В. Пальм. Исследование кинетики щелочного гидролиза п-фенилуретилансульфамида.	56
I. Kübar ja V. Palm. p-fenüüluretülaansulfamiidi leelise hüdroolüüsi kineetika uurimine. <i>Resümees</i>	65
I. Kübar and V. Palm. The Kinetic Study of the Alkaline Hydrolysis of P-phenylurethylansulphamide. <i>Summary</i>	65
Ю. Халдна. Об основности ацетона.	66
Ü. Haldna. Atsetooni aluselisusest. <i>Resümees</i>	78
Ü. Haldna. A Study of Basicity of Acetone. <i>Summary</i>	78
В. Маймвере и Ю. Халдна. Исследование ионизации п-нитроанилина и м-нитроанилина в системе $\text{CH}_3\text{COCH}_3\text{—HCl}$.	79
V. Maimvere ja Ü. Haldna. p-nitroaniliini ja m-nitroaniliini ionisatsiooni uurimine süsteemis $\text{CH}_3\text{COCH}_3\text{—HCl}$. <i>Resümees</i>	83
V. Maimvere and Ü. Haldna. A Study of the Ionization of p-nitroaniline and m-nitroaniline in the System $\text{CH}_3\text{COCH}_3\text{—HCl}$. <i>Summary</i>	83
Ю. Халдна. Исследование кислотности в системах $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{—HCl}$ и $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{—CH}_3\text{COCH}_3\text{—HCl}$.	84
Ü. Haldna. Happelisuse uurimine süsteemides $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{—HCl}$ ja $\text{CH}_3\text{COCH}_3\text{—CH}_3\text{NO}_2\text{—HCl}$. <i>Resümees</i>	90
Ü. Haldna. A Study of the Acidity in the Systems $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{—HCl}$ and $\text{CH}_3\text{COCH}_3\text{—CH}_3\text{NO}_2\text{—HCl}$. <i>Summary</i>	90

Ю. Халдна. Исследование кислотности муравьиной кислоты.	90
Ü. Haldna. Sipelghappe happelisusest. <i>Resüme</i>	97
Ü. Haldna. A Study of the Acidity of Formic Acid. <i>Summary</i>	97
В. Паст и Т. Тоомсоо. Изменение потенциала никелевого и железного катодов при длительной поляризации в щелочных растворах.	98
V. Past ja T. Toomsoo. Nikkel- ja raukatoodi potentsiaali muutumise pikaajalisel polariseerimisel leeliseses lahustes. <i>Resüme</i>	112
V. Past und T. Toomsoo. Potentialveränderungen an Nickel- und Eisenkathoden bei dauernder Polarisation in alkalischen Lösungen. <i>Zusammenfassung</i>	112
V. Loodmaa, U. Palm ja V. Past. Armatuurraua korrosioonist silikaltsiidis	113
В. Лоодмаа, У. Пальм и В. Паст. О коррозии арматурного железа в силикальците. <i>Резюме</i>	125
V. Loodmaa, U. Palm und V. Past. Über die Korrosion des Armatureisens in Silikalzit. <i>Zusammenfassung</i>	125
Л. Суйт. О выборе условий очистки солей методом равновесного протитовочного ионного обмена.	126
L. Suit. Tingimuste valikust soolade puhastamiseks tasakaalulisel vastuvooluliselioonivahetusmeetodil. <i>Resüme</i>	138
L. Suit. Über die Wahl der Reinigungsbedingungen von Salzen mittels Ionenaustausch im Gleichgewichtsgegenstromverfahren. <i>Zusammenfassung</i>	138
А. Суйт. Некоторые новые данные о поведении нитрозо-Р-солевого комплекса кобальта при хроматографировании на окиси алюминия.	139
A. Suit. Mõningaid uusi andmeid nitroso-R-soola koobaltikompleksi kätumisest kromatografeerimisel alumiiniumoksüüdil. <i>Resüme</i>	146
A. Suit. Einige neue Angaben über das Verhalten des Kobalt-Nitroso-R-Salzkomplexes bei der Chromatographie auf Aluminiumoxyd. <i>Zusammenfassung</i>	147
Х. Лаанпере. Об обменной адсорбции ионов Li^+ и K^+ на глине Йоосу.	148
H. Laanpere. Li^+ - ja K^+ -ioonide vahetusadsorbtsioonist Joosu savil. <i>Resüme</i>	154
H. Laanpere. Über den Ionenaustausch von Li^+ und K^+ auf dem Lehm von Joosu. <i>Zusammenfassung</i>	154
Р. Тани и М. Винт. Микроэлементиде тсинги, кадмиуми ja плии eraldamise võimalustest vesinikuga taandamise meetodil kõrgetel temperatuuridel	155
P. Tani ja M. Vint. О выделении микроколичеств цинка, кадмия и свинца с помощью восстановления водородом при высоких температурах. <i>Резюме</i>	158
R. Tani und M. Vint. Die möglichkeiten des Ausscheidens der Mikroelemente Zink, Kadmium und Blei mittels Reduzierungsverfahren mit Wasserstoff bei hohen Temperaturen. <i>Zusammenfassung</i>	159
М. Соотс. Оксипировинамарjahapest	160
M. Soots. Об оксипировиноградной кислоте. <i>Резюме</i>	171
M. Soots. On Hydroxyruuvic Acid. <i>Summary</i>	171
М. Соотс. Комплексное соединение 2,3-диоксиакриловой кислоты с железом.	172
M. Soots. 2,3-dioksüakrüülhappe raua (III) kompleksist. <i>Resüme</i>	178
M. Soots. Über die Verbindung von Eisen(III)-Komplex der 2,3-Dioxyacrylsäure. <i>Zusammenfassung</i>	178
Т. Каал и Х. Сосси. О синтезе о-пропаргилфенола.	179
T. Kaal ja H. Sossi. o-propargüülfenooli sünteesist. <i>Resüme</i>	182
T. Kaal and H. Sossi. The Synthesis of o-propargylphenol. <i>Summary</i>	182
Т. Илометс и А. Көстнер. α -галогенгидрины ацетиленового ряда. I. Синтез 4-хлор-3-метил-1-(1'-оксициклогексил)-бутин-1-ол-3.	183
T. Ilomets ja A. Köstner. Atsetüleenrea α -haloгеenhüüriinid. I.	

	4-kloor-3-metüül-1-(1'-oksütsükloheksüül)-butiin-1-ool-3 süntees. <i>Resümee</i>	187
T. Ilomets	und A. Köstner. Zur Kenntnis der α -Halogenhydrine der Acetylenreihe. I. Über die Synthese von 4-chlor-3-methyl-1-(1'-oxycyclohexyl)-butin-1-ol-3. <i>Zusammenfassung</i>	187
T. Илометс	и У. Куусик. α -галогенгидрины ацетиленового ряда. II. Синтез 1-хлор-5-фенил-2,5-диметилпентин-3-диол-2,5.	188
T. Ilomets	ja U. Kuusik. Atsetüleenrea α halogeenhüdriniid. II. 4-kloor-5-fenüül-2,5-dimetüülpentiin-3-diool-2,5 süntees. <i>Resümee</i>	193
T. Ilomets	und U. Kuusik. Zur Kenntnis der α -Halogenhydrine der Acetylenreihe. II. Über die Synthese von 1-chlor-5-phenyl-2,5-dimethyl-pentin-3-diol-2,5. <i>Zusammenfassung</i>	193
T. Илометс	и Э. Метсару. α -галогенгидрины ацетиленового ряда. III. Синтез 1-хлор-2,5,6,6-тетраметил-гептин-3-диола-2,5.	194
T. Ilomets	ja E. Metsaru. Atsetüleenrea α -halogeenhüdriniid. III. 1-kloor-2,5,6,6-tetrametüülheptiin-3-diool-2,5 süntees. <i>Resümee</i>	196
T. Ilomets	und E. Metsaru. Zur Kenntnis der α -Halogenhydrine der Acetylenreihe. III. Über die Synthese von 1-Chlor-2,5,6,6-tetramethylheptin-3-diol-2,5. <i>Zusammenfassung</i>	197
M. Аллсалу.	Люминесцентные свойства системы $Sb_2O_3 : Sb_2O_5$.	198
M. Allsalu.	Süsteemi $Sb_2O_3 : Sb_2O_5$ luminestsentsomadused. <i>Resümee</i>	203
M. Allsalu.	The Luminescence in the System $Sb_2O_3 : Sb_2O_5$. <i>Summary</i>	204

Тартуский Государственный Университет
Тарту, ул. Юликооли, 18

ТРУДЫ ПО ХИМИИ I

(на русском, эстонском, немецком и английском
языках)

Toimetaja T. Ilomets

Tehniline toimetaja E. Võhandu

Korrektorid A. Pravdin, L. Brafmann
ja E. Uuspõld

Ladumisele antud 23. V 1960. Trükkimisele
antud 22. XI 1960. Paber 60×92, 1/16. Trüki-
pognaid 13. Trükiarv 500. MB-08411. Tell-
mise nr. 5354. Hans Heidemanni nim. trüki-
koda. Tartu, Ülikooli tn. 17/19. I.

Hind rbl. 9.10 (1961. a. —.91 kop.)

Rbl. 9.10

1961. a. — 91 kop.