

КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НИТРОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В НИТРОБЕНЗОЛЬНОМ РАСТВОРЕ

Х. А. ЛЕЛЬЧУК, Б. В. ТРОНОВ

В настоящей работе мы изучали нитрование ароматических соединений в нитробензольном растворе. Нитробензол смешивается с азотной кислотой даже при содержании в последней до 20% воды, поэтому мы имели возможность изучать скорость нитрования в гомогенной среде.

Изучению скорости нитрования ароматических соединений посвящено много работ.

Гиршбах и Кесслер [1] также определяли скорость действия азотной кислоты на бензол в нитробензольном растворе. Выяснилось влияние относительных количеств бензола, азотной кислоты, нитробензола и воды.

Мартинсен [2] в качестве растворителя применял концентрированную серную кислоту и измерял скорость нитрования соединений, труднее поддающихся действию азотной кислоты, главным образом уже содержащих группу NO_2 .

Вибо [3] исследовал нитрование некоторых ароматических углеводородов и галогенопроизводных раствором азотной кислоты в уксусном ангидриде. Нитрирующим средством при этом является смешанный азотноуксусный ангидрид, который образуется из азотной кислоты с уксусным ангидридом.

Одним из авторов этой статьи были поставлены опыты по нитрованию углеводородов и других соединений ароматического [4] и жирного ряда [5] в условиях Вибо и также по способу Гиршбаха и Кесслера, т. е. с использованием в качестве растворителя нитробензола [6]. В обеих работах использовалась дымящая азотная кислота.

Настоящее исследование поставлено с целью изучить кинетику нитрования ароматических соединений в нитробензольном растворе абсолютной азотной кислотой.

Экспериментальная часть

Для исследования применялась химически чистая абсолютно безводная азотная кислота удельного веса 1,5477 при 0°C.

Нитробензол и все ароматические соединения применяли химически чистые двойной перегонки с физическими константами, соответствующими табличным данным.

Нами определялась скорость нитрования следующих ароматических соединений: бензола, толуола, хлорбензола, бромбензола и иодбензола при 20°C.

Чтобы избежать повышения температуры при сливании нитробензола с азотной кислотой и, следовательно, ускорения процесса нитрования нитробензола, мы проводили следующее. Необходимое количество нитробензола в колбочке с притертой пробкой замораживали в термостате при 0°C и затем добавляли необходимое количество азотной кислоты с температурой 0°C. Под влиянием выделяющегося тепла нитробензол таял и получалась однородная смесь, причем температура при этом повышалась незначительно, на 1—2°. После этого полученную однородную смесь переносили в термостат на 20°C, выдерживали в течение 20 минут, а затем добавляли необходимое по расчету количество ароматического соединения с температурой 20°C.

Для всех опытов была приготовлена одна нитрующая смесь, составленная из 2 молей нитробензола и 1 моля азотной кислоты.

Ранее проведенные опыты по изучению системы нитробензол—азотная кислота показали, что процесс нитрования нитробензола при таком соотношении компонентов протекает очень медленно и что за время исследования прореагирует не больше 5—6% кислоты.

Ароматическое соединение добавляли из расчета одного моля к нитрующей смеси, т. е. исследовались смеси, содержавшие нитруемое соединение, нитробензол и азотную кислоту в молекулярном отношении 1:2:1.

За скоростью нитрования мы следили по расходу азотной кислоты. Для этого через определенные промежутки времени отбирали пробы и титровали раствором Ва(ОН)₂. Раствор Ва(ОН)₂ предпочли раствору NaOH, так как с ним проще достигается гарантия отсутствия СО₂.

Обсуждение результатов

Данные исследования представлены графически на рис. 1. Как видно, процесс нитрования во всех рассмотренных системах протекает довольно медленно, в то время как добавление 100-проц. азотной кислоты к чистым компонентам вызывает такую энергичную реакцию, что смесь закипает, и вести кинетическое исследование в таких условиях невозможно.

Кроме того, в нашем случае нитрование не идет до конца и, за исключением толуола, заканчивается при 36—43% израсходованной кислоты. В системе с толуолом расходуется примерно 60% взятой кислоты.

Такое медленное и частичное нитрование надо объяснить тем, что азотная кислота связывается нитрогруппой нитробензола в комплексные соединения.

Из таблицы, где приведены относительные скорости нитрования в системах, причем за единицу взята

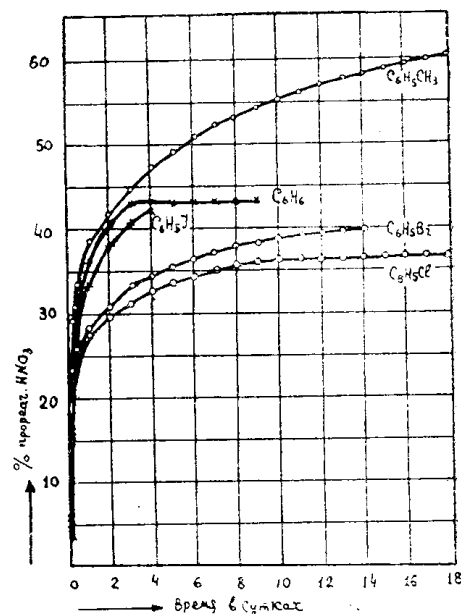


Рис. 1. Скорость нитрования бензола, толуола, иодбензола, бромбензола и хлорбензола.

Таблица

Время Относитель- ная скорость	Время												
	0	1 час.	2 час.	4 час.	6 час.	10 час.	24 час.	2 сут.	3 сут.	4 сут.	5 сут.	6 сут.	7 сут.
C_6H_6	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
C_6H_5, CH_3	1,025	1,07	1,092	1,08	1,08	1,09	1,07	1,01	1,04	1,096	1,13	1,17	1,28
C_6H_5, J	0,88	1,00	0,98	0,91	0,87	0,87	0,92	0,92	0,95	0,97	---	---	---
C_6H_5, Cl	0,70	0,92	0,91	0,90	0,87	0,84	0,76	0,72	0,73	0,75	0,77	0,75	0,82
C_6H_5, Br	0,78	0,93	0,91	0,89	0,86	0,84	0,78	0,75	0,71	0,80	0,82	0,84	0,86

скорость нитрования бензола, видно, что относительные скорости нитрования мало отличаются во всех системах. Несколько быстрее нитруется толуол, затем бензол, иодбензол.

Хлорбензол и бромбензол вначале нитруются почти с одинаковой скоростью, а затем скорость нитрования хлорбензола несколько замедляется. Средняя относительная скорость для исследуемых ароматических соединений следующая: $C_6H_5CH_3$ — 1,095, C_6H_6 — 1, C_6H_5J — 0,93, C_6H_5Br — 0,83, C_6H_5Cl — 0,80.

Выводы

1. Определена скорость нитрования бензола, толуола, хлорбензола, бромбензола и иодбензола абсолютной азотной кислотой при избытке нитробензола.

2. Благодаря комплексному присоединению азотной кислоты к нитрогруппе реакционная способность кислоты по отношению к нитруемым веществам сильно понижается.

3. Кроме общего понижения скорости реакции с азотной кислотой, отмечено выравнивание активности всех взятых соединений по отношению к HNO_3 . По скорости реакции в данных условиях они располагаются в ряд: $C_6H_5CH_3 > C_6H_6 > C_6H_5J > C_6H_5Br > C_6H_5Cl$, что соответствует имеющимся в литературе данным, однако в начальных стадиях процесса разница в скорости невелика.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gierschbach J., Kessler A. Zts. phys. Chem., 2, 676, 1888; Kessler A. Zts. phys. Chem., 2, 69, 1888.
2. Martinsen H. Zts. phys. Chem., 50, 385, 1904—1905; 59, 605, 1907.
3. Wibaut J. P., Cbl. 2, 653, 1915.
4. Тронов Б. В., Камай Г. Х., Коваленко А. Г. ЖРХО, 60, 1013, 1928.
5. Тронов Б. В., Коротких В. С. ЖРХО, 60, 1014, 1928.
6. Тронов Б. В., Бер И. Я. ЖРХО, 62, 2337, 1930.