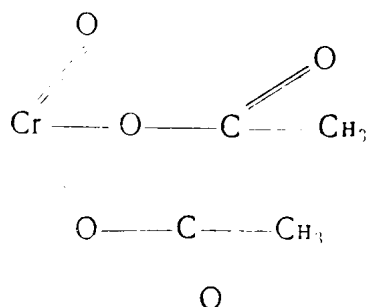


Б. В. Тронов, П. П. Попов, В. Ф. Колотовкина
и П. Х. Сталаш.

Скорость окисления жирных и ароматических углеводородов и углеалоидоводородов уксусно-хромовым ангидридом.

В одной из предыдущих работ¹⁾ были кратко описаны опыты окисления некоторых углеводородов раствором хромового ангидрида. Этот раствор, в котором CrO_3 находится в виде смешанного ангидрида²⁾



является очень хорошим средством для изучения окисляемости ряда органических соединений, так как в нем достаточно растворяются даже многие углеводороды.

Настоящая работа имела целью провести исследование более точно и на большем числе веществ. Так как применявшиеся ранее 20% и 5% растворы CrO_3 , оказались слишком активными, то теперь мы в большей части опытов уменьшили концентрацию до 1%.

Реагирующие соединения брались в эквимолекулярных количествах. Температура была 18—20° или 0—3°.

Скорость реакции определялась оттитровыванием непрореагировавшего окислителя через определенные промежутки времени. Продукты не изучались. Изучаемые вещества в большинстве случаев были нацело растворены. Только предельные и алициклические углеводороды растворялись лишь частично, так что полученные для них числа являются преуменьшенными. При вычислениях приходилось принимать во внимание окисление самого уксусного ангидрида. При неосторожном смешивании он настолько бурно реагирует с CrO_3 , что иногда наступает самовоспламенение. Раствор, приготовленный при охлаждении, можно безопасно сохранять, но все-таки он изменяется с весьма заметной скоростью.

¹⁾ Б. В. Тронов, П. П. Попов и М. А. Никольский Ж.Р.Х.О. В. 33 стр. 56.

²⁾ В. 36. 2216 (1903).

Нами прослежена реакция при насыщенном растворе (48,18% — CrO_3 и 51,82% уксусного ангидрида), при 5% CrO_3 и при 1%

Т а б л и ц а I

Раскисления CrO_3 в уксусном ангидриде.

Содержание CrO_3	Температура	В р е м я												
		1 час.	2 час.	4 час.	6 час.	1 день	2 дня	4 дня	1 нед.	2 нед.	3 нед.	4 нед.	5 нед.	
48,18%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	16,17	61,39	94,97	94,97	99,27
5,0%	20°	1,48	5,04	7,73	12,26	21,34	—	—	—	—	—	—	—	—
1,0%	20°	11,47	14,75	19,67	21,31	26,22	33,44	47,54	—	—	—	—	—	—
1,0%	0°	7,02	9,4	12,1	15,13	21,62	29,73	39,99	54,4	91,08	—	—	—	—

Всего нами было изучено окисление 25 соединений; из них 19 углеводородов, 5 углеалкоидоводородов и одно гетероциклическое соединение—тиофен.

Результаты опытов выражены в таблице II-ой. (См. на стр. 3).

Сравнение окисляемости изучаемых соединений было произведено, как и в нескольких предыдущих работах, по промежуткам времени, в которое тратится одинаковый % активного кислорода.

Полученные числа, взятые через 5%, приведены в таблице III-ей (см. на стр. 4). За единицу здесь принята окисляемость толуола. Наименьшие величины найдены для бензола, но при нем измерения не могли быть достаточно точными, так как слишком сильно сказывается окисление растворителя.

В Ы В О Д Ы.

1) Сравнение окисляемости предельных углеводородов с различной длиной цепи.

Т а б л и ц а IV

Название углеводорода	5—20%		
	20—40%	40—55%	
Пентан	1	1	1
Гексан (из нефти)	0,89	1,27	0,65
Гептан	1,08	1,32	1,70
Декан (диметилотан)	1,42	3,49	2,92

Предельные углеводороды вообще окисляются тем быстрее, чем длиннее цепь. Наличие третичного звена повышает окисляемость (что подтверждается также на примере метилциклогексана и циклогексана).

Впрочем, при этом классе углеводородов точность сравнения очень невелика, т. к. некоторые из них были взяты полученными из нефти и, очевидно, содержали более легко окисляемые примеси. На-

Таблица II

СВОДНАЯ ТАБЛИЦА ОКИСЛЯЕМОСТИ

Название соединения	В														М				Я			
	1 м.	2 м.	5 м.	10 м.	15 м.	20 м.	30 м.	1 ч.	2 ч.	4 ч.	6 ч.	1 день	2 дня	3 дня	4 дня							
1. Пентан	25,53	29,46	31,73	34,3	38,51	40,54	42,43	47,03	48,7	50,06	51,08	51,08	51,35	—	58,74							
2. Гексан	22,83	32,16	37,76	39,17	39,86	41,61	43,51	45,08	48,7	60,87	65,14	72,97	—	—	—							
3. Гептан	26,88	29,45	34,97	41,06	42,56	44,59	52,97	55,41	64,11	78,44	82,27	77,56	—	—	—							
4. Циклогексан	21,48	25,4	27,13	28,36	29,59	31,62	32,7	34,87	35,73	37,36	39,19	45,95	49,72	61,89	—							
5. Метилциклогексан	26,88	30,0	31,73	32,41	34,72	37,03	39,73	41,06	47,35	7,63	66,49	76,97	—	—	—							
6. Декан (диметилдекан)	35,53	38,38	41,2	44,63	47,7	49,46	52,43	55,41	62,76	76,28	81,08	—	—	—	—							
7. Гексан (синг)	1,06	5,75	7,5	9,47	14,37	17,06	19,05	30,09	42,2	51,76	65,57	77,18	—	—	—							
8. Бензол	0,112	0,234	0,51	1,15	1,75	2,34	3,51	7,84	13,03	14,38	14,79	20,27	—	—	—							
9. Толуол	20,94	21,08	26,58	31,08	35,80	39,19	45,95	51,08	63,57	68,98	72,40	75,13	—	—	—							
10. Ксилол	29,04	31,62	41,19	48,63	54,18	56,74	62,16	64,60	73,02	75,73	76,22	—	—	—	—							
11. Мезитилен	24,18	28,10	43,35	49,98	65,53	70,27	71,62	80,81	83,30	—	—	—	—	—	—							
12. Псевдокумол	36,34	38,37	50,38	54,81	58,78	60,27	64,32	67,30	70,32	73,03	78,92	—	—	—	—							
13. Дифенилметан	39,86	44,31	49,3	52,14	54,72	59,46	62,97	64,06	67,03	67,62	72,70	77,56	—	—	—							
14. Дифенил	34,93	38,91	41,19	45,12	46,07	48,11	52,16	54,60	62,22	64,92	75,41	—	—	—	—							
15. Дифенил-этан	29,58	44,86	54,43	63,49	72,29	77,84	79,73	82,16	86,54	—	—	—	—	—	—							
16. Этилбензол	36,34	43,78	49,30	57,27	64,99	69,73	72,46	72,70	76,54	80,60	81,65	—	—	—	—							
17. Пропилбензол	32,29	35,94	42,00	48,08	54,45	62,12	70,00	74,06	76,95	77,9	86,27	—	—	—	—							
18. Цимол	49,86	59,18	70,92	77,00	79,05	81,08	81,9	80,81	—	—	—	—	—	—	—							
19. Нафталин	34,99	41,62	60,11	70,25	74,99	81,89	86,49	87,11	88,45	86,54	—	—	—	—	—							
20. Хлористый бутил	38,51	39,73	44,46	46,28	47,71	47,81	47,85	48,38	50,6	54,92	57,03	59,19	58,27	—	—							
21. • изо-бутил	37,42	41,35	42,81	44,63	47,16	47,6	47,3	47,87	49,25	51,4	57,57	71,08	—	—	—							
22. • изо-амил	21,18	28,1	30,92	36,47	39,58	42,97	43,79	44,06	47,35	55,46	63,25	68,92	—	—	49,18							
23. Хлорбензол	—	—	1,59	1,64	3,77	6,19	9,85	10,83	11,80	18,03	20,98	29,54	42,95	—	—							
24. Хлорциклогексан	24,18	49,46	69,57	74,23	76,37	77,03	82,44	86,22	88,25	—	—	—	—	—	—							
25. Тиофен	41,21	44,32	59,42	68,90	80,40	83,24	85,95	87,03	87,35	—	—	—	—	—	—							
26. Хром. анг. в уксусном ангид- риде при 0°	0,14	0,27	0,7	1,37	2,03	2,7	4,05	7,02	9,4	12,1	15,13	21,62	29,73	34,86	39,99							
27. Хром. анг. в уксусном ангид- риде при 20°	—	—	1,65	3,27	4,09	4,91	6,55	11,47	14,75	19,67	21,31	26,22	33,44	—	47,54							

Таблица III

СРАВНИТЕЛЬНОЙ СКОРОСТИ ОКИСЛЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Название соединений	5%	10%	15%	20%	25%	30%	35%	40%	45%	50%	55%	60%	65%	70%	75%
Пentan	1,25	1,21	1,25	1,23	3,26	1,80	0,97	1,13	0,61	2,28	0,01	—	—	—	—
Гексан (из нефти)	1,15	1,07	1,10	1,09	2,56	2,71	2,99	1,35	0,54	0,40	0,34	0,46	0,44	0,28	—
Гексан (синт.)	0,139	0,046	0,046	0,029	0,067	0,079	0,125	0,191	0,189	0,248	0,23	0,33	0,43	0,36	—
Гептан	1,36	1,34	1,36	1,28	3,37	2,08	2,05	2,29	1,39	2,03	1,14	1,13	1,22	1,67	7,0
Циклогексан	1,07	1,03	1,07	1,03	1,68	0,29	0,16	0,41	0,02	0,018	0,017	0,025	—	—	—
Метилциклогексан	1,36	1,32	1,36	1,29	3,38	2,37	0,67	0,65	0,36	0,36	0,29	0,37	0,46	0,38	1,18
Декан (димстилоктан)	1,87	1,70	1,73	1,71	4,42	5,58	12,07	5,47	2,73	2,49	1,07	1,05	1,10	1,56	6,41
Бензол	0,0062	0,0058	0,0019	0,0089	0,001	0,0013	0,0023	0,0043	0,0033	—	—	—	—	—	—
Толуол	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Ксилол	1,36	1,38	1,45	1,38	3,63	3,35	3,39	4,45	4,43	6,43	3,70	3,90	2,50	2,88	3,60
Мезитилен	1,15	1,16	1,21	1,18	2,70	2,00	3,10	4,82	4,54	6,01	4,87	7,80	10,33	14,36	37,70
Псевдокумал	1,67	1,70	1,87	1,70	4,60	5,82	11,01	7,68	7,82	11,01	6,11	5,30	3,77	2,66	5,20
Дифенил	1,87	1,61	1,67	1,67	4,39	5,18	9,96	5,73	7,48	2,17	1,02	1,06	0,62	0,94	4,01
Дифенилметан	1,87	1,81	1,95	1,87	4,97	6,19	11,84	20,30	11,55	9,90	4,02	4,72	0,63	1,08	1,68
Дифенилэтан	1,50	1,45	1,50	1,41	3,72	4,60	7,65	12,47	13,88	11,97	11,74	15,33	14,22	20,80	82,12
Этилбензол	1,87	1,70	1,80	1,87	4,60	5,73	10,82	13,84	10,37	9,92	7,26	9,21	10,33	11,54	15,17
Пропилбензол	1,67	1,61	1,61	1,57	4,02	5,09	5,87	5,15	3,81	4,63	4,06	5,50	6,51	9,40	18,37
Цимол	2,50	2,23	2,65	2,32	6,10	7,70	14,60	25,71	31,30	52,45	40,25	46,81	44,49	59,37	175,0
Нафталин	1,87	1,70	1,73	1,65	4,39	5,49	10,29	12,00	11,33	16,16	14,92	20,46	20,94	28,53	78,13
Хлористый бутил	1,87	1,91	1,95	1,87	4,76	6,06	11,63	9,47	4,55	0,47	0,25	—	—	—	—
изо-бутил	1,87	1,81	1,87	1,75	4,53	5,81	11,02	12,60	2,63	0,31	0,20	0,13	0,16	0,21	—
изо-амил	1,25	1,16	1,21	1,70	2,54	1,15	1,20	1,38	0,37	0,33	0,26	0,33	0,22	—	—
Хлорбензол	0,014	0,013	0,004	0,006	0,004	0,003	0,024	0,008	0,007	—	—	—	—	—	—
Тиофен	2,14	1,93	2,14	2,00	5,25	6,47	12,31	21,72	13,55	17,32	15,16	19,46	19,45	26,95	99,32
Хлорциклогексан	1,25	1,16	1,28	1,16	3,05	3,85	7,30	12,85	15,65	25,80	22,02	28,74	3,57	5,21	—

пример, нефтяной гексан дал значительно большую скорость реакции, чем гексан синтетический.

2) Предельные, алициклические и бензольные углеводороды.

Т а б л и ц а V

Название углеводорода	5—20%	20—40%	40—45%
Гексан (синт.)	11,4	27,6	39,6
Циклогексан	184,5	200,6	44,7
Бензол	1	1	1

Сравнение гексана и циклогексана показывает, что замыкание кольца заметно повышает окисляемость предельной цепи. Это нельзя объяснить притом увеличением числа более активных вторичных звеньев: в гексане групп CH_2 —четыре, в циклогексане 6, а окисляется последний раз в 10 быстрее (если брать начало реакции).

Бензол является по отношению к окислителю значительно более прочным и ведет себя таким образом совершенно иначе, чем при некоторых других реакциях (напр., нитрование).

Трудная окисляемость бензола делает между прочим понятным то, что не все летучие углеводороды пригодны в технике для двигателей внутреннего сгорания. Известно, что у бензола температура вспышки слишком высока и поэтому он в чистом виде не может заменить бензина. С чрезвычайно трудной окисляемостью бензола, возможно, связано и сильное действие его на человеческий организм¹⁾. Бензол в 4—10 раз ядовитее бензина, ядовитее также ближайших своих гомологов—толуола и ксилола. Поражает он главным образом нервную систему. При малой химической активности бензола можно думать, что он действует, как растворитель жиров и липоидов и отличается от других углеводородов тем, что, благодаря трудной окисляемости, переносится кровью почти без изменения, а затем, вероятно, извлекается оттуда нервной тканью.

(Имеет значение, может-быть, и то, что бензол значительно легче предельных углеводородов и, надо думать, легче толуола и ксилола растворяется в воде²⁾ и, следовательно, в большем количестве может попасть в кровь).

3) Гомологи бензола.

К интересному результату приводит сравнение бензольных углеводородов с одной, двумя и тремя группами если CH_3 , вычислить окисляемость на один метил.

Т а б л и ц а VI

Название углеводорода	5—20%	20—40%
Толуол	1	1
Ксилол	0,69	1,63
Мезитилен	0,58	0,92
Псевдокумол	0,59	2,05

¹⁾ Техническая энциклопедия, т. II, стр. 394—6.

²⁾ Jaeger. С. 1933, III, 1154

Из таблицы видно, что накопление метильных групп почти всегда увеличивает окисляемость углеводородов, но это увеличение не пропорционально числу метильных групп. Сопоставление результатов опытов с толуолом, ксилолом и мезитилом показывает, что метилы в мета-положении замедляют окисление друг друга.

Что касается сравнения с самим бензолом, то ясно, что гомологи его окисляются во много раз быстрее. Они окисляются легче также и жирных углеводородов, т. е. бензольное кольцо оказывает на боковую цепь определенно расшатывающее действие.

Таблица VII-ая указывает на значение вторичных и третичных звеньев в бензольных углеводородах.

Т а б л и ц а VII

Название углеводорода	5—20°	
Толуол	0,33	1
Этил бензол	0,90	2,7
Пропил-бензол	0,80	2,4
Дифенилметан	0,98	2,79
Дифенилэтан	1,46	4,38
Цимол	2,42	7,26

Окисляемость здесь вычислена на один водородный атом того звена, которое реагирует в первую очередь. Числа показывают, что водород вторичного звена отрывается в 2—3 раза, а третичного в 5—7 раз быстрее, чем у группы СН.

4) Взаимное влияние бензольных колец.

Т а б л и ц а VIII

Название углеводорода	0 - 20	20 - 40
Бензол	1	1
Дифенил	253	1554
Нафталин	269	1945

При двух непосредственно связанных бензольных кольцах стойкость к взятому окислителю (как и в других реакциях) понижается и при том у нафталина несколько сильнее, чем у дифенила.

5) Влияние галоида.

Т а б л и ц а IX

Название вещества	0—20%	20—40%
Циклогексан	1	1
Хлорциклогексан	1,15	5,12
Бензол	1	1
Хлорбензол	1,60	2,57

Введение в молекулу хлора повышает окисляемость, при бензоле примерно в 2 раза, при циклогексане вначале немного, затем очень сильно.

О галоидопроизводных предельных углеводородов трудно сделать какой-либо вывод, пока нет материала для сравнения с углеводородами, имеющими такой же углеродный скелет.

б) Гетероциклическое соединение—тиофен окисляется в тысячи раз легче бензола.