

О подвижности галоидов в полигалоидных органических соединениях.

Лаборатория органической химии.

Для проверки теоретических положений, изложенных в статье Б. В. Трoнова „Подвижность галоидов в органических соединениях в зависимости от электрохимического характера радикала, с которыми связаны галоиды“, мною были произведены наблюдения над скоростью отщепления галоидов в ряде соединений: CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 , CH_2Br_2 , CHBr_3 , $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Br}$.

Работы подобного рода (Hecht, Conrad, Brückener, J. Wislicenus и др.), встречаемые в литературе, относятся, главным образом, к соединениям, содержащим в своем составе один атом галоида.

Для опытов брались вещества фирмы Kahlbaum'a хорошо высушенные и свежеперегнанные.

Измерения скорости реакции производились: с едким кали в этиловом спирте *); с изобутилатом натрия в изобутиловом спирте, с азотнокислым серебром в этиловом спирте и с иодистым натрием в ацетоне и изобутиловом спирте, причем реагирующие компоненты были взяты в эквивалентных количествах, в предположении, что отщепляется один атом галоида.

Титр едкого калия и изобутилата натрия был установлен по соляной кислоте, азотнокислое серебро и иодистый натрий точно отвешивались и растворялись в определенном количестве растворителя.

При взаимодействии галоидопроизводного и каждого из вышеупомянутых реагентов получался осадок KX , NaX или AgX , где X есть Cl' или Br' .

Выпавший осадок отделялся и титровался раствором азотнокислого серебра по методу Volhard'a, при чем вносилась поправка на растворимость. Такой метод работы был применен для получения однообразных результатов.

При опытах с азотнокислым серебром количество образовавшегося галоидопроизводного серебра определялось весовым путем.

Все опыты велись при комнатной температуре 16°C .

Вычисление констант произведено по формуле:

$$AK = \frac{x}{A-x} \cdot \frac{1}{t},$$

где x обозначает количество галоидной соли Na, K или Ag, образовавшейся за время t; t—время в минутах, A—количество соли, могущей образоваться, если реакция пройдет до конца.

*) Спирт местного производства.

Результаты наблюдений выразились следующими таблицами:

Опыты с едким кали.

Таблица 1.

CH ₂ Cl ₂ + КОН. A = 0,2230.				
t	X	A-X	AK	Средн. АК
15840	0,0154	0,2076	0,000004687	0,000004609
23230	0,0221	0,2009	0,000004730	
33200	0,0286	0,1954	0,000004410	
Отсюда K = 0,00002066.				

Таблица 2.

CHCl ₃ + КОН. A = 0,2230.				
t	X	A-X	AK	Средн. АК
2160	0,0756	0,1474	0,0002373	0,0002336
3320	0,0976	0,1254	0,0002345	
5200	0,1203	0,1027	0,0002253	
6900	0,1385	0,0845	0,0002374	
Отсюда K = 0,001047.				

Таблица 3.

CCl ₄ + КОН. A = 0,2230.				
t	X	A-X	AK	Средн. АК
15820	0,0287	0,1943	0,000009342	0,000009316
24900	0,0423	0,1807	0,000009408	
38000	0,0578	0,1652	0,000009198	
Отсюда K = 0,0000418				

Таблица 4.

CH ₂ Br ₂ + КОН. A = 0,3561				
t	X	A-X	AK	Средн. АК
12800	0,0545	0,3016	0,00001413	0,00001433
24300	0,0946	0,2615	0,00001489	
40370	0,1283	0,2278	0,00001396	
Отсюда K = 0,00004024.				

Таблица 5.

CHBr ₃ + КОН. A = 0,3561.				
t	X	A-X	AK	Средн. АК
125	0,1931	0,1630	0,009475	0,009228
190	0,2274	0,1287	0,009317	
400	0,2708	0,0853	0,008882	
Отсюда K = 0,02590.				

Таблица 6.

C ₂ H ₄ Cl ₂ + КОН. A = 0,2636.				
t	X	A-X	AK	Средн. АК
1340	0,0178	0,2458	0,00005413	0,00005476
3000	0,0378	0,2258	0,00005581	
6170	0,0674	0,1962	0,00005584	
11400	0,0996	0,1640	0,00005328	
Отсюда K = 0,0002079.				

Таблица 7.

C ₂ H ₅ Br + КОН. A = 0,3561.				
t	X	A-X	AK	Средн. АК
220	0,0589	0,2972	0,0009005	0,0008565
525	0,1057	0,2504	0,0008041	
610	0,1231	0,2330	0,0008650	
Отсюда K = 0,00241.				

Таблица 8

C ₂ H ₄ ClBr + КОН. A = 0,4210.				
t	X	A-X	AK	Средн. АК
240	0,1742	0,2468	0,002943	0,002975
780	0,2900	0,1310	0,002839	
1740	0,3551	0,0659	0,003097	
2660	0,3744	0,0466	0,003021	
Отсюда K = 0,00707.				

Таблица 9.

C ₂ H ₄ Br ₂ + КОН. A = 0,4210.				
t	X	A-X	AK	Средн. АК
180	0,2774	0,1436	0,01074	0,01298
360	0,3358	0,0852	0,01379	
1080	0,3938	0,0272	0,01341	
2300	0,4083	0,0127	0,01388	
Отсюда K = 0,0308.				

Таблица 10.

CH ₃ .CHBr.CH ₂ Br + КОН. A = 0,4143.				
t	X	A-X	AK	Средн. АК
180	0,2121	0,2022	0,005828	0,005795
360	0,2805	0,1338	0,005821	
1320	0,3659	0,0484	0,005728	
1520	0,3721	0,0422	0,005802	
Отсюда K = 0,0140.				

Таблица 11.

CH ₂ Cl.CH ₂ .CH ₂ Br + КОН. A = 0,4143.				
t	X	A-X	AK	Средн. АК
480	0,0922	0,3221	0,0005964	0,0005815
1920	0,2177	0,1966	0,0005766	
3240	0,2805	0,1338	0,0006471	
6330	0,3263	0,0880	0,0005859	
Отсюда K = 0,00140.				

Таблица 12.

CH ₂ Br.CH ₂ .CH ₂ Br + КОН. A = 0,4143.				
t	X	A-X	AK	Средн. АК
180	0,1525	0,2618	0,003236	0,003296
430	0,2422	0,1721	0,003273	
1330	0,3383	0,0760	0,003371	
2880	0,3749	0,0394	0,003304	
Отсюда K = 0,00796.				

Опыты с изобутилатом натрия.

Таблица 13.

$\text{CH}_2\text{Cl}_2 + i\text{C}_4\text{H}_9\text{ONa}$. $A = 0,1749$.

t	X	A-X	AK	Средн. АК
15840	0,0142	0,1607	0,000005590	0,000005542
19100	0,0156	0,1593	0,000005142	
22980	0,0209	0,1540	0,000005895	

Отсюда $K = 0,0000317$.

Таблица 15.

$\text{CCl}_4 + i\text{C}_4\text{H}_9\text{ONa}$. $A = 0,1749$.

t	X	A-X	AK	Средн. АК
15620	0,0351	0,1398	0,00001608	0,00001647
27000	0,0559	0,1190	0,00001741	
32400	0,0595	0,1154	0,00001592	

Отсюда $K = 0,0000941$.

Таблица 17.

$\text{CHBr}_3 + i\text{C}_4\text{H}_9\text{ONa}$. $A = 0,3079$.

t	X	A-X	AK	Средн. АК
180	0,1269	0,1810	0,003893	0,003763
480	0,1957	0,1122	0,003634	
910	0,2374	0,0705	0,003702	

Отсюда $K = 0,0122$.

Таблица 19.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + i\text{C}_4\text{H}_9\text{ONa}$. $A = 0,3079$.

t	X	A-X	AK	Средн. АК
180	0,0238	0,2841	0,0004650	0,0004493
380	0,0435	0,2644	0,0004502	
610	0,0663	0,2416	0,0004329	

Отсюда $K = 0,00146$.

Таблица 21.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 + i\text{C}_4\text{H}_9\text{ONa}$.
 $A = 0,3641$.

t	X	A-X	AK	Средн. АК
180	0,2431	0,1210	0,01116	0,01125
360	0,2897	0,0744	0,01081	
540	0,3146	0,0495	0,01182	
720	0,3240	0,0401	0,01122	

Отсюда $K = 0,0309$.

Таблица 23.

$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br} + i\text{C}_4\text{H}_9\text{ONa}$.
 $A = 0,3583$.

t	X	A-X	AK	Средн. АК
450	0,0747	0,2836	0,0005853	0,0005796
1920	0,1790	0,1793	0,0005834	
3210	0,2292	0,1291	0,0005707	
6330	0,2667	0,0916	0,0005790	

Отсюда $K = 0,00162$.

Таблица 14.

$\text{CHCl}_3 + i\text{C}_4\text{H}_9\text{ONa}$. $A = 0,1749$.

t	X	A-X	AK	Средн. АК
2820	0,0868	0,0881	0,0003492	0,0003415
5700	0,1163	0,0586	0,0003484	
6900	0,1212	0,0537	0,0003269	

Отсюда $K = 0,00195$.

Таблица 16.

$\text{CH}_2\text{Br}_2 + i\text{C}_4\text{H}_9\text{ONa}$. $A = 0,3079$.

t	X	A-X	AK	Средн. АК
15720	0,0346	0,2733	0,000008060	0,000007929
21400	0,0447	0,2632	0,000007927	
25400	0,0509	0,2570	0,000007800	

Отсюда $K = 0,0000258$.

Таблица 18.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 + i\text{C}_4\text{H}_9\text{ONa}$. $A = 0,2067$.

t	X	A-X	AK	Средн. АК
1320	0,0249	0,1818	0,0001038	0,0001167
2880	0,0519	0,1548	0,0001165	
5910	0,0889	0,1178	0,0001276	
8790	0,1057	0,1010	0,0001191	

Отсюда $K = 0,000565$.

Таблица 20

$\text{C}_2\text{H}_4\text{ClBr} + i\text{C}_4\text{H}_9\text{ONa}$. $A = 0,3641$.

t	X	A-X	AK	Средн. АК
260	0,1585	0,2086	0,002922	0,002862
740	0,2437	0,1204	0,002736	
1780	0,3063	0,0578	0,002972	
2630	0,3208	0,0433	0,002817	

Отсюда $K = 0,00787$.

Таблица 22.

$\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br} + i\text{C}_4\text{H}_9\text{ONa}$.
 $A = 0,3583$.

t	X	A-X	AK	Средн. АК
180	0,1802	0,1781	0,005622	0,005367
360	0,2352	0,1231	0,005307	
540	0,2659	0,0924	0,005195	
1030	0,3047	0,0564	0,005211	
1520	0,3207	0,0376	0,005501	

Отсюда $K = 0,0150$.

Таблица 24.

$\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br} + i\text{C}_4\text{H}_9\text{ONa}$.
 $A = 0,3583$.

t	X	A-X	AK	Средн. АК
180	0,1322	0,2261	0,003248	0,003298
480	0,2164	0,1419	0,003179	
1500	0,3000	0,0583	0,003439	
2670	0,3222	0,0361	0,003325	

Отсюда $K = 0,00920$.

Опыты с иодистым натрием в ацетоне.

Таблица 25.

$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl} + \text{Na J. } A = 0,1654.$				
t	X	A-X	AK	Средн. АК
6000	0,0097	0,1557	0,00001040	0,00001220
10720	0,0198	0,1457	0,00001260	
28900	0,0450	0,1204	0,00001294	
42000	0,0581	0,1073	0,00001289	

Отсюда $K = 0,0000738.$

Таблица 26.

$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Br} + \text{Na J. } A = 0,2912,$				
t	X	A-X	AK	Средн. АК
240	0,1085	0,1827	0,002475	0,002596
660	0,1878	0,1034	0,002752	
1380	0,2295	0,0617	0,002696	
2640	0,2524	0,0388	0,002460	

Отсюда $K = 0,008915.$

Таблица 27.

$\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{Br} + \text{Na J. } A = 0,2912.$				
t	X	A-X	AK	Средн. АК
120	0,1252	0,1660	0,006285	0,005880
195	0,1586	0,1326	0,006124	
240	0,1669	0,1244	0,005514	
300	0,1815	0,1097	0,005597	

Отсюда $K = 0,0202.$

Таблица 28.

$\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br} + \text{Na J. } A = 0,2912.$				
t	X	A-X	AK	Средн. АК
3030	0,0989	0,1923	0,0001612	0,0001573
4470	0,1210	0,1702	0,0001591	
9990	0,1753	0,1159	0,0001515	

Отсюда $K = 0,000540.$

Таблица 29.

$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br} + \text{Na J. } A = 2912.$				
t	X	A-X	AK	Средн. АК
40	0,1523	0,1389	0,02740	0,03095
420	0,2712	0,0200	0,03228	
1140	0,2837	0,0075	0,03318	

Отсюда $K = 0,106.$

Таблица 30.

$\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br} + \text{Na J. } A = 0,2912.$				
t	X	A-X	AK	Средн. АК
25	0,1669	0,1243	0,05498	0,05220
70	0,2270	0,0642	0,05060	
120	0,2503	0,0409	0,05101	

Отсюда $K = 0,179.$

Опыты с иодистым натрием в изобутиловом спирте.

Таблица 31.

$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Br} + \text{Na J. } A = 2927.$				
t	X	A-X	AK	Средн. АК
24960	0,0989	0,1938	0,00002044	0,00002133
44640	0,1481	0,1446	0,00002295	
100000	0,1961	0,0966	0,00002030	

Отсюда $K = 0,0000725.$

Таблица 32.

$\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{Br} + \text{Na J. } A = 2927.$				
t	X	A-X	AK	Средн. АК
15200	0,1254	0,1673	0,00004932	0,00004730
24800	0,1586	0,1341	0,00004767	
36000	0,1845	0,1082	0,00004736	
39900	0,1878	0,1049	0,00004486	

Отсюда $K = 0,000162.$

Таблица 33.

$\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br} + \text{Na J. } A = 0,2927.$				
t	X	A-X	AK	Средн. АК
129600	0,0438	0,2489	0,000001358	0,000001358
194000	0,0588	0,2338	0,000001298	
347300	0,0965	0,1962	0,000001417	

Отсюда $K = 0,00000464.$

Таблица 34.

$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br} + \text{Na J. } A = 0,2927.$				
t	X	A-X	AK	Средн. АК
9960	0,2086	0,0841	0,0002549	0,0002522
14100	0,2253	0,0674	0,0002426	
15960	0,2358	0,0569	0,0002590	

Отсюда $K = 0,000862.$

Таблица 35.

$\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br} + \text{Na J. } A = 0,2927.$				
t	X	A-X	AK	Средн. АК
1620	0,1878	0,1049	0,001105	0,001152
5715	0,2525	0,0402	0,001099	
11535	0,2737	0,0190	0,001252	

Отсюда $K = 0,003935.$

В опытах с иодистым натрием значительное затруднение представляло то обстоятельство, что во всех случаях, когда два атома галоида стоят при соседних звеньях, выделялся J_2 .

Опыты с азотнокислым серебром.

Таблица 36.

$$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Br} + \text{AgNO}_3, \quad A = 0,5527.$$

t	X	A-X	AK	Средн. АК
1200	0,0074	0,5453	0,00001131	0,00001136
21720	0,1089	0,4438	0,00001130	
44000	0,1799	0,3728	0,00001097	
67800	0,2435	0,3092	0,00001186	

Отсюда K = 0,0002055.

Таблица 37

$$\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{Br} + \text{AgNO}_3, \quad A = 0,3309.$$

t	X	A-X	AK	Средн. АК
1500	0,0158	0,3151	0,00003344	0,00003615
4560	0,0500	0,2809	0,00003899	
6000	0,0595	0,2714	0,00003654	
16020	0,1204	0,2105	0,00003563	

Отсюда K = 0,000192.

Таблица 38.

$$\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br} + \text{AgNO}_3, \quad A = 0,3309.$$

t	X	A-X	AK	Средн. АК
5760	0,1658	0,1651	0,0002200	0,0002289
12900	0,2430	0,0879	0,0002143	
16280	0,2661	0,0648	0,0002523	

Отсюда K = 0,000692.

Таблица 39.

$$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br} + \text{AgNO}_3, \quad A = 0,3309.$$

t	X	A-X	AK	Средн. АК
3000	0,1435	0,1874	0,0002553	0,0002587
10500	0,2441	0,0868	0,0002679	
15300	0,2632	0,0677	0,0002541	

Отсюда K = 0,000782.

Таблица 40.

$$\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br} + \text{AgNO}_3, \quad A = 0,3309.$$

t	X	A-X	AK	Средн. АК
450	0,0882	0,2427	0,0003078	0,0008197
1760	0,1931	0,1378	0,0008147	
3000	0,2366	0,0943	0,0008356	

Отсюда K = 0,00248.

Сводная таблица констант.

Формула соединения	NaJ в ацетоне	NaJ в изобут. спирте	AgNO ₃ в этиловом спирте	iC ₄ H ₉ ONa в изобут. спирте	KOH в этиловом спирте
CH ₂ Cl ₂	—	—	—	0,0,317	0,0,2066
CHCl ₃	—	—	—	0,0,195	0,0,1047
CCl ₄	—	—	—	0,0,941	0,0,418
CH ₂ Br ₂	—	—	—	0,0,258	0,0,403
CHBr ₃	—	—	—	0,0122	0,0259
CH ₂ Cl·CH ₂ Cl	0,0,738	—	—	0,0,565	0,0,208
CH ₃ ·CH ₂ Br	—	—	—	0,0,146	0,0,241
CH ₂ Br·CH ₂ Cl	0,0,8915	0,0,725	0,0,2055	0,0,787	0,0,707
CH ₂ Br·CH ₂ Br	0,0202	0,0,162	0,0,192	0,0309	0,0308
CH ₃ ·CHBr·CH ₂ Br	0,0,540	0,0,464	0,0,692	0,0150	0,0140
CH ₂ Cl·CH ₂ ·CH ₂ Br	0,106	0,0,862	0,0,782	0,0,162	0,0,140
CH ₂ Br·CH ₂ ·CH ₂ Br	0,179	0,0,3935	0,0,248	0,0,290	0,0,796

Если для сравнения констант изученных галоидных соединений примем наименьшую из них за единицу, то получается следующее:

1.

Относительная величина констант в опытах с NaJ в ацетоне.

Формула	K
CH ₂ Cl·CH ₂ Cl	1
CH ₂ Cl·CH ₂ Br	120,8
CH ₂ Br·CH ₂ Br	237,7
CH ₃ ·CHBr·CH ₂ Br	7,32
CH ₂ Cl·CH ₂ ·CH ₂ Br	1436
CH ₂ Br·CH ₂ ·CH ₂ Br	2425

2.

Относительная величина констант в опытах с NaJ в изобутиловом спирте.

Формула	K
CH ₂ Cl·CH ₂ Br	15,63
CH ₂ Br·CH ₂ Br	34,91
CH ₃ ·CHBr·CH ₂ Br	1
CH ₂ Cl·CH ₂ ·CH ₂ Br	185,8
CH ₂ Br·CH ₂ ·CH ₂ Br	848,0

3.

Относительная величина констант
в опытах с KOH.

Формула	К
CH ₂ Cl ₂	1
CHCl ₃	50,69
CCl ₄	2,023
CH ₂ Br ₂	1,95
CHBr ₃	1253
CH ₂ Cl . CH ₃	10,07
CH ₃ . CH ₂ Br . Cl	116,6
CH ₂ Cl . CH ₂ Br	342,2
CH ₂ Br . CH ₂ Br	1490
CH ₃ . CHBr . CH ₂ Br	677,5
CH ₂ Cl . CH ₂ . CH ₂ Br	67,75
CH ₂ Br . CH ₂ . CH ₂ Br	385,2

4.

Относительная величина констант
в опытах с iC₄H₉ONa.

Формула	К
CH ₂ Cl ₂	1,23
CHCl ₃	75,54
CCl ₄	3,65
CH ₂ Br ₂	1
CHBr ₃	472,8
CH ₂ Cl . CH ₂ Cl	21,89
CH ₃ . CH ₂ Br	56,57
CH ₂ Cl . CH ₂ Br	304,9
CH ₂ Br . CH ₂ Br	1198
CH ₃ . CHBr . CH ₂ Br	581,2
CH ₂ Cl . CH ₂ . CH ₂ Br	62,76
CH ₂ Br . CH ₂ . CH ₂ Br	356,5

5.

Относительная величина констант
в опытах с AgON₃.

Формула	К
CH ₂ Cl . CH ₂ Br	1
CH ₂ Br . CH ₂ Br	7,42
CH ₃ . CHBr . CH ₂ Br	32,91
CH ₂ Cl . CH ₂ . CH ₂ Br	38,05
CH ₂ Br . CH ₂ . CH ₂ Br	120,70

Выводы.

1. Накопление атомов галоида ускоряет реакцию с едкой щелочью и алкоголятами. Исключение составляет CHCl₃ (и, вероятно, CHBr₃), который реагирует быстрее, чем CCl₄. Это можно объяснить присутствием при углеродном атоме очень подвижного водорода.

2. Удлинение цепи уменьшает подвижность галоида.

3. Сравнение изученных галоидопроизводных этана и пропана показывает, что чем ближе друг к другу стоят атомы галоида, тем легче они реагируют с KOH и iC₄H₉ONa и тем труднее идет реакция с NaJ и AgNO₃.

4. Природа растворителя сильно влияет на скорость исследованных реакций: так при реакциях с NaJ в ацетоне константа оказывается приблизительно в 120 раз больше, чем при той же реакции в изобутиловом алкоголе.

5. Так как бром в органических соединениях всегда бывает подвижнее хлора, то при наличии в молекуле обоих этих галоидов реагирует в первую очередь бром.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Тронов Б. В. Ж.Р.Ф.Х.О., т. 58, 1276 и т. 61, 345.
2. Тимофеев. Ж.Р.Ф.Х.О., т. 15, 377.
3. Густавсон. Ж.Р.Ф.Х.О., т. 23, 253.
4. Брюссон. Ж.Р.Ф.Х.О., т. 32, 7.
5. Крюгер Е. В. Ж.О.Х., т. 3, вып. 1, 67.
6. Петренко-Критченко. Zts f. phys. Ch. 116, 313.
7. Wilderman. Zts f. phys. Ch. 8, 661.
8. Euler. Zts. f. phys. Ch. 100, 171.