

СКОРОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ И СОЕДИНЕНИЙ ГРУППЫ ПИРИДИНА ПЕРМАНГНАТОМ КАЛИЯ

Б. В. Тронов, Л. Н. Дьяконова и Г. Н. Ходалевич

Получаемая из каменноугольного дегтя техническая смесь, известная под именем „пиридиновых оснований“, содержит на самом деле и соединения группы пиридина и амины бензольного ряда. Для выделения и определения отдельных компонентов этой смеси предложено много методов, но все они оказываются или довольно кропотливыми или мало точными. Имея в виду использовать с этой целью разницу в окисляемости различных соединений, мы решили определить скорость окисления аминов той и другой группы перманганатом калия. Опыты ставились в общем в тех же условиях, как и в предыдущих работах по окислению. Реакция велась просто в водном растворе или в присутствии еще щелочи (NaOH) или серной кислотой, причем кислота бралась в количестве, эквимолекулярном амину, и в половинном количестве. Таким образом создавалась среда: 1) слабо щелочная, 2) сильно щелочная, 3) кислая, 4) почти нейтральная (иногда слабо кислая). Концентрация главных реагирующих компонентов—амин и окислителя была 0,03 мол. на литр. Окисление велось при температуре 17—22°. Через определенные промежутки времени определялся титрованием процент оставшегося активного кислорода.

Результаты опытов приведены в таблицах (№№ 1—48), где даны промежутки времени и количества прореагировавшего активного кислорода в процентах.

Окисление в водном растворе.

1. C_5H_5N конц. 0,03 м/л.

Время . . .	5 м.	10 м.	2 ч.	3 ч.	6 ч.	18 ч.	30 ч.	42½ ч.
Проценты . .	0	0,33	0,33	0,66	0,99	1,32	1,32	1,64
Время . . .	53 ч.	77 ч.	101 ч.	120 ч.	172 ч.	192 ч.	217 ч.	264 ч.
Проценты . .	1,97	2,30	2,96	3,29	3,62	3,95	4,27	7,89
Время . . .	384 ч.	432 ч.	747 ч.	815 ч.	936 ч.	1056 ч.	1608 ч.	1872 ч.
Проценты . .	8,55	9,21	10,53	11,84	12,08	13,42	16,78	20,14
Время . . .	2208 ч.	2400 ч.	2808 ч.	3552 ч.	—	—	—	—
Проценты . .	29,03	30,10	31,72	33,87	—	—	—	—

2. $\alpha-C_5H_4NCH_3$, конц. 0,03 м/л.

Время . . .	1 м.	30 м.	1 ч.	3 ч.	5 ч.	19 ч.	24 ч.	84 ч.
Проценты . .	0	0,66	0,66	1,32	1,32	3,96	3,96	4,61
Время . . .	67 ч.	73 ч.	92 ч.	164 ч.	187 ч.	265 ч.	314 ч.	336 ч.
Проценты . .	7,24	7,24	11,18	14,47	19,08	24,34	25,66	29,13
Время . . .	380 ч.	432 ч.	600 ч.	672 ч.	764 ч.	—	—	—
Проценты . .	31,56	37,63	40,13	43,05	51,01	—	—	—

3. β - $C_5H_4NCH_3$, конц. 0,03 м/л.

Время . . .	5 сек.	15 сек.	30 сек.	45 сек.	90 сек.	5 м.	30 м.	1 ч.
Проценты . .	0	0,33	0,33	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66
Время . . .	—	5 ч.	21 ч.	47 ч.	73 ч.	95 ч.	120 ч.	142 ч.
Проценты . .	0,66	3,95	7,89	11,18	13,16	18,42	19,73	—
Время . . .	148 ч.	192 ч.	217 ч.	288 ч.	313 ч.	432 ч.	554 ч.	719 ч.
Проценты . .	20,53	25,16	31,58	32,24	34,87	39,54	42,11	46,98
Время . . .	840 ч.	1392 ч.	—	—	—	—	—	—
Проценты . .	50,33	56,38	—	—	—	—	—	—

4 сим. $C_5H_2N(CH_3)_3$, конц. 0,03 м/л.

Время . . .	5 сек.	15 сек.	30 м.	1 ч.	3 ч.	6 ч.	23 ч.	48 ч.
Проценты . .	0	0,66	0,66	0,66	1,97	4,67	7,24	13,16
Время . . .	71 ч.	78 ч.	96 ч.	119 ч.	144 ч.	192 ч.	264 ч.	312 ч.
Проценты . .	17,76	20,53	26,31	28,95	36,42	42,76	46,71	50,0
Время . . .	528 ч.	720 ч.	816 ч.	1344 ч.	—	—	—	—
Проценты . .	55,26	58,39	59,73	64,43	—	—	—	—

5. C_9H_7N , конц. 0,03 м/л.

Время . . .	3 сек.	5 сек.	30 сек.	1 м.	5 м.	8 м.	10 м.	15 м.
Проценты . .	0,66	1,32	1,32	1,97	2,63	3,29	4,0	6,67
Время . . .	20 м.	30 м.	40 м.	45 м.	55 м.	1 ч. 5 м.	1 ч. 15 м.	2 ч. 25
Проценты . .	12,0	18,67	25,33	27,33	32,0	35,33	38,67	42,0
Время . . .	1 ч. 35 м.	1 ч. 45 м.	2 ч.	3 ч.	23 ч.	45 ч.	93 ч.	—
Проценты . .	45,33	47,33	50,0	53,33	61,84	65,13	67,05	—

6. $C_6H_5NH_2$, конц. 0,03 м/л.

Время . . .	1 сек.	2 сек.	3 сек.	4 сек.	5 сек.	7 $\frac{1}{2}$ с.	10 сек.	12 $\frac{1}{2}$ с.
Проценты . .	13,16	14,47	16,45	20,39	30,26	35,33	39,47	42,0
Время . . .	15 сек.	17 $\frac{1}{2}$ с.	20 сек.	25 сек.	30 сек.	40 сек.	50 сек.	1 м.
Проценты . .	48,68	55,33	57,89	60,53	61,84	63,16	63,83	65,78
Время . . .	2 м.	3 м.	4 м.	5 м.	6 м.	—	—	—
Проценты . .	69,74	71,05	71,71	72,37	72,37	—	—	—

7. $C_6H_5NHCH_3$, конц. 0,03 м/л.

Время . . .	1 сек.	2 сек.	3 сек.	4 сек.	5 сек.	6 сек.	8 сек.	10 сек.
Проценты . .	38,25	40,27	44,08	48,68	49,66	52,63	55,92	61,84
Время . . .	15 сек.	20 сек.	30 сек.	45 сек.	1 м.	—	—	—
Проценты . .	65,13	67,05	69,08	73,68	78,29	—	—	—

8. $C_6H_5N(CH_3)_2$, конц. 0,03 м/л.

Время . . .	1 сек.	2 сек.	3 сек.	3 $\frac{1}{2}$ с.	4 сек.	5 сек.	6 сек.	7 сек.
Проценты . .	10,67	17,32	21,71	23,02	27,63	31,58	35,52	40,13
Время . . .	8 сек.	9 сек.	10 сек.	12 $\frac{1}{2}$ с.	15 сек.	20 сек.	25 сек.	30 сек.
Проценты . .	42,76	45,39	49,34	52,0	55,26	62,50	63,16	64,47
Время . . .	40 сек.	50 сек.	1 м.	—	—	—	—	—
Проценты . .	65,13	65,79	66,44	—	—	—	—	—

9. $C_6H_5N(C_2H_5)_2$, конц. 0,03 м/л.

Время . . .	1 сек.	2 сек.	3 сек.	4 сек.	5 сек.	8 сек.	10 сек.	15 сек.
Проценты . .	6,71	9,39	12,50	13,16	13,16	14,47	17,11	19,08
Время . . .	20 сек.	25 сек.	35 сек.	40 сек.	45 сек.	1 м.	1 м. 7 с.	1 м. 15 с.
Проценты . .	23,02	23,68	29,61	32,0	38,16	41,45	45,33	50,0
Время . . .	1 м. 30 с.	2 м.	—	—	—	—	—	—
Проценты . .	50,65	55,92	—	—	—	—	—	—

10. $O-C_6H_4CH_3NH_2$, конц. 0,03 м/л.

Время . . .	1 сек.	2 сек.	2 $\frac{1}{2}$ сек.	3 сек.	4 сек.	5 сек.	6 сек.	7 сек.
Проценты . .	19,33	30,26	35,52	40,13	43,42	44,73	48,68	55,92
Время . . .	8 сек.	9 сек.	10 сек.	15 сек.	20 сек.	30 сек.	45 сек.	1 м.
Проценты . .	57,24	58,56	59,21	61,84	63,16	65,13	67,76	71,05

11. $M-C_6H_4CH_3NH_2$, конц. 0,03 м/л.

Время . . .	1 сек.	2 сек.	3 сек.	4 сек.	5 сек.	6 сек.	7 сек.	8 сек.
Проценты . .	26,0	30,26	34,87	42,11	48,68	53,95	55,26	57,89
Время . . .	9 сек.	10 сек.	15 сек.	20 сек.	30 сек.	1 м.	—	—
Проценты . .	59,21	60,52	61,18	62,50	65,13	67,76	—	—

Окисление в кислой среде (в присутствии H_2SO_4 1 м.)

12. C_5H_5N , конц. 0,03 м/л.

Время . . .	1 ч.	2 ч.	3 ч.	4 ч.	5 ч.	19 $\frac{1}{2}$ ч.	24 ч.	30 ч.
Проценты . .	0	0,33	0,66	1,32	1,97	7,89	9,87	13,24
Время . . .	44 ч.	54 ч.	67 ч.	72 ч.	93 ч.	96 ч.	120 ч.	144 ч.
Проценты . .	17,11	25,16	28,09	32,67	37,58	42,16	48,02	55,26
Время . . .	166 ч.	220 ч.	240 ч.	—	—	—	—	—
Проценты . .	61,11	65,79	68,42	—	—	—	—	—

13. $\alpha-C_5H_4NCH_3$, конц. 0,03 м/л.

Время . . .	1 ч.	4 ч.	6 ч.	18 ч.	21 $\frac{1}{2}$ ч.	30 м.	42 ч.	46 ч.
Проценты . .	1,97	3,95	8,0	11,18	15,79	20,67	28,67	30,92
Время . . .	66 ч.	72 ч.	90 ч.	120 ч.	139 ч.	166 ч.	195 ч.	—
Проценты . .	35,33	42,95	47,93	54,27	55,92	62,50	69,08	—

14. $\beta-C_5H_4NCH_3$, конц. 0,03 м/л.

Время . . .	2 ч.	3 ч.	6 ч.	18 ч.	22 ч.	24 ч.	30 ч.	46 ч.
Проценты . .	1,32	2,63	7,33	11,18	13,82	17,76	24,34	32,24
Время . . .	54 ч.	74 ч.	96 ч.	144 ч.	166 ч.	—	—	—
Проценты . .	29,47	47,65	55,92	65,13	67,78	—	—	—

15. (сим.) $C_5H_2N(CH_3)_3$, конц. 0,03 м/л.

Время . . .	1 ч.	2 ч.	3 ч.	5 ч.	18 ч.	21 ч.	24 ч.	45 ч.
Проценты . .	1,97	1,97	4,61	5,92	9,87	14,47	20,0	26,31
Время . . .	66 ч.	72 ч.	74 ч.	91 ч.	120 ч.	144 ч.	165 ч.	—
Проценты . .	32,23	35,52	38,92	43,42	48,68	54,61	75,17	—

16. C_9H_7N , конц. 0,03 м/л.

Время . . .	10 сек.	10 сек.	20 сек.	1 м.	2 м.	3 м.	4 м.	5 м.
Проценты . .	0	0,34	0,67	3,36	8,05	11,41	16,11	23,49
Время . . .	6 м.	7 м.	8 м.	10 м.	11 м.	12 м.	14 м.	15 м.
Проценты . .	27,51	32,21	34,23	38,92	42,95	45,64	49,66	52,35
Время . . .	20 м.	35 м.	—	—	—	—	—	—
Проценты . .	56,37	66,44	—	—	—	—	—	—

17. $C_6H_5NH_2$, конц. 0,03 м/л.

Время . . .	1 сек.	2 сек.	3 сек.	4 сек.	5 сек.	10 сек.	30 сек.	—
Проценты . .	25,66	51,97	59,21	67,76	73,68	78,26	83,55	—

18. $C_6H_5NHCH_3$, конц. 0,03 м/л.

Время . . .	1 сек.	2 сек.	3 сек.	4 сек.	5 сек.	8 сек.	10 сек.	—
Проценты . .	35,57	47,65	55,03	60,94	65,10	69,79	81,87	—

19. $C_6H_5N(CH_3)_2$, конц. 0,03 м/л.

Время . . .	1 сек.	2 сек.	3 сек.	4 сек.	5 сек.	8 сек.	10 сек.	—
Проценты . .	33,56	48,99	51,68	57,05	61,07	67,11	78,52	—

20. $C_6H_5N(C_2H_5)_2$, конц. 0,03 м/л.

Время . . .	1 сек.	2 сек.	3 сек.	4 сек.	5 сек.	6 сек.	7 сек.	—
Проценты . .	13,29	16,78	18,79	21,47	21,16	36,24	39,59	—
Время . . .	8 сек.	9 сек.	10 сек.	—	—	—	—	—
Проценты . .	50,34	59,60	63,08	—	—	—	—	—

21. $O-C_6H_4(CH_3)NH_2$, конц. 0,03 м/л.

Время . . .	1 сек.	2 сек.	3 сек.	4 сек.	5 сек.	7 сек.	8 сек.	—
Проценты . .	20,81	28,19	43,62	48,32	51,01	58,39	61,17	—
Время . . .	10 сек.	15 сек.	—	—	—	—	—	—
Проценты . .	75,83	79,86	—	—	—	—	—	—

22. $M-C_6H_4(CH_3)NH_2$, конц. 0,03 м/л.

Время . . .	1 сек.	2 сек.	3 сек.	4 сек.	5 сек.	7 сек.	10 сек.	—
Проценты . .	31,54	38,26	55,03	59,73	62,41	65,10	69,13	—

Окисление в нейтральной среде ($1/2$ м. H_2SO_4)

23. C_5H_5N , конц. 0,03 м/л.

Время . . .	30 м.	1 ч.	2 ч.	3 ч.	4 ч.	$5\frac{1}{2}$ ч.	$18\frac{1}{2}$ ч.	24 ч.
Проценты . .	0,67	0,67	1,33	2,67	4,0	4,67	12,67	16,0
Время . . .	$29\frac{1}{2}$ ч.	$41\frac{1}{2}$ ч.	48 ч.	$53\frac{1}{2}$ ч.	67 ч.	72 ч.	77 ч.	96 ч.
Проценты . .	21,33	25,33	28,0	34,0	35,33	39,33	45,33	49,33
Время . . .	$120\frac{1}{2}$ ч.	139 ч.	$168\frac{1}{2}$ ч.	—	—	—	—	—
Проценты . .	53,33	55,33	60,0	—	—	—	—	—

24. $\alpha-C_5H_4NCH_3$, конц. 0,03 м/л.

Время . . .	30 м.	1 ч.	2 ч.	3 ч.	4 ч.	5 ч.	6 ч.	18 ч.
Проценты . .	0,67	0,67	3,33	4,67	7,33	8,0	10,67	18,0
Время . . .	24 ч.	28 ч.	30 ч.	42 ч.	47 ч.	53 ч.	$72\frac{1}{2}$ ч.	96 ч.
Проценты . .	22,0	25,33	28,0	33,33	35,33	40,0	46,0	48,67
Время . . .	120 ч.	144 ч.	—	—	—	—	—	—
Проценты . .	52,0	57,33	—	—	—	—	—	—

25. $\beta-C_5H_4NCH_3$, конц. 0,03 м/л.

Время . . .	10 м.	15 м.	30 м.	45 м.	1 ч.	2 ч.	3 ч.	4 ч.
Проценты . .	0,67	0,67	1,33	1,33	2,33	3,0	4,67	5,33
Время . . .	5 ч.	6 ч.	18 ч.	$21\frac{1}{2}$ ч.	24 ч.	$26\frac{1}{2}$ ч.	$29\frac{1}{2}$ ч.	42 ч.
Проценты . .	6,67	7,33	16,0	18,67	20,67	25,33	26,67	32,23
Время . . .	$45\frac{1}{2}$ ч.	48 ч.	72 ч.	98 ч.	$120\frac{1}{2}$ ч.	144 ч.	168 ч.	—
Проценты . .	35,33	38,0	42,67	50,0	55,33	58,0	59,33	—

26. Симм. $C_5H_2N(CH_3)_3$, конц. 0,03 м/л.

Время . . .	15 м.	30 м.	1 ч.	2 ч.	3 ч.	$4\frac{1}{2}$ ч.	6 ч.	18 ч.
Проценты . .	0,67	1,33	1,33	2,0	2,67	4,67	6,67	10,0
Время . . .	24 ч.	27 ч.	30 ч.	48 ч.	66 ч.	72 ч.	92 ч.	97 ч.
Проценты . .	12,0	15,33	22,0	26,0	30,67	35,33	42,67	48,0
Время . . .	115 ч.	$138\frac{1}{2}$ ч.	210 ч.	264 ч.	—	—	—	—
Проценты . .	48,67	48,67	52,67	55,33	—	—	—	—

27. C_9H_9N , конц. 0,03 м/л.

Время . . .	10 сек.	30 сек.	1 м.	2 м.	3 м.	4 м.	5 м.	7 м.
Проценты . .	0	2,0	4,0	8,67	12,0	16,0	18,67	22,67
Время . . .	$8\frac{1}{2}$ м.	10 м.	$12\frac{1}{2}$ м.	15 м.	$17\frac{1}{2}$ м.	20 м.	25 м.	30 м.
Проценты . .	27,33	30,0	35,33	40,67	42,0	48,67	51,33	54,0

28. $C_6H_5NH^2$, конц. 0,03 м/л.

Время . . .	1 сек.	2 сек.	3 сек.	4 сек.	5 сек.	6 сек.	—	—
Проценты . .	25,33	31,33	36,0	45,33	54,33	60,0	—	—

29. $C_6H_5NH(CH_3)$, конц. 0,03 м/л.

Время . . .	1 сек.	2 сек.	3 сек.	4 сек.	5 сек.	—	—	—
Проценты . .	27,33	34,67	39,33	51,33	55,33	—	—	—

30. $C_6H_5N(CH_3)_2$, конц. 0,03 м/л.

Время . . .	1 сек.	2 сек.	3 сек.	4 сек.	5 сек.	—	—	—
Проценты . .	27,33	29,33	40,0	50,67	54,0	—	—	—

31. $C_6H_5N(C_2H_5)_2$, конц. 0,03 м/л.

Время . . .	1 сек.	2 сек.	4 сек.	5 сек.	6 сек.	7 сек.	8 сек.	—
Проценты . .	16,67	24,67	27,33	30,0	36,67	38,67	40,67	—
Время . . .	9 сек.	10 сек.	—	—	—	—	—	—
Проценты . .	42,67	51,33	—	—	—	—	—	—

32. $O-C_6H_4(CH_3)NH_2$, конц. 0,03 м/л.

Время . . .	1 сек.	2 сек.	3 сек.	4 сек.	5 сек.	6 сек.	—	—
Проценты . .	32,0	37,33	40,0	46,0	50,0	53,33	—	—

33. м- $C_6H_4(CH_3)NH_2$, конц. 0,03 м/л.

Время . . .	1 сек.	2 сек.	3 сек.	4 сек.	5 сек.	6 сек.	7 сек.	—
Проценты . .	31,33	40,0	42,67	45,33	50,67	54,0	59,33	—

Окисление в щелочной среде (в присутствии $\text{NdOH} - 1 \text{ м.}$)

34. $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, конц. 0,03 м/л.

Время . . .	1 м.	20 м.	1 ч.	4 ч.	24 ч.	72 ч.	96 ч.	168 ч.
Проценты . .	0	6,67	1,0	1,67	2,0	3,33	4,63	5,29
Время . . .	240 ч.	456 ч.	672 ч.	1032 ч.	1472 ч.	1842 ч.	2016 ч.	2232 ч.
Проценты . .	6,45	6,45	7,52	8,60	11,82	20,43	23,65	24,73
Время . . .	2736 ч.	3552 ч.	—	—	—	—	—	—
Проценты . .	26,88	27,95	—	—	—	—	—	—

35. $\alpha\text{-C}_5\text{H}_4\text{NCH}_3$, конц. 0,03 м/л.

Время . . .	1 ч.	4 ч.	24 ч.	48 ч.	72 ч.	96 ч.	120 ч.	144 ч.
Проценты . .	0,33	1,0	3,33	7,94	10,67	13,91	17,21	19,87
Время . . .	192 ч.	216 ч.	552 ч.	672 ч.	768 ч.	888 ч.	1032 ч.	1200 ч.
Проценты . .	21,51	25,16	30,11	34,41	36,56	39,78	41,93	44,08
Время . . .	1392 ч.	1656 ч.	1752 ч.	1944 ч.	2424 ч.	—	—	—
Проценты . .	48,38	51,61	54,83	56,99	58,06	—	—	—

36. $\beta\text{-C}_5\text{H}_4\text{NCH}_3$, конц. 0,03 м/л.

Время . . .	30 м.	3 ч.	24 ч.	48 ч.	72 ч.	96 ч.	120 ч.	144 ч.
Проценты . .	0	2,0	7,33	13,91	16,67	21,19	26,49	29,14
Время . . .	168 ч.	240 ч.	312 ч.	336 ч.	408 ч.	456 ч.	552 ч.	672 ч.
Проценты . .	31,12	34,41	35,48	36,56	38,71	39,78	43,01	46,23
Время . . .	816 ч.	960 ч.	1536 ч.	1992 ч.	2304 ч.	—	—	—
Проценты . .	49,46	51,61	58,06	59,14	60,21	—	—	—

37. Сим. $\text{C}_5\text{H}_2\text{(CH}_3)_3$ конц. 0,03 м/л.

Время . . .	1 ч.	2 ч.	3 ч.	5 ч.	6 ч.	18 ч.	24 ч.	30 ч.
Проценты . .	0,67	2,65	3,31	5,29	7,28	11,92	14,0	18,28
Время . . .	45 ч.	54 ч.	72 ч.	96 ч.	116 $\frac{1}{2}$ ч.	125 ч.	140 ч.	164 ч.
Проценты . .	24,50	27,81	33,33	39,07	43,04	45,03	47,68	49,69
Время . . .	170 ч.	212 ч.	—	—	—	—	—	—
Проценты . .	50,0	52,08	—	—	—	—	—	—

38. $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$, конц. 0,03 м/л.

Время . . .	1 м.	5 м.	10 м.	20 м.	30 м.	40 м.	45 м.	55 м.
Проценты . .	0	3,97	6,62	11,25	15,89	19,87	21,19	25,16
Время . . .	1 ч. 5 м.	1 ч. 20 м.	1 ч. 35 м.	1 ч. 50 м.	2 ч. 5 м.	2 ч. 15 м.	2 ч. 30 м.	—
Проценты . .	27,81	31,65	35,76	39,07	43,71	49,67	52,32	—

39. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, конц. 0,03 м/л.

Время . . .	1 сек.	2 сек.	3 сек.	4 сек.	5 сек.	6 сек.	7 сек.	10 сек.
Проценты . .	14,0	17,33	19,33	20,67	22,67	25,33	28,0	31,33
Время . . .	11 сек.	12 сек.	15 сек.	17 сек.	20 сек.	25 сек.	1 м.	—
Проценты . .	35,33	40,67	46,67	48,67	53,33	54,67	60,67	—

40. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$, конц. 0,03 м/л.

Время . . .	1 сек.	2 сек.	3 сек.	4 сек.	5 сек.	6 сек.	7 сек.	—
Проценты . .	30,67	33,33	35,33	37,33	38,67	43,33	45,33	—
Время . . .	8 сек.	9 сек.	10 сек.	1 м.	—	—	—	—
Проценты . .	47,33	50,0	56,0	78,67	—	—	—	—

41. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N(CH}_3)_2$, конц. 0,03 м/л.

Время . . .	1 сек.	2 сек.	3 сек.	4 сек.	5 сек.	8 сек.	10 сек.	—
Проценты . .	18,67	24,0	28,67	31,40	33,33	36,0	37,33	—
Время . . .	12 сек.	15 сек.	17 сек.	20 сек.	1 м.	—	—	—
Проценты . .	44,0	47,33	50,0	54,67	60,92	—	—	—

42. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N(C}_2\text{H}_5)_2$, конц. 0,03 м/л.

Время . . .	1 сек.	2 сек.	3 сек.	4 сек.	5 сек.	8 сек.	10 сек.	15 сек.
Проценты . .	7,95	9,27	10,59	11,25	12,58	13,90	15,33	17,88
Время . . .	25 сек.	35 сек.	45 сек.	1 м.	2 м.	3 м.	4 м.	—
Проценты . .	22,52	27,81	33,78	35,33	37,33	38,67	41,33	—
Время . . .	5 м.	6 м.	—	—	—	—	—	—
Проценты . .	49,32	56,67	—	—	—	—	—	—

43. $O-C_6H_4(CH_3)NH_2$, конц. 0,03 м/л.

Время . . .	1 сек.	2 сек.	3 сек.	4 сек.	5 сек.	7 сек.	8½ с.	10 сек.
Проценты . .	21,19	27,15	29,80	33,77	35,09	37,08	38,44	43,06
Время . . .	15 сек.	17 сек.	20 сек.	—	—	—	—	—
Проценты . .	48,34	53,64	56,29	—	—	—	—	—

44. м- $C_6H_4(CH_3)NH_2$, конц. 0,03 м/л.

Время . . .	1 сек.	2 сек.	3 сек.	4 сек.	5 сек.	6 сек.	7 сек.	—
Проценты . .	19,87	25,82	28,47	33,11	36,42	44,37	47,68	—
Время . . .	10 сек.	12 сек.	—	—	—	—	—	—
Проценты . .	50,99	53,64	—	—	—	—	—	—

Так как вычисление констант скорости не дало хороших результатов, то сравнение окисляемости взятых соединений пришлось производить по промежуткам времени, в течение которых тратился одинаковый процент активного кислорода. В таблице 45 за единицу принята скорость раскисления перманганата анилином в полном растворе без прибавления кислот или щелочей. При вычислении средних величин относительной скорости реакции для большей части опытов взят промежуток от 0—50%, в некоторых случаях только до 30% или 40%.

Таблица 45.

А м и н ы	Относительная скорость реакции в проц. для:			
	Водн. раств.	Щелоч. среда	Нейтр. среда	Кисл. среда
	0—50	0—50	0—50	0—50
$C_6H_5NH_2$	1	0,93	2,78	6,14
$C_6H_5NH-CH_3$	5,66	3,88	4,11	6,88
$C_6H_5N(CH_3)_2$	1,27	1,57	3,48	6,63
$C_6H_5N(C_2H_5)_2$	0,22	0,14	1,61	1,31
$O-C_6H_4CH_3NH_2$	2,63	1,37	4,70	3,41
м- $C_6H_4CH_3NH_2$	2,4	1,66	4,93	5,37
C_5H_5N	$5,1 \cdot 10^{-7}$	$5,9 \cdot 10^{-7}$	$5,53 \cdot 10^{-5}$	$2,75 \cdot 10^{-5}$
$\alpha-C_5H_4NCH_3$	$5,05 \cdot 10^{-6}$	$4,18 \cdot 10^{-6}$	$4,56 \cdot 10^{-5}$	$3,83 \cdot 10^{-5}$
$\beta-C_5H_4NCH_3$	$6,53 \cdot 10^{-6}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$	$4,43 \cdot 10^{-5}$	$4,55 \cdot 10^{-5}$
$C_5H_2N(CH_3)_3$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$3,55 \cdot 10^{-5}$
C_5H_7N	$2,04 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,58 \cdot 10^{-2}$

В Ы В О Д Ы

СРАВНЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ С СОЕДИНЕНИЯМИ ГРУППЫ ПИРИДИНА

Таблица 46.

а) Сравнение о-толуидина с α -пиколином:

Водный раствор	$\frac{2,63 \text{ о-толуидин}}{5,05 \cdot 10^{-6} \text{ } \alpha\text{-пиколин}} = 5,2 \cdot 10^5$
Щелочная среда	$\frac{1,3 \text{ о-толуидин}}{4,18 \cdot 10^{-6} \text{ } \alpha\text{-пиколин}} = 3,3 \cdot 10^5$
Нейтральная среда	$\frac{4,70 \text{ о-толуидин}}{4,56 \cdot 10^{-5} \text{ } \alpha\text{-пиколин}} = 1,03 \cdot 10^5$
Кислая среда	$\frac{3,41 \text{ о-толуидин}}{3,83 \cdot 10^{-5} \text{ } \alpha\text{-пиколин}} = 8,9 \cdot 10^4$

б) Сравнение m -толуидина с β -пиколином

Водный раствор	$\frac{2,49 \text{ } m\text{-толуидин}}{6,53 \cdot 10^{-6} \text{ } \beta\text{-пиколин}} = 3,8 \cdot 10^5$
Щелочная среда	$\frac{1,66 \text{ } m\text{-толуидин}}{6,7 \cdot 10^{-6} \text{ } \beta\text{-пиколин}} = 2,5 \cdot 10^5$
Нейтральная среда	$\frac{4,93 \text{ } m\text{-толуидин}}{4,43 \cdot 10^{-5} \text{ } \beta\text{-пиколин}} = 1,1 \cdot 10^5$
Кислая среда	$\frac{5,37 \text{ } m\text{-толуидин}}{4,55 \cdot 10^{-5} \text{ } \beta\text{-пиколин}} = 1,2 \cdot 10^5$

в) Сравнение анилина с пиридином

Водный раствор	$\frac{1\text{-анилин}}{5 \cdot 10^{-7} \text{ пиридин}} = 1,96 \cdot 10^6$
Щелочная среда	$\frac{0,93 \text{ анилин}}{5,9 \cdot 10^{-7} \text{ пиридин}} = 1,6 \cdot 10^6$
Нейтральная среда	$\frac{2,78 \text{ анилин}}{3,53 \cdot 10^{-5} \text{ пиридин}} = 7,9 \cdot 10^4$
Кислая среда	$\frac{6,14 \text{ анилин}}{2,75 \cdot 10^{-5} \text{ пиридин}} = 2,2 \cdot 10^5$

Числа таблицы 46 показывают отношения скорости окисления аминов бензольного ряда к скорости окисления соединений группы пиридина в тех же условиях. Анилин сравнивается с пиридином, o -толуидин с α -пиколином, m -толуидин с β -пиколином. Из чисел таблицы видно, что эти две группы аминов резко отличаются друг от друга по окисляемости во всех средах, особенно в сильно или слабо щелочном растворе. Особенно велика разница у самого анилина с пиридином; боковые цепи при бензольном или пиридиновом кольце ее немного сглаживают. Хинолин занимает среднее положение.

2. ВЛИЯНИЕ РАДИКАЛОВ

Таблица 47

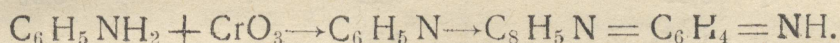
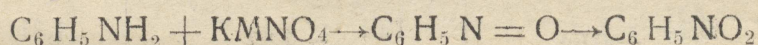
а) Окисляемость аминов бензольного ряда по отношению к анилину (в каждой среде)

Амины	Водный раствор	Щелоч. среда	Нейтральная среда	Кислая среда
$C_6H_5NHCH_3$	5,66	$\frac{3,88}{0,93} = 4,17$	$\frac{4,11}{2,78} = 1,48$	$\frac{6,88}{6,14} = 1,12$
$C_6H_5N(CH_3)_2$	1,27	$\frac{1,57}{0,93} = 1,69$	$\frac{3,48}{2,78} = 1,25$	$\frac{6,63}{6,14} = 1,08$
$C_6H_5N(C_2H_5)_2$	0,22	$\frac{0,14}{0,93} = 0,15$	$\frac{1,61}{2,78} = 0,58$	$\frac{1,31}{6,14} = 0,21$
$O-C_6H_4CH_3NH_2$	2,63	$\frac{1,37}{0,93} = 1,47$	$\frac{4,70}{2,78} = 1,69$	$\frac{3,41}{6,14} = 0,56$
$M-C_6H_4CH_3NH_2$	2,49	$\frac{1,66}{0,93} = 1,78$	$\frac{4,93}{2,78} = 1,77$	$\frac{5,37}{6,14} = 0,87$
C_9H_7N	$2,04 \cdot 10^{-3}$	$\frac{1,6 \cdot 10^{-3}}{0,93} = 1,72 \cdot 10^{-3}$	$\frac{1,08 \cdot 10^{-2}}{2,78} = 3,88 \cdot 10^{-3}$	$\frac{1,58 \cdot 10^{-2}}{6,14} = 2,57 \cdot 10^{-3}$

б) Окисляемость соединений группы пиридина по отношению к пиридину (в каждой среде)

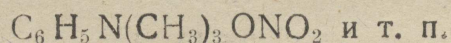
Амины	Водный раствор	Щелочная среда	Нейтральная среда	Кислая среда
α -C ₅ H ₄ NCH ₃	$\frac{5,05 \cdot 10^{-6}}{5,1 \cdot 10^{-7}} = 9,90$	$\frac{4,18 \cdot 10^{-6}}{5,9 \cdot 10^{-7}} = 7,08$	$\frac{4,56 \cdot 10^{-5}}{3,53 \cdot 10^{-5}} = 1,29$	$\frac{3,83 \cdot 10^{-5}}{2,75 \cdot 10^{-5}} = 1,39$
β -C ₅ H ₄ NCH ₃	$\frac{6,53 \cdot 10^{-6}}{5,1 \cdot 10^{-7}} = 12,80$	$\frac{6,7 \cdot 10^{-6}}{5,9 \cdot 10^{-7}} = 11,36$	$\frac{4,43 \cdot 10^{-5}}{3,53 \cdot 10^{-5}} = 1,25$	$\frac{4,55 \cdot 10^{-5}}{2,75 \cdot 10^{-5}} = 1,65$
C ₅ H ₂ N(CH ₃) ₃	$\frac{1,4 \cdot 10^{-5}}{5,1 \cdot 10^{-7}} = 27,45$	$\frac{2,5 \cdot 10^{-5}}{5,9 \cdot 10^{-7}} = 42,37$	$\frac{2,6 \cdot 10^{-5}}{3,53 \cdot 10^{-5}} = 0,74$	$\frac{3,55 \cdot 10^{-5}}{2,75 \cdot 10^{-5}} = 1,29$
C ₅ H ₇ N	$\frac{2,04 \cdot 10^{-3}}{5,1 \cdot 10^{-7}} = 4000$	$\frac{1,6 \cdot 10^{-3}}{5,9 \cdot 10^{-7}} = 2711,8$	$\frac{1,08 \cdot 10^{-2}}{3,53 \cdot 10^{-5}} = 305,9$	$\frac{1,58 \cdot 10^{-2}}{2,75 \cdot 10^{-5}} = 574,5$

В таблице 47 сравниваются метильные и этильные производные анилина с анилином, метилпиридины с пиридином. Мы видим, что метил во всех положениях—и при азоте и при углероде—почти всегда ускоряет окисление анилина. Интересно, что даже диметиланилин окисляется несколько легче анилина. Это показывает (как, впрочем, и многие другие реакции диметиланилина), что хотя при окислении анилина в первую очередь уходят водородные атомы от азота:



Однако и все бензольное кольцо под влиянием стоящего рядом азота очень расшатывается (в кислой среде ускорение реакции меньше, а иногда наблюдается даже замедление—при пиридине).

Это, во всяком случае, относится к трехвалентному азоту. В нейтральной и особенно в кислой среде азот пятивалентен; диметиланилин окисляется быстрее анилина и в этих условиях, но расшатывающее влияние пятивалентного азотного атома пока нельзя считать доказанным, так как при азоте появляется водород. Для окончательного решения вопроса необходимо изучить четырехзамещенные фенил-аммониевые соли, например:



Введение к азоту двух этилов несколько замедляет окисление. У соединений группы пиридина метил резко повышает окисляемость в щелочной среде. При трех метильных группах скорость реакции еще возрастает (в среднем в 3^{1/2} раза) для щелочных растворов. В виде солей пиридин и его гомологи почти сравнялись между собой. Все это хорошо объясняется тем, что просто в водной среде или в присутствии щелочи пиридиновое кольцо очень прочно и окисляются боковые цепи, а прибавление кислоты резко уменьшает устойчивость кольца.

В таблице 48 за единицу для всех аминов принята скорость окисления в водном растворе без прибавления кислот или щелочей, т. е. в слабощелочной среде, создаваемой самим амином. Из таблицы видно что взятых нами соединений наибольшую разницу в скорости окисления в зависимости от реакции среды дает пиридин. Прибавление кислоты ускоряет его окисление в 54—69 раз. У пиколинов наблюдается разница в 7—11 раз. При аминах бензольного ряда прибавление NaOH или H₂SO₄ еще меньше влияет на скорость реакции; наименьшая разница (менее, чем в два раза) замечена при анилине. В этом отношении изученные нами ароматические амины очень отличаются от аминов жирного ряда, которые в ще-

щелочной среде окисляются во много раз (иногда в миллионы раз и более) быстрее, чем в виде солей. Эти закономерности могут быть использованы для определения строения аминов. Во всяком случае, если мы имеем какой-нибудь амин в чистом виде, то по скорости окисления его перманганатом калия в различных условиях можно достаточно определенно решить, принадлежит ли данное соединение к аминам жирного ряда, аминам ароматическим с азотом при бензольном кольце или к пиридиновым основаниям.

3. ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ.

Сравнение окисляемости во всех средах по отношению к водному раствору того же самого амина.

Таблица 48.

А м и н ы	Щелочная среда	Нейтральная среда	Кислая среда
$C_6H_5NH_2$	0,93	2,78	6,14
$C_6H_5NHCH_3$	$\frac{3,88}{5,66} = 0,69$	$\frac{4,11}{5,66} = 0,73$	$\frac{6,88}{5,66} = 1,22$
$C_6H_5N(CH_3)_2$	$\frac{1,57}{1,27} = 1,24$	$\frac{3,48}{1,27} = 2,74$	$\frac{6,63}{1,27} = 5,22$
$C_6H_5N(C_2H_5)_2$	$\frac{0,14}{0,22} = 0,64$	$\frac{1,61}{0,22} = 7,32$	$\frac{1,31}{0,22} = 5,95$
$O-C_6H_4CH_3NH_2$	$\frac{1,37}{2,63} = 0,52$	$\frac{4,70}{2,63} = 1,79$	$\frac{3,41}{2,63} = 1,29$
$M-C_6H_4CH_3NH_2$	$\frac{1,66}{2,49} = 0,67$	$\frac{4,93}{2,49} = 1,98$	$\frac{5,37}{2,49} = 2,16$
C_5H_5N	$\frac{5,9 \cdot 10^{-7}}{5,1 \cdot 10^{-7}} = 1,16$	$\frac{3,53 \cdot 10^{-5}}{5,1 \cdot 10^{-7}} = 69,22$	$\frac{2,75 \cdot 10^{-5}}{5,1 \cdot 10^{-7}} = 53,92$
$\alpha-C_5H_4NCH_3$	$\frac{4,18 \cdot 10^{-6}}{5,05 \cdot 10^{-6}} = 0,83$	$\frac{4,56 \cdot 10^{-5}}{5,05 \cdot 10^{-6}} = 9,03$	$\frac{3,83 \cdot 10^{-5}}{5,05 \cdot 10^{-6}} = 7,58$
$\beta-C_5H_4NCH_3$	$\frac{6,7 \cdot 10^{-6}}{6,53 \cdot 10^{-6}} = 1,03$	$\frac{4,43}{6,53 \cdot 10^{-6}} = 6,78$	$\frac{4,55 \cdot 10^{-5}}{6,53 \cdot 10^{-6}} = 6,97$
$C_5H_2N(CH_3)_3$	$\frac{2,5 \cdot 10^{-5}}{1,4 \cdot 10^{-5}} = 1,79$	$\frac{2,6 \cdot 10^{-5}}{1,4 \cdot 10^{-5}} = 1,86$	$\frac{3,55 \cdot 10^{-5}}{1,4 \cdot 10^{-5}} = 2,54$
C_9H_7N	$\frac{1,6 \cdot 10^{-3}}{2,04 \cdot 10^{-3}} = 0,78$	$\frac{1,08 \cdot 10^{-2}}{2,04 \cdot 10^{-3}} = 5,29$	$\frac{1,58 \cdot 10^{-2}}{2,04 \cdot 10^{-3}} = 7,75$