

О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ КАМЕННОГО УГЛЯ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА.

Статья 6-я.

Б. В. Тронов.

1. Литературный обзор.

По вопросу о том, с чего начинается процесс окисления ископаемых углей воздухом, приводящий иногда к самовозгоранию угля, существует несколько теорий.

В 1861 г. Гундман¹⁾ высказал предположение, что основной причиной явлений самоокисления и самовозгорания служит примешанный к углю пирит. Это мнение было поддержано в 1866 г. Либихом^{1, 2)}.

Некоторые исследователи, особенно в Англии и Америке, придерживаются этого взгляда и до сих пор. Парр нашел, что угли с высоким содержанием пиритной серы, действительно, обладают особенной склонностью к самовозгоранию²⁾. Грэм³⁾ также приписывает решающую роль при процессе самовозгорания содержащимся в угле сернистым соединениям железа—пириту и марказиту. Вальтер, Биленберг и Гаусвальд⁴⁾ думают найти подтверждение пиритной теории в легкой возгораемости полукокса из угля, содержавшего много сульфата железа. Однако, многие ученые указывают, что далеко не все угли с высоким содержанием сернистого железа способны самовозгораться²⁾. В Московском бассейне встречаются, например, богхеды с большими включениями пирита, не склонные к самовозгоранию на воздухе. На поверхности кусков такого богхеда через несколько месяцев появляется сульфат железа там, где был пирит, но сам уголь остается без видимых изменений.

То же наблюдали на других углях Макферсон, Симпкин и Уилд⁵⁾.

То, что полукокс из угля с большим содержанием сульфата железа легче загорается, может обуславливаться образованием не сернистых соединений железа, а его субоксидов, обладающих пирофорическими свойствами²⁾.

Известно также, что часто самовозгорающиеся угли содержат мало пирита и вообще серы. У В. С. Крыма⁶⁾ некоторые донецкие угли с малым содержанием пирита загорались легче более богатых им углей.

Угли Кузбасса содержат вообще мало серы, в частности, мало пиритной серы, а загораются сравнительно очень легко. М. Д. Бонь и С. Г. Маковский⁷⁹⁾ собрали большой литературный материал о содержании серы в этих углях и провели анализ некоторых углей. В результате, сопоставляя все имеющиеся данные, они также пришли к выводу об отсутствии какой-либо зависимости между содержанием серы и самовозгоранием.

Грэм⁷⁾ выдвинул еще пиритно-фузитную теорию, согласно которой особенно опасным в отношении самовозгорания компонентом угля является фузит с содержащимся в нем мелко раздробленным пиритом. К этому мнению присоединяются А. М. Гладштейн и Л. М. Берман⁸⁾. А. Путилин⁹⁾ высказывает также компромиссный взгляд. Он признает значение пирита, но считает, что „роль пирита при самовозгорании угля, повидимому, заключается в распылении и начальном подогревании угля“.

Ф. Муллерт¹⁰⁾ пишет: „Резюмируя, можно сказать, что причина самовозгорания углей заключается в способности образовавшегося вне доступа воздуха органического угольного вещества поглощать из воздуха кислород, присутствие же пирита и марказита играет при этом второстепенную роль“.

В общем, повидимому, надо признать, что если иногда сернистые соединения железа и могут облегчать самовозгорание, то, во всяком случае, для многих углей, в том числе для особенно нас интересующих углей Кузбасса, эти соединения нельзя считать решающим фактором в возникновении угольных пожаров. Выясняя причины самовозгорания, необходимо в основном обратить внимание на вещества, составляющие органическую массу угля. А здесь надо изучить отношение к окислению:

- а) петрографических компонентов угля;
- б) химических соединений, составляющих уголь;
- в) отдельных атомных групп, из которых состоят молекулы этих соединений.

Стопс и Уилер¹¹⁾ определяли поглощение кислорода при разных температурах фузитом, витритом, кларитом и дуритом по отдельности. Оказалось, что при 15° и 50° кислород значительно сильнее поглощается фузитом, которому далеко уступают витрит, кларит и дурит. При 100° наиболее активными оказываются витрит и кларит, от которых отстают дурит и фузит. Авторы объяснили это тем, что при более низких температурах преобладает адсорбция, к которой по своей физической структуре более способен фузит, а при более сильном нагревании идет собственно окисление и собственно химическому действию кислорода, очевидно, легче поддается вещество витрита и кларита. Френсис и Уилер¹²⁾ окисляли воздухом при 100° в течение 5 месяцев витрит, дурит и фузит из Ноттингемширского угля. Они нашли, что больше всего при этих условиях изменился состав витрита: содержание С понизилось с 79,7% до 72,1%, т. е. на 7,6%; Н—с 5,2% до 3,9%, т. е. на 1,3%; содержание О повысилось с 12,1% до 21,1%, т. е. на 9%. Для фузита были найдены наимень-

шие изменения: $C-85,9\%-81,1\%=4,8\%$; $H-3,9\%-3,3\%=0,6\%$; прибыль $O=13,8\%-8,4\%=5,4\%$. Теплотворная способность витрита уменьшилась на $7949-6266=1683$ кал., для фузита всего на $6466-5760=706$ кал.

Крейлен¹³⁾ также пришел к выводу о более легкой окисляемости витрита; следующим у него стоит дурит и на последнем месте фузит. Оценка окисляемости производилась по инициальной температуре.

Однако, у саксонского каменного угля Кюнле¹⁴⁾ после окисления воздухом при 225° обнаружил одинаковые изменения для всей массы угля и для выделенного из него фузита. Указывают также¹⁵⁾ на то, что при лабораторных опытах угли и их петрографические отдельности берутся в измельченном состоянии, в естественных же условиях фузит имеет наибольшую поверхность соприкосновения с воздухом, а витрит наименьшую. Таким образом, вещество витрита по своему химическому характеру может быть более доступным окислению, но эта разница может быть сглажена и даже перекрыта физическим фактором—величиной поверхности, и не исключена возможность, что центром первого повышения температуры окажется фузит.

Что касается отдельных классов органических соединений, входящих в состав каменного угля, то Френсис и Уилер¹⁶⁾ пришли к заключению, что легче всего окисляются гумины, на втором месте стоят смолы, дальше структурные растительные остатки и, наконец, углеводороды. Из битумов, полученных при обработке угля пиридином и хлороформом, у этих же авторов¹⁷⁾ наиболее склонным к окислению в кислороде оказался компонент β , растворимый в пиридине, но не растворяющийся в хлороформе. Этот компонент отличается от других большим содержанием кислорода; он содержит гуминовые вещества (в коллоидальном состоянии). Битум γ , состоящий, главным образом, из смол (и сходных с ними соединений) и углеводородов, значительно более стоек по отношению к окислителям.

Все это вполне согласуется с тем, что гумусовые угли загораются легче сапропелитовых (например, для барзасского сапропелита случаев самовозгорания до сих пор не было зарегистрировано)¹⁸⁾.

Эрдман¹⁹⁾ считает наиболее легко окисляемой частью остаточный уголь, так как остаток, полученный из бурого угля после извлечения битумов и гуминовых кислот, загорался при более низкой температуре, чем исходный уголь. Изученные им бурые угли Германии имели гумусовый характер.

Большое значение для выяснения механизма окисления каменного угля имеют работы, в которых определялось наличие тех или иных функциональных групп в молекулах составляющих уголь соединений а также изменения в функциональных группах, происходящие при окислении угля.

Нас особенно интересуют в этом отношении гуминовые вещества, легкая окисляемость которых видна из предыдущего.

Выяснением строения гуминовых кислот много занимался Фукс^{20,21,22,23}). Он нашел, что в молекулы гуминовых кислот входят следующие активные атомы и группы атомов:

Атомы и группы	Число (на мол. вес 1400)	%
— COOH	4	Около 13
— OH	4	5
CH ₃ — CO —	1	3
— O —	2	2
— CH = CH —	1	2
H замещаемый	1	0,1
H дегидрируемый	4—8	0,1

Другие авторы находили несколько иные соотношения между указанными активными группами. Например, для отношения числа фенольных гидроксидов к числу карбоксидов встречаются в литературе^{24,25,26}) величины: 4, 1; 5, 4; 3, 2; 4, 6.

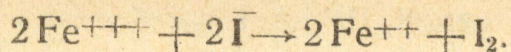
Самый скелет молекул гуминовых кислот, по мнению Фукса²⁷), представляет конденсированную систему шестичленных колец, частью бензольных, частью гидроароматических, частью гетероциклических с кислородом.

Находящиеся в собственно каменных углях более сложные гуминовые вещества—до гумусового остаточного угля включительно—образуются из гуминовых кислот, повидимому, путем декарбоксилирования и, может-быть, дегидратации за счет некоторых гидроксидов (не фенольного характера). Думают²⁸), что остаточный уголь гумусовых образований состоит из полициклических нейтральных соединений, среди которых преобладают ароматические кольца.

Некоторые авторы возражают против такого толкования строения ядра гуминовых веществ. Предлагается, например, схема²⁹), согласно которой в угле и в гуминовых кислотах преобладают бензольные кольца, не конденсированные, а связанные через открытые цепи и, частично, через кислородные гетероциклы. Впрочем, это возражение касается только скелета молекул, а не функциональных групп, значительно легче определяемых.

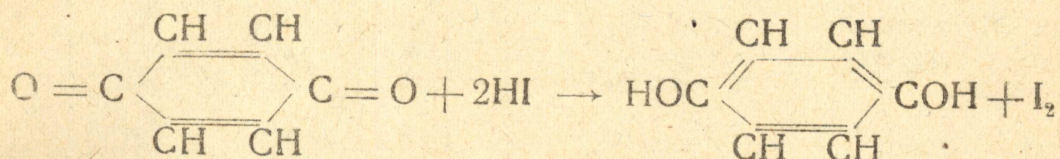
Об изменениях в функциональных группах при окислении угля воздухом имеется довольно мало сведений. Судя по всем литературным данным, свежее добытый уголь прежде всего начинает физически адсорбировать кислород, который потом уже вступает в химическое взаимодействие с веществом угля, образуя сначала нестойкие перекисные соединения³⁰). Некоторые исследователи, действительно, наблюдали выделение иода при реакции углей с подкисленным иодистым калием, что объясняют наличием в угле перекисей³¹). Однако, В. С. Крым и С. И. Се-

менихин³²⁾ считают, что иод может (во всяком случае частью) выделяться за счет действия трехвалентного железа:



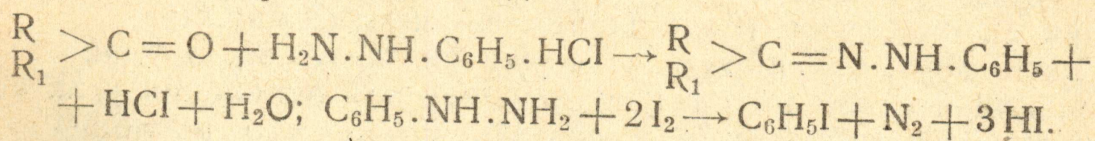
По их мнению, при окислении углей образование перекисных соединений происходит в весьма незначительной степени и таковые быстро превращаются в вещества, содержащие кислород в более устойчивой форме.

Необходимо указать еще, что иод в тех же условиях могут выделять и хиноны:



О других изменениях в функциональных группах известно следующее. При окислении углей возрастает число гидроксильных групп. Для угля из шахты Амур (Донбасс) найдено³²⁾, что содержание OH с 0,17 гр на 100 гр свежего угля через 15 дней окисления при 150° поднялось до 4,92 гр. Для угля из шахты Н. Чайкино найдено 0,59 гр и 5,10 гр. Впрочем, определение гидроксильных производилось с едким кали в присутствии фенолфталеина (избыток КОН оттитровывался соляной кислотой), т. е. по методу, который пригоден для кислот, совершенно не подходит для спиртов и не дает четких результатов при фенолах (тем более, что кислотность фенолов в высокой степени зависит от других частей молекулы). Есть и прямые указания³¹⁾ на то, что при окислении угля в нем появляются карбоксильные группы.

В. С. Крым и С. И. Семенихин³²⁾ отмечают также повышение содержания карбонильных групп. При этом оно через некоторое время достигает максимума, а потом несколько падает. Так, тот же уголь из шахты Амур показал в свежем состоянии содержание карбонильных групп 0,41 гр на 100 гр исходного сухого угля, через 12 дней—0,79 гр, а через 15 дней окисления только 0,77 гр. Для угля из шахты Н. Чайкино найдено соответственно 0,32 гр, 0,68 гр и 0,58 гр (через 16 дней). Определение производилось с солянокислым фенилгидразином, избыток которого оттитровывался иодом:



В лаборатории органической химии Томского промышленного института М. Ю. Григорьев и К. К. Семенова³³⁾ изучили изменения в битумах некоторых углей Кузбасса, происходящие при окислении этих углей воздухом при 150—200° и 250°.

В следующей таблице приведены выходы битума (при спирто-бензольной экстракции), числа кислотности, эфирные числа и числа омыления в мгр КОН на 1 гр.

Угли	Условия обработки	Выход битума	Число кислотн.	Эфирн. число	Число омыл.
1. Пласт Горелый шахта 5—6 Прокопьевск	Исходный	0,51	57,6	60,3	117,9
	Ок. при 200°	0,88	64,0	197,3	261,3
	Ок. при 250°	0,41	123,9	130	253,9
2. Пл. Журинский шахта Журинка Ленинск	Исходный	3,35	132,6	21,7	154,3
	Ок. при 150°	5,08	129,1	70,2	199,3
	Ок. при 250°	3,83	247,2	41,5	288,7
3. Пл. IV Внутр. шахта № 3, Киселевка	Исходный	1,35	80	21,7	101,7
	Ок. при 150°	1,41	81,2	35,3	116,3
	Ок. при 250°	1,24	85,3	43,0	128,3
4. Пл. IV Внутр. шах. Коксовая Сталинуголь	Исходный	0,51	91,9	172,6	26,5
	Ок. при 200°	0,47	50,3	54,9	105,2
	Ок. при 250°	0,79	71,7	86,3	158,0

Как видно из таблицы, у всех взятых углей число кислотности при 150—200° или уменьшалось, или лишь немного увеличивалось. Окисление при 250° привело для трех первых углей к повышению этого числа, иногда весьма значительному; один уголь (№ 4) дал меньшую кислотность по сравнению с исходным состоянием, но большую, чем при 150°. Эфирное число у двух углей (№№ 1 и 2) резко возросло при 150—200° и было несколько меньше (хотя и больше первоначального) после окисления при 250°; у угля № 3 оно непрерывно уменьшалось, потом снова несколько повысилось. Какой-нибудь определенной общей закономерности пока не удалось вывести, что, впрочем, понятно, так как исследовались только битумы, а не все составные части угля. При этом и выход битума при окислении менялся.

Переходим теперь к основному вопросу, разбираемому в настоящей работе, к вопросу, какие атомные группы в угле в первую очередь подвергаются действию кислорода. Решив этот вопрос, можно будет надеяться путем определения соответствующих групп оценивать угли (хотя бы приблизительно) с точки зрения их опасности в отношении самовозгорания.

После того, как пиритная теория оказалась мало удовлетворительной и стало выясняться значение для окисления угля его органической части, была высказана мысль, что поглощаемый углем кислород прежде всего действует на углеродные атомы, соединенные двойной связью. Фердинанд Фишер³⁴⁾ в 1899 г. изучил действие на угли бромной воды, а также раствора KBr и $KBrO_2$ в присутствии соляной кислоты. Угли оказались весьма активными по отношению к этим растворам, причем поглоще-

ние брома доходит до 30—36% веса угля. Те же угли после некоторого окисления поглощали брома много меньше.

Из этих фактов Фишер сделал вывод, что кислород и бром действуют на одни и те же составные части углей, а именно на ненасыщенные соединения. Он рекомендовал поэтому определять склонность углей к самовозгоранию по их способности реагировать с раствором $KBr + KBrO_3 + HCl$. Фишер испытал также иод (в спиртовом растворе), который, по его словам, действовал на угли только очень медленно, и хлор, реагировавший очень энергично. Габерман³⁵⁾ и Деринг³⁶⁾ также указывают, что по способности углей присоединять бром можно судить об их склонности к самовозгоранию³⁷⁾.

В работе Фишера немного говорится еще о возможном значении сернистых органических соединений угля, но ведущую роль в процессе самовозгорания автор приписывает соединениям неопределенным.

Высказанное Фишером мнение настолько получило признание, что авторы некоторых новых работ, повидимому, принимают его как что то само собой очевидное. Так, Е. В. Войтова³⁸⁾ прямо пишет: „Явления самовозгорания и самоокисления углей при хранении в значительной степени зависят (по крайней мере, по мнению большинства исследователей) от наличия в них ненасыщенных соединений, поглощающих довольно жадно кислород и обуславливающих течение экзотермических реакций. По количеству таких соединений можно судить о склонности таких углей к окислению.

Для определения способности углей к окислению иногда пользуются иодным числом. Например, в работе Е. В. Войтовой мы находим таблицу, в которой сопоставлены точки самовозгорания нескольких углей по Эрдману и иодные числа (по Гюблю):

У г л и	Температ. самовозг. по Эрдману	Иодн. числа на без- вод. и беззол. уголь
Тквибульские газовые	128 — 135°	50—64
Ткварчельские каменные	210 — 220°	10—12
Карагандинские каменные	140 — 152°	12—26
Александрийские бурые	136°	72—55
Челябинские бурые	116 — 125°	65—72
Подмосковные бурые	130 — 136°	66—84

Наблюдается достаточный параллелизм, который, действительно, дает основание думать, что легче окисляются те атомные группы в углях, которые активны и по отношению к иоду.

Э. Эрдман¹⁹⁾ в 1922 г. обратил внимание на то, что с кислородом легко реагируют также полифенолы, и объяснил легкую окисляемость остаточного угля, полученного из германских бурых углей, наличием ароматических ядер с несколькими гидрок-

сильными группами. Однако, это объяснение в более новой литературе почти нигде не приводится. Г. Л. Стадников³⁹⁾ (1933 г.) считает его приемлемым для бурых углей Германии, но не имеющим общего значения. Дальше⁴⁰⁾ этот автор еще раз возвращается к вопросу о значении для окисления угля бензольных ядер с несколькими гидроксилами, но в довольно неопределенной форме, вполне справедливо замечая: „В нашем распоряжении нет данных, которые позволили бы сравнить скорость окисления непредельных кислот со скоростью окисления гуминовых кислот“.

В других монографиях и статьях последнего времени мнение Эрдмана, кажется, вовсе не приводится.

Наконец, Муллерт⁴¹⁾ указывает на возможность участия в окислительных процессах еще гидроароматических соединений.

Итак, наиболее общепринятым в настоящее время является мнение, что ведущая роль в процессе самовозгорания углей принадлежит непредельным соединениям. Это мнение основано, главным образом, на большой активности углей по отношению к галоидам, т. е. к веществам, которые считаются типичными реагентами на двойные связи между углеродными атомами, а также на некотором параллелизме между окисляемостью углей и способностью реагировать с галоидами. Из других более или менее легко окисляющихся атомных групп в литературе есть указания на бензольные кольца с несколькими гидроксилами и намеки на группы, содержащие серу, и на гидроароматические кольца.

II. Работы кафедр органической химии ТИИ и ТГУ по определению окисляемости различных органических соединений.

Чтобы выяснить, с каких функциональных групп составляющих органическую массу каменного угля сложных соединений, начинается процесс окисления, очень полезно было бы иметь сведения об окисляемости самых разнообразных органических веществ.

В лабораториях органической химии Томского индустриального института и Томского государственного университета в течение ряда лет (с 1923 г.) ведется работа по определению скорости окисления органических соединений различных классов. Пока изучались: углеводороды⁴²⁾ предельные, ароматические и цикланы. Углегалоидоводороды⁴²⁾. Спирты с одним^{43, 44, 45, 46)} или несколькими⁴⁷⁾ гидроксилами, а также фенолы⁴⁸⁾. Эфиры простые и сложные⁴⁹⁾. Альдегиды и кетоны⁵⁰⁾. Карбоновые кислоты предельного ряда⁵¹⁾, непредельные⁵²⁾, галоидозамещенные⁵³⁾, кислоты бензольного ряда⁵⁴⁾, оксикислоты⁵⁵⁾, кетокислоты^{55, 56)}. Углеводы^{47, 57, 58)}. Сульфокислоты⁵⁴⁾. Нитросоединения⁵⁹⁾. Амины предельные⁶⁰⁾, циклановые⁶⁰⁾, ароматические⁶¹⁾. Азотистые гетероциклы⁶²⁾. Аминокислоты^{54, 63)}. Четырехзамещенные аммониевые соли⁶⁴⁾.

В качестве окислителей применялись пока: KMnO_4 в нейтральной, кислой и щелочной среде, CrO_3 в воде (иногда в виде хромовой смеси) или в уксусном ангидриде, разбавленная HNO_3 . Опыты ставились при температурах от 0° до 25° , чаще всего при 18° — 20° . Скорость реакции определялась путем оттитровывания через известные промежутки времени оставшегося активного кислорода.

Вычисление констант не всегда давало сколько-нибудь удовлетворительные результаты. Поэтому иногда вместо констант определяли относительные величины скорости реакции, сравнивая промежутки времени, в течение которых прореагировал одинаковый процент. Это давало сходные результаты со сравнением по константам там, где можно вычислить константы.

Наиболее удобным для работы окислителем оказался перманганат, который неприменим только при углеводородах и углегалогенидоводородах, нерастворимых в воде. Азотная кислота может еще нитровать и этерифицировать. CrO_3 в малых концентрациях действует слишком слабо, кроме того дает иногда окрашенные продукты, затрудняющие титрование, как наблюдалось, например, при фенолах.

Поэтому в приводимой дальше таблице даются значения средней относительной окисляемости ряда характерных представителей различных классов органических соединений, выведенные только из результатов опытов с перманганатом калия. За единицу сравнения принята скорость раскисления перманганата метиловым спиртом при концентрации каждого из компонентов смеси (CH_3OH , KMnO_4 и KOH) 0,03 моля на литр и при температуре 20° . Этот опыт дал следующие результаты:

Время в мин.	10	40	70	100	130	190	310	430	610
%	3,5	11,75	17,17	23,5	25,12	27,86	33,68	46	50,8

Так как скорость окисления часто очень менялась в зависимости от реакции среды, то в таблице помещены для каждого соединения числа, относящиеся к нейтральному, щелочному и кислому раствору. Для кислот и аминов за нейтральную среду принят раствор соли окисляемого вещества с NaOH , KOH или H_2SO_4 ; кроме того, указана скорость реакции просто в водном растворе, т. е. в кислой или щелочной среде, создаваемой самим веществом. В таблицу включены только результаты опытов, сделанных при комнатной температуре, в общем между 17° и 21° .

Значения средних относительных скоростей взяты большей частью для промежутка от 0% до 40% или 50%. Там, где они выходят за эти пределы (например, при очень быстро реагирую-

щих соединениях) или далеко до них не доходят (очень медленная реакция), соответствующие числа заключены в скобки. То же сделано в тех случаях, где результаты еще не приведены к одной единице и сравнение сделано лишь по немногим опытам. При очень больших изменениях скорости в ходе процесса все-таки вычислены средние, но поставлен знак (?).

Определение скорости реакции при очень легко окисляющихся соединениях не могло быть очень точным, так как само смешение растворов занимало не менее 1—1,5 сек. Кроме того, как показали специально поставленные опыты, наиболее активные по отношению к перманганату вещества реагируют и с иодом и, следовательно, процесс не прекращался после приливания раствора иодистого калия и соляной или серной кислоты.

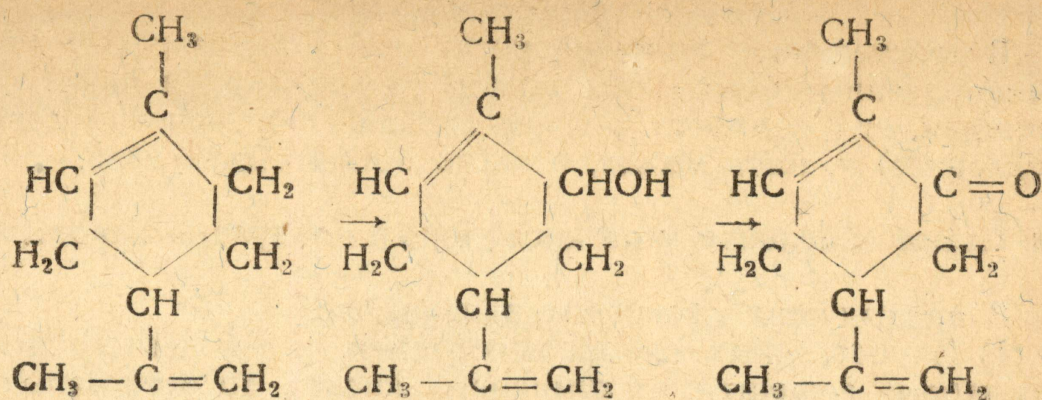
Однако, о порядке величин скорости наши работы все-таки дают возможность судить. Смешение реагирующих компонентов занимало приблизительно одинаковое время. Также было и с нитрованием. Кроме того, по скорости реакции с перманганатом и с иодом фенолы, например, располагались в одинаковом порядке⁶⁵).

Числа приводимых таблиц показывают, что из всех изученных нами органических веществ первое место по активности при окислении перманганатом занимают не непредельные спирты и кислоты, а фенолы. Это относится притом не только к полифенолам, которые реагировали в десятки, а иногда в сотни и тысячи (пирогаллол) раз быстрее аллилового спирта и непредельных кислот. Оказалось, что даже простой фенол и крезолы по окисляемости несколько превосходят непредельные соединения.

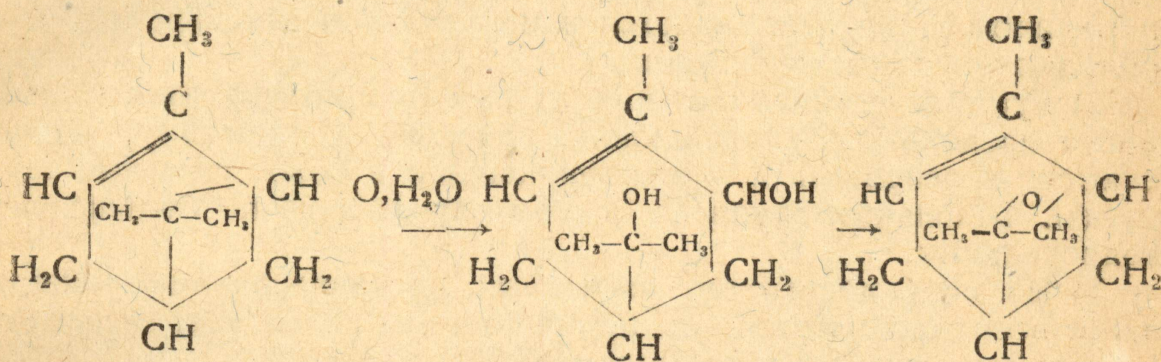
За фенолами по скорости реакции с перманганатом следуют непредельные кислоты и аллиловый спирт, а также ароматические амины. Дальше идут альдегиды и дикетоны, жирные амины (в щелочной среде), некоторые многоатомные спирты и углеводы (тоже в присутствии щелочи). Гидроароматические спирты окисляются много труднее. Пока еще не удалось определить окисляемость сернистых органических соединений.

Наши опыты проводились не с тем окислителем, который действует на угли в естественных условиях, но все известные факты показывают, что свободный кислород также на фенолы действует легко и, надо думать, реагирует с ними быстрее, чем с соединениями непредельными. Почти все фенолы на воздухе довольно быстро окрашиваются. Пирогаллол даже применяется в газовом анализе для поглощения кислорода, так как является, повидимому, наиболее легко окисляемым из всех хорошо изученных органических веществ.

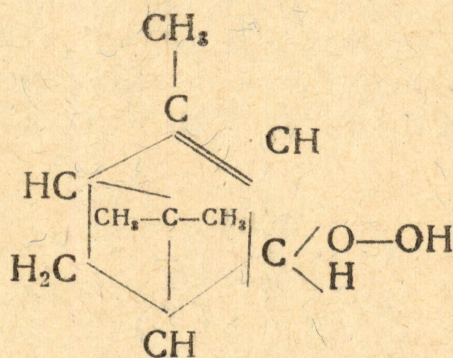
Что касается двойных связей, то, напротив, есть основание думать, что по своей активности к кислороду воздуха они еще более уступают фенолам, чем по скорости реакции с перманганатом. Известно, что терпены легко окисляются на воздухе, но реагируют у них не двойные связи, а другие части молекулы. Так, у лимонена⁶⁶) окисляется одна из групп C_2H_5 :



У пинена ⁶⁷⁾ происходит разрыв четырехчленного кольца, опять с сохранением двойной связи:



По другим данным ⁶⁸⁾ пинен с кислородом образует пероксид строения:



И здесь двойная связь не принимает непосредственного участия в реакции.

Таким образом все, что известно о скорости и направлении действия окислителей на органические соединения, заставляет считать фенольные группы наиболее легко окисляющимися частями молекул, составляющих органическую массу ископаемых углей. При этом окисляются не только бензольные кольца с несколькими гидроксильными группами, каких в углях, может быть, мало, но и с одним гидроксильным.

Второстепенное значение могут иметь неопределенные группы, аминированные бензольные кольца (но не пиридиновые, так как пиридин, его гомологи и даже хиолин окислялись значительно медленнее) и, быть может, отчасти органическая сера.

III. Схема окисления угля кислородом воздуха и выводы из нее.

В предыдущих главах мы видели, что:

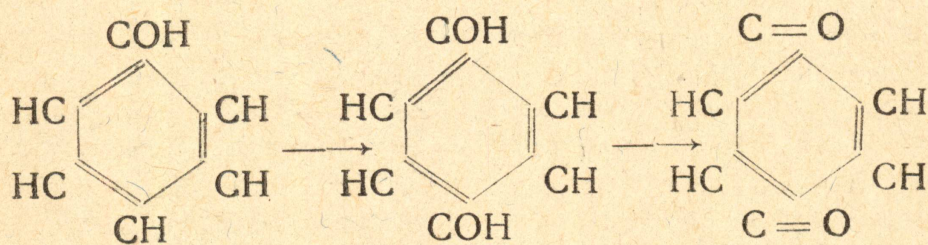
1) Из составных частей ископаемых углей легче окисляются гуминовые вещества, от гуминовых кислот до остаточных углей гумусового происхождения, построенных, вероятно, сходно с гуминовыми кислотами. Легко окисляются также некоторые битумы, но как раз те, которые по своим свойствам похожи на гуминовые вещества, например, извлекаются основным реагентом пиридином и не растворяются в нейтральной хлороформе, т. е. обладают кислым характером.

2) Гуминовые кислоты имеют в своих молекулах довольно много фенольных гидроксилы, которые, повидимому, сохраняются в основном и при превращении в более сложные продукты. Фенольных групп во всяком случае заметно больше, чем неопределенных.

3) Из всех достаточно изученных органических соединений легче всего окисляются как перманганатом калия, так, насколько можно пока видеть, и свободным кислородом, фенолы.

Все это приводит к мысли, что кислород воздуха в первую очередь действует именно на фенольные группы углей, причем окисляются и те бензольные кольца, которые имеют только один гидроксил.

Насколько известно, при окислении фенолов с одним гидроксилем прежде всего происходит гидроксильное окисление углеводородных звеньев. Например, C_6H_5OH при действии воздуха дает хинон, а промежуточным продуктом, вероятно, является гидрохинон:



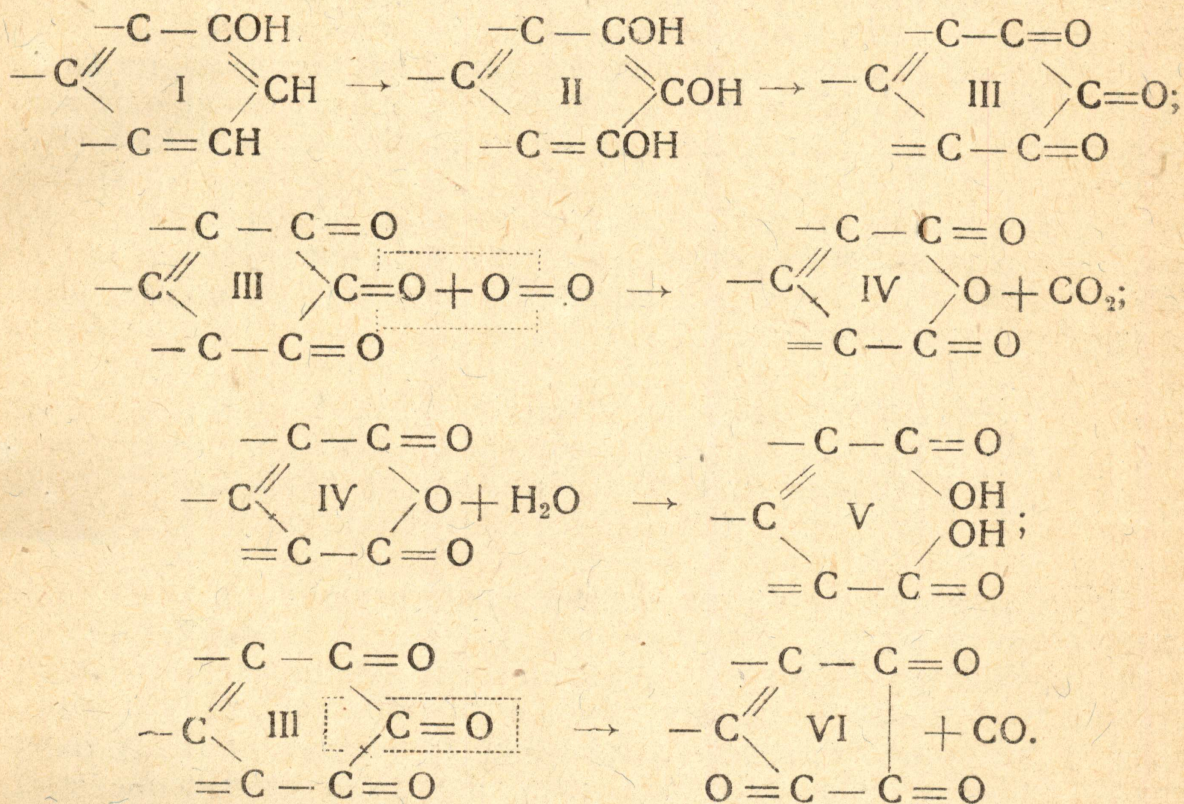
В следующую стадию реакции гидроксилы теряют водородные атомы. Образуются карбонильные группы.

Аналогично протекает, вероятно, окисление фенольных групп в углях. Если окисляется бензольное кольцо с несколькими гидроксильными группами, то сразу должны уходить водороды и гидроксилы будут заменяться карбонильными группами. При окислении групп с одним гидроксильным атомом сначала появятся новые OH , а потом уже будет происходить накопление карбонильных групп.

Так как кислородные атомы ослабляют связи между углеродами, то при дальнейшем действии кислорода может разорваться кольцо, причем один из карбониллов уйдет в виде угольного ангидрида, а второй атом О из молекулы O₂ может занять его место. Получится ангидрид, который при действии воды даст кислоту.

Возможен также разрыв связи между карбонильными группами без действия кислорода. В таком случае должна выделиться окись углерода.

Указанные превращения могут быть выражены примерно следующей схемой:



Все эти превращения одинаково возможны и в кольце, входящем в конденсированную многоядерную систему, и в кольце, отделенном от других боковыми цепями.

Описанному здесь процессу глубокого химического изменения вещества угля предшествует, конечно, физическое поглощение кислорода—адсорбция. Не исключена и возможность промежуточного образования нестойких перекисей, хотя доказанным его, повидимому, нельзя считать. Наблюдавшееся выделение иода при прибавлении к углю подкисленного раствора иодистого калия может объясняться реакцией хинонных групп с иодистоводородной кислотой (см. выше).

Из предлагаемой схемы окисления углей вытекает следующее:

1) Если окисляются главным образом фенольные группы с одним гидроксилем (просто потому, что их должно быть больше, чем полифенольных групп), то при действии на уголь воздуха

сначала должно происходить увеличение веса. Сравним молекулярные веса приведенного в схеме бензольного кольца и продуктов его превращения без выделяющихся газов:

I— 91; II—123; III—120;
IV—108; V—126; VI— 92.

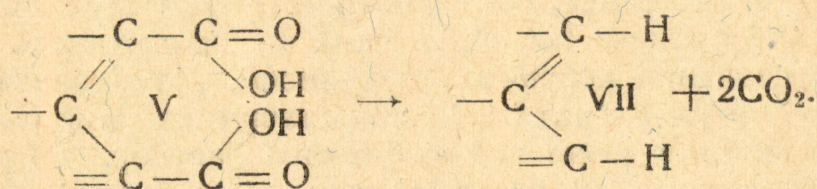
Вес значительно прибавляется при первоначальном поглощении кислорода, дальше на нескольких стадиях превращения остается почти неизменным. Исключение составляет лишь процесс выделения окиси углерода, но при высоких температурах он имеет второстепенное значение.

Например, Малер⁶⁹⁾ нашел, что при 30-часовом пропускании через порошкообразный уголь воздуха на 150 г угля при 20—30° выделялось 1 мл CO₂ и 2,88 мл CO; при 65° количества CO₂ и CO были 4,25 мл и 5,59 мл при 105° 30 и 6,67 мл. К такому же заключению пришли Л. Н. Берман и И. Е. Каган⁷⁰⁾, которые окисляли подмосковные угли при температуре от 100 до 175°. Выхода CO₂ и CO в процентах менялись с повышением температуры для различных углей так:

№ 1: CO₂ от 0,15 до 0,42; CO от 0,18 до 0,22
№ 2: CO₂ от 0,20 до 0,75; CO от 0,16 до 0,19
№ 3: CO₂ от 0,21 до 0,67; CO от 0,15 до 0,19
№ 4: CO₂ от 0,11 до 0,52; CO от 0,12 до 0,15.

Отсюда понятно, что исследователи, имевшие дело с высокими температурами, отмечают, как общую закономерность, сначала прибавление веса угля, потом сохранение веса почти постоянным в течение продолжительного времени. Так у Крейлена⁷¹⁾, который подвергал угли очень продолжительному окислению при 105°, в течение 968 ч. происходило увеличение веса, дальше в течение 1275 ч. он оставался неизменным, потом начал падать.

Падение веса угля при дальнейшем нагревании с воздухом надо объяснить главным образом декарбоксилированием образующихся карбоновых кислот:



Молекулярный вес начавшего разрушаться кольца при VII падает до 38.

К этому присоединяются и процессы перехода от III к IV (120→108) и от III к VI (120→92).

2) В функциональных группах составляющих уголь молекул должны происходить в основном следующие изменения:

а) Содержание фенольных гидроксидов сначала должно возрастать, потом падать.

б) Содержание карбонильных групп также будет в начале окисления расти, дальше начнет падать, но несколько позже.

в) Содержание карбоксильных групп также, но и рост и последующее падение должны идти еще медленнее.

Имеющимися в литературе немногими сведениями по этому вопросу^{31, 32}) указанные выводы в общем качественно подтверждаются. Точных количественных закономерностей здесь трудно ожидать, так как разные части молекул, в частности, разные гидроксильированные бензольные кольца в один и тот же момент могут находиться на разных стадиях окисления. В одной части молекулы может идти еще процесс накопления фенольных гидроксидов, в другой части или в другой молекуле в это же время, может-быть, фенольные группы начали превращаться в хинонные, третья часть (или молекула) дошла уже до разрыва с образованием карбоксильных групп и т. д. Кроме того, окисляться могут не только фенольные группы.

3) Согласно прилагаемой схеме, газообразными продуктами окисления углей должны быть и двуокись и окись углерода.

Работников угольной промышленности весьма интересует вопрос, нельзя ли по результатам анализа воздуха в шахте определить начало самовозгорания угля, в частности, не является ли нахождение окиси углерода признаком пожара. Старая теория, объяснявшая самовозгорание углей быстрым окислением непредельных соединений, делала вероятным то, что окись углерода выделяется только при довольно высоких, характерных уже для пожара, температурах. Выделение CO при окислении непредельных соединений без сильного повышения температуры теоретически непонятно и на опыте не наблюдалось. Было замечено образование CO при действии воздуха, например, на гексилен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, но температура была 125—145°.

Фенольная теория окисления угля, как видно по приведенной выше схеме, предлагает очень простой механизм выделения окиси углерода. Опыт также показывает, что, например, наиболее легко окисляющийся фенол пирогаллол образует CO, реагируя с кислородом при обыкновенной температуре.^{72, 73})

Что касается каменного угля, то опыт практиков говорит за то, что окись углерода удается обнаружить и в таких местах, где нет никаких признаков пожара. Грэхем и Сторров⁷⁴) в Южном Йоркшире (Англия) нашли в воздухе нормальных старых выработок от 0,006% до 0,022% CO; в выработках с легким нагреванием было от 0,006% до 0,014%; по близости от мест с сильным старым нагреванием найдено до 0,19% CO.

В проведенном Рихтерсом⁷⁵) первом большом лабораторном исследовании процесса окисления угля воздухом было доказано

образование CO_2 и H_2O , но о CO ничего не говорится, хотя опыты велись при 180° — 200° . Однако Малер⁶⁹⁾ уже при 20° — 30° обнаружил и CO_2 и CO .

А. П. Шахно и Д. А. Поджарская⁷⁶⁾ произвели анализ воздуха из банок, в которых в течение нескольких месяцев хранились измельченные угли среднеазиатских месторождений Кизил-Кия и Кок-Янгак. Везде обнаружено содержание и CO_2 (от 0,36% до 0,88%) и CO (от 0,05% до 0,21%). Такие же результаты дала сделанная в научно-исследовательском институте Кузбассугля в 1937 г. работа Н. Ф. Денисовой⁷⁷⁾. Большие куски угля (кубы с ребром в 12 см) стояли при обыкновенном давлении и при температурах 25° и 45° в атмосфере воздуха, кислорода, смеси воздуха с кислородом и газа с содержанием 11—15% O_2 и 6—10% CO_2 . Продолжительность опытов была от 58 до 73 дней. Для большей уверенности определение окиси углерода в газе над углем производилось в двух институтах (еще в институте санитарии и гигиены) и по двум методам: с хлористым палладием и с иодноватым ангидридом. Везде также обнаружена окись углерода, содержание которой для образцов, стоявших при 25° , доходило иногда до 1% и более.

В лаборатории органической химии Томского гос. университета были⁷⁸⁾ сделаны анализы воздуха в банках с измельченными пробами углей Кузбасса, стоявшими немного более года. Во всех банках обнаружены и угольный ангидрид (0,1%—0,24%) и окись углерода (0,05%—0,28%).

Уже после доклада о результатах настоящей работы (на заседании научно-технического совета КНИУИ 24 декабря 1938 г.) на опытном участке шахты № 3 Киселевского рудника в воздухе была найдена окись углерода, но при подробном обследовании всего участка пожара не обнаружено.

Таким образом, надо считать с несомненностью установленным, что каменные угли, окисляясь на воздухе при обыкновенной температуре, дают не только двуокись, но и окись углерода. Угли, следовательно, ведут себя в этом отношении так же, как некоторые фенолы. Это еще раз говорит за правильность предлагаемой схемы окисления.

В общем фенольная теория без противоречий объясняет целый ряд фактов и объясняет их, как нам кажется, лучше других теорий окисления угля. Конечно, для более полного выяснения механизма окисления и самовозгорания угля необходимы еще дополнительные исследования. Весьма интересно, например, изучить окисление различных фенолов воздухом при тех условиях, при каких окисляют уголь, и провести полный анализ продуктов, в том числе газообразных. Интересно также детально выяснить зависимость между содержанием фенольных групп в углях и окисляемостью последних, постараться на опыте проследить за изменением этих групп в процессе окисления и т. д. Однако все это, вероятно, приведет только к уточнению теории, а не заставит ее отвергнуть.

Работа выполнена на средства Кузбасского научно-исследовательского угольного института (КНИУИ).

ЛИТЕРАТУРА.

1. E. Erdmann.—„Brennstoff-chemie“ III, 258 (1922).
- В. С. Крым.—„Химия твердого топлива“, изд. 2-е, стр. 272 (1936).
2. Г. Л. Стадников.—„Химия угля“ (1933 г.), стр. 280.
3. Graham. Br.—Ch. 8, 62 (Ref.).
4. Walter, Bilenberg, Hauswald. Br.—Ch. 7, 333 (Ref.)
5. Macpherson, Simpkin, Wild. Br.—Ch. 8, 62 (Ref.)
6. В. С. Крым. Х.Т.Т. I, № 4, стр. 3 (1930 г.)
7. Graham. Transact. Inst Min. Eng 1925, стр. 41.
8. А. М. Гладштейн и Л. М. Берман.—Материалы 1-й Всесоюзной конфер. по изменяемости углей при хранении (1932 г.), стр. 71.
9. А. Путилин.—„Новейшие данные о самовозгорании угля“ (1933 г.)—стр. 20.
10. Ф. Муллерт. „Сера в угле“ (1932 г.), стр. 20.
11. M. Stopes R. W. Wheeler Fuel. П, 122 (1923).
12. W. Francis, R. W. Wheeler. Journ. Chem. Soc. 127, 112 (1925).
13. D. J. W. Kreulen—Chem Weekbl. 29, 282; Chem. Zbl. 1932, II, 2402.
14. Br.—Ch. 9. 297 (1928).
15. Г. Л. Стадников. „Химия угля“, стр. 285.
16. W. Francis, R. W. Wheeler Fuel. XI, 356—359 (1932).
17. В. С. Крым. „Химия тверд. топл.“, изд. 2-е, стр. 273—4.
18. В. Т. Пальвелев. Х. Т. Т. VIII, № 9, стр. 793 (1937).
19. E. Erdmann Br.—Ch. 3, 296 (1922).
20. W. Fuchs, W. Stengel, F. Bangert Br.—Ch. 9, 181 (1928).
21. W. Fuchs, W. Stengel. Br.—Ch. 10, 303 (1929).
22. W. Fuchs. Br.—Ch. 11, 332 (1930).
23. W. Fuchs. Zeit. angew. Chem. 44, 116 (1931).
24. Н. М. Караваев, И. Б. Рапопорт, О. А. Холлер. Х.Т.Т. V 510 (1934).
25. H. Stach. Braunkohle. 1933, 617.
26. Г. Л. Стадников.—„Происхождение углей и нефти“ 3-е изд., стр. 423 (1937 г.)
27. В. С. Крым.—„Хим. твер. топл.“, изд. 2-е; стр. 140.
28. Г. Л. Стадников.—„Химия угля“, стр. 156.
29. R. B. Randall, M. Bengel, C. M. Groosock. Proc. Roy. Soc. (London) A 165, 432—52 (1938); Chem. Abstr. 1938, № 14, стр. 5373.
30. В. С. Крым.—„Хим. тверд. топл.“, изд. 2, стр. 272.
31. Шевченко.—„Химич. рефер. журнал“, 1935 г., № 12.
32. В. С. Крым и С. И. Семенихин. Х.Т.Т. VIII, № 9, стр. 782—785 (1937).
33. Работа готовится к печати.
34. Ferd. Fischer. Zeit. angew. Chem. 1899, стр. 764—7, 787—790.
35. Journ f. Gasbel. 1906, 422.
36. Fischers Jahresber. 39, 13 (1908).
37. Штрахе—Лант.—„Химия угля“, стр. 263 (1931).
38. Е. В. Войтова.—Х.Т.Т. VII, № 3, стр. 249—262 (1936).
39. Г. Л. Стадников. „Химия угля“, стр. 282.
40. Там же, стр. 290.
41. Ф. Муллерт. „Сера в угле“ (1932 г.), стр. 10—11.
42. Б. В. Тронов, П. П. Попов. В. Ф. Колотовкина и П. Х. Стадаш. „Известия С.Х.Т.И.“ № 2, (1931).
43. Б. В. Тронов, А. А. Луканин и И. И. Павлинов.—Ж.Р.Х.О. 59, 1157—1172 (1927).
44. Б. В. Тронов, В. Ф. Удодова и М. И. Чижова.— Ж.Р.Х.О. 59 1149—1156 (1927).
45. Б. В. Тронов и А. И. Кравченко.— „Труды Т.Г.У“. 87, № 2, стр. 100—104 (1935).

46. Б. В. Тронов и В. И. Луткова—Работа сдана в печать.
47. Б. В. Тронов и М. П. Синявин.— „Изв. С.Х.Т.И.“, № 2 (1931).
48. Б. В. Тронов, А. И. Кравченко и Е. В. Юденичева.—Работа сдана в печать.
49. Б. В. Тронов и Ф. З. Горфинкель.—Работа сдана о печать.
50. А. И. Кравченко. „Труды Т.Г.У.“ 94, 55—74 (1938).
51. Б. В. Тронов, М. Т. Яловая и К. Я. Буданова.— „Изв. Т.И.И.“ 54, № 11, стр. 3—17 (1935).
52. Б. В. Тронов и М. Т. Яловая.— „Труды Т.Г.У.“, 94, 36—47 (1938).
53. Б. В. Тронов и Е. Г. Кондрахина.— „Труды Т. Г. У.“ 87, № 2, стр. 105—114 (1935).
54. Б. В. Тронови А. А. Григорьева.—Ж.Р.Х.О. 61, стр. 653—665 (1929).
55. Б. В. Тронов. и И. И. Жариков.— „Изв. С.Х.Т.И.“, № 2 (1931).
56. А. И. Кравченко— „Труды Т.Г.У.“ 94, 44—54.
57. М. Д. Бонь и И. М. Карпенко.—Работа сдана в печать.
58. Е. В. Бакулина.— работа еще не закончена
59. Б. В. Тронов и А. А. Григорьева. Ж.Р.Х.О. 60, 1014 (1928).
60. Л. С. Никонова.— „Изв С.Х.Т.И.“ № 2 (1931).
61. Б. В. Тронов, Л. Н. Дьяконова и М. Т. Ходалевич.—Работа сдана в печать.
62. Б. В. Тронов и Л. С. Никонова.—Ж.Р.Х.О. 61, 541—9 (1929).
63. Б. В. Тронов и Л. С. Никонова. Ж.Р.Х.О. 61, 2390 (1929).
64. В. И. Луткова.—Работа подготавливается к печати.
65. Б. В. Тронов и В. З. Григорьева.—Работа сдана в печать.
66. А. Веиманн, О. Zeitschel.—Chem. Zbl. 1914. II, 1235.
67. См., напр., П. Каррер— „Курс органической химии“, ст. 741.
68. К. Suzuki Chem. Zbl.—1937, 1, 2612.
69. А. П. Шахно и Д. А. Поджарская.—Х.Т.Т. VI, № 5, стр. 379—403 (1935).
70. Л. Н. Берман и И. Е. Каган.—Х.Т.Т. V. № 2, стр. 115—125 (1934).
71. D. J. W. Kreulen. Fuel.—5, 345 (1926).
72. Calvert, Cloëz. Lieb. Ann—130, 248 (1864).
73. Voussingault. Lieb. Ann. 130, 243 (1864).
74. А. Путилин.— „Новейшие данные о саморазогревании угля“ (1933 г.), стр. 106—107.
75. Richters. Dingl. polyt Journ. 195, 258;
В. С. Крым.— „Хим. тв. топл.“, изд. 2-е, стр. 271—2.
76. А. П. Шахно и Д. А. Поджарская. Х.Т.Т. VIII, № 9, стр. 813—820 (1937).
77. Н. Ф. Денисова.— „Установление условий приведения угля в стабильное состояние по отношению кислорода воздуха, (не опубликовано).
78. Б. В. Тронов и С. Г. Маковский.—Работа сдана в печать.
79. М. Д. Бонь и С. Г. Маковский—Работа сдана в печать.

Средние величины относительной скорости реакции органических соединений с перманганатом калия

Таблица 1.

Окисляемые соединения	Концентрация в молях на литр			Относительная скорость реакции в среде			
	Окисл. вещ.	KMnO ₄	Щел. или кисл.	Нейтр.	Слабо щел. или слабо кисл.	Щелоч.	Кислой
Спирты							
CH ₃ OH	0,03	0,03	0,03	0,015	—	1,00	0,20
CH ₃ .CH ₂ OH	0,03	0,03	0,03	0,15	—	3,0	10,8
CH ₃ .CH ₂ .CH ₂ OH	0,03	0,03	0,03	0,14	—	2,6	11,5
CH ₃ .CHON.CH ₃	0,03	0,03	0,03	0,33	—	4,3	1,0
CH ₃ .CH ₂ .CH ₂ .CH ₂ OH	0,03	0,03	0,03	0,22	—	3,4	14,4
CH ₃ .CH ₂ .CHON.CH ₃	0,03	0,03	0,03	0,42	—	4,2	0,88
(CH ₃) ₂ CH.CH ₂ OH	0,03	0,03	0,03	0,16	—	3,0	—
(CH ₃) ₃ CON	0,03	0,03	0,03	(1.10 ⁻⁷)	—	—	0,0007
(CH ₃) ₂ CON.CH ₂ .CH ₃	0,03	0,03	0,03	7.10 ⁻⁵	—	0,0017	0,0034
CH ₂ =CH.CH ₂ OH	0,03	0,03	0,03	3400	—	1600	9400
Циклогексанол	0,03	0,03	—	(0,5)	—	—	—
Бензиловый	0,03	0,03	—	7,2	—	—	—
Спирты многоатомные							
CH ₂ OH.CH ₂ OH	0,03	0,03	0,03	0,35	—	26	2,3
CH ₂ OH.CH ₂ .CH ₂ OH	0,03	0,03	0,03	0,33	—	20	—
CH ₃ .CHON.CH ₂ OH	0,03	0,03	0,03	0,53	—	—	—
(CH ₃) ₂ CON.CON(CH ₃) ₂	0,03	0,03	0,03	(0,0001)	—	0,003	—
CH ₂ OH.CHON.CH ₂ OH	0,03	0,03	0,03	2(?)	—	—	5,4
CH ₂ OH.CHON.CHON.CH ₂ OH (эритрит)	0,03	0,03	0,03	5,7(?)	—	650(?)	—
CH ₂ OH.(CHON) ₃ .CH ₂ OH (адонит)	0,03	0,03	0,03	37(?)	—	1500(?)	—
CH ₂ OH.(CHON) ₄ .CH ₂ OH (маннит)	0,03	0,03	0,03	57(?)	—	860(?)	—
CH ₂ OH.(CHON) ₄ .CH ₂ OH (сорбит)	0,03	0,03	—	80(?)	—	—	90(?)

Средние величины относительной скорости реакции

Окисляемые соединения	Концентр. в мол. на литр		
	Окис. вещ.	KMnO ₄	Щел. или кисл.
Монокарбоновые кислоты предельного ряда			
H. COOH	0,1	0,1	щ. 0,1 и 0,2 к. 0,1
CH ₃ . COOH	"	"	"
CH ₃ . CH ₂ . COOH	"	"	"
CH ₃ . CH ₂ . CH ₂ . COOH	"	"	"
(CH ₃) ₂ CH. COOH	"	"	"
Дикарбоновые кислоты			
COOH. COOH	0,1	0,1	щ. 0,2 и 0,4 к. 0,1
COOH. CH ₂ . COOH	"	"	"
COOH. CH ₂ . COOH	0,03	0,03	щ. 0,06 и 0,09 к. 0,03
COOH. CH ₂ . CH ₂ . COOH	"	"	"
COOH. CH ₂ . CH ₂ . COOH	0,1	0,1	щ. 0,2 и 0,4 к. 0,1
Непредельные кислоты			
Кротоновая	0,01	0,1	щ. 0,1 и 0,2 к. 0,1
α-хлоркротоновая	"	"	"
Ундециленовая	"	"	"
Сорбиновая	"	"	"
Малеиновая	"	"	щ. 0,2 и 0,3 к. 0,1
Фумаровая	"	"	"
Мезаконовая	"	"	"
Итаконовая	"	"	"
Аконитовая	"	"	щ. 0,3 и 0,4 к. 0,1

Относ. скорость реакции в среде			
Нейтр.	Свобод. кислоты	Щелочн.	Кисл.
300	175	220	3,65
0,0022	0,00015	0,0016	0,0009
0,0035	0,0062	0,0036	0,0076
0,006	0,014	0,0055	0,022
0,014	0,058	0,0076	0,068
0,0047	14	0,0035	14
0,035(?)	0,014(?)	0,0035(?)	0,035(?)
2,9	1,3	0,017	3,3
0,002	0,008	0,001	0,0045
0,001(?)	0,001(?)	0,025(?)	0,0007(?)
2900	5000	1200	11000
900	5000	1000	7000
1400	—	1800	—
10000	10000	6000	11000
100	6000	180	6000
3300	—	4000	—
600	6000	500	20000
1700	5000	1300	11000
500	(50000)	1300	11000

Средние величины относительной скорости реакции

Окисляемые соединения	Концентрац в мол. на литр		
	Окисл. вещ.	KMnO ₄	Щел. или кисл.
Кислоты бензольного ряда			
C ₆ H ₅ .COOH	0,1	0,01	0,2
o-CH ₃ .C ₆ H ₄ .COOH	"	"	"
m-CH ₃ .C ₆ H ₄ .COOH	"	"	"
p-CH ₃ .C ₆ H ₄ .COOH	"	"	"
C ₆ H ₅ .CH ₂ .COOH	"	"	"
α-C ₁₀ H ₇ .COOH	"	"	"
β-C ₁₀ H ₇ .COOH	"	"	"
C ₆ H ₅ .CH=CH.COOH	"	"	"
o-C ₆ H ₄ (COOH) ₂	0,1	0,01	0,3
m-C ₆ H ₄ (COOH) ₂	"	"	"
p-C ₆ H ₄ (COOH) ₂	"	"	"
Галоидозамещенные кислоты			
CH ₂ Cl.COOH	0,1	0,1	щ. 0,1 и 0,2 к. 0,1
CH ₂ Cl.COOH	0,046	0,046	щ. 0,046 и 0,092 к. 0,046
CCl ₂ .COOH	"	"	"
CH ₂ Br.COOH	"	"	"
CH ₂ .CH ₂ .CHBr.COOH	"	"	"
(CH ₂) ₂ CBr.COOH	"	"	"
CCl ₂ .CHON.COOH	"	"	"
o-Cl.C ₆ H ₄ .COOH	0,1	0,01	0,2
p-Br.C ₆ H ₄ .COOH	0,1	0,01	0,2

Относ. скорость реакции в среде			
Нейтрал.	Свобод. кислоты	Щелочн.	Кисл.
—	—	0,00085	—
—	—	0,23	—
—	—	0,43	—
—	—	0,37	—
—	—	0,14	—
—	—	3,8	—
—	—	4,5	—
—	—	(18000)	—
—	—	0,085	—
—	—	0,085	—
—	—	0,009	—
0,0016	0,0058	0,0041	0,0032
0,001	0,0033	0,0017	0,0041
0,00029	0,00029	0,00033	0,00037
0,0014	0,0033	—	0,0049
0,0078	0,0019	0,012	0,023
0,04	0,13	—	0,051
0,4	16	—	9(?)
—	—	0,0015	—
—	—	0,009	—

Средние величины относительной скорости реакции органических соединений с перманганатом калия

Таблица 4.

Окисляемые соединения	Концентрация в молях на литр			Относительная скорость реакции в среде			
	Окисл. вещ.	KMnO ₄	Щел. или кисл.	Нейтрал.	Слабо щел. или слабо кисл.	Щелочн.	Кислой
Фенолы							
C ₆ H ₅ OH	0,03	0,03	0,03	10500	—	12000	32000
C ₆ H ₅ OH	0,01	0,01	0,01	4400	—	6600	11500
o—CH ₃ .C ₆ H ₄ OH	0,01	0,01	0,01	30000	—	25000	16000
m—CH ₃ .C ₆ H ₄ OH	0,01	0,01	0,01	16000	—	19000	28000
p—CH ₃ .C ₆ H ₄ OH	0,01	0,01	0,01	15000	—	17000	8500
o—C ₆ H ₄ (OH) ₂	0,01	0,01	0,01	(94000)	—	(130000)	(1200000)
m—C ₆ H ₄ (OH) ₂	0,01	0,01	0,01	(220000)	—	(120000)	(2.10 ⁷)
p—C ₆ H ₄ (OH) ₂	0,01	0,01	0,01	30000	—	26000	(5000000)
1, 2, 3—C ₆ H ₃ (OH) ₃	0,01	0,01	0,01	(1500000)	—	(500000)	(5.10 ⁸)
Эфиры простые и сложные							
CH ₃ .CH ₂ .O.CH ₂ .CH ₃	0,06	0,06	1	0,95	—	18	3,5
CH ₃ .COOCH ₃	0,06	0,06	1	0,82	—	40	0,6
CH ₃ .COOC ₂ H ₅	0,06	0,06	1	0,51	—	2,0	3,2
Альдегиды и кетоны							
CH ₃ .CHO	0,03	0,03	0,03	520	—	2200	1300
(CH ₃) ₂ CH.CHO	0,03	0,03	0,03	1600	—	2400	3500
C ₆ H ₅ .CHO	0,03	0,03	0,03	850	—	600	2500
CH ₃ .CO.CH ₃	0,03	0,03	0,03	0,0018	—	87,5	0,0033
CH ₃ .CO.CH ₂ .CH ₃	0,03	0,03	0,03	0,029	—	81	0,033
CH ₃ .CO.CH ₂ .CO.CH ₃	0,03	0,03	0,03	3300	—	—	5600
Циклогексанон	0,03	0,03	0,03	1,0	—	80	2,9
Хивон	0,01	0,01	0,01	7000	—	6400	(800000)
Оксиальдегиды, углеводы, эфиры кетокислот							
Глюкоза	0,01	0,01	0,01	3(?)	—	—	—
Сахароза	0,03	0,03	0,03	—	—	5200	—
CH ₃ .CO.CH ₂ .COOC ₂ H ₅	0,03	0,03	0,03	17	—	5000(?)	11
o—HO.C ₆ H ₄ .CHO	0,01	0,01	0,01	19000	—	7500	17000

Средние величины относительной скорости реакции органических соединений с перманганатом калия

Таблица 5.

Окисляемые соединения	Концентрац в мол. на литр			Относ. скорость реакции в среде			
	Окисл. вещ.	KMnO ₄	Щел. или кисл.	Нейтрал.	Свобод. кислота	Щелочн.	Кисл.
Оксикислоты, эфирыкислоты, кетокислоты							
CH ₂ OH.COOH	0,03	0,03	0,03 и 0,06	2,4	6,6	3,1	—
CH ₃ .CHON.COOH	0,03	"	"	5,9	20	7,7	—
CH ₃ .CH ₂ .CHON.COOH	0,03	"	"	5,4	20	3,8	—
CH ₃ .CHON.CH ₂ .COOH	0,03	"	"	3,8	80	47	—
(CH ₃) ₂ CON.COOH	0,03	"	"	0,0004	0,14	0,00005	—
(CH ₃) ₂ CON.COOH	0,1	0,1	0,1 и 0,2	0,09	0,98	0,07	2,2
o-NO.C ₆ H ₄ .COOH	0,1	0,01	0,2	—	—	195	—
m-NO.C ₆ H ₄ .COOH	0,1	0,01	0,2	—	—	510	—
p-NO.C ₆ H ₄ .COOH	0,1	0,01	0,2	—	—	102	—
(HO) ₃ C ₆ H ₂ .COOH	0,1	0,01	0,2	—	—	оч. быстр.	—
C ₆ H ₅ .CHON.COOH	0,1	0,01	0,2	—	—	60	—
(C ₆ H ₅) ₂ CON.COOH	0,1	0,01	0,2	—	—	0,005	—
COOH.CH ₂ .CHON.COOH	0,03	0,03	0,06 и 0,09	2,3	30	1,3	—
COOH.CHON.CHON.COOH(d)	"	"	"	2,8	12,5	0,43	—
Слизевая	"	"	"	5,9	—	61	—
Лимонная	0,03	0,03	0,09 и 0,12	7,6	13	1,2	—
p-CH ₃ O.C ₆ H ₄ .COOH	0,1	0,01	0,2	—	—	0,008	—
Пироглициевая	0,1	0,01	0,2	—	—	110	—
CH ₃ .CO.CH ₂ .CH ₂ .COOH	0,03	0,03	0,03 и 0,06	0,025	0,032	60	—
Нитрохислоты, сульфохислоты							
o-NO ₂ .C ₆ H ₄ .COOH	0,1	0,01	0,2	—	—	0,0018	—
m-NO ₂ .C ₆ H ₄ .COOH	"	"	"	—	—	0,002	—
p-NO ₂ .C ₆ H ₄ .COOH	"	"	"	—	—	0,008	—
o-NO ₂ .C ₆ H ₄ .CH=CH.COOH	"	"	"	—	—	(8000)	—
m-NO ₂ .C ₆ H ₄ .CH=CH.COOH	"	"	"	—	—	(23000)	—
p-NO ₂ .C ₆ H ₄ .CH=CH.COOH	"	"	"	—	—	(16000)	—
C ₆ H ₅ .SO ₂ OH	"	"	"	—	—	20	—
α-C ₁₀ H ₇ .SO ₂ OH	"	"	"	—	—	6(?)	—
β-C ₁₀ H ₇ .SO ₂ OH	"	"	"	—	—	10(?)	—
p-NH ₂ .C ₆ H ₄ .SO ₂ OH	"	"	"	—	—	37	—

Средние величины относительной скорости реакции органических соединений с перманганатом калия

Таблица 6.

Окисляемые соединения	Концентрац. в мол. на литр.			Относ. скорость реакции в среде			
	Окисл. вещ.	KMnO ₄	Щел. или кисл.	Нейтрал.	Свобод. основ.	Щелочн.	Кисл.
Амины, аммониевые соли, аминокислоты							
CH ₃ .NH ₂	0,03	0,03	0,015 и 0,03	0,0002	300	13	(0,000002)
(CH ₃) ₂ NH	"	"	"	0,0007	380	38	0,0007
(CH ₃) ₃ N	"	"	"	1160	2200	220	0,0076
CH ₃ .CH ₂ .NH ₂	"	"	"	0,0006	52	48	0,0009
(CH ₃ .CH ₂) ₂ NH	"	"	"	0,0018	520	300	0,0027
(CH ₃ .NH ₂) ₃ N	"	"	"	0,03	4600	150	0,017
C ₆ H ₅ .CH ₂ .NH ₂	"	"	"	3,0	560	280	0,46
C ₆ H ₅ .NH ₂	0,01	0,01	0,01	5800	2140	1900	(13000)
C ₆ H ₅ .NH.CH ₃	"	"	"	8700	(11000)	(6500)	(15000)
C ₆ H ₅ .N(CH ₃) ₂	"	"	"	8500	2400	2900	(15000)
o-CH ₃ .C ₆ H ₄ .NH ₂	"	"	"	(8900)	5800	3600	7000
m-CH ₃ .C ₆ H ₄ .NH ₂	"	"	"	(8800)	6800	4900	(12000)
C ₆ H ₅ .N(CH ₃) ₂ .HNO ₃	0,015	0,015	"	(15000)	—	—	—
C ₆ H ₅ .(NC ₂ H ₅) ₂ .HNO ₃	"	"	"	(15000)	—	—	—
C ₆ H ₅ .N(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅)ONO ₂	"	"	"	0,3	—	—	—
o-NH ₂ .C ₆ H ₄ .COOH	0,1	0,01	0,2	—	—	153	—
m-NH ₂ .C ₆ H ₄ .COOH	"	"	"	—	—	365	—
p-NH ₂ .C ₆ H ₄ .COOH	"	"	"	—	—	204	—
Азотистые гетероциклы							
Пиррол	0,01	0,01	—	—	(4000)	—	—
Пиридин	0,03	0,03	0,015 и 0,03	0,14	0,007	0,0017	0,13
Пиперидин	"	"	"	—	1700	475	0,16
α-пиколин	"	"	"	—	0,036	0,036	0,21
Хинолин	"	"	"	—	10,5	8,8	240
Изохинолин	"	"	"	—	2,5	16	65