

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ КАМЕННОГО УГЛЯ И О ПРИЧИНАХ ЕГО САМОВОЗГОРАНИЯ.

Статья 7-я.

Б. В. Тронов и М. Ю. Григорьев.

Скорость окисления некоторых сложных фенолов перманганатом калия в щелочной среде.

В лабораториях органической химии Томского индустриального института и Томского государственного университета в течение нескольких лет ведутся работы¹⁾ по определению скорости окисления самых разнообразных органических соединений. Результаты этих работ показывают, что из всех изученных классов органических веществ наибольшую скорость окисления, в частности, окисления перманганатом калия, который для этих опытов оказался наиболее удобным, дали фенолы.²⁾ Им несколько уступают непредельные соединения жирного ряда^{2,3)} и ароматические амины⁴⁾.

Известно также, что гуминовые вещества, которые по мнению многих ученых^{5,6)} представляют наиболее легко окисляемую часть ископаемых углей, содержат в своих молекулах довольно много фенольных групп. Например, в предлагаемых Фуксом^{7, 8, 9, 10, 11)} структурных формулах гуминовых кислот мы находим больше фенольных гидроксильных групп, чем групп с двойными связями, которым многие авторы, начиная с Ферд. Фишера¹²⁾ приписывают решающую роль в процессе окисления углей.

Сопоставление указанных фактов позволило одному из нас¹³⁾ высказать мнение, что окисление угля воздухом начинается именно с гидроксильных бензольных колец.

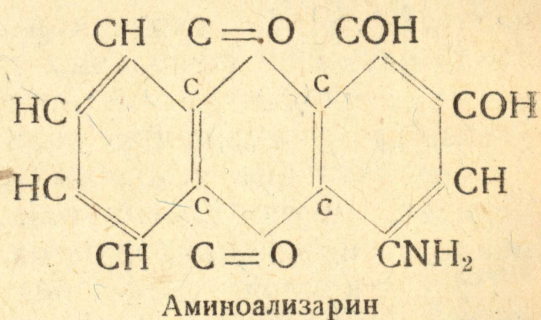
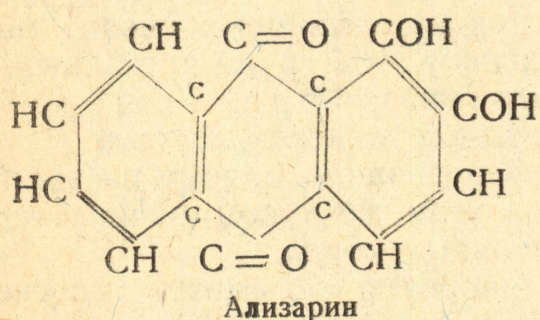
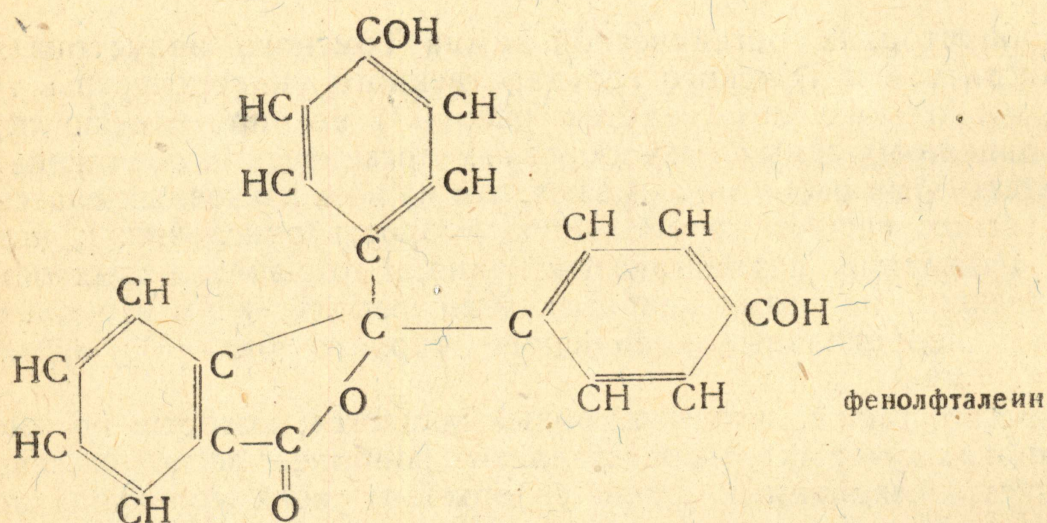
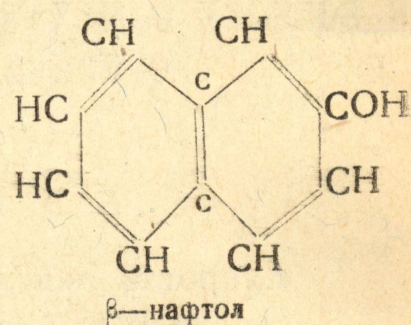
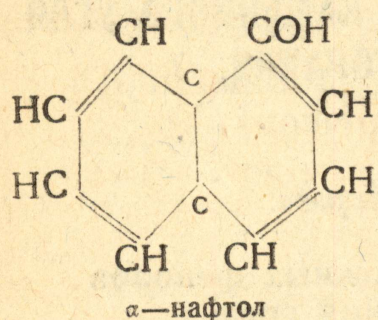
Предложенная схема без противоречий объясняет многие явления, наблюдаемые при окислении углей. Особенно важно и является большим подтверждением фенольной теории то, что она делает понятным выделение при действии на угли воздуха даже при обыкновенной температуре, не только двуокиси, но и окиси углерода.

Однако, в основных предпосылках новой теории окисления углей были определенные пробелы. Заполнение одного из них явилось предметом настоящей работы.

В прежних работах по этому вопросу скорость реакции окисления определялась только для наиболее простых фенолов, с одним бензольным кольцом. Между тем в гуминовых веществах

вероятны, хотя и не всеми признаются¹⁴⁾, многоядерные системы. Поэтому интересно было распространить исследование на фенолы с несколькими бензольными кольцами.

Нами были взяты следующие фенолы: α -нафтол, β -нафтол, фенолфталеин, ализарин и аминоклизарин.



Для сравнения был взят еще простой фенол C_6H_5OH , так как предыдущая работа по скорости окисления фенолов была проведена в других условиях. Прекращение окислительного процесса достигалось теперь не посредством иодистого калия и соляной или серной кислоты, а приливанием избытка щавелевой кислоты. Дело в том, что фенолы, как выяснилось¹⁵⁾, реагируют не только с перманганатом, но и с иодом. Новая методика также не свободна от недостатка. При последующем титровании перманганатом окисляются и щавелевая кислота, и оставшийся фе-

нол. Однако мы решили все-таки применить данный метод, так как более точное определение до чрезвычайности усложнило бы работу.

Плохая растворимость сложных фенолов в воде заставила вести окисление только в щелочной среде. Опыты с тонко измельченными веществами, взвешенными в воде, не дали хороших результатов. Наблюдаются значительные колебания в скорости реакции.

Методика работы заключалась в следующем.

В эрленмейеровскую колбу наливается 10 мл децимолярного раствора марганцовокислого калия, сюда же приливаются заранее отмеренные 10 мл щелочного (концентрация $\text{KOH} = 0,2\%$) раствора исследуемого фенола (0,005 гр—мол на литр, а для фенолфталеина 0,02 гр—мол). Смесь энергично взбалтывается и по истечении определенного времени выливается в другой стакан, содержащий нагретые до 70° 200 мл воды, 25 мл децимолярного раствора щавелевой кислоты и 30 мл H_2SO_4 (1:4). Избыток щавелевой кислоты оттитровывался тем же раствором перманганата.

Таблица
Окисление фенолов KMnO_4 в щелочной среде.

| Фенол | Время в сек. | Количество O_2 , пошедшее на окис- ление в мг | Тоже в % |
|------------------------------|--------------|--|----------|
| Фенол 0,005 м | 2 сек. | 2,6 мг | 59% |
| | 60 сек. | 3,4 | 77,3 |
| | 300 сек. | 3,6 | 81,8 |
| | 1800 сек. | 4,4 | 100,0 |
| | 24 часа | 4,4 | |
| α — нафтол 0,005 м | 2 сек. | 4,4 | 80,0 |
| | 60 сек. | 4,8 | 87,3 |
| | 300 сек. | 5,1 | 92,9 |
| | 1800 сек. | 5,5 | 100 |
| | 24 часа | 5,5 | |
| — н афтол 0,005 м | 2 сек. | 4,8 | 71,6 |
| | 60 сек. | 5,1 | 76,1 |
| | 300 сек. | 6,3 | 94,0 |
| | 1800 сек. | 6,7 | 100 |
| | 24 часа | 6,7 | |
| Ализарин 0,005 м | 2 сек. | 3,0 | 41,1 |
| | 60 сек. | 3,4 | 46,6 |
| | 300 сек. | 4,6 | 63,0 |
| | 1800 сек. | 7,3 | 100 |
| | 24 часа | 7,3 | |
| Аминоализарин | 2 сек. | 5,5 | 87,3 |
| | 60 сек. | 5,9 | 93,6 |
| | 300 сек. | 6,1 | 96,8 |
| | 1800 сек. | 6,3 | 100 |
| | 24 часа | 6,3 | |
| Фенолфталеин | 2 сек. | 13,2 | 70,2 |
| | 60 сек. | 14,8 | 78,7 |
| | 300 сек. | 18,8 | 100 |
| | 1800 сек. | 18,8 | |

В приводимой таблице даются для каждого фенола: продолжительность опытов, количество потраченного на окисление кислорода в миллиграммах и то же количество в процентах. При этом (так как перманганат брался в избытке) за 100% принимали не весь активный кислород окислителя, а ту его долю, которая реагировала с заметной скоростью, т. е. до образования очень стойких к дальнейшему окислению продуктов. Практически это количество определялось путем доведения опытов до 24 часов. Для всех взятых фенолов эти опыты давали такой же результат, как окисление в течение 30 мин.

Полученные результаты достаточно ясно показывают, что сложные фенолы окисляются перманганатом в общем не менее легко, чем фенолы более простые. Нафтолы реагируют значительно быстрее фенола. У ализарина скорость окисления несколько понизилась. Очевидно, это надо приписать влиянию двух карбонильных групп, так как салициловый альдегид окислялся медленнее фенола.²⁾ Аминоализарин окисляется заметно легче ализарина, что также согласуется с прежними данными (аминогруппа сильно расшатывает бензольное кольцо). Фенолфталеин тоже окислялся очень легко (но здесь в щелочной среде может реагировать и образующаяся хиноидная группа).

Опыты проведены только в щелочной среде и только с соединениями, имеющими два или три кольца, но по результатам окисления простых фенолов видно, что щелочь и кислота у них мало влияет на скорость реакции. Нет оснований думать, чтобы сложные фенолы стали вести себя иначе. Нет оснований также ожидать, чтобы дальнейшее усложнение системы колец до четырех, пяти и т. д. оказало существенное влияние на окисляемость.

Поэтому сделанный ранее вывод об особенной активности по отношению к окислителям фенольных групп каменного угля надо считать вполне обоснованным.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Б. В. Тронов.—„Труды Т. Г. У.“ 94, 3—37 (1938) (сводная статья).
2. Б. В. Тронов, А. И. Кравченко и Е. В. Юденичева.—Работа сдана в печать.
3. Б. В. Тронов и М. Т. Яловая.—„Труды Т. Г. У.“ 94, (1938).
4. Б. В. Тронов, Л. Н. Дьяконова и М. Т. Ходалевич.—Работа сдана в печать.
5. W. Francis, R. W. Wheeler. Fuel XI, 356—359 (1932)
6. В. С. Крым.—„Химия твердого топлива“.
7. W. Fuchs, W. Stengel, F. Bangert.—Br.—Ch. 9, 181 (1928).
8. W. Fuchs, W. Stengel.—Br.—Ch. 10, 303 (1929)
9. W. Fuchs.—Br.—Ch 11, 332 (1930).
10. W. Fuchs.—Zeit. angew. Chem. 44, 116 (1931).
11. В. С. Крым.—„Химия твердого топлива“, изд. 2-е, стр. 140.
12. Ferd. Fischer. Zeit.—angew. Chem 1899, стр. 764—7, 787—790.
13. Б. В. Тронов.—„О механизме окисления каменного угля кислородом воздуха“ (печатается).
14. R. B. Randall, M. Bengel, C. M. Groosock.—Proc. Roy. Soc. A 165, 432—452 (1938); Chem. Abstr. 1938, № 14, стр. 5373.
15. Б. В. Тронов и В. З. Григорьева.—„Иодные числа фенолов“ (сдано в печать.)