

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

Статья 8-я.

Б. В. Тронов и В. З. Григорьева.

Иодные числа фенолов.

В качестве одного из методов выявления способности ископаемых углей к энергичному окислению на воздухе предложено определение количества поглощаемого данной навеской угля иода или брома. Первый исследователь, обративший внимание на большую активность углей к галоидам, Ферд. Фишер¹⁾ рекомендовал пользоваться для этой цели бромом или подкисленным раствором KBr и $KBrO_3$, так как нашел, что иод действует на угли слишком слабо. Из последующих авторов одни^{2, 3)} придерживались методики Фишера, другие^{4, 5)} применяли иод.

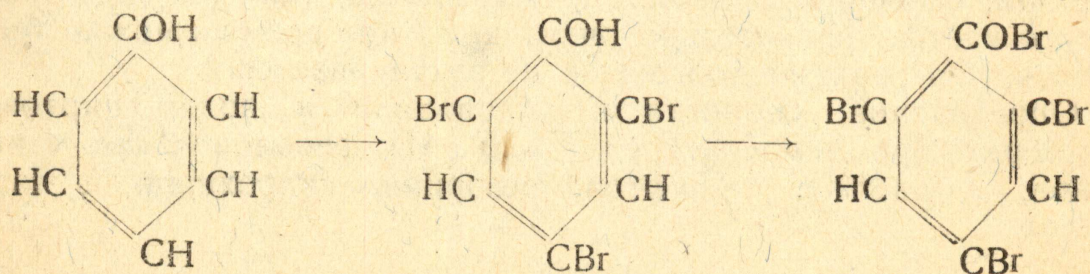
Способность углей реагировать с галоидами была объяснена¹⁾ наличием двойных связей между углеродами, а наблюдающийся довольно хороший параллелизм между активностью углей к галоидам и кислороду дал повод считать,¹⁾ что окисление углей на воздухе начинается также с непредельных групп.

На основании целого ряда фактов один из нас⁶⁾ дал другую схему окисления углей. Согласно этой схеме кислород воздуха в первую очередь действует не на двойные связи между углеродами, а на фенольные группы.

Чем же в таком случае объяснить то что все-таки, угли более склонные к окислению, дают обыкновенно и большие бромные и иодные числа, так как иод и бром являются классическими реагентами именно на двойную связь.

Чтобы дать ответ на этот вопрос, необходимо было посмотреть, как относятся к галоидам фенолы.

Что касается брома, то давно было известно, что, например, карболовая кислота легко реагирует с тремя и даже четырьмя его молекулами; давая трибромфенолы и тетрабромфенолы:



Реакция фенолов с иодом была мало изучена. Орлов⁷⁾ действовал раствором иода в иодистом калии на соответствующий фенол, растворенный в насыщенном растворе буры. Через 24 часа раствор подкислялся уксусной кислотой, избыток иода оттитровывался гипосульфитом, образующийся осадок подвергался дальнейшей обработке. В результате своих исследований Е. И. Орлов нашел, что граммoleкула фенола требует для иодирования 3 ат. иода, граммoleкула— β —нафтола также 3 ат. иода, α —нафтола—4,19 ат. I_2 , резорцина—3,135 ат. I_2 , пирогаллола около 5 ат. I_2 , гидрохинона 1,996 ат. I_2 и т. д. Из продуктов иодирования им ближе всего исследован продукт иодирования фенола, который он назвал псевдоиодозоиодбензолом, придав ему на основании соответствующих определений элементарную формулу $(C_6H_4IOI)_3$.

Мы решили испытать действие иода на фенолы в обычных условиях определения иодного числа непредельных соединений. Были избраны два из наиболее обычных способов: Гюбля и Маргошеса. Были взяты следующие фенолы: фенол, α —нафтол, β —нафтол, пирокатехин, резорцин, гидрохинон. Определение иодного числа по методу Гюбля производилось так:^{8, 9)}

Навеска исследуемого фенола (0,05 г) растворялась в 10 мл хлороформа. Для резорцина, гидрохинона и пирогаллола пришлось в качестве растворителя применить спирт, так как в хлороформе они плохо растворимы. К раствору прибавляли 20 мл реактива Гюбля.

Для α —нафтола, пирокатехина, резорцина и пирогаллола брали раствора Гюбля по 40 мл. Смесь тщательно взбалтывалась и оставлялась на 24 часа. Потом приливали 10 мл 10% KI и 200 мл воды и оставшийся иод оттитровывался гипосульфитом. Параллельно ставился холостой опыт.

Определение иодных чисел по Маргошесу производилось следующим образом:^{8, 9)}

В колбе Эрленмейера на 500 мл сантимольярного раствора фенола прибавлялось 10 мл 0,2 N раствора иода в спирте и 200 мл воды. После взбалтывания содержимое колбы оставлялось на 5 минут, затем оставшийся иод оттитровывался гипосульфитом.

В таблице 1 иодные числа выражены в процентах к фенолу. Указано также число граммoleкул иода, реагировавшее с граммoleкулой фенола.

Интересно было также определить скорость реакции фенолов с иодом, особенно при методе Маргошеса, так как здесь опыт продолжается сравнительно очень короткое время и можно было думать, что реакция долго еще не заканчивается.

Определение скорости мы проводили в водно-спиртовых растворах при температуре 16—20°. Из фенолов были взяты: фенол, α —нафтол, β —нафтол, резорцин, гидрохинон и пирогаллол.

Исследуемые фенолы	Иодное число по Гюблю		Иодное число по Маргошесу	
	В % к весу фенола	В гр.—мол. на 1 гр. мол. фенола	В % к весу фенола	В гр.—мол. на 1 гр. мол. фенола
Фенол	152	0,56	195	0,72
α — нафтол	350	1,98	546	3,09
β — нафтол	211	1,20	320	1,81
Пирокатехин	369	1,60	—	—
Резорцин	736	3,19	459	1,99
Гидрохинон	217	0,94	334	1,38
Пирогаллол	679	3,36	742	3,68

Методика работы была такая:

В Эрленмейеровской колбе смешивается 10 мл спиртового раствора иода (0,2 N) с 200 мл воды. К полученному водно-спиртовому раствору при перемешивании быстро приливают 10 мл сантимолярного водного раствора фенола. Через определенные промежутки времени оставшийся иод оттитровывался 0,2 N раствором гипосульфита, титр которого установлен по свежее-возогнанному иоду. В начале работы ставится холостой опыт. По разнице между ним и опытом с фенолом вычисляется количество иода, которое пошло на реакцию.

При каждом феноле нами брались четыре точки: 2 сек., 60 сек., 300 сек. и 1800 сек. Полученные данные сведены в таблицу 2, где приведены количества иода в мг на 100 мг фенола и в гр.—молекулах на 1 гр.—молекулу.

Таблица 2

Скорость реакции фенолов с иодом

Исследуемые фенолы	Колич. I ₂ , прореагир. в 2 сек.		Колич. I ₂ , прореагир. в 60 сек.		Колич. I ₂ , прореагир. в 300 сек.		Колич. I ₂ , прореагир. в 1800 сек.	
	мг	гр.-мол.	мг	гр.-мол.	мг	гр.-мол.	мг	гр.-мол.
Фенол	11,9	0,47	14,2	0,56	19,0	0,78	23,9	0,94
α — нафтол	53,5	2,10	59,5	2,38	77,3	0,04	101,1	3,94
β — нафтол	24	0,98	38,5	1,52	46,4	1,82	49,9	1,89
Резорцин	40,4	1,59	48,5	1,88	49,9	1,96	86,3	3,39
Гидрохинон	27,3	1,08	34,5	1,39	34,5	1,39	34,5	1,39
Пирогаллол	78,5	3,09	82,1	3,23	88,0	3,46	104,7	4,13

Выводы.

Из результатов наших опытов можно сделать следующие выводы:

1) Все взятые нами фенолы оказались довольно активными по отношению к иоду, с которым они реагируют не только в присутствии щелочи, но и в условиях, применяемых для определения иодного числа непредельных соединений.

Таким образом, по иодному числу какой-нибудь технической смеси или какого-нибудь сложного органического вещества нельзя с определенностью судить о наличии непредельных связей. Надо учитывать еще возможность присутствия фенолов (или фенольных групп).

2) По величине иодного числа и по скорости реакции с иодом отдельные фенолы резко отличаются друг от друга.

Медленнее всех реагирует C_6H_5OH . Более активны β -нафтол и гидрохинон. Дальше идут в порядке возрастающей скорости реакции резорцин, α -нафтол и пирогаллол. Для гидрохинона характерно быстрое достижение предела поглощения иода. Очевидно, он окисляется в хинон и на этом процесс заканчивается. Для остальных фенолов реакция, повидимому, идет сложнее. Продукты пока не исследовались, но результаты предварительных опытов заставляют думать, что с иодом в водноспиртовом растворе идет и окисление и иодирование. Так, при резорцине был выделен хлопьевидный осадок, растворявшийся в щелочах, похожий на галоидозамещенные фенолы. Тут же наблюдалось выделение газа, от которого смоченная раствором хлористого палладия бумажка темнела, как от окиси углерода.

Различное поведение разных фенолов делает невозможным качественное определение с помощью иода фенолов или фенольных групп.

3) Сравнение методов Гюбля и Маргошеса не дало пока определенных результатов.

Почти все изученные нами фенолы дали большие иодные числа по Маргошесу, чем по Гюблю, хотя продолжительность реакции была много меньше. Для резорцина, напротив, иодное число по Гюблю получилось значительно больше.

4) Сравнение полученных нами данных с результатами определения скорости окисления фенолов ^{10, 11)} перманганатом калия указывает на очень хорошее совпадение в активности фенолов к иоду и к окислителям. Это достаточно доказано для перманганата, но справедливо, повидимому, и для свободного кислорода. По крайней мере из двух нафтолов быстрее иодируются α -нафтол и он же быстрее темнеет на воздухе. Пирогаллол, применяемый в газовом анализе, как хороший поглотитель кислорода, легче всех фенолов и вообще всех изученных нами органических соединений окисляется перманганатом (при всяких условиях) и реагирует с иодом.

Работа выполнена на средства КНИУИ.

ЛИТЕРАТУРА.

- 1) Ferd. Fischer. Zeit. angew. Chem. 1899, стр. 764—7, 787—90.
- 2) Journ. f. Josbel 1906, 422.
- 3) Fischer's Jahresber 39, 13 (1908).
- 4) Е. П. Войтова. — "Химия твердого топлива" VII, № 3, стр. 249—262 (1936) года.
- 5) Г. А. Зильберг, Н. Н. Сайкович, Н. Б. Денисова. — "Труды научно-иссл. ин-та Кузбассугля" 1935 г., "Каменные угли Кузбасса", стр. 157—179.
- 6) Б. В. Тронов "О—механизме окисления каменного угля кислородом воздуха" (печатается).
- 7) Е. И. Орлов. "Ж.Р.Х.О.", 38 стр. 1204—1210 (1906)
- 8) Тютюников. — "Пищевая промышленность 1925 г. № 4—5.
- 9) Демьянов. — "Жиры и воска".
- 10) Б. В. Тронов, А. И. Кравченко и Е. В. Юденичева. — (Работа сдана в печать).
- 11) Б. В. Тронов и М. Ю. Григорьев — (работа печатается).