

СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ ТЯЖЕЛОГО АЦЕТОНА В ГЕКСАНЕ

Л. В. Корчагин и М. А. Пионтковская

Изучение влияния замены водорода дейтерием на спектры органических молекул до сих пор ограничивалось почти исключительно инфракрасными и Раман-спектрами. Электронные спектры поглощения были исследованы для нескольких объектов только в газовой фазе.

В этой работе сделано сравнение спектров поглощения ацетона и дейтероацетона в гексановом растворе. Мы имели в своем распоряжении лишь кварцевую оптику и поэтому ограничились изучением полосы 2790 Å в близком ультрафиолете. Выбор ацетона в качестве первого объекта исследования определялся, с одной стороны, возможностью получения дейтеросоединения без большого расхода тяжелой воды, с другой — тем, что упомянутая полоса имеет простое строение и легко доступна исследованию.

В качестве растворителя был взят гексан, в котором известен не только спектр поглощения ацетона, но и изменения, происходящие в нем от замещения водорода радикалами, и, кроме того, исключен обратный обмен дейтерия на водород гексана в условиях нашего исследования.

Тяжелый ацетон для съемок был получен обменом по Райтцу¹. 0,4 г высушенного над поташом и дважды перегнанного ацетона нагревались в течение 6 час. при 85° с 1 г полученной в нашей лаборатории 83% тяжелой воды в присутствии 30 мг серной кислоты. Обогащенный дейтерием ацетон отделялся от воды перегонкой в вакууме через обезвоженный хлористый кальций и собирался в приемнике, охлаждаемом жидким воздухом. Затем он вторично нагревался в течение 20 час. при 80° с 1 г 97,8% тяжелой воды в присутствии 30 мг серной кислоты, вновь отгонялся и, наконец, подвергался обмену в третий раз, в тех же условиях, с 1 г 98,6% тяжелой воды и вновь отгонялся. Содержание дейтерия в ацетоне рассчитывалось с помощью определенного ранее Бродским и Слудской² (для 20°) коэффициента обмена α , с которым данные ряда авторов находятся в хорошем согласии³:

$$\alpha = \left(\frac{D}{H} \right) \text{ в воде} : \left(\frac{D}{H} \right) \text{ в ацетоне} = 1,21.$$

Метод расчета был описан ранее⁴.

После первого обмена содержание дейтерия в ацетоне было 62%, после второго 86% и после третьего — 94%. Оптически чистый гексан приготавливался по Лайту⁵ из чистого гексана многократным взбалтыванием с серной кислотой, гидроокисью натрия, перманганатом, затем промывался водой, высушивался над металлическим натрием и перегонялся. Концентрация ацетона в растворе гексана определялась иодометрически с предварительным экстрагированием водой. Съемки ацетона в гексане были произведены многократно с различными концентрациями в пределах 0,03—0,3 моль/л. Съемки дейтероацетона производились дважды с концентрацией $C_1 = 0,0696$ и $C_2 = 0,0348$ моль/л. Съемки производились на кварцевом спектрографе Цейсса с ромбом Альбрехта, вращающимся сектором и набором кювет Шайбе. Источником света служила железная дуга. Места равного почернения в спектрах определялись под компаратором, а соответствующие длины волн рассчитывались по интерполяционной формуле Гартмана. Неточность определения концентрации и точек равного почернения вносили в величину молекулярного коэффициента поглощения k ошибку, не превышающую 5%.

Спектр поглощения обыкновенного ацетона в гексане, полученный нами, дал $\lambda_{\text{max}} = 2790 \text{ Å}$ в хорошем совпадении с данными других

авторов⁶. Спектр поглощения дейтероацетона в гексане в пределах ошибок эксперимента никаких отклонений от спектра поглощения ацетона не дал.

Отсутствие изменений в спектре поглощения дейтероацетона, найденное нами, очевидно, может свидетельствовать о том, что дейтерий не может вызывать деформации в электронной оболочке углеродного октета, достаточной для значительного сдвига полосы ацетона.

Исследования Раман-спектров⁷ показали, что частота ω_1 , соответствующая колебаниям группы CO, не претерпевает изменений при переходе от обычного ацетона к *d*-ацетонам, чем можно пояснить отсутствие изменения в структуре полосы в пределах ошибки эксперимента.

В заключение мы выражаем благодарность проф. А. И. Бродскому за помощь в работе и проф. В. И. Данилову за предоставление спектрографа.

Выводы

1. Изучен спектр поглощения тяжелого ацетона в гексане в близком ультрафиолете.
2. Никаких изменений в спектре поглощения тяжелого ацетона по сравнению с обычным не найдено.
3. Рассмотрены причины отсутствия изменений в спектре.

Днепропетровск
Академия Наук УССР
Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского

Поступило в редакцию
1 февраля 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. O. Reitz, Z. physik. Chem., A 179, 119, 1937.
2. А. И. Бродский и М. М. Слуцкая, Журнал физич. химии, 11, 278, 1933.
3. K. Wirtz, Z. physik. Chem., B 34, 121, 321, 1936.
4. А. И. Бродский и О. К. Скарпе, Журнал физич. химии, 6, 1431, 1935.
5. L. Light, Z. physik. Chem., A 122, 417, 1926.
6. J. Bielecki u. V. Henri, Ber., 46, 3627, 1913; F. O. Rice, J. Am. Chem. Soc., 42, 727, 1920; Proc. Roy. Soc., A 91, 76, 1928; G. Scheibe, Ber., 58, 587, 1925 и др.
7. J. R. Bates, L. C. Anderson u. J. O. Halford, J. Chem. Phys., 4, 535, 1936; W. Engler, Z. physik. Chem., B 35, 433, 1937.

На рис. 2 представлена зависимость между адсорбцией катионов на угле А и \lg концентрации соли в растворе.

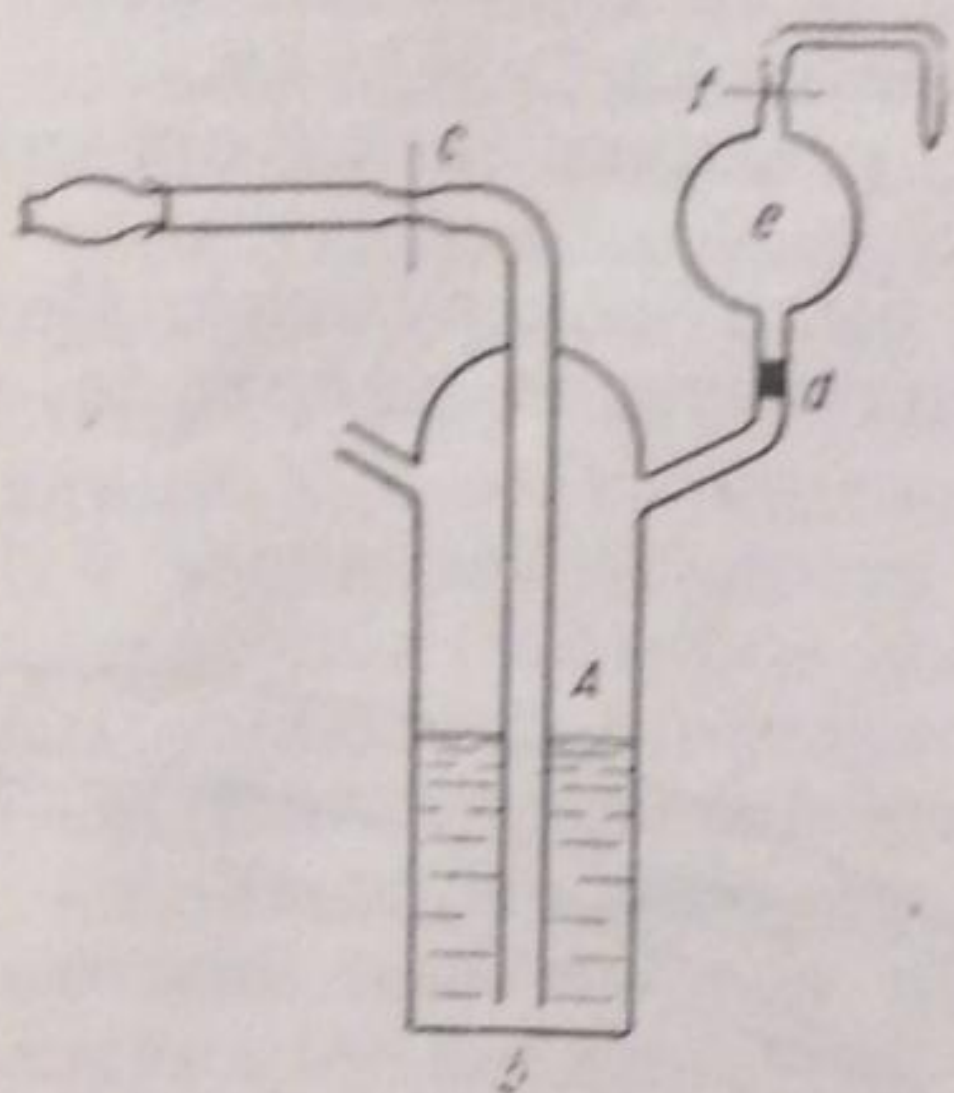


Рис. 1

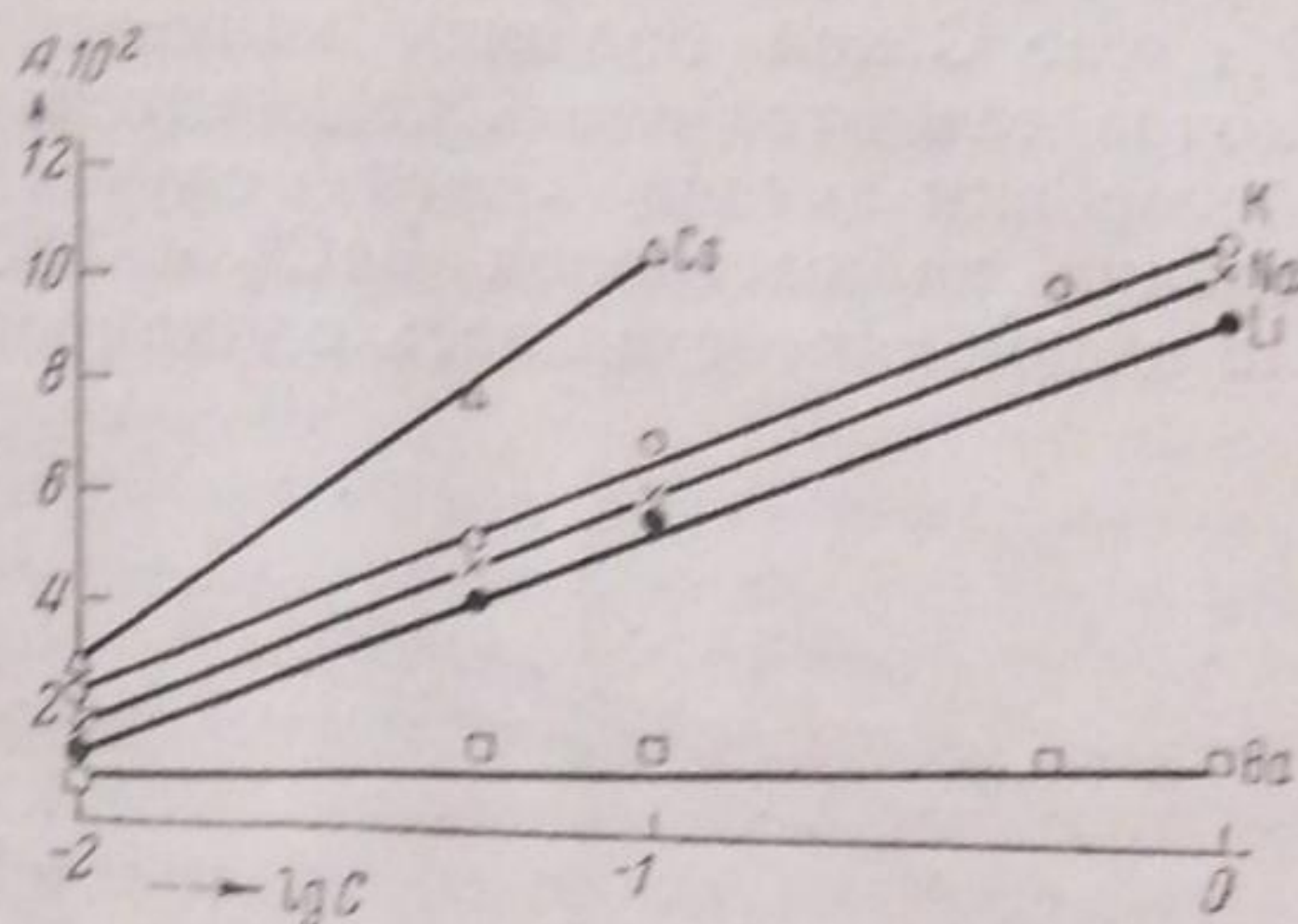


Рис. 2

Совсем иная картина получается для угля В. Адсорбция одновалентных катионов на этом угле больше адсорбции на угле А, причем разница в адсорбированных количествах особенно заметна при малых концентрациях, так, например, при концентрации 0,01 N адсорбция иона К возрастает в 1,5—2 раза. Адсорбция бария на угле В возрастает, примерно, в 8 раз по сравнению с адсорбцией бария на угле А и становится больше адсорбции одновалентных катионов. Адсорбция La^{+++} из растворов небольших концентраций больше адсорбции Ba^{++} , однако, с ростом концентрации адсорбция La^{+++} становится меньше адсорбции Ba^{++} и К. Адсорбция Th определялась только из раствора одной концентрации, и она оказалась равной адсорбции La^{+++} .

Результаты опытов с углем В приведены в табл. 2 и на рис. 3 и 4.

Таблица 2
Адсорбция на угле В

Электролит	Концентрация				
	0,01 N	0,05 N	0,1 N	0,5 N	1 N
LiCl	0,025	0,064	0,085	—	0,113
NaCl	0,024	0,065	0,086	—	0,121
KCl	0,029	0,073	0,091	—	0,123
CsCl	0,036	0,092	0,122	—	—
TiNO ₄	0,071	0,106	0,116	—	—
BaCl ₂	0,058	0,106	0,116	0,1352	0,135
CdCl ₂	0,041	0,070	0,084	0,1067	—
LaCl ₃	0,068	0,088	0,103	—	0,114
ThCl ₄	—	—	0,108	—	—

На рис. 3 и 4 представлена зависимость между адсорбцией одновалентных катионов и \lg концентрации. Адсорбция катионов на угле С возрастает по сравнению с адсорбцией на угле В.

Зависимость адсорбции ионов разной валентности от процента обгара угля представлена на рис. 5.

По величине адсорбции на угле А катионы располагаются в такой ряд: $K > Ba > La$ и Th.

АДСОРБЦИЯ КАТИОНОВ НА ПЛАТИНИРОВАННОМ УГЛЕ В АТМОСФЕРЕ ВОДОРОДА

С. Петров, Р. Бурштейн и Т. Киселева

В ряде работ нашей лаборатории¹ было показано, что активированный уголь ведет себя в растворах электролитов как газовый электрод. В том случае, когда уголь насыщен кислородом, он приобретает в растворе положительный заряд и адсорбирует анионы из раствора электролита. Если же уголь содержит небольшие количества платины и насыщен водородом, он заряжается отрицательно и адсорбирует из раствора катионы.

В настоящей работе исследовалось влияние валентности и атомного веса катионов на адсорбцию их активированным углем в атмосфере водорода. Нами была исследована адсорбция следующих катионов из растворов их хлористых солей: лития, натрия, бария, кадмия, лантана, тория и таллия из азотнокислого таллия.

Все растворы были 0,01 N по отношению к HCl. Концентрация соли в растворе менялась от 0,01 до 1 N. Уголь, употреблявшийся в опытах, содержал 0,2% Pt. Уголь хранился в запаянных ампулах в атмосфере водорода. Опыты производились следующим образом. В сосуд А (рис. 1) всыпалось 0,5 г угля, затем наливалось 10 см³ раствора электролита. Прибор присоединялся посредством шлифа к установке для получения водорода. Через раствор в течение 3 час. пропусклся водород. После этого прибор отпаивался в атмосфере водорода в С и f и взбалтывался в течение часа; 3 час. пуска водорода и 1 часа взбалтывания было вполне достаточно для установления адсорбционного равновесия, затем раствор отфильтровывался от угля посредством стеклянного фильтра d в шарик e, который затем отрезался от прибора. Количество адсорбированного катиона на угле определялось объемным титрованием растворов до и после адсорбции. В качестве индикатора применялся фенолрот. В случае титрования легко гидролизующихся солей употреблялся смешанный индикатор метилоранж с флуоресцеином². Опыты производились с углями различной степени активности 21, 51 и 88% обгара, которые мы в дальнейшем будем называть А, В и С.

Эти опыты показали, что уголь А адсорбирует одновалентные (Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺) лучше чем двувалентные (Ba²⁺). Адсорбция трехвалентных (La³⁺) и четырехвалентных катионов практически отсутствует. Результаты этих опытов приведены в табл. 1, где адсорбированное количество выражено в миллиэквивалентах на 1 г угля.

Таблица 1
Адсорбция на угле А

Электролит	Концентрация				
	0,01 N	0,05 N	0,1 N	0,5 N	1 N
LiCl	0,012	0,042	0,057	—	0,100
NaCl	0,016	0,048	0,062	—	0,107
KCl	0,021	0,053	0,072	0,103	0,110
CsCl	0,028	0,079	0,107	—	—
BaCl ₂	0,008	0,017	0,017	0,017	0,017
LaCl ₃	—	—	0	0,002	—
ThCl ₄	—	—	0	—	—

Для угля В и С при малых концентрациях адсорбция катионов возрастает с увеличением валентности $K < Ba < La$.

Из растворов больших концентраций на угле В последовательность в адсорбции катионов несколько меняется $Ba > K > La$.

На угле С при больших концентрациях различия в адсорбции катионов делаются очень незначительными.

Адсорбции аниона в этих случаях не было обнаружено. При адсорбции из растворов $BaCl_2$ и $ThCl_4$ концентрация хлора до и после адсорбции оставалась одинаковой.

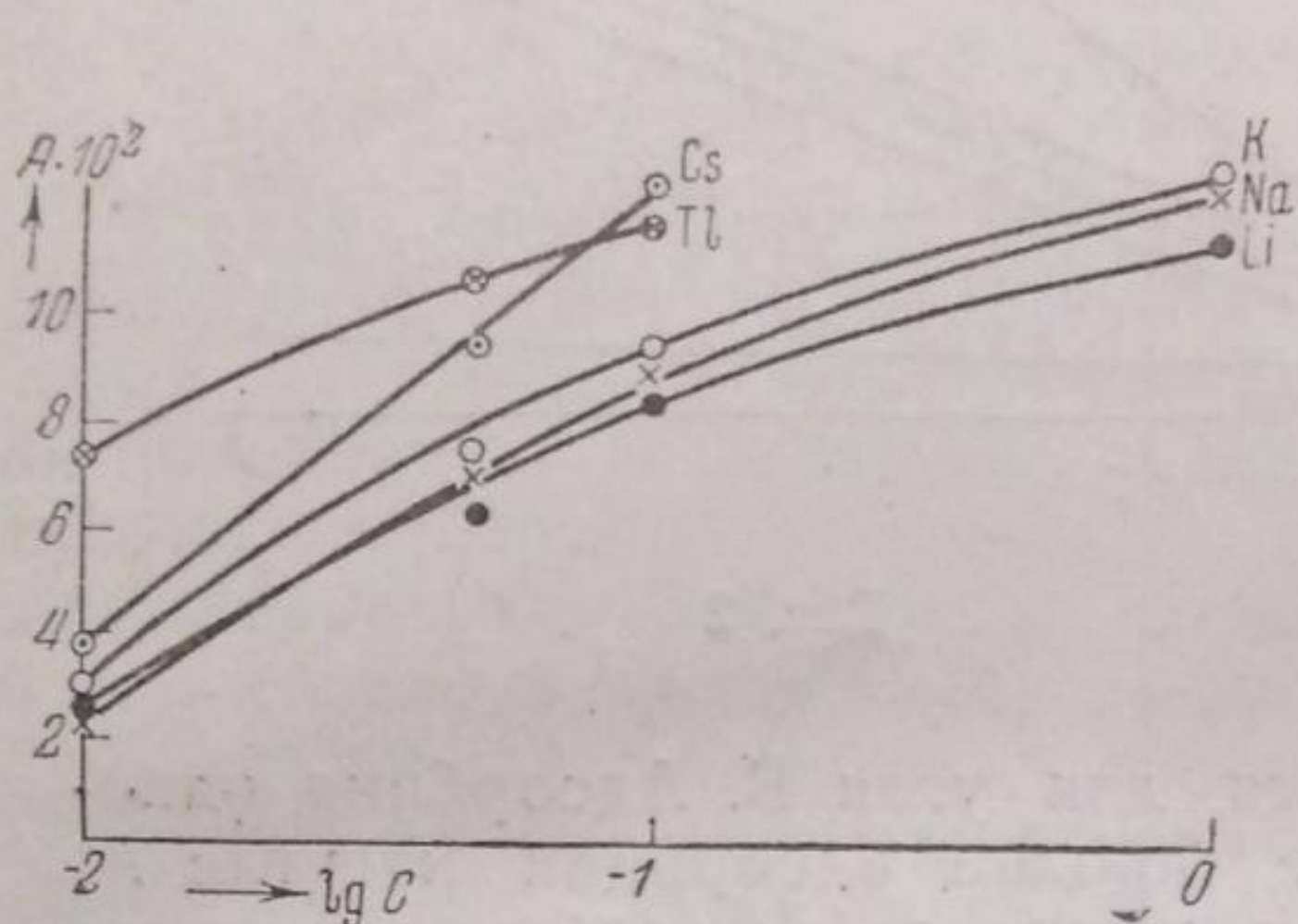


Рис. 3

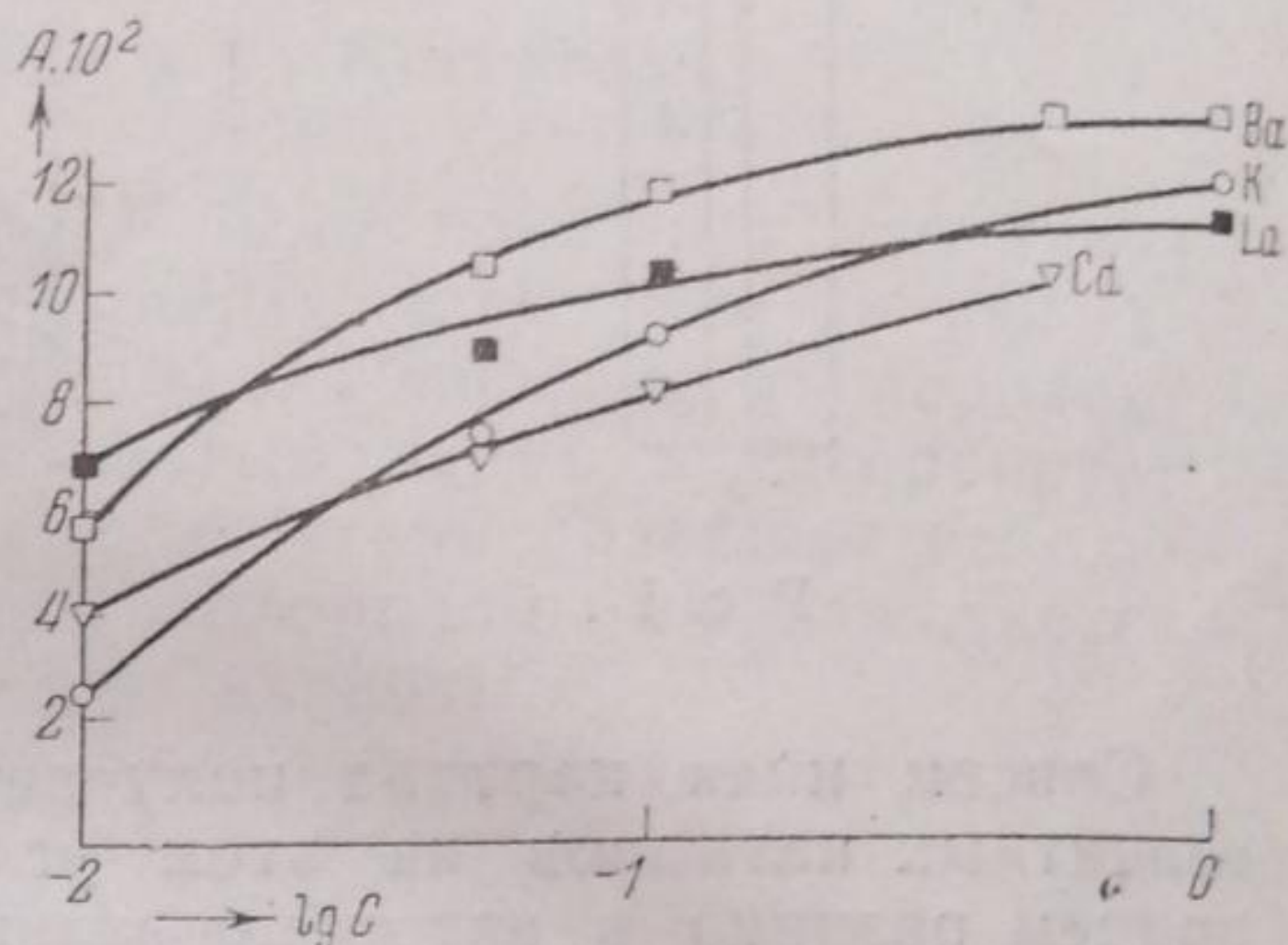


Рис. 4

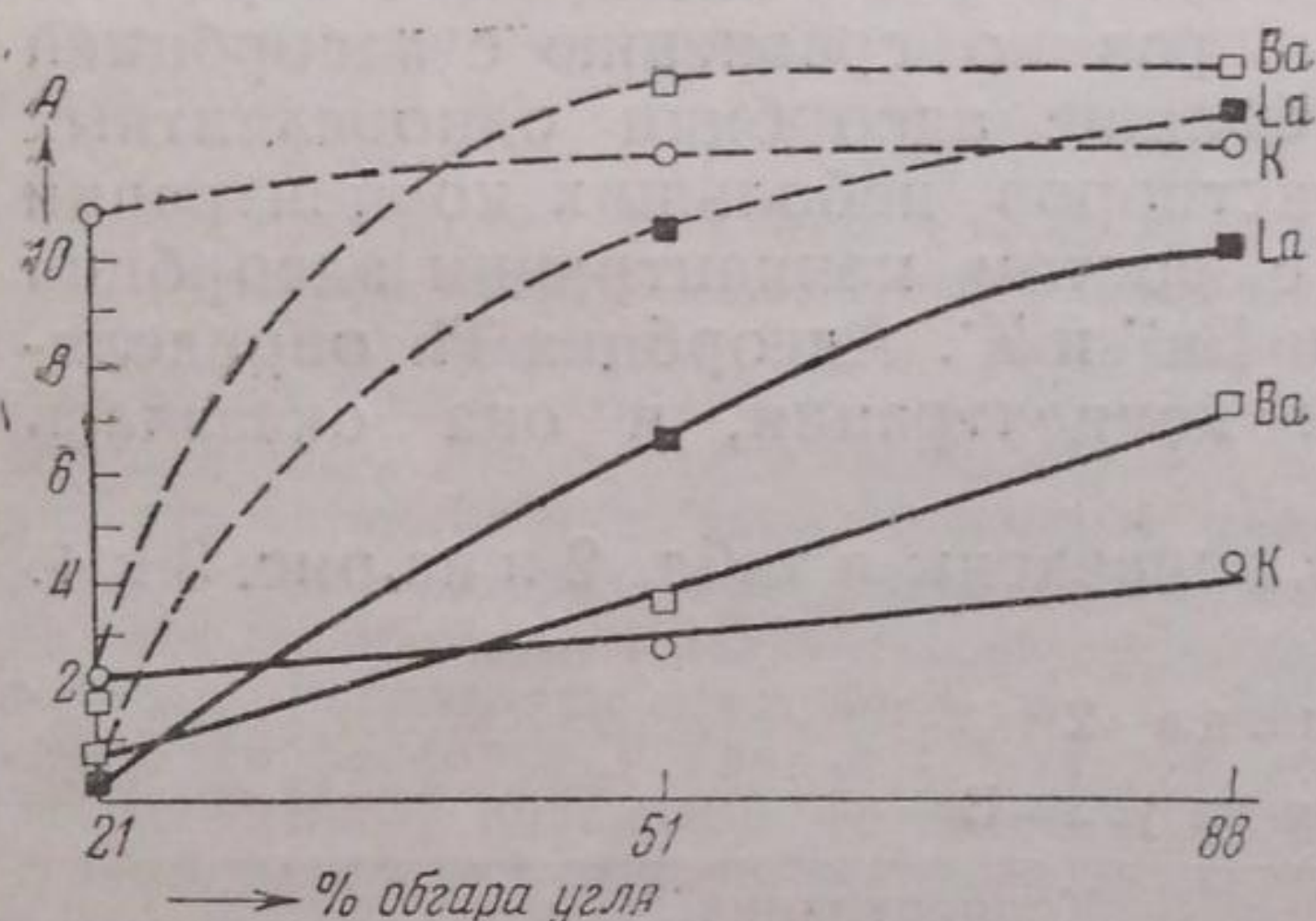


Рис. 5. Пунктир — концентрация в 1,00 N; сплошные линии — концентрация в 0,01 N

Таблица 3
Адсорбция на платинированном угле С

Электролит	Концентрация	
	0,01 N	1 N
KCl	0,049	0,126
BaCl ₂	0,076	0,136
LaCl ₃	0,102	0,131

Обсуждение результатов

С точки зрения электрохимической теории адсорбции электролитов, адсорбция катионов должна возрастать по мере увеличения валентности катиона. По данным ряда авторов³, слабо активированный уголь обладает большей внутренней поверхностью, но очень узкими порами. При адсорбции органических кислот на таком угле наблюдается обращение правила Траубе. С повышением активности происходит расширение пор. В случае адсорбции из растворов узкие поры угля мало доступны для крупных частиц адсорбирующегося вещества, тогда как для этих же частиц, при адсорбции на угле с большим процентом обгара, таких затруднений не существует. В случае адсорбции катионов их фактические размеры в растворе могут сильно отличаться друг от друга вследствие различной степени гидратации. Поэтому одновалентные катионы, которые обладают относительно небольшой гидратной оболочкой, а следовательно, небольшими размерами, могут проникать даже в узкие поры мало активного угля, в то время как двухвалентные катионы

(Ba⁺⁺), а тем более трехвалентные La⁺⁺⁺, обладающие большей гидратной оболочкой, неспособны проникать в узкие поры и вследствие этого они мало адсорбируются. На угле же с большим количеством пор с большим диаметром адсорбция ионов с большой гидратной оболочкой резко возрастает.

Кольтгофф⁴, измеряя адсорбцию анионов на активированном угле, нашел, что анионы адсорбируются в следующей последовательности: Cl > SO₄ > PO₄. Эти опыты были повторены Брунсом и Фрумкиным, и было показано, что на угле анионы адсорбируются в другой последовательности Cl < SO₄ < PO₄.

Явление, которое наблюдал Кольтгофф, аналогично нашему наблюдению по адсорбции катионов на угле А и может быть объяснено ультрапористой поверхностью угля.

Анализируя полученные экспериментальные данные со стороны влияния порядкового номера атома на величину адсорбции, необходимо отметить, что одновалентные катионы адсорбируются на угле А и В в одной и той же последовательности, а именно, адсорбция возрастает с ростом порядкового номера.

Как видно из рис. 2 и 3, разница в величинах адсорбции для лития, натрия, калия невелика. Адсорбция таллия и цезия значительно возрастает по сравнению с указанными выше одновалентными катионами.

Следует отметить, что изотермы адсорбции для большинства изученных одновалентных катионов имеют более крутой ход, чем изотермы адсорбции для двухвалентных, а тем более для трехвалентных.

Во всех рассмотренных случаях адсорбция катионов носит чисто электростатический характер, обусловленный образованием двойного электрического слоя на границе раздела уголь/раствор.

Нами была сделана попытка рассчитать величины адсорбции для катионов разной валентности из растворов изученных концентраций, пользуясь теорией двойного слоя Штерна⁵, и сравнить вычисленные данные с экспериментальными. Расчет производился без учета специфической адсорбции. Емкость двойного слоя угля была принята равной емкости для ртути. Поверхность 1 г угля была принята равной 500 м². Полный заряд внешней обкладки двойного слоя равен:

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = -F\delta \left(c_1 e^{-\frac{\zeta F}{RT}} + c_2 e^{-\frac{\nu F}{RT}} - c_3 e^{\frac{\zeta F}{RT}} \right) - \\ - V \sqrt{\frac{RID}{2\pi}} \sqrt{c_1 \left(e^{-\frac{\zeta F}{RT}} - 1 \right) + c_2 \left(e^{-\frac{\nu F}{RT}} - 1 \right) + c_3 \left(e^{\frac{\zeta F}{RT}} - 1 \right)},$$

где c_1 и c_2 — концентрации ионов водорода, катиона соли и аниона, D — диэлектрическая постоянная, ν — валентность, ζ — дзета потенциал, F — число Фарадея.

Вычисление ζ потенциала производилось по способу, описанному Фрумкиным⁶. Полная разность потенциалов между углем и раствором, рН которого равен 2, равна 0,089 (так как нулевая точка для угля⁶ соответствует потенциалу, приблизительно, — 0,027). Емкость двойного слоя (K) — 19 μF на 1 см², $\delta = 3 \cdot 10^{-8}$.

Так как в случае адсорбции из раствора, содержащего смесь электролитов, вычисление заряда диффузной части слоя представляет значительные трудности, мы прибегли к приближенному методу расчета, приняв одинаковое распределение ионов в гельмгольцевой и диффузной части слоя.

В этом случае заряд, обусловленный адсорбцией катионов соли, равен

$$\epsilon_h = \epsilon_0 \frac{c_2 e^{-\frac{z_2 F}{RT}}}{c_1 e^{-\frac{z_1 F}{RT}} + c_2 e^{-\frac{z_2 F}{RT}} - c_3 e^{-\frac{z_3 F}{RT}}}$$

или для адсорбции получаем:

$$\Gamma = \frac{\epsilon_h S}{F}$$

Вычисленные таким путем адсорбции катионов из растворов различных концентраций KCl, BaCl₂ и LaCl₃ приведены в табл. 4. Вычисленные данные сравнивались с результатами для угля В.

Таблица 4

c	KCl			BaCl ₂			LaCl ₃		
	Г _{экс}	ζ	Г _{выч}	Г _{экс}	-ζ	Г _{выч}	Г _{экс}	-ζ	Г _{выч}
0,01	0,029	0,0275	0,031	0,058	0,035	0,046	0,068	0,0183	0,057
0,05	0,073	0,0175	0,073	0,106	0,014	0,083	0,088	0,118	0,098
0,1	0,091	0,0129	0,098	0,116	0,010	0,105	0,103	0,010	0,107

Как видно из табл. 4, значения, полученные для адсорбции катионов по теории Штерна, удовлетворительно сходятся с экспериментальными данными.

Выводы

Измерена адсорбция одно-, двух-, и трехвалентных катионов на платинированном угле в атмосфере водорода. Показано, что на сильно активированном угле катионы адсорбируются в следующей последовательности: K⁺ < Ba²⁺ < La³⁺, в то время как на слабо активированном угле катионы адсорбируются следующим образом: K⁺ > Ba²⁺ > La³⁺.

Полученные результаты сравнивались с данными для адсорбции, вычисленными по теории Штерна.

Выражаем благодарность академику А. Н. Фрумкину за предложение темы и помощь при обсуждении результатов.

Москва
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Лаборатория поверхностных явлений

Поступило в редакцию
20 февраля 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Bruns и А. Frumkin, Z. physik. Chem., **141**, 141, 1929; А. Frumkin, Koll. Z., **51**, 123, 1930.
2. R. Burstein, Acta Physicochimica URSS, **7**, 311, 1937.
3. Bruns и Zarubina, Koll. Z., **64**, 279, 1933, Dubinin и Saverina, Acta Physicochimica URSS, **4**, 647, 1936.
4. Kolthoff, Rec. Trav. Chim. Bas., **46**, 549, 1927.
5. Z. Elektroch., **30**, 508, 1924.
6. Z. physik. Chem., **164**, 121, 1933.

О ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЯХ У РАСПЛАВОВ СТЕКЛА.
II¹⁾. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ СТЕКОЛ

Дж. С. Лев

Явление пластичности нитей стекла в определенном температурном интервале может быть использовано для определения поверхностного натяжения стекла.

Если вертикально подвешенная стеклянная нить находится при температуре, при которой она обладает свойствами пластичного тела, то состояние покоя или движения какой-либо точки нити зависит от результирующей трех сил: 1) силы поверхностного натяжения, стремящейся укоротить нить, 2) силы, обусловленной наличием у нити упругих свойств, и 3) приложенного извне усилия.

Если взять нить такой длины, что вес ее удерживается силой поверхностного натяжения при температуре опыта, то определение поверхностного натяжения сводится к определению двух крайних действующих усилий, в интервале которых не имеет места изменение длины нити. Способ вычисления поверхностного натяжения из этих данных основывается на следующем.

Пусть A — сечение, где нить закреплена, а B — сечение, у которого прикрепляется растягивающий нить груз. При некоторой величине груза, возникавшее у B укорочение нити больше не имеет места. В этих условиях будет удовлетворяться равенство:

$$\frac{1}{2} \left[\begin{array}{c} \text{поверхностного} \\ \text{натяжения} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{предельному усилию} \\ \text{упругой деформации} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{действующий} \\ \text{груз} \end{array} \right] \quad (1)$$

(действующий груз равен весу нити ниже B вместе с подвешенным грузом).

Поверхностное натяжение входит в уравнение (1) с коэффициентом, равным $\frac{1}{2}$ по следующей причине (по Берггрену)¹⁾. $dE = dA \cdot \sigma$, где σ — поверхностное натяжение, dE — работа, которая должна быть произведена, чтобы увеличить поверхность A на величину dA . Так как $dE = R \cdot dl$, где R — сила, стремящаяся сократить нить, и $r^2 l = \text{const}$ (r — радиус, а l — длина нити), а $2\pi r l = A$, то

$$dA = 2\pi(r \cdot dl + l \cdot dr) = \pi r \cdot dl, \quad \text{а } R = \frac{dA \cdot \sigma}{dl} = \pi r \sigma.$$

Этот результат может быть сделан более понятным следующим рассуждением²⁾. Как известно, формула Лапласа дает для единицы площади поверхности в том месте, где ее кривизна характеризуется выражением $\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$, нормальное давление, обусловленное наличием поверхностного натяжения, равное $\sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$. В сечении же нити на любой ее высоте это нормальное давление равно $\frac{\sigma}{r}$ потому, что одна кривизна поверхности цилиндра равна ∞ , а другая равна радиусу окружности

¹⁾ См. «Минеральное сырье», 13, [II], 59, 1938.

сечения нити — r . Давление против силы поверхностного натяжения будет равно (для площади сечения нити) $\pi r^2 \frac{\sigma}{r} = \pi r \sigma$. Поэтому сила, стремящаяся сократить нить, равна $2\pi r \sigma - \pi r \sigma$, т. е. $\pi r \sigma$ ¹⁾.

Так как для сечений нити, лежащих выше сечения B , действующее усилие, растягивающее нить, увеличивается с высотой при одной и той же величине привешенного груза, то параллельно с увеличением высоты уменьшается усилие, стремящееся укоротить нить. Постепенное увеличение веса груза выше значения, прекращающего укорочение нити, не вызовет сначала ее удлинения, до тех пор, пока на высоте сечения A , где кроме груза приложен еще и весь вес нити (ниже A), не будет превзойдено предельное усилие упругой деформации, после чего только начнется смещение точек в сечении A .

При грузе, соответствующем равновесному состоянию, дальнейшее незначительное увеличение которого уже влечет за собой удлинение нити, удовлетворяется равенство:

$$\frac{1}{2} \left[\begin{array}{l} \text{поверхностного} \\ \text{натяжения} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{предельное усилие} \\ \text{упругой деформации} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{действующему} \\ \text{грузу} \end{array} \right] \quad (2)$$

Действующим грузом является в этом случае вес нити ниже A вместе с привешенным грузом.

Из уравнений (1) и (2) имеем, при равенстве величин предельных усилий деформации, следующее равенство:

$$\left[\begin{array}{l} \text{поверхностное} \\ \text{натяжение} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{сумме обоих действующих} \\ \text{грузов} \end{array} \right] \quad (3)$$

Можно было сказать заранее, что при практическом использовании этого метода определения поверхностного натяжения значительная вязкость стекла не позволит получить в приемлемое для лабораторных опытов время точные значения грузов, соответствующих состояниям равновесия, тем более что время опыта ограничивается изменениями во времени состава поверхности стекла⁴, возникающими вследствие испарения отдельных компонентов. Эти неизбежные систематические ошибки определений, однако, не сказываются на значениях поверхностного натяжения, так как они входят в величины эффективных грузов с обратными знаками и потому при суммировании этих грузов влияние ошибок компенсируется.

Уравнения (1) и (2) позволяют также получить в известной степени сравнительные величины, характеризующие предельные усилия упругой деформации для нитей из стекол различного состава. Предельное усилие деформации равно половине разности действующих грузов, фигурирующих в этих уравнениях, но в то время как при расчете поверхностного натяжения обусловленные большой вязкостью расплава систематические ошибки в грузах компенсируются, здесь они, наоборот, суммируются²⁾.

¹⁾ Отметим, что при определении поверхностного натяжения методом взвешивания каплей, вес идеальной капли все же равен $2\pi r \sigma$, а не $\pi r \sigma$, потому что при росте капли боковая поверхность цилиндра вытекающей жидкости начинает изгибаться, причем радиус этой кривизны имеет почти ту же численную величину³, что и r .

²⁾ Вычисленные таким образом значения зависят в части систематической ошибки от структурной вязкости расплава. Для получения сравнительных данных для различных стекол при не слишком большом различии вязкости их необходимо работать с нитями одинакового диаметра, в этом случае площади поверхности нити, на которые распространяется деформация сдвига, можно считать одинаковыми.

Экспериментальная часть*

Плавка шихты стекла (по расчету) 70SiO_2 , 21Na_2 , $0,9\text{CaO}$ — производилась в платиновом тигле в печи Меккера при $1260-1350^\circ$, после чего сплав выдерживался в течение 2 час. при $t 1500^\circ$ и 1 час при $t 1500^\circ$ в криптоловой печи для удаления пузырей.

Нити получались выливанием капель стекла с некоторой высоты из тигля. Этот способ оказался после испытания всех указанных в литературе методов наиболее пригодным для получения достаточно длинных нитей, круглых в сечении (в пределах ошибок измерений) и одинакового диаметра, измерявшегося с точностью до $0,002 \text{ мм}$ под микроскопом. Для опытов были взяты нити диаметром в $0,200$ и в $0,175 \text{ мм}$.

Нити разрезались на части длиной ок. 50 мм . Оплавление концов нити в шарики, служившие для подвески самой нити и грузов, производилось на пламени горизонтально лежащей газовой горелки. Измерение размеров нити производилось при помощи компаратора.

Прибор для определения изменений длины стеклянных нитей при высокой температуре и различных нагрузках состоял, подобно аппарату Саваи и Нисида⁵, из муфельной (нихромовой) печи, в которой через отверстия в дне и верхней части муфеля проходила трубка из стекла пайрекс длиной в 75 см и диаметром в 40 мм . В муфеле находилась только небольшая часть трубки. Стеклянная нить подвешивалась на нихромовой держалке-пластинке, толщиной в 3 мм , имевшей разрез и коническое отверстие с нижним диаметром в $0,5 \text{ мм}$. Пластинка прикреплялась к фарфоровой трубке термопары под прямым углом. Термопара укреплялась в тальковой крышке, плотно входившей в верхнюю часть трубки из пайрекса. В задней стенке и дверце муфеля были сделаны продольные отверстия, позволявшие при помощи линзы и микроскопа с делением в окуляре наблюдать в монохроматическом свете движение нижнего края нижнего шарика. Одно деление окуляра соответствовало изменению длины нити на $0,01 \text{ мм}$.

Определения производились после медленного (ок. 2,5 часа) нагрева печи, при температуре в 580° , при которой начало укорочения для нити из указанного стекла диаметром в $0,200 \text{ мм}$ в отсутствии какого-либо подвешенного груза наблюдается по истечении 30 мин., считая от момента достижения этой температуры.

Результаты определений действующих нагрузок даны в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Нить диаметром в $0,175 \text{ мм}$; $t = 580^\circ$

№ опыта	Груз (вкл. шарик), мг	Время до начала деформации, мин. ¹⁾	Деформация
1	4,24	80	Укорочение
2	4,57	110	»
3	4,77	120	»
4	4,74	110	»
5	4,75	100	»
6	5,02	150	0
7	8,19 ²⁾	150	0
8	8,27 ²⁾	150	0
9	8,42 ²⁾	80	Удлинение
10	8,53 ²⁾	80	»
11	8,53 ²⁾	100	»

Таблица 2

Нить диаметром в $0,200 \text{ мм}$; $t = 580^\circ$

№ опыта	Груз (вкл. шарик), мг	Время до начала деформации, мин. ¹⁾	Деформация
1	4,28	90	Укорочение
2	4,51	120	»
3	4,61	110	»
4	4,68	120	»
5	4,86	150	0
6	4,86	150	0
7	4,89	150	0
8	4,93	150	0
9	8,94 ²⁾	150	0
10	10,21 ²⁾	150	0
11	10,28 ²⁾	150	0
12	10,55 ²⁾	80	Удлинение

*) В экспериментальной части принимал участие Я. К. Максименков.

¹⁾ За начало принято время, на 30 мин. превышавшее момент достижения температуры в 580° . Для характеристики прибора укажем, что при опытах, при которых нить не деформировалась (например, № 6) стационарное состояние достигалось (вследствие продолжавшегося расширения фарфоровой трубки и т. п.) через 15 мин. после достижения указанной температуры.

²⁾ Включая вес нити между шариками.

Расчет поверхностного натяжения (3) из данных этих таблиц дает для нитей диаметром в 0,175 мм ($2\pi r = 0,550$ мм)

$$\sigma = \frac{4,88 + 8,34}{0,550} = 24,0 \text{ мг/мм} = 235,4 \text{ дин/см},$$

а для нитей диаметром в 0,200 мм ($2\pi r = 0,628$ мм)

$$\sigma = \frac{4,74 + 10,42}{0,628} = 24,1 \text{ мг/мм} = 236,4 \text{ дин/см}.$$

Данные Саваи и Нисида⁵, полученные ими при изучении изменения длины нитей стекла (диаметром 0,175 мм) состава: SiO_2 — 74,04%, CaO — 9,48%, Na_2O — 14,86%, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ — 2,44% при различных нагрузках позволили вычислить¹⁾ поверхностное натяжение этого стекла при $t 600^\circ$. Оно оказалось равным 24,9 мг/мм, или 244,3 дин/см.

Расчет поверхностного натяжения из данных о крайних действующих нагрузках при равновесных состояниях нити (табл. 1 и 2) дает при игнорировании упругих свойств нити и учете сил упругости, как части силы поверхностного натяжения, две цифры — 17,7 мг/мм, или 174 дин/см, и 30,1 мг/мм, или 295 дин/см. Из данных Саваи получается при таком же расчете — 16,8 мг/мм, или 165 дин/см, и 32,9 мг/мм или 323 дин/см. С другой стороны, в литературе имеется два ряда резко отличающихся между собой значений поверхностного натяжения расплавов стекол: ряд низких и ряд высоких значений.

Из низких наиболее точно (и притом для стекол, близких по составу к исследованному в этой работе и к стеклу Саваи и Нисида) определены значения поверхностного натяжения методом втягивающегося цилиндра Уошборном и Либманом⁶.

Ими получено при температуре в 1454° ²⁾:

156,4 дин/см для стекла № 10 состава: SiO_2 — 70,0%; CaO — 10,0%; Na_2O — 20,0%;
159,4 дин/см для стекла № 13 состава: SiO_2 — 73,5%; CaO — 10,0%; Na_2O — 16,5%.

Что касается высоких значений поверхностного натяжения, то наиболее точные данные для стекол, близких по составу к исследованному здесь, а также к стеклу Саваи, получены методом максимального давления пузырьков, несколькими авторами — Кеппелер⁴, Пармли и Харман⁸ и Беджер, Пармли и Вильямс⁹ (табл. 3).

Таблица 3

Автор	Состав стекла в %	Температура	Поверхностное натяжение дин/см
Кеппелер	SiO_2 —76; CaO —9; Na_2O —14; R_2O_3 —1,35 . . .	1 400	321,3
Пармли и Харман	SiO_2 —71,74; CaO —7,62; Na_2O —15,71; Al_2O_3 —1,96	1 387	317,0
Беджер, Пармли и Вильямс	SiO_2 —70,6; CaO —9,8; Na_2O —19,6	1 350	298

¹⁾ Приняв, что вес нижнего шарика нитей составлял 0,4 мг, что отвечает среднему весу шариков при вышеописанных наших опытах. При шарике в 0,6 мг поверхностное натяжение равнялось бы 24,6 мг/мм, а при шарике в 0,3 мг — 25,1 мг/мм.

²⁾ Кроме этого метода низкие значения были получены Тамманом и Раббе⁷ для иенского стекла постепенным нагревом узкого места нити, где стекло собиралось в шарик, и определением в известный момент диаметра шарика и веса нити ниже шарика, позволяющих вычислить поверхностное натяжение. Низкие значения, полученные Кеппелером⁴, основаны на недоразумении, так как автор не учел, что только половина, а не все поверхностное натяжение входит в соответствующие формулы.

Сопоставление (табл. 4) меньших цифр, вычисленных из данных этой работы и из данных Саваи при игнорировании упругих свойств нити, со значениями для близких по составу стекол Уошборна, а также сопоставление больших цифр со значениями, полученными методом максимального давления пузырьков, указывает на большую близость этих значений между собой¹⁾.

Таблица 4

Метод с нитью	Метод втягивающегося цилиндра	Метод максимального давления пузырьков
174 *)	156,4	—
295 *)	—	298
165**)	159,4	—
323**)	—	{ 317 321

Если допустить правильность ранее высказанной автором гипотезы⁸, что пластичность нитей должна быть отнесена за счет свойств поверхностного слоя расплава, а не стекла в массе и если, кроме того, предположить возможность существования такого слоя и при весьма высоких температурах²⁾, то, исходя из указанной выше близости известных значений поверхностного натяжения, можно объяснить расхождение между данными Уошборна и других исследователей.

Низкие значения получаются при методе с нитью в том случае, если рассматривать равновесное состояние нити при нагрузках, прекращающих сокращение нити, когда неучтенные упругие свойства нити противодействуют стремлению поверхностного натяжения сократить нить. Аналогично этому в методе втягивающегося цилиндра³⁾ пластический поверхностный слой может влиять на глубину погружения цилиндра в расплав. Большие значения получаются, наоборот, при нагрузке, дальнейшее увеличение которой влечет за собой удлинение нити. В этом случае влияние упругих свойств нити совпадает по направлению с действием поверхностного натяжения. Подобного же рода явление может иметь место в методе максимального давления пузырьков, при применении которого присутствие пластического слоя скажется в увеличенном значении максимального давления.

*) Из данных этой работы.

***) Из данных Саваи.

¹⁾ Влияние различия в температурах определений на величину поверхностного натяжения при использовании, например, метода давления пузырьков, невелико. Бэдджер получил для упомянутого выше стекла $\sigma = 298$ дин/см при 1350° и 300 , дин/см при 1200° .

²⁾ Существование пластического слоя при очень высоких температурах (1400°) однако, не дает еще возможности определять поверхностное натяжение предложенным методом при этих температурах, так как значительное понижение вязкости расплава с повышением температуры позволяет капиллярному давлению образовать за время опыта сужения на нити, чему может также содействовать уменьшение прочности слоя.

³⁾ При этом методе о величине поверхностного натяжения судят по глубине втягивания смачивающегося цилиндра при соприкосновении его с поверхностью расплава.

Выводы

Предложена методика определения поверхностного натяжения стекол, основывающаяся на наблюдении за поведением вертикально подвешенных стеклянных нитей при различных нагрузках в области температур, при которых нити обладают свойствами пластического тела.

Москва
Институт минерального сырья

Поступило в редакцию
7 сентября 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. B. Berggren, Ann. Phys., (4), **44**, 61, 1914.
2. K. Iellinek, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Stuttgart, 1, 621, 1914.
3. Э. К. Райдил, Химия поверхностных явлений, 12, Ленинград, 1936.
4. G. Kerpele, J. Soc. Glass. Techn., **21**, [83], 53, 1937.
5. I. Sawai u. N. Nishida, Z. anorg. u. allg. Chem., **193**, 133, 1930.
6. E. Washburn a. E. Libman, University of Illinois Bulletin, № 140, 1904.
7. G. Tammann u. H. Rabe, Z. anorg. u. allg. Chem., **162**, 18, 1927.
8. C. W. Parmelee a. C. G. Harman, J. Am. Ceram. Soc., **20**, [7], 224, 1937.
9. A. E. Badger, C. W. Parmelee a. A. E. Williams, J. Am. Ceram. Soc., **20**, [10], 325, 1937.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ
В СЖИЖЕННЫХ ГАЗАХXXIII. О КАТАЛИЗЕ РЕАКЦИИ АММОНОЛИЗА САНТОНИНА АМИДАМИ
КИСЛОТ, ФЕНОЛАМИ И ДРУГИМИ СЛАБЫМИ КИСЛОТАМИГ. С. Маркова¹⁾ и А. И. Шатенштейн

В предыдущих работах¹⁻⁴ были установлены некоторые закономерности относительно катализа реакций аммонолиза растворами аммонийных солей минеральных и карбоновых кислот в жидком аммиаке²⁾. Вследствие большого сродства аммиака к протону, в этом растворителе многочисленные соединения проявляют свойства кислот. К их числу принадлежат фенолы, амиды и имиды карбоновых кислот, производные мочевины, гетероциклические имиды, кетоны, алифатические нитросоединения, производные анилина и др. Растворы этих соединений в жидком аммиаке реагируют с основаниями и металлами⁵, проводят электрический ток⁶⁻⁹.

Цель работы — показать, что, будучи кислотами, названные соединения катализируют реакции аммонолиза. Измерение каталитической активности дает представление об относительной силе слабых кислот в жидком аммиаке. Интересно сопоставить эти данные с измерениями электропроводности растворов.

Предварительные результаты настоящей работы были опубликованы в 1936 г.³⁾

Мы остановились на реакции аммонолиза сантонина¹ потому, что она чувствительна к прибавлению кислот, а также для того, чтобы иметь возможность сравнить каталитическую активность перечисленных кислот с каталитической активностью аммонийных солей минеральных и карбоновых кислот.

Скорость реакции измерялась поляриметрическим методом^{1, 10, 12}. Растворы легко окисляющихся катализаторов (NH_4HS , нафтол) приготавливались в вакууме^{11, 12}. Навески сероводорода (высушенного P_2O_5) брались по объему газа¹².

П р е п а р а т ы. Чистота препаратов имеет очень существенное значение. Наличие небольшой примеси минеральной или карбоновой кислоты к слабой кислоте может вызвать большую ошибку. Так, содержание 0,2% уксуснокислого аммония в 1*N* растворе ацетамида может повысить константу скорости на 50%³⁾. Избежать примеси аммонийной соли в препаратах амидов карбоновых кислот трудно. Перегонкой амида ее не удастся полностью удалить¹³⁻¹⁵. Ориентировочные опыты показали, что аммонийные соли карбоновых кислот очень мало (< 0,1%) растворимы в сухом бензоле, в котором хорошо растворимы амиды. После перекристаллизации из бензола препарата ацетамида (Кальбаум), очищенного трехкратной перегонкой, константа скорости снижалась, и повторная перекристаллизация заметно ее не изменяла. Потребовалась очень тщательная очистка препарата нафтола для того, чтобы получить бесцветный раствор в жидком аммиаке.

¹⁾ Извлечение из диссертации Г. С. Марковой на степень кандидата химических наук.

²⁾ О катализе концентрированными растворами аммонийных солей реакции аммонолиза пилокарпина см. след. сообщение.

³⁾ Это обстоятельство может быть использовано для аналитических целей (определение содержания NH_4^+ в амидах кислот).

Вследствие того, что большинство препаратов имелось у нас в небольших количествах, не все удалось подвергнуть тщательной очистке¹⁾. Поэтому мы считаем нужным указать, как очищались препараты, с которыми были выполнены измерения. Все препараты, кроме синтезированных нами, были фирмы Кальбаум. В скобках указана температура плавления.

CH_3COOH — препарат очищен Гурьяновой²⁰ ($16,4^\circ$).

$\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$ ($232-234^\circ$). Аммонийная соль перекристаллизована из воды и бензола

$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ — 2 раза перегнан в вакууме ($42,0-42,5^\circ$).

$\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$ — «Лаборреактивсбыт» (ч. д. а.) возогнан, перегнан в вакууме, перекристаллизован из бензола в атмосфере азота.

$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{OH}$ — ($112,5-113,5^\circ$).

$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{NH}_2$ — ($72,0-72,5^\circ$).

HCONH_2 — перегнан в вакууме. Фракция $107-112^\circ$ (11 мм), высушена Na_2SO_4 . Вновь перегнан в вакууме. Для работы взята фракция $105-107^\circ$ (11 мм).

CH_3CONH_2 — 2 раза перегнан в вакууме. 2 раза перекристаллизован из бензола ($82,0-82,5^\circ$).

$\text{CH}_2\text{OHCONH}_2$ — получен аммонолизом $\text{CH}_2\text{OHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ в жидком NH_3 . Эфир синтезирован¹⁶ в присутствии H_2SO_4^* , 4 раза перекристаллизован из спирта (118°).

$\text{C}_2\text{H}_5\text{CONH}_2$ — 2 раза перекристаллизован из спирта и из бензола ($79,5-80,0^\circ$).

$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CONH}_2$ — синтезирован¹⁷ из $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ (ч. д. а., $T_{\text{кип}} 162-163^\circ$). $T_{\text{кип}}$ хлорангидрида $78-79^\circ$. Амид перегнан, перекристаллизован из спирта и бензола ($114,5-115,5^\circ$).

Изо- $\text{C}_4\text{H}_9\text{CONH}_2$ синтезирован аналогично бутиамиду, перекристаллизован из спирта и бензола ($125,5-126,0^\circ$).

$\text{CH}_2(\text{CONH}_2)_2$ — получен аммонолизом¹⁸ эфира в жидком NH_3 . Перекристаллизован из бензола ($169-171^\circ$).

$(\text{CHOH}\cdot\text{CONH}_2)_2$ — синтезирован² ($194-196^\circ$).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$ — перекристаллизован из бензола ($128,0-128,5^\circ$).

$(\text{CH}_2\text{CO})_2\text{NH}$ синтезирован¹⁹. $[(\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}]$ перекристаллизован из CHCl_3 . $T_{\text{пл}} 116,0-116,5^\circ$. 2 раза перекристаллизован из сухого ацетона. Обработан жидким NH_3 ($125,5-126,0^\circ$).

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ — перекристаллизован из спирта ($133,0-133,5^\circ$).

$[\text{CO}(\text{NH}_2)]_2\text{NH}$ ($190-191^\circ$).

$(\text{H}_2\text{NCN})_2$ — Френкель-Ландау (самый чистый); проэкстрагирован эфиром, перекристаллизован из спирта ($205,0-205,5^\circ$).

CH_3NO_2 — синтезирован в щелочной среде. Высушен Na_2SO_4 . 2 раза перегнан; $T_{\text{кип}} 100-101^\circ$.

$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ просушен поташом, перегнан над CuSO_4 ; $T_{\text{кип}} 56^\circ$.

$\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$ промыт 10% раствором KOH , эфирный раствор высушен Na_2SO_4 , перегнан в вакууме ($20,0-20,5^\circ$).

$(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{NH}$ — Шухард. 2 раза перекристаллизован из бензола ($237-238^\circ$).

Все препараты высушены до постоянного веса.

Результаты измерений скорости реакции аммонолиза сопоставлены в табл. 1.

Обсуждение результатов

Кинетические измерения обнаружили, как и предполагалось, что соединения, которые по другим признакам являются кислотами в жидком аммиаке, катализируют реакцию аммонолиза.

Аммонийные соли сероводорода и карбоновых кислот

Измерение электропроводности раствора сероводорода²⁰ в жидком аммиаке показало, что он диссоциирован, как сильная одноосновная кислота. Сольватация второго протона не была нами обнаружена также посредством кинетического метода: сероводород катализирует

¹⁾ Например, заведомо загрязнен кислотой препарат формамида, очистка которого очень трудна¹⁵.

^{*} $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ нерастворим в жидком NH_3 .

Таблица 1
 Сводка опытов¹⁾ по аммонолизу сапониона $20^\circ \pm 0,2^\circ$

Катализатор	Концентрация катализатора моль/л	Концентрация сапониона г/100 см ³	Число измерений (n)	Откло- нение от среди. $\Sigma \Delta \cdot 100$	Константа ско- рости реакции (K)	Концентрация катализатора	Значение кон- станты скорости для этой концен- трации
				nK			
NH ₄ NO ₃	0,011	2,76	29	1,5	0,0060	0,010	0,0053
	0,029	2,86	18	3,2	0,0155	0,030	0,0160
H ₂ S	0,018	2,65	7	4,0	0,0050	0,020	0,0055
	0,037	2,75	4	1,8	0,0113	0,040	0,0122
CH ₃ COOH	0,099	2,73	11	2,5	0,040	0,100	0,040
	0,109	2,73	12	1,6	0,045	0,100	0,041
	0,056	2,73	15	1,8	0,022	0,050	0,020
CH ₂ NH ₂ COOH	0,131	2,72	10	1,5	0,053	0,100	0,040
	0,113	2,73	12	1,1	0,046	0,100	0,040
C ₆ H ₅ OH	0,105	2,74	18	2,5	0,0040	0,100	0,0038
β -C ₁₀ H ₇ OH	0,124	2,75	16	1,5	0,0051	0,100	0,0049
p-C ₆ H ₄ (NO ₂)OH	0,096	2,72	10	2,1	0,039	0,100	0,040
o-C ₆ H ₄ (NO ₂)NH ₂	0,145	2,74	10	1,6	0,00062	0,100	0,00042
	0,530	2,76	18	2,2	0,0018	0,50	0,0017
HCONH ₂	0,950	2,83	7	2,0	0,061	1,00	0,064
	1,160	2,75	7	2,8	0,072	1,00	0,062
	0,990	2,70	7	1,6	0,062	1,00	0,063
CH ₃ CONH ₂	1,00	2,76	23	5,8	0,0030	1,00	0,0030
	1,09	2,67	18	1,9	0,0032	1,00	0,0029
	0,950*	2,79	14	3,8	0,0016	1,00	0,0017
	0,970*	2,73	10	2,7	0,0015	1,00	0,0015
C ₂ H ₅ CONH ₂	0,980	2,89	20	2,0	0,0030	1,00	0,0030
	0,680*	2,03	15	1,9	0,0016	1,00	0,0024
n-C ₃ H ₇ CONH ₂	1,020	2,73	18	2,4	0,0024	1,00	0,0024
	0,850*	2,10	17	5,0	0,0014	1,00	0,0017
Изо-C ₄ H ₉ CONH ₂	1,010	2,60	13	3,6	0,0020	1,00	0,0020
	1,110	2,71	14	3,7	0,0021	1,00	0,0019
CH ₂ OHCONH ₂	0,708	2,91	21	3,1	0,0065	1,00	(0,0092)
	0,866	2,87	21	1,4	0,0073	1,00	0,0084
CH ₂ (CONH ₂) ₂	0,480	2,78	20	1,6	0,0044	0,50	0,0046
(CHOHCONH ₂) ₂	0,245	2,61	22	2,1	0,00377	0,250	0,00384
C ₆ H ₅ CONH ₂	0,950	2,74	20	3,5	0,0057	1,00	0,0060
(CH ₂ CO) ₂ NH	0,247	2,66	15	2,1	0,0480	0,250	0,0486
	0,144	2,75	17	2,8	0,0322	0,100	0,0224
	0,132	2,75	14	1,4	0,0297	0,100	0,0225
CO(NH ₂) ₂	1,05	2,77	16	2,1	0,0067	1,00	0,0064
	1,00	2,75	17	3,7	0,0063	1,00	0,0063
(CONH ₂) ₂ NH	0,231	2,69	13	1,0	0,020	0,200	0,0173
	0,200	2,78	13	1,2	0,017	0,200	0,0170
(H ₂ NCN) ₂	0,999	2,75	6	1,1	0,0444	1,00	0,0444
	0,501	2,95	7	4,6	0,0216	0,50	0,0216
	1,035	2,77	13	0,7	0,0475	1,00	0,0458
CH ₃ NO ₂	0,298	2,79	19	3,6	0,0028	0,250	0,0024
	1,001	2,80	21	1,6	0,0063	1,00	0,0053
(C ₆ H ₄) ₂ NH	0,509	2,76	27	2,3	0,0026	0,50	0,0025

¹⁾ Опыты, отмеченные *, проведены с препаратом, дополнительно перекристаллизованным из бензола.

реакцию, как сильная одноосновная кислота¹⁾. Высказывание Джонсона и Уитлей²¹ о том, что сернистый аммоний является слабой кислотой в жидком аммиаке, — ошибочно.

Уксусная кислота нацело ионизирована в жидком аммиаке. Поэтому естественно, что замещение водорода в метильной группе на NH_2 ²⁾ или CN не изменяет ее каталитической активности в отличие от слабо ионизированного ацетамида.

Фенол и его производные. Фенол и его производные количественно реагируют с жидким аммиаком с образованием фенолятов аммония²³. Однако каталитическая активность раствора фенола во много раз меньше каталитической активности растворов аммонийных солей карбоновых кислот. В отличие от последних как электропроводность, так и каталитическая активность фенолята аммония сильно изменяется при введении заместителя³⁾ [$\text{C}_6\text{H}_5\text{ONH}_4 < \beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{ONH}_4 < o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{ONH}_4$]. Интересно отметить, что электропроводность раствора нафтолята натрия также выше электропроводности раствора фенолята натрия²⁴.

Сравнение каталитической активности нитрофенола и нитранилина позволяет констатировать значительно бóльшую прочность связи между протоном и азотом (в группе NH_2) по сравнению с таковой между протоном и кислородом (в группе OH).

Амиды и имиды карбоновых кислот. Тот же вывод можно сделать при сравнении карбоновых кислот с их амидами и имидами. Константа диссоциации уксусной кислоты в воде в 10^{11} раз больше константы диссоциации ацетамида в воде²⁵. Вследствие большего сродства аммиака к протону в жидком аммиаке кислотные свойства амидов (и имидов) карбоновых кислот усиливаются и проявляются в химических реакциях⁵, электропроводности⁶⁻⁸ и каталитической активности их растворов.

Кинетические измерения позволяют судить о влиянии радикала, связанного с карбазильной группой (CONH_2), на подвижность протона в группе NH_2 , CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 практически одинаково сказываются на подвижности протона. По сравнению с этими радикалами, H и C_6H_5 ослабляют связь протона с азотом амидной группы. Замещение водорода в метильной группе на CN , OH или CONH_2 повышает силу кислоты. В качественной формулировке перечисленные закономерности соответствуют установленным Оствальдом для водных растворов карбоновых кислот. Введение полярной группы в молекулу карбоновой кислоты и амида облегчает отрыв протона как от карбоксила, так и от карбазила.

Наличие двух полярных групп ($-\text{CO}$), непосредственно связанных с атомом азота, значительно ослабляет прочность связи последнего с протоном. Поэтому имиды значительно более сильные кислоты, чем амиды⁴⁾.

Зная константу диссоциации уксусной кислоты и ацетамида в воде и принимая, что скорость реакции аммонолиза пропорциональна концентрации ионов аммония, сравним концентрацию

¹⁾ Напомним, что вторая константа диссоциации сероводорода в воде $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-15}$. Кислоты с такими низкими константами диссоциации в жидком аммиаке ионизированы очень слабо.

²⁾ В табл. 2 приводится константа диссоциации аминоксусной кислоты по Бьеруму²². Согласно его теории, константа, принятая в старой литературе, в действительности является константой гидролиза.

³⁾ Нам не удалось получить бесцветные растворы α -нафтола, резорцина, пирокатехина и гидрохинона. Поэтому измерения с ними не были выполнены.

⁴⁾ Непосредственное сравнение каталитической активности амидов и имидов одних и тех же кислот не было выполнено из-за нерастворимости амидов шавелевой и янтарной кислоты. Имид фталевой кислоты реагирует с жидким аммиаком при комнатной температуре. Сукцинимид при этих условиях в течение часа не реагирует.

сольватированных протонов в молярном водном и аммиачном растворе этих кислот:

$$\frac{C_{\text{H}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})}}{C_{\text{H}_3\text{O}^+(\text{CH}_3\text{CONH}_2)}} = 140\,000; \quad \frac{C_{\text{NH}_4(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_2)}}{C_{\text{NH}_4(\text{CH}_3\text{CONH}_2)}} = 246.$$

Эти цифры при всей их условности показывают, что различия в силе кислот нивелируются в жидком аммиаке по сравнению с водой.

Производные угольной кислоты. В водном растворе мочевины — очень слабое основание²⁶. В жидком аммиаке мочевины — кислота^{5-8,27}. Она катализирует реакцию аммонолиза. Удельная каталитическая активность биурета в 13 раз выше, чем мочевины. Мы ставим это в связь с наличием имидной группы в молекуле биурета.

Таутомерные перегруппировки. Основания вызывают таутомерное превращение алифатических нитросоединений из нитро- в ациформу и энолизацию кетонов²⁸. Естественно ожидать, что при растворении этих соединений в жидком аммиаке равновесие будет смещаться в том же направлении, как при действии других оснований. Действительно, раствор нитрометана в жидком аммиаке проводит ток⁷. Растворы кетонов реагируют с металлами с выделением водорода²⁹. Наши измерения обнаружили каталитическую активность раствора нитрометана. Ускорение реакции 1 *N* раствором ацетона и ацетофенона замечено не было. Возможно, что реакция аммонолиза сантонина для этой цели еще недостаточно чувствительна к кислотам.

Гетероциклические имиды. В качестве представителя этой группы соединений, был взят карбазол, реакции которого с основаниями и металлами изучались в жидком аммиаке³⁰. Каталитическая активность карбазола значительно ниже каталитической активности других исследованных нами амидов, содержащих полярные группы.

В табл. 2 приводим константы скорости реакции, экстраполированные на концентрацию катализатора, равную 1 моль/л. Эта экстраполяция, конечно, условна для тех катализаторов, с которыми измерения были выполнены при значительно более низкой концентрации (помещено в скобки). Во втором столбце — константы диссоциации кислот в жидком аммиаке, заимствованные из работы Крауса и Брея (вычисленные по их формуле) и из работы Гурьяновой и Плескова¹) (вычисленные по методу Фуосса и Крауса). В третьем столбце — константы диссоциации кислот в водном растворе (в скобках ссылка на литературу).

Сохраняется ли в жидком аммиаке последовательность в силе кислот, существующая в водном растворе? Сопоставим константы диссоциации кислот в этих растворителях. Константы диссоциации слабых кислот в воде ($K_{\text{H}_2\text{O}}$) дают представление о том, в какой мере смещено направо равновесие: $\text{HAc} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Ac}^-$, т. е. позволяют судить о степени ионизации и об относительной силе кислот.

При растворении в жидком аммиаке многие из слабых кислот (даже такие слабые, как фенол, сукцинимид, цианистый водород) количественно реагируют с растворителем с образованием аммонийной соли и поэтому, можно полагать, нацело ионизированы в растворе. Константы диссоциации этих кислот в жидком аммиаке (K_{NH_3})

¹) Отмечено звездочкой.

Таблица 2

Название кислоты	Константа скорости реакции $K \cdot 10^{-4}$	Константа диссоциации	
		в жидком аммиаке	в воде
Ацетамид	15	—	$8,3 \cdot 10^{-16}$ ⁽²⁵⁾
Бутирамид	17	—	—
Изо-валерамид	19	—	—
Пропионамид	24	—	—
<i>o</i> -Нитранилин	34	—	—
Карбазол	50	—	—
Бензамид	60	—	$10^{-14} \sim 10^{-15}$ ⁽¹⁵⁾
Нитрометан	63	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$1,10^{-11}$ ⁽³¹⁾
Мочевина	64	—	—
Амид гликолевой кислоты	84	—	—
Амид малоновой »	(88)	—	—
Цианацетамид	(106)	$4,5 \cdot 10^{-6}$	—
Амид винной кислоты	154	—	—
Фенол	380	$(3,8 \cdot 10^{-4})$ ¹⁾	$1,10^{-10}$
Дициандиамид	459	—	—
β -Нафтол	490	$(8,1 \cdot 10^{-4})$ ¹⁾	$2,5 \cdot 10^{-10}$ ⁽³²⁾
Биурет	845	—	—
Сукцинимид	(2 250)	$2,45 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$
Цианистый водород	—	$1,9 \cdot 10^{-3}$ *	$4,7 \cdot 10^{-10}$ ⁽³³⁾
<i>p</i> -Нитрофенол	(4 040)	$(3,9 \cdot 10^{-4})$ ²⁾	$6 \cdot 10^{-8}$
Сероводород	(6 000)	$9,8 \cdot 10^{-4}$ *	$3,3 \cdot 10^{-8}$
Уксусная кислота	(4 000)	$7,7 \cdot 10^{-5}$ *	$1,7 \cdot 10^{-5}$
Бензойная »	(4 040)	$1,5 \cdot 10^{-4}$ *	$6,6 \cdot 10^{-5}$
Муравьиная »	(4 100)	$3,4 \cdot 10^{-4}$ *	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Циануксусная »	(4 280)	—	$3,7 \cdot 10^{-3}$
Аминоуксусная »	(4 040)	—	$4,7 \cdot 10^{-3}$ ⁽²³⁾
Иодистоводородная кислота	(4 040)	$5 \cdot 10^{-3}$ *	—

дают представление не о степени ионизации кислоты, а о том, насколько велико междуионное взаимодействие, приводящее к ассоциации ионов (например, $\text{NH}_4^+ + \text{Ac}' \rightleftharpoons \text{NH}_4 \cdot \text{Ac}'$)*).

По этой причине можно сравнивать $K_{\text{H}_2\text{O}}$ и K_{NH_3} только очень слабых кислот³⁾, которые и в жидком аммиаке частично ионизированы⁴⁾. Но как раз для таких кислот константы диссоциации почти неизвестны, и в лучшем случае возможно лишь качественное сопоставление электропроводности их растворов в воде и в жидком аммиаке.

Следующие факты подтверждают сказанное. Если судить по измерениям электропроводности, карбоновые кислоты²⁰⁾ (так же, как и их соли⁵⁾) в жидком аммиаке — электролиты средней силы, тогда

1) Константа диссоциации фенолята и нафтолята натрия.

2) Константа диссоциации *o*-нитрофенола.

*) Могут образоваться не только ионные пары, но и более сложные комплексы.

3) Сопоставление K_{NH_3} и $K_{\text{H}_2\text{O}}$ кислот, количественно реагирующих с жидким аммиаком, для суждения о протофильности жидкого аммиака по сравнению с водой, как это делают Гурьянова и Плесков²⁰⁾, не достигает цели.

4) Пренебрегая тем, что и в этом случае в жидком аммиаке, как в растворителе с низкой диэлектрической постоянной, константа диссоциации будет отражать суммарно эффект ионизации и междуионного взаимодействия.

5) Это вполне естественно, так как в отличие от водных растворов, в которых карбоновые кислоты ионизированы только частично, а их соли полностью ионизированы, в жидком аммиаке как те, так и другие ионизированы сполна.

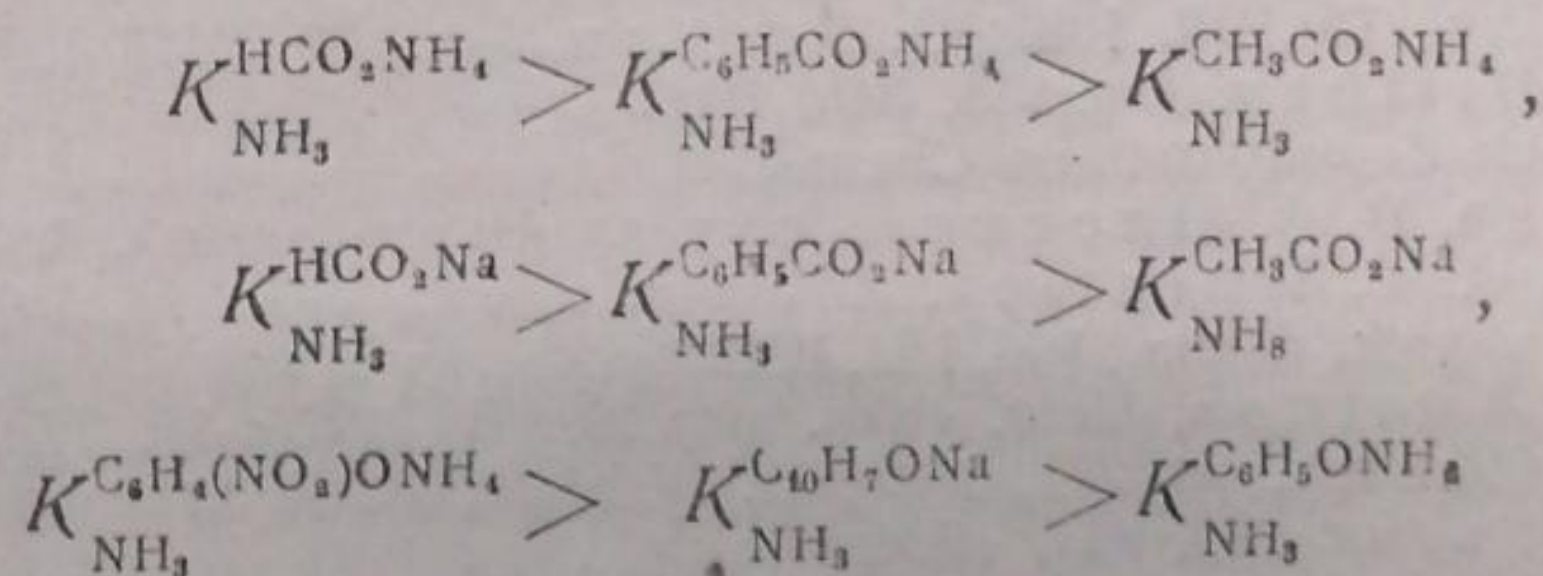
как сероводород и даже цианистый водород по силе приближаются к галоидоводородным кислотам. Кондуктометрия — метод специфически чувствительный к проявлению индивидуальных особенностей междуионного взаимодействия в растворе. Эти различия трудно обнаружить в не слишком концентрированных растворах посредством кинетических измерений. Действительно, удельная каталитическая активность эквивалентных растворов галоидоводородов, сероводорода и карбоновых кислот практически одинакова в соответствии с полной ионизацией этих кислот в жидком аммиаке. По этой же причине введение заместителей не отражается на каталитической активности разбавленных растворов карбоновых кислот.

Однако, не только электропроводность, но и каталитическая активность растворов (в жидком аммиаке) аммонийных солей более слабых кислот ($K_{\text{H}_2\text{O}} \sim 10^{-10}$), строение которых различно, сильно различается между собой.

Для объяснения сравнительно низкой электропроводности растворов карбоновых кислот и их солей в жидком аммиаке Гурьянова и Плесков²⁰ предположили, что в междуионном взаимодействии наряду с электростатическими участвуют и химические силы. Это предположение кажется нам вполне вероятным, так как вследствие низкой диэлектрической постоянной жидкого аммиака возможна сильная поляризация электронных оболочек.

Неодинаковая поляризуемость электронной оболочки атома, связанного с катионом, наличие в анионе полярных групп должны сказаться на характере междуионного взаимодействия. Доля обменных сил во взаимодействии между ионами, присутствующими в растворах разных кислот (например, фенолята аммония, аммонийной соли сукцинимиды, цианистого аммония), повидимому, различна. Этому можно приписать их неодинаковую каталитическую активность.

Насколько позволяет судить наличный экспериментальный материал, введение заместителей в фенолы и карбоновые кислоты, повышающее степень их ионизации в воде ($K_{\text{H}_2\text{O}}$) аналогично сказывается на K_{NH_3} тех же кислот и их солей, полностью ионизированных в жидком аммиаке:



Когда индивидуальные различия обнаруживаются в сравнительно разбавленных растворах также посредством кинетического метода, они тоже следуют указанному правилу. Удельная каталитическая активность $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO})_2\text{ONH}_4 > \beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{ONH}_4 > \text{C}_6\text{H}_5\text{ONH}_4$.

Крайне желательна дальнейшая проверка этих соотношений, проведенная как кондуктометрическим, так и кинетическим методом.

В водных растворах установлено простое соотношение между константой скорости реакции (k) и константной диссоциации кислоты ($K_{\text{H}_2\text{O}}$), катализирующей ее. Согласно эмпирическому уравнению Бренстеда³⁴ $k = gK_{\text{H}_2\text{O}}^x$, где g и x — постоянные величины. Наличие

пропорциональности между k и $K_{\text{H}_2\text{O}}$ вполне естественно, так как обе константы зависят от того, насколько прочно связан протон в молекуле кислоты. В связи с изложенным выше можно ожидать,

что подобное соотношение справедливо в жидком аммиаке лишь для очень слабых кислот, частично ионизированных в растворе. Экспериментальная проверка нами намечается.

Выводы

1. Измерена скорость реакции аммонолиза сантонина в жидком аммиаке в присутствии аммонийных солей слабых минеральных и карбоновых кислот, фенолов, амидов и имидов карбоновых кислот, производных акво- и аммоноугольной кислоты, а также нитранилина, нитрометана и карбазола. Названные вещества, растворы которых в жидком аммиаке проводят ток и реагируют химически как кислоты, катализируют также реакцию аммонолиза.

2. Полученные результаты поставлены в связь с протофильностью и низкой диэлектрической постоянной жидкого аммиака.

Москва
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Лаборатория сжиженных газов

Поступило в редакцию
17 марта 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шатенштейн, Журнал физич. химии, **6**, 33, 1936.
2. А. И. Шатенштейн, Журнал физич. химии, **8**, 696, 1936.
3. А. И. Шатенштейн, Журнал физич. химии, **8**, 613, 1936.
4. A. J. Shatenshtein, J. Am. Chem. Soc., **59**, 432, 1937.
5. E. C. Franklin, Nitrogen System of Compounds, 1935.
6. E. C. Franklin, C. A. Kraus, Am. Chem. J., **23**, 277, 1900.
7. E. C. Franklin, C. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc., **27**, 191, 1905.
8. F. A. Smith, J. Am. Chem. Soc., **49**, 2162, 1927.
9. H. H. Strain, J. Am. Chem. Soc., **49**, 1995, 1927.
10. А. И. Шатенштейн, Журнал физич. химии, **6**, 26, 1936.
11. А. И. Шатенштейн, М. М. Виктор, Журнал физич. химии, **8**, 260, 1936.
12. А. И. Шатенштейн, Сжиженные газы, как растворители, ч. II, 1939.
13. Н. Меншуткин, ЖРФХО, **17**, 259, 1885.
14. A. Braun, J. Am. Chem. Soc., **40**, 793, 1918.
15. F. H. Verhoek, J. Am. Chem. Soc., **58**, 2577, 1936.
16. E. Fischer, A. Speier, Ber., **28**, 3252, 1895.
17. A. Hoffmann, Ber., **15**, 978, 1882; O. Aschan, Ber., **31**, 2348, 1898.
18. E. Fischer, A. Dilthey, Ber., **35**, 846, 1902.
19. Vanino, Handbuch d. präparativen Chemie.
20. Е. Н. Гурьянова, В. А. Плесков, Журнал физич. химии, **8**, 345, 1936.
21. W. C. Johnson, A. C. Wheatley, Z. anorg. Chem., **216**, 273, 1934.
22. N. Bjerrum, Z. physik. Chem., **104**, 152, 1922.
23. J. E. Briner, O. Agathon, Helv. chim. acta, **9**, 905, 1926; **10**, 770, 1927; **11**, 922, 1928; F. Holze, Monatsh., **50**, 291, 1928; G. White, A. Morrison, E. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **46**, 961, 1924.
24. C. A. Kraus, E. G. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **55**, 3542, 1933.
25. G. Branch, J. O. Clayton, J. Am. Chem. Soc., **50**, 1680, 1928.
26. L. P. Hammett, Chem. Rev., **16**, 67, 1935.
27. R. A. Jacobson, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1984, 1936.
28. Дж. В. Бекер, Таутомерия, 1937.
29. H. Strain, J. Am. Chem. Soc., **52**, 3383, 1930; H. Hock, H. Stuhlmann, Ber., **61**, 470, 1928.
30. E. C. Franklin, J. Phys. Chem., **24**, 81, 1920.
31. H. Ley, H. Hantzsch, Ber., **33**, 3152, 1903.
32. J. Eisenbrand, Z. physik. Chem., **A 141**, 441, 1929.
33. H. Simms, J. Phys. Chem., **32**, 1128, 1928.
34. J. N. Brönsted, Chem. Rev., **5**, 231, 1928.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ
В СЖИЖЕННЫХ ГАЗАХXXIV. КИНЕТИКА РЕАКЦИИ АММОНОЛИЗА ПИЛОКАРПИНА В ЖИДКОМ
АММИАКЕ В ПРИСУТСТВИИ АММОНИЙНЫХ СОЛЕЙА. И. Шатенштейн и Г. С. Маркова¹⁾

Исследование кислотного катализа реакций аммонолиза эфиров и лактонов составило содержание нескольких работ¹⁻³. Но до сих пор по экспериментальным причинам не были детально изучены особенности катализа концентрированными растворами аммонийных солей. Трудность заключалась в подыскании реакции, пригодной для этой цели.

Наиболее удобным мы считаем измерение кинетики реакций поляриметрическим методом⁴. Предварительные опыты были посвящены поискам реакции аммонолиза оптически активного эфира или лактона, подходящей для детального исследования.

Предварительные опыты. При комнатной температуре удельное вращение²⁾ моноацетонглюкозы ($[\alpha]_{2,0} = -3,6^\circ$) и δ -лактона *d*-глюконовой кислоты⁶⁾ ($[\alpha]_{5,6} = 41^\circ$) не изменяется во времени³⁾.

Диацетонглюкоза и диацетонфруктоза реагируют с жидким аммиаком с образованием осадка. Раствор ацетилсантонена⁷ окрашен в красный цвет, что неудобно для измерений. В аммиачном растворе не наблюдается мутаротации глюкозы. Повидимому, реакция, катализируемая самим растворителем, протекает уже при растворении глюкозы. Ментиловый эфир бензойной кислоты⁸ ($[\alpha]_{4,2} = -55^\circ$) реагирует с жидким аммиаком: $K_{20^\circ} = 0,0113$. Реакция ускоряется хлористым аммонием (0,21 *N*): $K_{20^\circ} = 0,0141$.

γ -Лактон сантоновой кислоты реагирует с жидким аммиаком⁹; удельное вращение лактона $[\alpha]_{1,9} = -11,9^\circ$, аммонийной соли амида сантоновой кислоты $[\alpha]_{2,0} = 41,8^\circ$. Константа скорости реакции $K_{20^\circ} = 0,0163$. Аммонийная соль сантоновой кислоты плохо растворима в жидком NH_3 , и поэтому реакция неудобна для изучения.

Метиламид пилоповой кислоты ($[\alpha]_{0,5} = 85,4$) реагирует с жидким аммиаком, причем удельное вращение падает до нуля; $K_{20^\circ} = 0,00301$.

При аммонолизе азотнокислого изопилокарпина ($[\alpha]_{1,6} = 59^\circ$) удельное вращение также падает до нуля. В присутствии NH_4NO_3 (0,08 *N*) $K_{20^\circ} = 0,00179$.

В результате предварительных опытов мы признали наиболее пригодной для исследования реакцию аммонолиза пилокарпина, которая сравнительно мало чувствительна к прибавлению аммонийных солей, что позволяет изучить катализ ими в широком интервале концентраций от 0,1 *N* до 5,0 *N*.

Реакция аммонолиза пилокарпина

Строение пилокарпина окончательно подтверждено его синтезом, осуществленным Преображенским с сотрудниками¹⁰. Пилокарпин

¹⁾ Извлечение из диссертации Г. С. Марковой на степень кандидата химических наук.

²⁾ Приводим удельное вращение в жидком аммиаке при 20° для линии *D*. Цифра рядом со скобками указывает концентрацию раствора (г/100 см³ раствора).

³⁾ Оеда⁵ показал, что при действии жидкого аммиака на ацетоновые соединения α -гидроксикислот отщепляется ацетон и образуется амид кислоты. [Температура плавления лактона глюконовой кислоты изменяется после обработки жидким аммиаком (140—141° вместо 150—151°)]. Повидимому, реакция протекает очень быстро⁶.

Таблица 2
Сводная таблица опытов по аммонолизу пилокарпина ¹⁾

№ опыта	Наименование катализатора	Концентрация катализатора, моль/л	Конц. хлорист. аммония, внесенного с пилокарпином, моль/л	Концентрация пилокарпина, г/см ³	Температура	Число измерений	Отклонение от среднего (‰)	Константа скорости реакции (средняя)
57	NH ₄ OOCCH ₃	0,208	—	1,51*	20,1	12	5,6	0,00216
30	»	1,02	0,100	2,07	20,1	9	2,6	0,0118
58	»	1,00	0,100	2,09	20,1	10	2,1	0,0120
68	»	1,09	0,103	2,10	20,1	10	1,9	0,0133
81	»	3,05	0,114	2,37	10,0	11	4,0	0,025
70	»	2,97	0,107	2,22	20,1	9	5,9	0,044
61a	»	3,57	0,098	2,02	20,1	8	1,8	0,055
59	NH ₄ OOCH	0,99	0,098	2,02	20,1	12	2,2	0,0093
61	»	2,93	0,101	2,07	20,1	9	2,2	0,0403
60	NH ₄ OOCCH ₂ CH ₃	0,98	0,100	2,04	20,1	11	2,9	0,0094
73	NH ₄ Cl	0,098	—	2,03	0,1	14	4,4	0,00049
5	»	0,095	—	1,97(a)	20,1	12	7,3	0,00109
4	»	0,107	—	2,21	20,1	14	6,4	0,00126
48	»	1,06	—	1,99	0,1	15	2,8	0,00322
90	»	1,04	—	0,47(a)	20,1	6	3,1	0,0084
54	»	0,99	—	1,02	20,1	8	2,5	0,0081
37	»	1,00	—	2,06	20,1	12	1,9	0,0080
6	»	1,00	—	2,10	20,1	10	2,2	0,0081
31	»	1,02	—	4,24	20,1	17	4,9	0,0081
32	»	1,00	—	4,14	20,1	15	3,4	0,0082
12	»	1,10	—	2,09	20,1	8	3,4	0,0091
87	»	3,18	—	1,98	10,0	11	3,6	0,0195
11	»	3,10	—	2,13	20,1	8	1,6	0,0307
24	»	2,90	—	2,02	20,1	8	1,6	0,0315
82	»	4,61	—	2,82	10,0	13	1,9	0,053
84	»	5,14	—	2,24	10,0	9	3,6	0,054
66	»	5,51	—	2,88	20,1	6	1,9	0,117
72	»	5,25	—	3,82	20,1	7	2,3	0,125
21	NH ₄ Br	1,00	0,103	2,14	20,1	12	5,5	0,0055
40	»	2,90	0,096	1,99	20,1	8	2,7	0,0221
67	»	4,05	0,209	4,35	20,1	7	0,7	0,0624
14	NH ₄ NO ₃	0,88	0,101	2,09	20,1	9	5,2	0,0052
20	»	0,99	0,099	2,06	20,1	12	6,4	0,0053
26	»	3,01	0,100	2,07	20,1	8	5,0	0,0124
27	»	2,53	0,098	2,05	20,1	10	3,7	0,0109
65	»	5,19	0,142	3,74	20,1	10	2,5	0,0320
71	»	8,04	0,206	4,29	20,1	11	3,3	0,036
50	»	0,104	—	2,11	0,1	15	2,3	0,00053
1	»	0,099	—	2,04	20,0	12	6,7	0,00132
53	»	0,104	—	2,11	20,1	15	4,8	0,00127
51	»	0,99	—	2,08	0,1	15	3,7	0,00161
2	»	0,95	—	1,98	20,1	10	6,0	0,0047
16	»	1,00	—	1,98	20,1	12	3,1	0,0045
89	»	1,09	—	1,23	20,0	11	5,6	0,0054
17	»	2,97	—	2,10	20,1	8	3,0	0,0121
22	NH ₄ J	0,97	0,098	2,01	20,1	11	5,6	0,0043
55	»	2,99	0,099	2,04	20,1	10	1,6	0,0107
64	»	4,94	0,216	4,50	20,1	9	7,2	0,020
56	NH ₄ ClO ₄	0,100	—	1,82*	20,1	10	4,2	0,00120
49	»	1,00	0,101	2,08	0,1	16	2,8	0,00107
9	»	0,99	0,099	2,04	20,1	11	3,6	0,0039
18	»	1,00	0,099	2,07	20,1	12	5,4	0,0041
28	»	2,85	0,094	1,95	20,1	12	3,0	0,0056
29	»	2,95	0,098	2,02	20,1	13	4,6	0,0056
77	»	2,96	0,110	2,30	30,0	11	3,3	0,0123
62	»	5,03	0,199	4,12	20,1	15	6,6	0,0058

¹⁾ Звездочкой отмечены опыты с основанием пилокарпина.

пином и только несколько (в табл. 2 отмечены звездочкой) со свободным основанием. Последнее выделялось из соли по методу, описанному Преображенским¹².

В табл. 3 приведены константы скорости реакции аммонолиза пилокарпина в 1,0 *N* растворе аммонийной соли. Звездочкой отмечены опыты, при которых в 1,0 *N* растворе катализатора, поименованного в заголовке, содержался 0,1 *N* NH_4Cl . Таким образом, можно оценить прирост константы, обусловленный примесью NH_4Cl ¹⁾ (в 3 *N* растворе не больше 3%).

Соли минеральных кислот — препараты Кальбаума и де-Гаена «для анализа». Муравьиная, уксусная и бензойная кислоты представлены Е. Гурьяновой¹³.

Методика работы. Ввиду хорошей растворимости пилокарпина в жидком аммиаке в поляриметрическую трубку бралась навеска пилокарпина и катализатора, и после монтажа трубки в термостате непосредственно перед опытом в нее вводился жидкий аммиак.

В качестве примера приводим протоколы трех характерных опытов.

	I	II	III
Навеска солянокислого пилокарпина в г	0,0679	0,0672	0,3808
Навеска NH_4Cl в г	—	0,1347	0,9670
Объем раствора в см^3	2,85	2,78	3,68
Концентрация пилокарпина в г/100 см^3	2,03	2,06	2,88
Концентрация NH_4Cl (<i>N</i>)	0,098	1,00	5,51
Температура $\pm 0,2^\circ \text{C}$	0,1	20,1	20,1

I			II			III		
$T_{\text{мин}}$	$\alpha - \alpha_\infty$	$K \cdot 10^5$	$T_{\text{мин}}$	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$K \cdot 10^4$	$T_{\text{мин}}$	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$K \cdot 10^2$
0	1,89	—	0	1,23	—	0	0,41	—
0,75	1,89	43	5,28	1,12	77	0,57	0,35	121
16,0	1,86	48	11,8	1,04	80	1,91	0,25	112
29,5	1,83	52	15,8	0,92	80	3,31	0,17	116
59,5	1,76	51	21,9	0,81	83	6,00	0,08	118
94,9	1,69	47	27,2	0,75	79	8,73	0,04	116
153	1,60	50	37,8	0,63	77			
184	1,53	51	47,8	0,51	80			
213	1,47	51	57,9	0,41	83			
258	1,40	49	72,8	0,32	80			
305	1,34	49	87,8	0,24	81			
361	1,28	50	118	0,12	80			
414	1,17	50	148	0,07	80			
520	1,04	51						
630	0,90	50						

$$K_{\text{ср.}} = 0,117$$

$$K_{\text{ср}} = 0,0080$$

$$K_{\text{ср}} = 0,00049$$

Таблица 3

Константы скорости реакции аммонолиза пилокарпина, осуществленной в 1 *N* растворах аммонийных солей 20,1°

$\text{NH}_4\text{O}_2\text{CCH}_3$	NH_4Cl	NH_4NO_3	NH_4ClO_4
0,0116 *	0,0091 * (2,09)	0,0053 *	0,0039 *
0,0120 *	0,0081 (a) (0,47)	0,0049	0,0041 *
0,0122 *	0,0082 (1,02)	0,0050	—
—	0,0080 (2,06)	0,0045	—
—	0,0081 (2,10)	—	—
—	0,0079 (4,24)	—	—
—	0,0082 (4,14)	—	—

¹⁾ Прирост константы, обусловленный примесью NH_4Cl , тем меньше, чем слабее кислота, катализирующая реакцию.

Результаты измерений

Результаты измерений сведены в табл. 2. В табл. 3, на которую мы уже несколько раз ссылались, сопоставлены параллельные измерения с 1 N раствором катализатора (звездочкой отмечены опыты, в которых была примесь 0,1 N NH_4Cl), а — препарат (табл. 1), в скобках — концентрация пилокарпина.

В табл. 4 сопоставлены значения констант скорости реакции, катализируемой аммонийными солями.

 Таблица 4.¹⁾

Константы скорости реакции аммонолиза пилокарпина

N	NH_4Ac^*	NH_4Bz^*	NH_4Fr^*	NH_4Cl	NH_4Br	NH_4NO_3	NH_4I	NH_4ClO_4
0,1	[0,0011]	—	—	0,0012 0,00049(0,1)	—	0,0012	—	0,0012
1,0	[0,0110]	[0,0084]	[0,0083]	0,0081	[0,0050]	0,0048 0,00162(0,1)	[0,0041]	0,0038
3,0	0,0445 0,025(10)	—	0,0403	0,0316 0,0184(10)	0,0221	0,0121	0,0107	0,0057 0,0123(30)
5,0	—	—	—	0,113 0,053(10)	0,0624	0,0310	0,020	0,0058
8,0	—	—	—	—	—	0,036	—	—

В табл. 5 и на рис. 1 сопоставлены удельные каталитические константы (20°), вычисленные из расчета на единицу концентрации катализатора (первая цифра в каждой графе, см. также рис. 1); удельные каталитические константы выражены также в процентах, причем за 100% принята константа для 0,1 N раствора NH_4Cl (вторая цифра) или константа для каждой из концентраций NH_4Cl (третья цифра).

Таблица 5

Удельные каталитические константы

N	NH_4Ac	NH_4Cl	NH_4Br	NH_4NO_3	NH_4I	NH_4ClO_4
0,1	110	120	120	120	120	120
	91	100	100	100	100	100
	91	100	100	100	100	100
1,0	110	81	50	48	41	38
	91	68	42	40	34	32
	135	100	62	57	50	47
3,0	146	105	73	40	35	29
	122	88	61	33	30	24
	133	100	69	38	34	27
5,0	—	226	125	62	40	12
	—	188	104	52	33	10
	—	100	55	23	18	5

¹⁾ В круглых скобках указано, при какой температуре выполнено измерение. Там, где нет указаний, температура равна $20,1^\circ$. В квадратные скобки заключены исправленные значения констант.

*) NH_4Ac — $\text{NH}_4\text{O}_2\text{CCH}_3$; NH_4Bz — $\text{NH}_4\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5$; NH_4Fr — $\text{NH}_4\text{O}_2\text{CH}$.

Полученные результаты позволяют сделать такие выводы:

1. Каталитическая активность разбавленных растворов (0,1 N) аммонийных солей одинакова в пределах ошибок измерений.
2. При повышении концентрации растворов аммонийных солей наблюдаются индивидуальные различия в их каталитической активности:

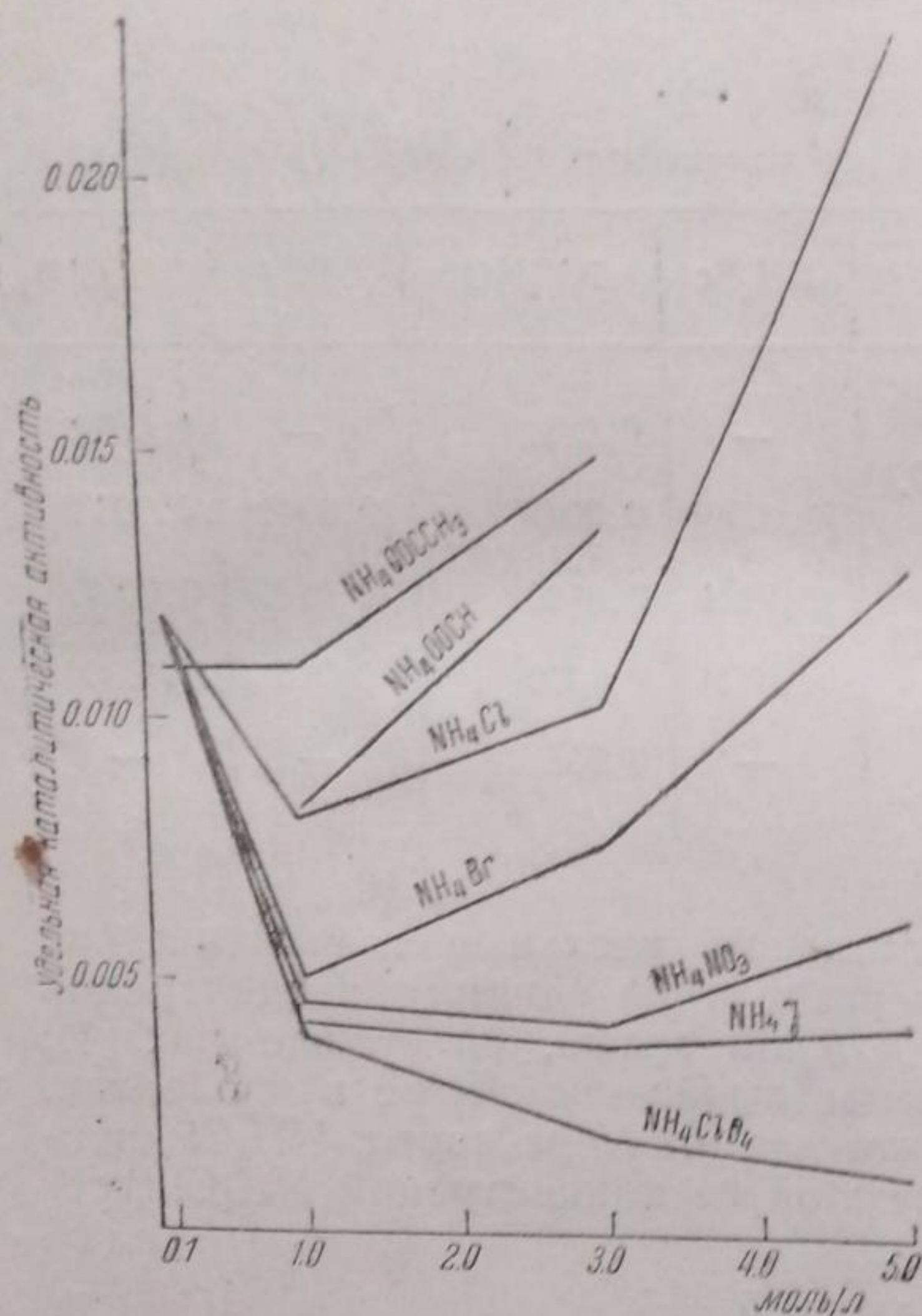
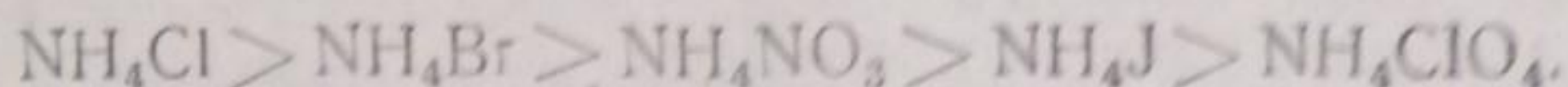
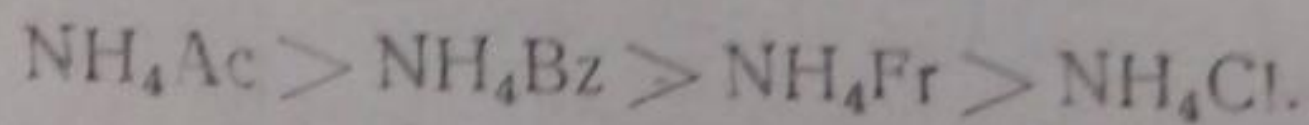


Рис. 1

литическая активность непрерывно падает с ростом концентрации.

4. Удельная каталитическая активность уксуснокислого аммония возрастает, не переходя через минимум. Каталитическую активность $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{NH}_4$ и HCO_2NH_4 не удалось подробно изучить вследствие их недостаточной растворимости в жидком аммиаке. По имеющимся данным, она падает в такой последовательности:



Солевой эффект

К растворам солянокислого и азотнокислого пилокарпина, содержащим 0,1 N соли, прибавлялась нейтральная соль в таком количестве, что получался 2 N раствор последней.

В табл. 6 приводится сводка результатов кинетических измерений, проведенных в присутствии нейтральных солей.

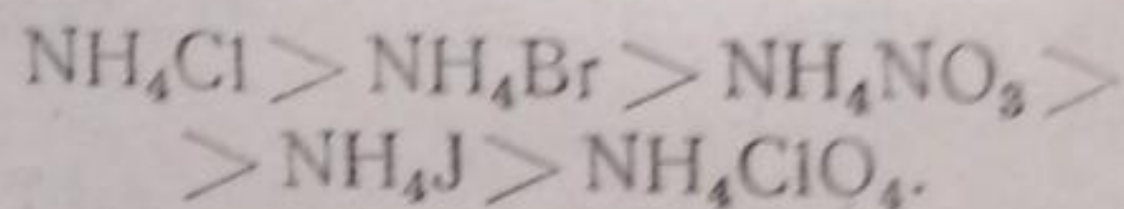
Сопоставим значения констант, полученных в этих опытах (табл. 7).

Из данных табл. 7 следует:

1. Прибавление нейтральной соли к кислоте может значительно повысить скорость реакции.

Эти различия возрастают с повышением концентрации катализатора. Удельная каталитическая активность NH_4ClO_4 в 5 N растворе составляет только 5% от удельной каталитической активности NH_4Cl .

3. Кривые изменения удельной каталитической активности в зависимости от концентрации для большинства минеральных кислот проходят через минимум (рис. 1). Он расположен в области концентраций 1,0—2,0 M. Вогнутость кривых неодинакова: $\text{NH}_4\text{Cl} < \text{NH}_4\text{Br} < \text{NH}_4\text{NO}_3 < \text{NH}_4\text{J} < \text{NH}_4\text{ClO}_4$. Перейдя через минимум, кривые возрастают тем скорее, чем сильнее катализирует кислота, т. е. в последовательности:



У кривой NH_4ClO_4 минимум отсутствует; удельная каталитическая активность

Таблица 6

Сводка опытов, проведенных с добавлением нейтральных солей

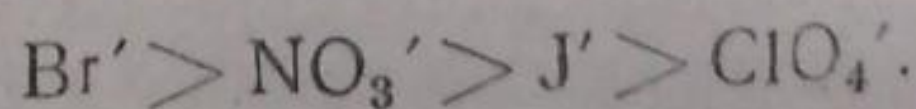
№ опыта	Формула кислоты и нейтральной соли	Концентрация кислоты, <i>N</i>	Концентрация соли, <i>N</i>	Концентрация пилокарпина г/100 см ³	Температура °C	Количество измерений	Среднее отклонение от средн. %	Константа скорости реакции (средняя)
74	NH ₄ Cl + NaBr	0,101	2,02	2,08	0,1	13	3,6	0,00112
36	NH ₄ Cl + NaBr	0,096	1,96	2,03	20,1	14	3,2	0,00312
75	NH ₄ Cl + NaNO ₃	0,102	2,07	2,11	0,1	13	3,1	0,00071
34	NH ₄ Cl + NaNO ₃	0,100	1,98	2,06	20,1	13	2,0	0,00250
42	NH ₄ Cl + NaJ	0,101	2,04	2,11	20,1	12	5,3	0,0021
76	NH ₄ Cl + NaClO ₄	0,101	1,99	2,07	0,1	12	4,7	0,00038
36	NH ₄ Cl + NaClO ₄	0,100	1,98	2,06	20,1	12	2,0	0,00151
39	NH ₄ NO ₃ + NaBr	0,100	1,99	2,09	20,1	13	3,1	0,00298
52	NH ₄ NO ₃ + NaNO ₃	0,095	1,93	1,98	20,1	11	2,0	0,00202
38	NH ₄ NO ₃ + NaClO ₄	0,102	2,03	2,11	20,1	15	3,6	0,00161

Таблица 7

Константы скорости реакции, проведенной в присутствии нейтральных солей

T° C	Кислота	NaBr	NaNO ₃	NaJ	NaClO ₄	Без соли
0,1	NH ₄ Cl	0,00112	0,00071	—	0,00038	0,00049
20,1	NH ₄ Cl	0,0031	0,0025	0,0021	0,0015	0,0012
20,1	NH ₄ NO ₃	0,0030	0,0025	—	0,0016	0,0012

2. Наблюдается такая же зависимость каталитической активности от аниона, которая отмечалась выше и которая интерпретировалась, как автосолевой эффект:



Энергия активации

Мы провели кинетические измерения при 0,1, 10,0, 20,1 и 30,0° (табл. 2 и 6). В табл. 8 и 9 приводим значения энергии активации реакции аммонолиза пилокарпина, вычисленные на основании этих данных.

Таблица 8

Энергия активации реакций аммонолиза пилокарпина

Кислоты, <i>N</i>	NH ₄ Ac	NH ₄ Cl	NH ₄ NO ₃	NH ₄ ClO ₄
0,1	—	7 000	7 100	—
1,0	—	7 800	8 700	10 500
3,0	9 300	10 000	—	14 000
5,0	—	13 000	—	—

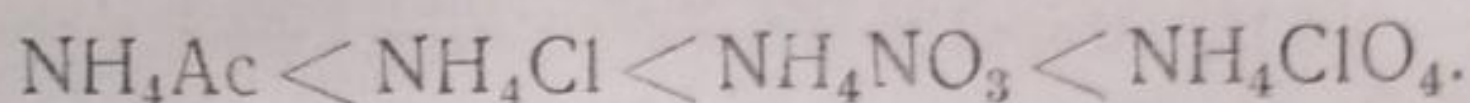
Таблица 9
Энергия активации реакции аммонолиза пилокарпина

NH_4Cl (0,1 N)	NH_4Cl (0,1 N) + + NaBr (2 N)	NH_4Cl (0,1 N) + + NaNO_3 (2 N)	NH_4ClO_4 (0,1 N) + + NaClO_4 (2 N)
7 000	8 200	10 000	10 900

Из данных табл. 8 и 9 следует:

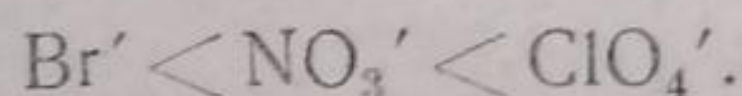
1. При катализе реакции аммонолиза пилокарпина разбавленными растворами кислот энергия активации не зависит от аниона кислоты.

2. При повышении концентрации катализатора становятся заметными различия в энергии активации реакции в зависимости от аниона кислоты. Энергия активации тем больше, чем слабее катализатор:



3. С повышением концентрации катализатора растет энергия активации реакции и, по видимому, в тем большей степени, чем слабее катализатор.

4. Прибавление к разбавленному раствору кислоты большого количества нейтральной соли, вызывающее ускорение реакции, повышает энергию активации. При этом сохраняется последовательность:

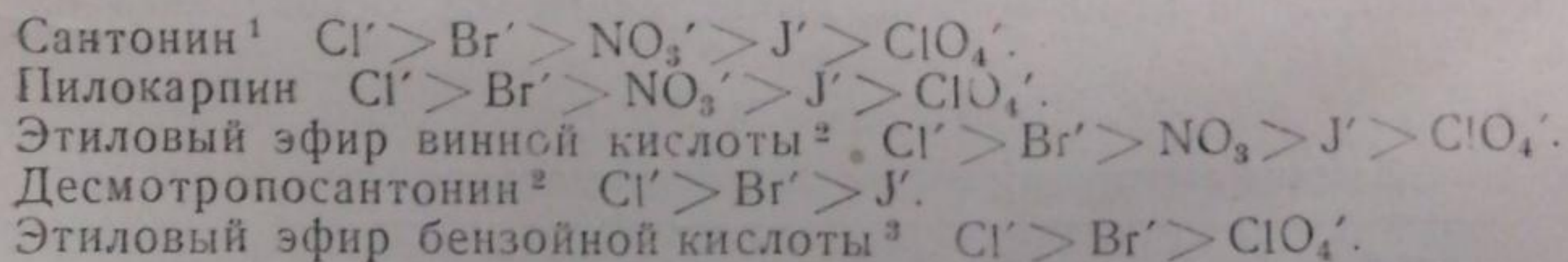


Обсуждение результатов

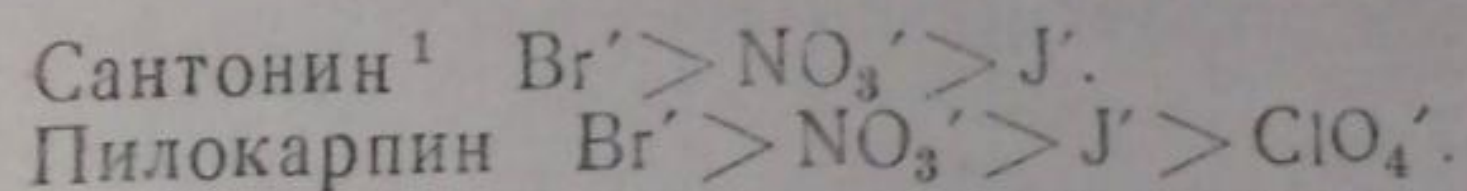
Целесообразно сопоставить результаты этой работы с данными, полученными при кислотном катализе других реакций аммонолиза лактонов и эфиров в жидком аммиаке.

Повышение концентрации кислоты и прибавление нейтральных солей изменяет удельную каталитическую активность ионов аммония. При катализе всех изученных реакций влияние анионов сказывается в одинаковом направлении как при автосолевом, так и при солевом эффекте.

Повышение концентрации кислоты — автосолевой эффект



Прибавление нейтральной соли — солевой эффект



Чем выше концентрация кислот, тем разительнее становятся различия в их каталитической активности (табл. 10).

Таблица 10
Относительная каталитическая активность кислот

Реакция аммонолиза	Концентрация кислоты	NH ₄ Ac	NH ₄ Bz	NH ₄ Cl	NH ₄ Br	NH ₄ NO ₃	NH ₄ J	NH ₄ ClO ₄
Сантонин	0,01	78	—	100	100	100	100	100
Сантонин	0,1	85	84	100	95	88	84	79
Эфир бензойной кислоты	0,3	—	123	100	77	—	—	57
Пилокарпин	1,0	135	104	100	62	57	50	47
Десмотропосантонин	1,5	—	—	100	63	—	42	—
Пилокарпин	3,0	133	—	100	69	38	34	27
Пилокарпин	5,0	—	—	100	55	28	18	5

Коэффициенты, конечно, могут изменяться от реакции к реакции, но, повидимому, приведенные в табл. 11 дают правильное представление об относительной каталитической активности кислот при разной их концентрации, так как данные для разных реакций согласуются друг с другом.

Если судить по коэффициентам электропроводности¹³, активности²² и осмотическим коэффициентам²¹, то в растворах аммонийных и нейтральных солей с разными анионами междуионные силы падают в той же последовательности, как каталитическая активность: Cl' > Br' > NO₃' > J' > ClO₄'. Поэтому возникает мысль о том, что наличие электростатического силового поля анионов сказывается (непосредственно или косвенно) на каталитической активности ионов аммония. Если при этом иметь в виду только параллелизм между интенсивностью силового поля анионов и каталитической активностью, то можно ожидать, что прибавление нейтральной соли или повышение концентрации кислоты, усиливающие междуионное взаимодействие в растворе, приводят к повышению удельной каталитической активности кислоты. Можно также ожидать, что энергия активации реакции будет закономерно изменяться в зависимости от концентрации и аниона кислоты и нейтральной соли, причем понижению удельной каталитической активности будет сопутствовать повышение энергии активации.

Опыт показывает, что при введении нейтральной соли в разбавленный раствор кислоты ее каталитическая активность действительно увеличивается¹⁾ (табл. 11).

Таблица 11
Изменение каталитической активности кислоты при добавлении нейтральных солей (каталитическая активность кислоты принята равной 100)

Реакция аммонолиза	Кислота	Концентрация кислоты N	Концентрация соли, N	NaBr	NaNO ₃	NaJ	NaClO ₄
Сантонин {	NH ₄ NO ₃	0,05	1,0	132	106	100	—
	NH ₄ Br	0,05	1,0	121	107	95	—
Пилокарпин {	NH ₄ Cl	0,1	2,0	258	203	175	125
	NH ₄ NO ₃	0,1	2,0	251	168	—	133

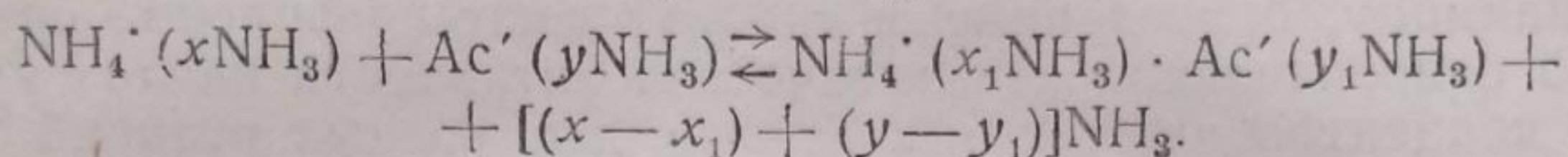
¹⁾ До сих пор, к сожалению, не изучено влияние концентрации и катиона соли на каталитическую активность кислоты.

Но при повышении концентрации кислоты ее удельная каталитическая активность сначала падает и в ряде случаев, пройдя через минимум, возрастает в области высоких концентраций (рис. 1). Далее, в соответствии с высказанным предположением, энергия активации растет с Cl' к ClO_4' , но при повышении концентрации как кислоты, так и при добавлении нейтральной соли, она не падает, а растет.

В качестве возможного объяснения этих фактов выскажем следующее.

По мере повышения концентрации раствора кислоты сольватированные ионы сближаются, усиливается междуионное взаимодействие. В жидком аммиаке, растворителе со сравнительно низкой диэлектрической постоянной, при этом образуются ионные пары, возможно, и более сложные комплексы ионов. С повышением концентрации раствора изменяется также число молекул растворителя сольватирующих ионов.

Эти процессы можно изобразить уравнением:

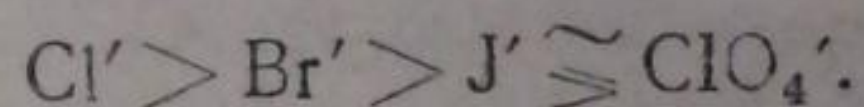


Весьма вероятно, что каталитическая активность сольватированных ионов аммония зависит от состояния, в котором они находятся в растворе.

В частности, ассоциация сольватированных ионов, образование своеобразных молекул, состоящих из ионов с деформированными электронными оболочками и связанных друг с другом не только электростатическими, но и обменными силами, может понизить каталитическую активность ионов аммония. Подобное явление мы наблюдали¹⁴ при катализе растворами некоторых слабых кислот (фенолят и нафтолят аммония, сукцинимид).

Вводя в разбавленный раствор аммонийной соли большое количество нейтральной соли, мы осуществляем раствор, разбавленный по отношению к сольватированным протонам и концентрированный по отношению к анионам. Условия образования и степень сольватации ионных пар, образованных ионами аммония и анионами, отличаются от тех, которые имеют место в концентрированных растворах аммонийных солей. При растворении нейтральной соли ионы последней сольватируются. При высокой концентрации нейтральной соли часть молекул растворителя входит в состав сольватных оболочек ионов соли. Этот процесс может понизить степень сольватации ионов аммония, повысить их концентрацию.

Мы предполагаем, что при понижении степени сольватации ионов аммония усиливается их каталитическая активность, что вызвано как энергетическим, так и стерическим фактором. При сольватации выделяется энергия, поэтому свободная энергия протона возрастает при десольватации. В стерическом же отношении сольватная оболочка затрудняет взаимодействие протона с молекулой субстрата. Степень сольватации ионов аммония в концентрированных растворах должна зависеть от силового поля аниона. В 5*N* растворе соли на каждую молекулу последней приходится только 5—6 молекул аммиака — соотношение обычное для аммиакатов. Известно, что в аммиакатах число молекул аммиака, окружающих центральный ион металла, и прочность комплекса возрастают с увеличением радиуса и поляризуемости аниона^{15,16}. Этому правилу следуют и аммиакаты аммонийных солей¹⁷⁻²⁰. Степень сольватации иона аммония падает в такой последовательности в зависимости от аниона:



Естественно предположить, что такая же зависимость имеет место в концентрированных растворах аммонийных солей.

Таким образом, мы считаем возможным объяснить своеобразный ход кривых удельной каталитической активности сильных минеральных кислот в жидком аммиаке изменением состояния ионов аммония в зависимости от силового поля анионов.

Заметим, что минимум на кривых удельной каталитической активности приходится примерно на ту же область концентраций, что и минимум на кривых осмотических коэффициентов растворов названных кислот²¹. Этот факт подкрепляет наши соображения о зависимости каталитической активности ионов аммония от их состояния в растворе.

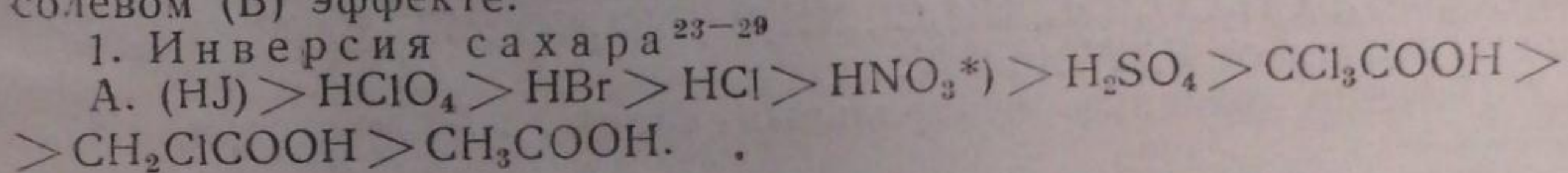
Если судить по измерениям скорости реакции аммонолиза сantonина и пилокарпина, удельная каталитическая активность уксусной кислоты остается постоянной в довольно широком интервале концентраций и дальше непрерывно растет. В разбавленном растворе она ниже удельной каталитической активности аммонийных солей сильных минеральных кислот. Мы ставим это в связь с тем, что уже в разбавленных растворах уксусной кислоты значительная часть ионов связана в ионные пары¹³. Когда концентрация раствора повышается настолько, что становится заметной десольватация ионов, удельная каталитическая активность растет. Следует признать, что катализ карбоновыми кислотами в жидком аммиаке до сих пор изучен крайне недостаточно. Представляет несомненный интерес более детальное исследование катализа различными замещенными карбоновыми кислот параллельно с измерением электропроводности их растворов.

Наши данные относительно энергии активации реакции мы рассматриваем как предварительные. Желательно определить энергию активации еще нескольких реакций аммонолиза, осуществленных в присутствии различных кислот и нейтральных солей. Желательно также сравнить результаты, полученные путем измерений в разных интервалах температур. Результаты настоящей работы говорят о связи энергии активации реакции и междуионного взаимодействия в реакционной смеси.

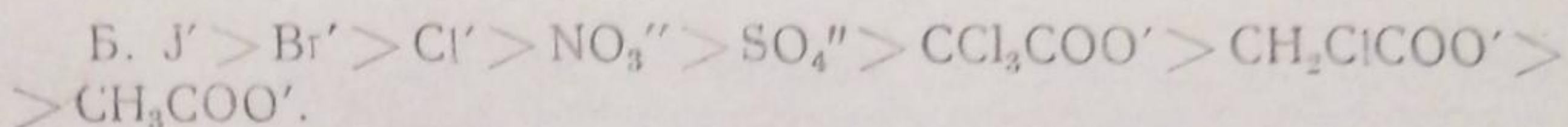
Все высказанные выше соображения мы рассматриваем лишь только как вероятную гипотезу, пользуясь которой можно объяснить наблюдаемые факты. Все попытки ориентироваться в катализе концентрированными растворами кислот сильно затруднены отсутствием теории концентрированных растворов.

Мы считаем также необходимым подчеркнуть серьезный и принципиальный дефект наших рассуждений. Изменение удельной каталитической активности катализатора мы приписали изменению его состояния при повышении концентрации или при добавлении постороннего электролита, но не принимали во внимание, что изменение состояния реагирующих молекул в концентрированных растворах электролитов также может сказаться на скорости реакции.

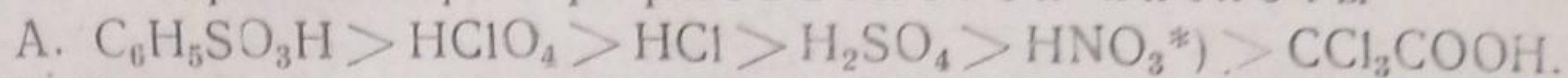
Судя по известному нам литературному материалу относительно кислотного катализа концентрированными водными растворами кислот, последовательность их относительной каталитической активности не для всех реакций одинакова, но для одной и той же реакции влияние анионов сказывается одинаково при автосолевом (А) и солевом (Б) эффекте.



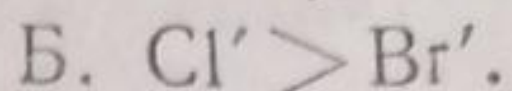
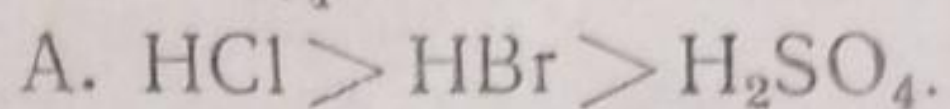
*) Положение HNO_3 в ряду зависит от концентрации раствора.



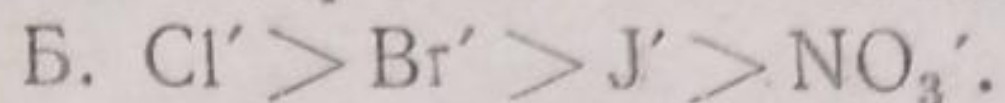
2. Гидролиз фосфорноватистой кислоты³⁴



3. Гидролиз синильной кислоты^{30,31}



4. Гидролиз этилацетата^{32,33}



Отметим сходство рядов, полученных для солевого эффекта реакции гидролиза и солевого и автосолевого эффекта реакции аммонолиза эфиров и лактонов. Те различия, которые в прежних работах мы были склонны объяснить различным состоянием кислот в концентрированных водных и аммиачных растворах, вероятно, правильнее отнести за счет различия механизма реакции гидролиза сахарозы и сольволиза эфира, катализируемых кислотами.

До сих пор в жидком аммиаке изучался катализ только реакций аммонолиза эфиров и лактонов, т. е. одноптипных реакций. В дальнейшем необходимо проверить, остаются ли установленные закономерности в силе при кислотном катализе иных реакций в жидком аммиаке.

Изложенное выше позволяет критически подойти к некоторым высказываниям относительно катализа концентрированными водными растворами кислот.

Очевидна ошибочность мнения Ганча³⁵, согласно которому каталитическая активность концентрированных растворов кислот дает правильное представление об относительной силе гомогенных сильных кислот. Как мы убедились, различия вызваны особенностями автосолевого эффекта, которые не для всех реакций одинаковы. По этой же причине прямая зависимость между каталитической активностью концентрированных растворов кислот и каким-либо из свойств последних (активность, функция³⁶ кислотности), даже если и оправдывается в отдельных случаях, а priori не может иметь универсального применения.

Вплоть до последнего времени некоторые авторы²⁷ проводили параллель между каталитическим действием кислот и их термодинамической активностью. Наша работа наглядно опровергает существование подобной зависимости.

В заключение следует заметить, что исследование кислотного катализа в жидком аммиаке, при котором в качестве катализаторов применялись разнообразные кислоты, начиная от таких слабых, как ацетамид¹⁴ и кончая концентрированным раствором хлорной кислоты, полностью подтвердило плодотворность применения теории кислотно-основного равновесия Бренстеда и к этому своеобразному растворителю.

Приносам благодарность Н. А. Преображенскому за предоставление препаратов и А. М. Моносзону за интерес к работе.

Выводы

1. Измерена скорость реакции аммонолиза пилокарпина в жидком аммиаке при 0°, 20° и 30° в присутствии аммонийных солей (HCO_2NH_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{NH}_4$, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$, NH_4Cl , NH_4Br , NH_4NO_3 , NH_4J , NH_4ClO_4) при концентрациях от 0,1 N до 5 N.

2. Изучено влияние нейтральных солей (2 N раствора NaBr,

*) Положение HNO_3 в ряду зависит от концентрации раствора.

NaNO_3 , NaJ , NaClO_4) на скорость реакции, при катализе 0,1 V раствором NH_4Cl и NH_4NO_3 .

3. Установлено, что при повышении концентрации кислоты и при прибавлении нейтральной соли изменяется удельная каталитическая активность ионов аммония, причем влияние анионов сказывается одинаково: $\text{Cl}' > \text{Br}' > \text{NO}_3' > \text{J}' > \text{ClO}_4'$.

Москва
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Лаборатория сжиженных газов

Поступило в редакцию
31 марта 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шатенштейн, Журнал физич. химии, 6, 33, 1936.
2. А. И. Шатенштейн, Журнал физич. химии, 8, 696, 1936.
3. L. Fellingner, L. Audrieth, J. Am. Chem. Soc., 60, 579, 1938.
4. А. И. Шатенштейн, Журнал физич. химии, 6, 26, 1936.
5. H. Ôeda, Bull. Chem. Soc. Japan, 11, 385, 1936.
6. J. Glattfeld a. D. Macmillan, J. Am. Chem. Soc., 58, 898, 1936.
7. С. Медведев, Е. Алексеева, Труды Хим. института им. Карпова, № 5, 1926.
8. Л. Чугаев, Ber., 31, 364, 1873.
9. А. Абкин и С. Медведев, Журнал общей химии, 4, 1407, 1934.
10. Н. А. Преображенский, Известия Акад. Наук, № 6, 933, 1936.
11. Н. А. Преображенский, Частное сообщение.
12. Н. А. Преображенский, Ber., 66, 1539, 1933.
13. Е. Н. Гурьянова, В. А. Плесков, Журнал физич. химии, 8, 345, 1936.
14. Г. С. Маркова и А. И. Шатенштейн, Журнал физич. химии, 13, 1939.
15. Ван-Аркель, Химическая связь с электростатической точки зрения, гл. XIII, 1934.
16. W. Biltz, W. Hansen, Z. anorg. Chem., 127, 1, 1923.
17. Kandall, Davidson, J. Am. Chem. Soc., 42, 1141, 1920.
18. G. Spacu, P. Voichescu, Z. anorg. Chem., 233, 197, 1937.
19. C. Mazzetti, F. de Carli, Gazz. Chim. Ital., 56, 29, 1926.
20. C. Smeets, C., 1926, II, 39.
21. А. Шатенштейн и Л. Ускова, Журнал физич. химии, 6, 985, 1935.
22. В. А. Плесков, А. М. Моносзон, Журнал физич. химии, 6, 513, 1935.
23. A. Hantzsch, A. Weissberger, Z. physik. Chem., 125, 251, 1927.
24. H. E. Armstrong, Wheeler, Chem. News, 103, 133, 1911.
25. F. P. Worley, Proc. Roy. Soc., 90, 81, 102, 1916.
26. L. Bowe, J. Phys. Chem., 31, 291, 1927.
27. V. K. Kriehle, J. Am. Chem. Soc., 57, 15, 1935.
28. J. Spohr, J. prakt. Chem. [2], 32, 32, 1885.
29. J. Spohr, J. prakt. Chem. [2], 33, 265, 1886.
30. V. K. Kriehle, A. L. Peiker, J. Am. Chem. Soc., 55, 2326, 1933.
31. V. K. Kriehle, J. G. Mc. Nally, J. Am. Chem. Soc., 51, 3368, 1929.
32. G. Poma, Gazz. Chim. Ital., 41, I, 353, 1911.
33. R. A. Robinson, Trans. Farad. Soc., 26, 217, 1930.
34. B. Blaser, Z. physik. Chem., 167, 441, 1934.
35. A. Hantzsch, Z. Elektrochem., 29, 221, 1923.
36. L. Hammett, A. Deyrup, J. Am. Chem. Soc., 54, 2721, 1932.

КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ

«КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ» (т. 4, вып. 1, 2—3, 4, 5, 6—8, 1938 г. Ответственный редактор проф. А. В. Думанский)

Перед «Коллоидным журналом» стояли ответственные задачи: он должен был помочь многочисленным кадрам, работающим в области коллоидной химии, в деле обмена опытом, содействовать сближению коллоидной химии с физической и органической химией и повышению теоретического и экспериментального уровня коллоидно-химических исследований. Эти задачи редакция журнала могла разрешить только непрерывной борьбой за высокий уровень журнала. В какой же мере эти условия учитывались в работе редакции журнала, как удовлетворял журнал поставленным перед ним задачам? Ознакомление с содержанием журнала за 1938 г. показывает, что, к сожалению, журнал был полностью предоставлен самотеку и благодаря неограниченному либерализму редакции стал «тихой пристанью» для работ самого сомнительного характера.

Для примера возьмем статью Ф. Шемякина и М. Куперман «Об изменении вязкости золь лиофильных коллоидов» (стр. 363—368, вып. 4). Авторы действовали на растворы ацетилцеллюлозы растворами солей $KMnO_4$, $Ca(NO_3)_2$ и $FeCl_3$ в ацетоне. При этом получились довольно причудливой формы кривые, в которых крайне трудно усмотреть указываемое авторами число точек перегиба (табл. 6). Однако, далее авторы развивают теорию образования этих минимумов, основанную на сложении процессов «ослизнения» ионов соли (!) и «высаливающего» действия соли. По этой необыкновенной концепции мицеллы вначале защищают ионы соли как бы «шубкой» от окружающих ионов — это и есть процесс «ослизнения» ионов. Эти «шубки» образуются до тех пор, пока не будет использован весь наличный запас мицелл. «Периодическое изменение вязкости можно объяснить таким образом, что ионы из адсорбционного слоя диффундируют внутрь мицелл и связываются мицеллами более прочно, чем в адсорбционном слое. Эти усложненные мицеллы способны «ослизнить» новое количество ионов прибавляемой дальше соли, и процесс вновь проходит ранее описываемые стадии» (стр. 368). Авторы находят, что эта теория «ослизненных» ионов, диффундирующих внутрь мицелл, напоминает «несколько» теорию двойного слоя по Штерну! Вряд ли нужно разбирать эту лженаучную фантастику.

В том же номере журнала можно найти статью П. Михалева «Периодические наслоения» (стр. 373—376), в которой утверждается, например, что если колбу, объемом в 500 см^3 , наполненную до половины дистиллированной водой, выставить на месяц на окно, то на внутренних стенках колбы происходит конденсация паров воды в виде периодических слоев капель! Однако на рис. 1 (стр. 374) пузырьки или капли видны также и в нижней части колбы, где должен быть сплошной слой воды. Остается предположить, что либо взятая колба была недостаточно чистой, либо же, что вся вода испарилась, но об этом в статье нет никаких замечаний (испарение воды могло произойти, так как в пробке колбы было отверстие, причем в статье нет указаний о защите колбы от пыли). Вся работа проведена в том же чрезвычайно небрежном, грубо качественном духе.

На ту же тему в журнале помещена статья С. Харамоненко «К вопросу об ограниченности периодических наслоений» (стр. 235—239). В этой статье автор исходит из найденного Христиансеном и Вульфом результата, по которому число линий при образовании периодических осадков должно быть ограниченным; Христиансен и Вульф при этом, по утверждению автора, получили значительное расхождение вычисленных и экспериментально найденных величин. Автор объяснил это несоответствие гидратацией диффундирующих частиц и почему-то решил, что при реакции образования бихромата серебра и иодистого свинца можно дегидратировать диффундирующие молекулы, с одной стороны, повышением температуры до 38° (!), а с другой — прибавлением к раствору $0,001\text{ N}$ лимонной кислоты (!!). Не ищите, конечно, в статье и тени доказательства возможности дегидратации $AgNO_3$, $0,001\text{ N}$ лимонной кислотой. Автор спокойно проводит свои опыты и затем под лупой подсчитывает число колец, которое оказывается точно соответствующим теории!

Самое любопытное это то, что если взять оригинальную работу Христиансена и Вульфа (*Z. physik. Chem.*, **В 26**, 187, 1934), то на стр. 192 указывается не совпадение экспериментальных и теоретических данных о числе колец (для $Ag_2Cr_2O_7$ 65 вместо $2 \cdot 32 = 64$), полученное с самого начала этими авторами. Совершенно непонятно, каким образом С. Харамоненко умудрился извлечь из этой статьи прямо противоположные данные.

Незачем доказывать, что помещение в журнале серии подобных работ по периодическим реакциям может послужить только научной дискредитации этой проблемы.

Большое место в журнале занимает серия работ проф. Думанского и его сотрудников по вопросу о связанной воде в коллоидах. Эту серию работ мы отнюдь не сравниваем с разобранными выше работами. Эту серию работ мы ввиду того, что эти работы ведутся уже несколько лет и проводятся большим числом сотрудников и последователей проф. А. В. Думанского. Решение проблемы связанной воды имеет актуальное значение для понимания ряда важнейших процессов. Между тем вся эта серия работ основана на некритическом применении «метода нерастворяющего объема», известного по работам других ученых (Зеренни, Поляни) уже около 20 лет. Этот метод основан на определенном предположении о том, что вода в сольватной оболочке теряет свою способность к растворению какого-либо вещества, растворимого в свободной воде. Вследствие этого концентрация подобного индикаторного вещества в интермицеллярной жидкости должна быть несколько выше той, которую следовало бы ожидать при условии равномерного распределения индикатора во всем объеме растворителя. Избыток концентрации индикаторного вещества в растворе является мерой нерастворяющего объема и, тем самым, гидратации дисперсной фазы. Это изменение концентрации индикатора зависит также от адсорбции индикатора коллоидом и от изменения активности растворителя в присутствии индикатора. Основной предпосылкой метода является отсутствие непосредственного взаимодействия между коллоидным веществом и индикатором; в этом, и только в этом случае можно изучать связь нерастворяющего объема и активности растворителя, как это делает проф. А. В. Думанский. Проф. А. Думанский, однако, забывает о необходимости тщательного контроля индифферентности индикатора по отношению к коллоидному веществу или без всякой проверки принимает адсорбцию индикатора незначительной. Постепенно в этих работах совершенно утратилось критическое отношение к выбору индикаторов. После этих замечаний можно понять появление в рецензируемом журнале таких статей, как работа А. Думанского и Т. Гранской «Сольватация коллоидов в органических растворителях» (стр. 291—299), в которой индикатором для системы каучук—нитробензол служит «обезвоженный этиловый спирт» (!), который является хорошим коагулятором для каучука. Тот же этиловый спирт является в этой работе «индифферентным» индикатором для системы... ацетилцеллюлоза—бензол. Между тем, общеизвестно, что и каучук и ацетилцеллюлоза набухают в спирту, и поэтому выбор подобных индикаторов лишает метод всякого физического смысла. Для теоретического истолкования результатов авторы не нашли ничего лучшего, как применение уравнения Бродлея, выведенного для адсорбции... аргона на слюде. Следует заметить, кроме того, что статья написана очень тяжелым языком, так например, авторы пишут (стр. 292): «Оставляя в стороне действие силового поля и принимая во внимание межмолекулярные силы (!), обуславливающие как ассоциацию, так и сольватацию, подобное представление (представление Роговина) не дает объяснения процесса сольватации порошкообразных веществ нерастворимых, но вступающих во взаимодействие со средой, образуя диффузную лиосферу из молекул органических растворителей». Что можно понять из этой цитаты?

Цитируемая статья опубликована в вып. 4 журнала. Любопытно, что в вып. 1 того же журнала опубликована работа сотрудников проф. А. В. Думанского—О. В. Нейман и Р. Э. Нейман (стр. 13—18), в которой специально исследовано влияние природы индикаторов на определяемое количество связанной воды и показано, как и следовало ожидать, что индикаторы различной природы (изобутиловый спирт и сахар, табл. 1) дают результаты, отличающиеся в 2 раза даже в области высоких концентраций (на рис. 1 это различие смазано применением чрезмерно сжатых ординат). Подобные факты уже давно указывались и в литературе, и странно, что тем не менее в большинстве работ проф. А. В. Думанского и его сотрудников этими фактами пренебрегают.

Разберем, наконец, еще группу работ по электрохимии желатины, опубликованную в «Коллоидном журнале» проф. С. М. Липатовым и его сотрудниками. В первой статье (стр. 301—308) для растворимой фракции желатины при 22° были найдены два минимума электропроводности—при $pH = 4,60$ и $5,40$. Без дальнейшего обсуждения авторы объявляют оба минимума изоэлектрическими точками желатины, хотя по вопросу о двух изоточках имеется большая и разноречивая литература. Авторы даже считают, что их данные подтверждаются измерениями вязкости, хотя второй минимум вязкости лежит при $pH = 5,80$. Авторам крайне хочется доказать электрохимическую равноценность различных фракций желатины, поэтому они считают несущественным различие электрохимических эквивалентов различных фракций от 1060 до 1200, хотя такое различие значительно выходит за пределы ошибок опыта. Во второй статье (стр. 309—318) в табл. 1 приводятся данные, показывающие резкое различие электропроводности 0,2% растворов трех различных фракций: 0,000270, 0,000151 и 0,000070. Такое различие «не укладывается» в концепцию электрохимической равноценности фракций, поэтому сами авторы сомневаются в истинном значении этих величин (стр. 312). Эти различия авторы объясняют присутствием электролитов или, как они пишут: «А совершенно очистить растворимые фракции от электролитов не удается, потому что сама фракция проходит

через полупроницаемую перегородку. И тем самым вместе с электролитами теряется и исследуемое вещество» (стр. 312). Однако, на стр. 310 авторы указывают, что до фракционирования желатина диализовалась несколько дней, так что можно думать, что основное количество электролитов было уже удалено; если же авторы думают, что вымыслили растворимых фракций, то очевидно, что дальнейшее фракционирование потеряло свой смысл. Для того, чтобы все-таки подтвердить свои взгляды, авторы в табл. 2 (стр. 313) сравнивают электропроводность двух фракций — растворимой термолитической и нерастворимой [здесь, кстати выясняется, что, по видимому, статья вторая и третья перепутаны местами, так как на стр. 312 дается ссылка на второе сообщение, тогда как стр. 312 сама относится ко второму сообщению, а описание получения двух последних фракций содержится в статье третьей (стр. 319—326)], и находят, что большой разницы между ними нет (0,000510 и 0,000630). Такое различие все же выходит за пределы ошибок опыта, и, кроме того, следовало ожидать обратного порядка этих цифр. Еще более удивительно, что электропроводность нерастворимой фракции, которая в табл. 1 составляла $7 \cdot 10^{-5}$, в табл. 2 уже составляет $63 \cdot 10^{-5}$, т. е. возросла в 9 раз; никакого объяснения подобного чудесного изменения в статье нет. На стр. 314 авторы находят, что температурный коэффициент у 3-градусной фракции больше, чем у 22-градусной и нерастворимой. Это не мешает им написать в выводах (стр. 318), что температурный коэффициент электропроводности фракций почти одинаков. В таком же духе написана вся работа. Мы не затрагиваем здесь вопрос по существу об электрохимической равноценности фракций, но очевидно, что доказывать защищаемое положение таким образом, как это делают авторы статьи, нельзя. В статье на рис. 1 и 2 (стр. 310 и 313) зачем-то приведены фотографии внешних коробок генератора и реле, которые имеют, правда, устрашающий вид, но из которых нельзя составить никакого представления об устройстве этих приборов. На стр. 301 сделана ссылка на работы Сьеквиста по книге Паули и Валько; в списке литературы на стр. 308 неожиданно появляется новая книга — Сьеквист, Паули, Валько «Коллоидная химия белковых веществ». Подобных небрежностей в статье очень много.

Мы не считаем необходимым продолжать разбор ряда других статей журнала. В значительной части этих статей можно указать на ряд непроверенных гипотез, необоснованных предположений, чересчур смелых выводов, не подкрепленных достаточным опытным материалом, небрежностей, ошибок и т. д.

Приходится сделать вывод, что редакции журнала фактически не существует, и что все статьи печатаются без разбора в том виде, в каком они поступают в редакцию, со всеми небрежностями и ошибками, которые иногда допускаются в них авторами. Редакция, по видимому, считает, что за все должны отвечать сами авторы. Это глубоко неправильно. Разумеется, редакция не несет ответственности за научную концепцию автора, но она отвечает за то, чтобы эта концепция была на уровне современного состояния науки, чтобы в этих статьях не было грубых ошибок и не содержалось никаких элементов халтуры. Без этого журнал не может играть никакой воспитательной роли.

«Коллоидный журнал» безусловно необходим, в нем нуждаются широкие слои работников научных институтов, заводских лабораторий и вузов, но следует признать, что в настоящее время он ведется чрезвычайно небрежно и неряшливо, на низком теоретическом уровне, что оказывает вредное влияние на воспитание наших коллоидных кадров. Не составляет секрета, что благодаря этому ряд работ, которые по своему содержанию могли бы появиться на страницах «Коллоидного журнала», направляется их авторами в другие журналы нашего Союза. Между тем, в редакционную коллегию «Коллоидного журнала» входит ряд крупных работников в области коллоидной химии. Несомненно, что при их более активном участии и при расширении редакционного актива (на необходимость чего указывалось еще Коллоидной конференцией при Академии Наук в мае 1937 г.), «Коллоидный журнал» может, путем повышения требований к поступающим статьям и более тщательного их редактирования, значительно повысить свой авторитет и быть на уровне задач, стоящих перед журналом.

В. А. Каргин и А. Г. Пасынский

Технический редактор Ал. Сокольский и О. Подобедова

Сдано в набор 17/VII 1939 г. Подп. к печати 28/XI 1939 г. Тираж 2600 экз. Уполн. Главлита РСФСР № А-21393
АНИ № 1812. Формат 70×108 в 1/16. 10 1/4 печ. л. 70 тыс. зн. в 1 п. л. Заказ 901.

18-я типография треста «Полиграфкинг», Москва, Шубинский пер., 10.

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
ПРОДОЛЖАЕТСЯ ПОДПИСКА на второе полугодие 1939 года
НА

Химический реферативный журнал

Журнал освещает все области теоретической и прикладной химии
и служит основным справочно-библиографическим изданием

ПОДПИСНАЯ ЦЕНА:

на **6** мес. — за **6** номеров — **42** рубля

Цена за **1** номер — **7** рублей

ПОДПИСКУ И ДЕНЬГИ НАПРАВЛЯТЬ:

МОСКВА, 9, Б. Черкасский пер., 2, контора «Академкнига»

ЛЕНИНГРАД, пресект Володарского, д. 53а, Издательство Академии
Наук СССР, Ленинградское отделение. Отдел распространения

КИЕВ, улица Свердлова, 15, подписной пункт Издательства Академии
Наук

ХАРЬКОВ, 3, Почтовый ящик 318. Улица Свободной Академии, 7, под-
писной пункт Издательства Академии Наук

СВЕРДЛОВСК, Центр, почтовый ящик 104, Отдел распространения
научных изданий Академии Наук СССР

ОДЕССА, улица 10-летия Красной Армии, 28, подписной пункт Изда-
тельства Академии Наук

РОСТОВ н/ДОНУ, улица Энгельса, 68, подписной пункт Изда-
тельства Академии Наук

МИНСК, Советская, 57, подписной пункт Издательства Академии
Наук СССР

ВОРОНЕЖ, улица Таракченко, 34, кв. 26, подписной пункт Изда-
тельства Академии Наук

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ ТАКЖЕ.

1. Доверенными Издательства Академии Наук СССР, имеющими специ-
альные удостоверения
2. Во всех отделениях Связнечати и Книжка РСФСР
3. Письменными и повсеместно на почте

При переводе по почте обязательно указывать на корешке перевод-
ного бланка точный адрес подписчика, номер почтового отделения и что
деньги переводятся за Химический реферативный журнал

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
М. Л. Чепелевецкий, Скрытые периоды кристаллизации и изменение скорости образования зародышей кристаллов	561
Е. А. Михайлова, Кинетика реакции между аммиаком и окисью азота на поверхности платиновой нити	572
В. Белосельский, Фотохимический распад аммиака, адсорбированного на кристаллах CuSO_4 и MgO	586
С. С. Гаухман и В. А. Ройтер, Сравнительная характеристика адсорбционных и каталитических свойств различно изготовленных железных катализаторов синтеза аммиака	593
Л. Кульберг и Е. Матенко, Исследования смешанных ред-окс катализаторов. I. Механизм активизации железа медью	600
В. А. Ройтер, В. А. Юза, Е. С. Полуян, Электрохимическая поляризация металлических электродов, I. Механизм поляризации железного электрода	605
А. А. Щербаков и Б. Ф. Марков, Изучение электропроводности расплавленного карналлита	621
И. Окнин, Электрохимическое исследование влияния органических соединений — окислителей на коррозию металлов в кислых средах	631
Б. Ормонт, К вопросу о величине координационного числа и химических формулах комплексных соединений	646
Г. М. Панченков и О. К. Давтян, Исследование диэлектрических потерь смесей нитробензол — бензол и этиловый спирт — бензол	651
Б. В. Ильин и А. В. Киселев, Теплоты смачивания при разных температурах и средство смачивания	660
С. Б. Авербух, Вынужденный синерезис в студнях желатины. I	675
Е. Ф. Журавлев, Приложение физико-химического анализа к изучению равновесия жидких фаз в трехкомпонентных системах. II. Расслаивание в системах: уксусная кислота — метиланилин — бензин и уксусная кислота — диметиланилин — бензин	679
Д. И. Журавлев, Плотность расплавленной треххлористой сурьмы	684
Т. В. Асс, А. Х. Баталин, И. А. Щербаков, Теплота окисления аниона иода бихроматом калия	687
И. И. Нарышкин, Определение упругости пара AlCl_3 и его расплавов с NaCl при высоких температурах	690
Т. А. Крюкова, Определение растворимости малорастворимых солей с помощью полярографа	693
В. А. Плесков и И. Игамбердыев, Вязкость смесей аммиака и воды при 20°	701
И. А. Коршунов, Теплота образования сернистого алюминия	703