

ХИМИЯ

Н. П. КАНЯЕВ и Е. А. ШИЛОВ

О БРОМ-КАТИОНЕ, КАК АГЕНТЕ БРОМИРОВАНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 31 VII 1939)

Изучая кинетику бромирования непредельных соединений в водном растворе, мы установили, что реакция между *m*-анизолсульфонатом и бромоватистой кислотой весьма ускоряется при увеличении концентрации водород-иона.

Для слабощелочных растворов имеет силу кинетическое уравнение

$$-\frac{d[\text{HOBr}]}{dt} = k_2 A [\text{HOBr}], \quad (1)$$

где *A*—концентрация *m*-CH₃OC₆H₄SO₃Na, и величина *k*₂ при 0° составляет около 0.12. Значения *k*₂, к которым приводит повышение концентрации водород-иона, даны в табл. 1.

Значения *k*₂ в табл. 1 взяты по большей части как средние, из нескольких опытов, в которых *A* составляет от 3.4 до 10.8 миллимолей в 1 л, а концентрация HOBr от 1.9 до 4.24 миллимолей. За концентрацию водород-иона принимается эквивалентная концентрация добавленной кислоты. Температура опыта 0°.

В последней графе табл. 1 даны значения $\frac{k_2}{[\text{H}^+]} = k'$. Они оказываются довольно постоянными: при изменении концентрации водород-иона в 100 раз отклонения значений *k'* от среднего вероятного *k'* = 7300 составляют не более 0.3 этой величины. Константа *k'* имеет, видимо, некоторый ход вниз, что связано, вероятно, с действием некоторых дополнительных факторов. В основном скорость реакции оказывается пропорциональной концентрации водород-иона, и следовательно уравнение (1) может быть переписано так:

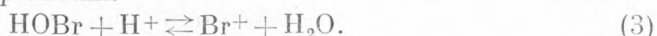
$$-\frac{d[\text{HOBr}]}{dt} = k' A [\text{HOBr}] [\text{H}^+]. \quad (2)$$

Такой вид кинетического уравнения приводит к представлению, что реакция бромирования *m*-анизолсульфоната в присутствии водород-иона

Таблица 1

Добавленная кислота	10 ³ [H ⁺]	k ₂	10 ⁻³ k'
HNO ₃	0.911	8.75	9.6
HNO ₃	2.296	18.0	7.84
H ₂ SO ₄	4.738	38.5	8.13
H ₂ SO ₄	9.392	78	8.3
HNO ₃	10.01	71	7.1
HNO ₃	16.32	109	6.7
H ₂ SO ₄	16.44	115	7.0
HNO ₃	34.76	186	5.35
HNO ₃	90.04	480	5.33
			7.3

идет через бром-катион, так как произведение $[\text{HOBr}][\text{H}^+]$ есть мера образования Br^+ согласно уравнению



О бром-катионе нет пока никаких других данных, кроме кинетических. Бром-катион, как ион с неполной электронной оболочкой он, по всей вероятности, гидратирован в комплексный ион $[\text{BrOH}_2]^+$, резонирующий между формами



Мы пытались определить концентрацию бром-катиона в смесях бромноватистой и азотной кислот, пользуясь методом электропроводности.

Как видно из уравнения (3), при образовании бром-катиона из раствора исчезает весьма подвижный водород-ион, и следовательно надо ожидать соответствующего снижения удельной электропроводности раствора.

Опыты не обнаружили однако никакой разницы в электропроводности растворов азотной кислоты при одинаковом разбавлении их бромноватистой кислотой или чистой водой. Только верхний предел величины концентрации бром-катиона в равновесии с азотной и бромноватистой кислотами и величины константы равновесия оказалось возможным вычислить из наших опытов. В самом деле, мы могли бы во всяком случае заметить изменение концентрации азотной кислоты, если бы оно составило 0.15% измеряемой величины. В одном из опытов концентрация HOBr была 0.0236 и азотной кислоты 0.0203 молей в 1 л. Отсюда

$$\left(\frac{[\text{Br}^+]}{[\text{H}^+][\text{HOBr}]} \right)_{\text{max}} = K_{\text{max}} = \frac{0.00003}{0.0236 \cdot 0.0203} = 0.063.$$

Если заменить $[\text{H}^+][\text{HOBr}]$ в уравнении (2) на $\frac{[\text{Br}^+]}{K_{\text{max}}}$, то можно вычислить величину $(K_2)_{\text{max}} = \frac{k'}{K_{\text{max}}}$ в кинетическом уравнении $-\frac{d[\text{HOBr}]}{dt} = k_2 A [\text{Br}^+]$. Очевидно $(k_2)_{\text{max}} = \frac{7300}{0.063} > 110\,000$.

Если вместо азотной или серной кислоты ввести в реагирующую смесь бромистоводородную или соляную кислоту, то реакция принимает иное

Т а б л и ц а 2

Бромирующий агент	BrOH	Br_2	BrCl	Br^+
k_2 . . .	0.12	80	43 000	$> 110\,000$

течение ввиду образования из бромноватистой кислоты брома или бромхлора, действующих как самостоятельные бромирующие агенты. Соответствующие данные будут изложены в другом месте. В этой статье мы отметим только, что бром-катион оказывается самым активным среди агентов бромирования. В табл. 2 даны значения констант скорости, установленные нами для различных агентов бромирования по тому же методу и в тех же условиях, как для бром-катиона.

Этот ряд активности вполне согласен с принципами электронной теории галогенирования⁽¹⁾. Очевидно активность агента формы BrX тем выше, чем больше склонность его к поляризации в Br^+X . Поэтому, естественно, что ряд заканчивается бром-катионом, у которого поляризация достигает своего предела.

О п ы т н ы е д а н н ы е

m-анизолсульфонат был синтезирован из метаниловой кислоты через диазосоединение и *m*-анизолсульфохлорид и получен в виде очень чистого препарата. Бромноватистая кислота готовилась путем перегонки в вакууме

бромной воды, обработанной фосфорнокислым серебром⁽²⁾. Опыты ставились в ледяном термостате, снабженном механической мешалкой.

Течение реакции наблюдалось по падению бромного титра смеси с помощью подометрического титрования. Для титрования применялась бескраповая аппаратура объемного микроанализа⁽³⁾. Для опыта достаточно было иметь по 20 мл раствора бромноватистой кислоты и *m*-анизолсульфоната.

Постоянство бромноватистой кислоты в условиях опыта всегда проверялось в контрольных пробах.

Для примера приводятся данные для трех опытов. *t* дано в минутах от начала реакции.

Опыт 74			Опыт 58			Опыт 72		
$A_0 = 0.005405$			$A_0 = 0.005822$			$A_0 = 0.005405$		
$(\text{HNO}_3) = 0.000911$			$(\text{HNO}_3) = 0.00822$			$(\text{HNO}_3) = 0.000911$		
						$(\text{HCl}) = 0.00001205$		
<i>t</i>	$10^3[\text{HOBr}]$	k_2	<i>t</i>	$10^3[\text{HOBr}]$	k_2	<i>t</i>	$10^3[\text{HOBr}]$	k_2
0	4.032	—	0	1.884	—	0	4.032	—
7	3.08	7.86	2	0.575	119	3	2.815	25.3
15	2.265	8.78	3	0.34	119	7	1.915	25.7
30	1.47	8.90	4	0.23	114	12	1.30	26.0
70	0.59	9.46			117	20	0.815	25.4
		8.75						25.6

Для определения электропроводности смесей бромноватистой и азотной кислот была применена электронноламповая установка с генератором и усилителем. Измерения производились при 0°. Отсчеты минимума на мостике Кольрауша можно было делать с точностью до 0.1 мм. Самые большие из примененных концентраций бромноватистой и азотной кислот указаны выше. Кроме того измерения были поставлены со смесями, содержащими около 0.005 моля HOBr и HNO₃. В параллельной пробе в том же сосудике измерялась электропроводность азотной кислоты, одинаково разбавленной чистой водой. Во всех случаях было установлено полное совпадение электропроводности в основной и контрольной пробах.

Ивановский химико-технологический институт

Поступило
23 VII 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Х. Ингольд, сборник Электронная теория в органической химии, ОНТИ, 195 (1936). ² Е. Ш и л о в, Н. К а н я е в, ЖОХ, 8, 445 (1938). ³ Е. Ш и л о в, Изв. Иваново-Вознесенского политехн. ин-та, 11, 61 (1928); E. Schilow, Mikrochemie, 7, 163 (1929).