

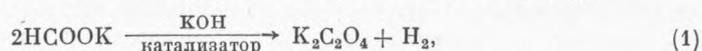
ХИМИЯ

Л. Х. ФРЕЙДЛИН и А. И. ЛЕБЕДЕВА

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АМИДА НАТРИЯ С СОЛЯМИ МУРАВЬИНОЙ
КИСЛОТЫ**

(Представлено академиком Н. Д. Зелинским 2 IV 1938)

Как известно (1), едкие щелочи, катализирующие реакцию термического превращения плавких щелочных формиатов в оксалат, например:



в определенных условиях способны также реагировать с ними:



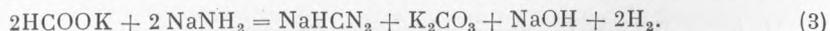
Становится очевидным, что активирование реакции (1) щелочью протекает при непосредственном ее участии в этой реакции.

В предыдущей работе одного из нас было установлено, что амид натрия является еще более активным катализатором реакции (1), чем едкие щелочи. Естественно было предположить, что и амид натрия, ускоряя реакцию (1), подобно едким щелочам принимает в ней непосредственное участие и следовательно может являться компонентом процесса, который никем еще не изучался.

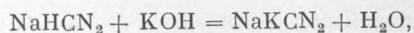
В качестве объектов исследования были выбраны оба плавкие с наименьшей температурой плавления амид натрия (т. пл. 206°) и формиат калия (т. пл. 157°).

Уже первые капли образующегося при 157° расплава формиата быстро реагируют с амидом натрия. Реакция экзотермична. Была исследована зависимость выхода оксалата калия от относительных количеств амида натрия и формиата калия. Оказалось, что, чем больше относительное количество амида натрия, тем меньше образуется оксалата и тем больше выделяется газа. Выделившийся в реакции газ почти чистый водород, с примесью не более 0.5% окислов углерода.

В твердом остатке наряду с небольшим количеством оксалата найдены натрийцианамид и продукты его разложения: дициандиамид и небольшое количество цианида, а также карбонат. Соответственно этому суммарное уравнение реакции может быть выражено следующим образом:



Вероятно дальнейшим взаимодействием моноватрий цианамид со щелочью:



и с амидом натрия:



образуются вода и аммиак. Наличием воды легко объясняется образование продуктов превращения цианамиды, дициандиамиды и цианида.

Подобно формиату калия ведут себя и формиаты восьми других металлов, испытанных нами.

В следующей нашей работе будет дано количественное подтверждение предлагаемому стехиометрическому уравнению реакции и показано, что эта реакция является общей для солей органических кислот и следовательно связана с наличием в молекуле карбонильной группы.

Методика опыта. Как и в предыдущей нашей работе, опыты проводились с предварительно обезвоженным, совершенно сухим, химически чистым формиатом калия и свежес приготовленным амидом натрия. Испытаны были три способа смешения формиата с амидом. Если амид натрия постепенно вносить в расплавленный формиат, то под каталитическим влиянием уже самых первых небольших количеств амида большая часть формиата быстро переходит в оксалат. Можно подавить каталитическую реакцию (1) и сделать реакцию взаимодействия формиата с амидом (3) преобладающей. Для этого необходимо, чтобы амид с самого начала реакции был в достаточно большом количестве (1—2 моля амида на 1 моль формиата). Компоненты должны быть смешаны до начала реакции, либо формиат постепенно вносится в расплавленный амид (а не наоборот*).

Реакция взаимодействия экзотермична и протекает весьма бурно. В реакции образуются твердые и газообразные продукты, жидкие продукты отсутствуют.

Зависимость выхода оксалата от относительных количеств формиата и амида натрия. Для выяснения этой зависимости был проведен ряд опытов с различными относительными количествами формиата калия и амида натрия. Твердый продукт реакции извлекался водой и анализировался на оксалат перманганатом, как обычно.

Результаты этих опытов приведены в таблице.

Влияние различных концентраций амида натрия на выход оксалата из формиата калия при 180 и 240°

№ опыта	Навеска исходных веществ			Температура опыта, °С	Формиат, превращенный в оксалат, в % к исходному
	Формиат калия в г	Амид натрия			
		в г	в молях к молю формиата		
1	0.3228	0.0730	0.49	180	34.00
2	0.2894	0.1364	1.02	180	19.86
3	0.4727	0.3666	1.67	180	10.52
4	0.2430	0.2486	2.21	180	4.10
5	0.3235	0.0175	0.12	240	80.60
6	0.3270	0.0396	0.26	240	65.00
7	0.2990	0.0730	0.53	240	35.42
8	0.2801	0.1362	1.05	240	15.84
9	0.3182	0.4896	3.31	240	2.00

Из таблицы видно, что с увеличением относительного количества амида натрия выход оксалата падает от 80% при 0.116 моля амида на 1 моль фор-

* В наших опытах компоненты смешивались до начала реакции.

миата до 2% при 3.31 моля амида на 1 моль формиата (опыты № 5 и 9). Опыт показывает, что если амида натрия взято достаточно, количество образующегося в реакции газа значительно превышает то, какое должно было бы выделиться при превращении формиата в оксалат. Так например, в опыте № 3, в котором 10.52% взятой навески формиата превратились в оксалат, должно бы выделиться 6.62 мл водорода, между тем в действительности образовалось 113.8 мл NTP газа. В опыте № 4 соответственно должно было бы выделиться 1.32 мл газа, образовалось же 55.15 мл NTP водорода. Таким образом подтвердилось, что амид натрия подобно едким щелочам может являться не только катализатором реакции (1), но и компонентом реакции (3).

Анализ газообразных продуктов реакции. Образующийся в реакции газ анализировался в аппарате Орса поглощением и на водород сожжением над платиновой проволокой. Оказалось, что оставшийся после полного поглощения аммиака газ представляет собой почти чистый водород с примесью приблизительно до 0.5% окиси и двуокиси углерода. Азота в газе не обнаружено.

Качественные реакции твердого остатка. После реакции в твердом остатке содержится некоторое количество непревращенного амида натрия. Чтобы дать ему прореагировать без сильного разогрева, в реакционный сосуд вливалось небольшое количество спирта, к которому затем постепенно прибавлялась вода. Амид взаимодействовал со спиртом и водой, выделяя аммиак. В дальнейшем твердый остаток извлекался ледяной водой при охлаждении. Полученный таким образом водный раствор имел сильно щелочную реакцию. При подкислении из раствора выделялись пузырьки углекислого газа, который поглощался известковой водой, образуя муть. Дробным растворением в воде нетрудно было грубо отделить главную массу продукта от остальной части, более трудно растворимой. Последняя оказалась, как и следовало ожидать, оксалатом (проба на перманганат и Ca^{++}).

В легко растворимой части твердого остатка было качественно установлено наличие небольшого количества цианида (реакцией образования берлинской лазури). В соответствии с этим (3) раствор, нейтрализованный разбавленной HNO_3 , давал с солью закисной ртути белый осадок, который тут же выделял металлическую ртуть. С раствором соли окисной ртути получался растворимый в минеральных кислотах белый осадок; этот раствор даже при кипячении с концентрированным раствором щелочи не выделял красной окиси ртути, но быстро осаждался сероводородом в виде HgS .

Другие реакции также показали, что в твердом остатке содержатся, видимо, еще какие-то азотсодержащие вещества. Так, при прибавлении к раствору азотнокислого серебра выпадает желтый аморфный осадок, растворимый в разбавленной азотной кислоте и не растворимый в водном аммиаке. Этот осадок как под водой, так и на воздухе, не чернеет, если его сейчас же после осаждения быстро отдекантировать и промыть несколько раз водой.

Если на нейтральный раствор действовать медным купоросом, то выпадает черно-коричневый осадок, легко растворимый в разбавленных кислотах и аммиаке. Обе последние качественные реакции характерны для цианамидов (4). При более детальном анализе твердого остатка по схеме Бьюкенена (5) обнаружилось также наличие в растворе дигидроцианамидов.

Выделение и анализ цианамидов серебра. Вышеприведенные опытные данные свидетельствуют о том, что в процессе реакции образуется весьма сложная смесь твердых продуктов: оксалат, карбонат, цианид, цианамид и дигидроцианамид, наряду с некоторым коли-

чеством вероятно не прореагировавших формиата и амида натрия. При нейтрализации раствора разбавленной азотной кислотой карбонат и щелочь переводились в растворимые нитраты.

В отличие от цианмида серебра дициандиамид, цианид, оксалат и формиат* серебра хорошо растворимы в разбавленном NH_4OH .

Поэтому оказалось целесообразным провести выделение и анализ цианмида в виде цианмида серебра по методу Каро⁽⁶⁾ и определение выхода по Бриу⁽⁷⁾. Высаженный азотнокислым серебром из нейтрального раствора желтый осадок был отмыт от Ag^+ (проба Cl'), растворен в разбавленной HNO_3 и отфильтрован от нерастворившегося небольшого остатка белого цвета. При нейтрализации фильтрата аммиаком снова выпал желтый осадок цианмида серебра. После подобного трехкратного переосаждения аммиаком из разбавленного азотнокислого раствора желтый осадок был отмыт от иона серебра дистиллированной водой, промыт спиртом и эфиром и высушен до постоянного веса в вакуум-эксикаторе при 100° . Полученный таким образом индивидуальный продукт был подвергнут количественному анализу на серебро, углерод, азот и водород.

В согласии с данными Бейльштейна и Гейтера⁽⁸⁾, а также Эллиса⁽⁹⁾ при прокаливании вещество неизменно взрывало, вместе с газами выбрасывало и серебро из тигля. Поэтому серебро определялось в виде Ag_2S (с последующим сожжением), азот по Кьельдалю, а углерод и водород сожжением.

Результаты анализа:

0.1655 г вещества: 0.1380 г Ag ;
0.1568 г вещества: 12.30 мл 0.1 *n* H_2SO_4 ;
0.1350 г вещества: 0.0220 г CO_2 ; 0.0062 г H_2O .
 Ag_2CN_2 ·Найдено: $\text{Ag}=83.39\%$; $\text{N}=10.98\%$; $\text{C}=4.44\%$; $\text{H}=0.51\%$.
Вычислено: $\text{Ag}=84.36\%$; $\text{N}=10.95\%$; $\text{C}=4.69\%$.

Таким образом по количественному составу это вещество соответствует цианмиду серебра. Вышеописанные качественные реакции его точно так же соответствуют цианмиду. Кроме того в отдельном опыте выделен был свободный цианамид с т. пл. 41° по Вернеру⁽¹⁰⁾.

Если компоненты реакции взяты в эквимолекулярных количествах, то 40—45% взятого в реакцию амида натрия превращается в цианамид.

Взаимодействие амида натрия с другими формиатами. Проверена была реакция взаимодействия амида натрия и с другими солями муравьиной кислоты: формиатами натрия, лития, аммония, кальция, цинка, меди, марганца и никеля. Все испытанные формиаты по достижении температуры плавления формиата или амида почти мгновенно реагируют. Так например, с формиатом натрия реакция протекает при температуре ниже 200° , с формиатом аммония—ниже 120° . Особенно бурно реагируют формиаты тяжелых металлов, причем часто происходит выброс некоторой части продукта. В реакции с формиатами тяжелых металлов образовывались окислы и свободные металлы, которые придавали твердому остатку соответствующую окраску.

Твердый продукт реакции во всех этих случаях (исключая формиаты калия, натрия и аммония) не полностью растворялся в воде. Воднорастворимая часть твердого остатка во всех случаях содержала цианамид, дициандиамид и цианид.

Нерастворившиеся в воде твердые остатки от формиатов лития и кальция состояли из карбонатов. Нерастворившаяся в воде часть твердых остатков от формиатов тяжелых металлов переводилась в раствор разбав-

*Формиат серебра высаждается только из концентрированных растворов.

ленной минеральной кислотой и частью кипячением с раствором соды или щелочного сульфида. При этом в них почти во всех случаях были обнаружены цианид и цианамид. Кроме того в твердом остатке от формиата меди были также обнаружены черные частички CuO , быстро растворявшиеся в разбавленной HNO_3 , и красные крупинки Cu , металлической, медленно растворявшейся в HNO_3 . В твердом остатке от формиата никеля обнаружен Ni , металлический, легко растворявшийся в разбавленной HNO_3 . В твердом остатке от формиата марганца найдена окись марганца красно-бурого цвета, быстро реагировавшая с оксалатом в кислой среде при нагревании. Твердый остаток от формиата цинка состоит из карбоната, а также, возможно, и из окиси цинка.

Таким образом для всех формиатов характерно наличие в твердом остатке производных цианамидов, а также карбоната, если он термически устойчив, либо продуктов распада карбоната и дальнейшего их восстановления—окиси металла и металла,—если он термически мало устойчив. В реакциях с неплавкими формиатами (в отличие от плавких) образуются значительные количества цианидов.

З а к л ю ч е н и е. Найдено, что амид натрия подобно едким щелочам вступает в реакции взаимодействия с муравьинокислыми солями. Определены основные продукты реакции и в соответствии с этим предложено суммарное уравнение реакции.

Институт органической химии.
Академия Наук СССР.

Поступило
26 II 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Фрейдлин и Лебедева, *ЖОХ*, **X**, № 6, 1086 (1937); **VI**, 869 (1936).
² Drechsel, *Journ. prakt. Ch.*, [2], **21**, 90 (1880); герм. патент 124977 (1900). ³ Тредвелл, Качественный анализ, 318 (1931). ⁴ Beilstein u. Geuther, *Lieb. Ann.*, **108**, 99 (1858); *Drechsel, Journ. prakt. Ch.*, **2**, **21**, 92 (190). ⁵ Buchapap, *Journ. Ind. a. Eng. Chem.*, **15**, 637 (1923); Бьюкенен, Цианистые соединения и их анализ, 101 (1933). ⁶ Caro, *ZS. angew. Ch.*, **23**, 2405 (1910). ⁷ Brioux, *Ann. Sci. agron.* (1910). ⁸ Beilstein u. Geuther, *Lieb. Ann.*, **123**, 244 (1862). ⁹ Ellis, *Chem. News*, **100**, 455 (1909). ¹⁰ Werner, *Journ. Chem. Soc.*, **107**, 720 (1915).