

Доклады Академии Наук СССР

1962 г. — № 7

ХИМИЯ

И. И. ПЕТРЕНКО-КРИТЧЕНКО, член-корреспондент Академии
Наук СССР, и **В. Е. ГЕРШЕЛЬ**

О ЗАКОНЕ ПЕРИОДИЧНОСТИ

Одним из нас в работе, посвященной закону периодичности, установлено, что при сближении и накоплении однородных атомов в молекуле галоидных соединений метана и других рядов изменение свойств обычно происходит скачками, и часто эти скачки повторяются, т. е. получаются периодические кривые. При применении для отщепления галоидов различных реактивов было обнаружено наличие 3 групп, дававших различные по характеру кривые для активности при накоплении⁽¹⁾. В другой работе, посвященной другим рядам соединений, отмечено влияние на появление периодичности увеличения веса радикала⁽²⁾.

Вещество	Кон-цент-рация	Тем-пе-ра-тура	Вре-мя в ми-нутах	% разложения				
				KOH	C ₂ H ₅ ONa	NH ₃	AgNO ₃	H ₂ O
O—Cl—C ₆ H ₄ —CH ₂ Cl	N/20	70°	120'	59,10	57,28	4,67	47,93	14,83
»	»	»	300'	75,15	74,74	8,93	69,67	—
m—Cl—C ₆ H ₄ —CH ₂ Cl	»	»	120'	64,77	61,92	3,33	35,48	8,57
»	»	»	300'	80,00	76,69	6,19	58,34	—
p—Cl—C ₆ H ₄ —CH ₂ Cl	»	»	120'	72,38	70,60	5,60	70,59	27,60
»	»	»	300'	84,37	83,97	11,60	88,39	—
O—Cl—C ₆ H ₄ —CHCl ₂	»	»	120'	1,21	0,40	0,40	48,89	15,22
»	»	»	300'	2,03	1,01	0,81	69,77	—
m—Cl—C ₆ H ₄ —CHCl ₂	»	»	120'	1,91	1,43	—	39,26	9,29
»	»	»	300'	3,10	1,91	—	60,91	—
p—Cl—C ₆ H ₄ —CHCl ₂	»	»	120'	2,40	—	—	92,72	84,20
»	»	»	300'	5,20	3,00	1,60	93,56	—
m—Cl—C ₆ H ₄ —CCl ₃	»	»	120'	2,89	3,87	2,91	81,73	71,41
»	»	»	300'	5,08	4,60	4,60	91,90	—
p—Cl—C ₆ H ₄ —CCl ₃	»	»	120'	12,17	6,50	11,76	95,39	96,22
»	»	»	300'	27,82	18,90	24,77	95,81	—
m—NO ₂ —C ₆ H ₄ —CH ₂ Cl	»	»	120'	82,75	79,86	2,39	16,74	4,54
»	»	»	300'	91,83	87,29	5,98	72,51	—
p—NO ₂ —C ₆ H ₄ —CH ₂ Cl	»	»	120'	—	87,50	3,35	12,20	—
»	»	»	300'	94,44	88,45	5,98	26,29	—
m—NO ₂ —C ₆ H ₄ —CHCl ₂	»	»	120'	65,27	63,60	0,96	3,11	0,48
»	»	»	300'	82,50	79,64	1,20	9,08	—
p—NO ₂ —C ₆ H ₄ —CHCl ₂	»	»	120'	75,56	70,78	1,20	1,91	0,48
»	»	»	300'	81,53	75,32	1,43	4,59	—

В данной работе по той же методике, которая была описана раньше, изучались хлорпроизводные толуола, содержащие кроме галоида в боковой группе еще и заместители в бензольном ядре. Определялись скорости отщепления атомов хлора в боковой цепи при действии следующих реактивов— KOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$, AgNO_3 , NH_3 и воды. Для исследования смешивались равные количества спиртовых $\frac{N}{10}$ растворов веществ и спиртовых $\frac{N}{10}$ реактивов. При работе с водой прибавлялись к спиртовому $\frac{N}{10}$ раствору вещества, равные количеству воды. Общая концентрация $\frac{N}{20}$. Температура 70° . Реакция велась в запаянных ампулах.

Результаты работы показали подтверждение наблюдаемой раньше закономерности для более простых соединений. С KOH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ хлорзамещенные в ядре показывают резкое падение активности при переходе от одно- к двузамещенным в боковой цепи и некоторый подъем активности при переходе к тризамещенным в боковой цепи. С AgNO_3 и водой хлорзамещенные в ядре показывают идущий скачками подъем активности при переходе от одно- к дву- и от дву- к тризамещенным в боковой цепи. Кривые активности по характеру напоминают кривые для незамещенных в ядре.

Нитрозамещенные в ядре при действии всех приведенных реактивов показывают падение при переходе от одно- к двузамещенным в боковой цепи. Нахождение заместителя в ядре в том или ином положении к боковой цепи не оказывает существенного влияния на характер кривой активности при накоплении; основным фактором, влияющим на активность соединения, является не положение заместителя в ядре, а накопление атомов галоида в боковой цепи.

Сообщаемые в этой статье измерения, так же как и все прежние работы нашей лаборатории, показывают, что кроме повышения активности с накоплением галоидов в CH_4 наблюдаются периодические соотношения.

Поступило
20 VIII 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ ДАН, XVIII, № 2 (1938). ² ДАН, XIX, № 6—7 (1938). ³ Шленк и Бергман, т. I, стр. 123—124 (1936).