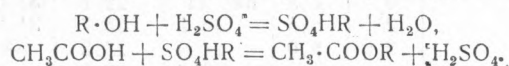


В. В. ЧЕЛИНЦЕВ, член-корреспондент АН СССР

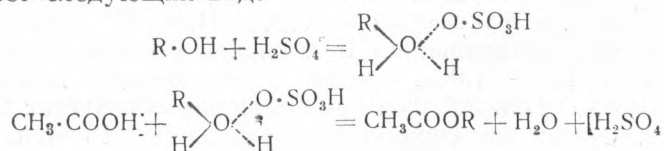
**ОБРАЗОВАНИЕ ОКСОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЛКОГОЛЕЙ  
С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ ПРИ ПРОЦЕССЕ ЭТЕРИФИКАЦИИ  
И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ВЯЗКОСТЕЙ**

При действии кр.  $H_2SO_4$  на спирты последние постепенно этерифицируются, но, оттитровывая через известные промежутки времени не вошедшую в реакцию кислоту, можно видеть, что этот процесс начинается далеко не сразу. А между тем, по нашим термохимическим определениям, мы заметили, что при смешении спиртов с серной кислотой тотчас же выделяется довольно значительное количество тепла, измеряемое 6—7 ккал. на г-мол. спирта. Выделение тепла происходит толчком, а затем температура смеси падает, и, когда начинается собственно процесс этерификации, она находится на очень низком уровне. Этот, кажущийся странным, феномен мы объясняем образованием оксониевых соединений между спиртами и серной кислотой; возникновением именно этих соединений поясняется, по нашему мнению, растворимость даже обычно нерастворимых спиртов, как бутилового и амилового, в крепкой серной кислоте.

Для пояснения каталитической роли кр.  $H_2SO_4$  при получении сложных эфиров спиртов с органическими кислотами Либих дал известную классическую схему, выражаемую двумя уравнениями:



И, хотя Грэм возражал против этого, в последующем эта схема была принята как основная для выражения процесса этерификации. Теперь, в свете новых фактов, к этой классической схеме должна быть сделана поправка, в том смысле, что указанным двум уравнениям в действительности предшествует еще уравнение образования оксониевого соединения. А может быть, при образовании сложных эфиров первое из приведенных выше двух уравнений и не обязательно; тогда схема примет следующий вид:



При образовании же сернокислого эфира оксониевая стадия несомненна. Чтобы яснее очертить границу этой стадии перед второй стадией, т. е. стадией образования эфира, мы поставили опыты действия крепкой 100%  $H_2SO_4$  на спирты при температурах от 0 до 50°, с оттитровыванием через известные промежутки остающейся серной кислоты раствором едкого натра. По полученным при этом результатам

можно видеть, с какой быстротой идет реакция этерификации серной кислоты алкоголями при разных температурах.

Опыты дали следующие результаты (см. табл. 1, 2 и рис. 1).

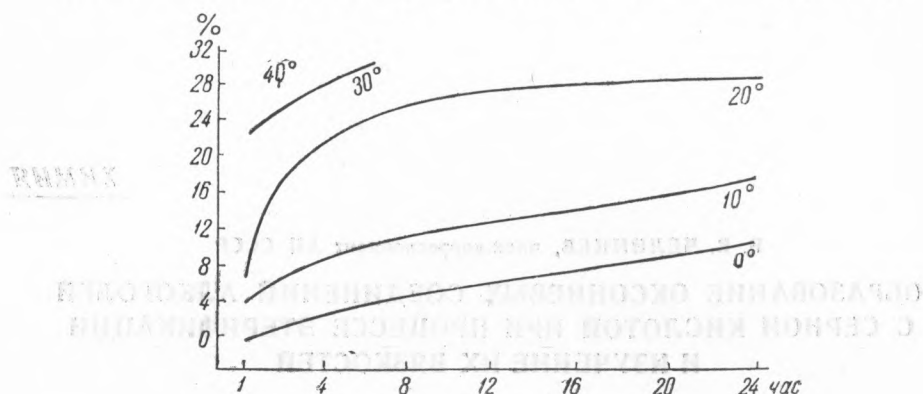


Рис. 1. Диаграмма скоростей этерификации от 0 до 50°

Из приведенных данных видно, что при 10° этерификация начинается через 1/2 часа; через 1 час она достигает 5,3%, но до максимума в 31,8% доходит лишь через 5 суток. При 20° через 15 мин. входит в реакцию уже 5,9% серной кислоты, через 1 час — около

Таблица 1

Действие 100% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на изо-бутиловый алкоголь (1 мол./1 мол.) (убыль в серной кислоте в процентах)

Через сколько времени после смешения в час.	0°	10°	20°	30°	40°	50°
Тотчас	0	0	0	0	16	23,4
0,25	0	1,7	5,9	ок. 15	25,2	27,5
1	0	5,3	ок. 11	22,7	31,0	31,8
2	2,6	6,5	16,1	25,7	31,8	—
3	3,7	8,0	21,9	27,2	—	—
4	—	9,6	~23,0	28,5	—	—
5	—	11,5	~24,5	30,3	—	—
10	—	—	—	31,8	—	—
24	12,1	18,9	31,8	—	—	—
120	—	31,8	—	—	—	—
192	31,8	—	—	—	—	—

11%, весь процесс завершается через 24 часа. При 30° этерификация проходит уже через 15 мин. на 15%, через час — на 22,7%, а через 10 час. доходит до максимума в 31,8%. При 40° тотчас же после смешения в эфир превращается 16% серной кислоты, через 15 мин. — 25,2%, через 1 час — 31,0%, а через 2 часа процесс доходит до максимума в 31,8%. При 50° уже при смешении образуется 23,4% сложного эфира, считая на серную кислоту, через 15 мин. — 27,5% и через 1 час этерификация доходит до максимума в 31,8%.

Чистая оксониевая фаза существует более длительное время только при 0° и ниже. Здесь даже через 1 час еще не наблюдается никакого изменения в количестве серной кислоты, через 1 1/2 часа едва начинается процесс этерификации, и к 2 час. он достигает лишь 2%, через 4 часа — 3%, через сутки доходит до 12,1%, а для полного завершения требует 8 суток.

Таким образом, при 0° мы имеем чистую оксониевую форму на протяжении промежутка времени в 1½ часа, что дает возможность изучать ее в этом интервале.

Мы решили исследовать образование этих оксониевых форм алко-голей с серной кислотой по кривым вязкостей на примере изо-бути-лового алкоголя и изо-амилового алкоголя. Оба эти алкоголя хорошо

Таблица 2  
Время достижения максимальной  
этерификации (в часах) (100% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +  
+ *i* C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>·OH) (1 мол./1 мол.)

0°	10°	20°	30°	40°	50°
192	120	24	10	2	1

растворяются при 0° в серной кислоте с выделением тепла в коли-чествах, характерных для образования оксониевых комплексов, и с значительным повышением вязкостей алкоголей до норм, характер-ных для их комплексов.

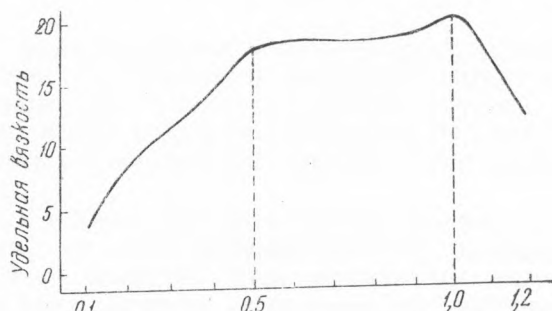


Рис. 2. Определение вязкостей для смесей *i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>·OH + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Для опытов мы брали определенные навески алкоголей и к ним постепенно прибавляли рассчитанные количества кр. 100% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, увеличивая постепенно — от навески к навеске — количества последней от 0,1 моля до 0,5 моля, а затем — дальше — до 1 моля и выше на

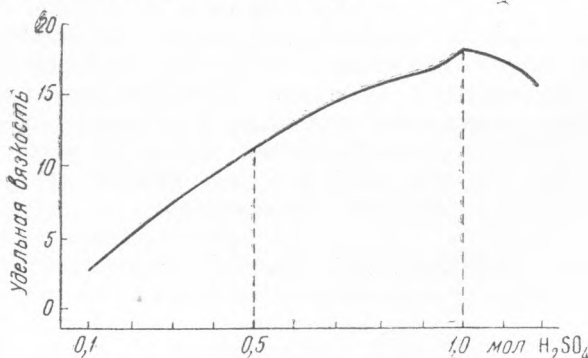


Рис. 3. Определение вязкостей для смесей *i*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>·OH + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

каждый 1 моль алкоголей. Жидкости перед смешением охлаждались до 0°, и смешение их производилось с осторожностью, во избежание повышения температуры, в баке с ледяной водой.

В результате получены кривые с характерными максимумами для биалкобольных и моноалкобольных комплексов (см. рис. 2 и 3).

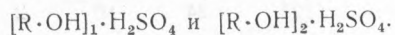
Полученные кривые показывают, что при отношениях 1 мол. спирта на ½ мол. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 1 мол. спирта на 1 мол. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> наблюдаются пе-

реломы, отвечающие вышеуказанным комплексам; при дальнейшем же увеличении серной кислоты кривые резко падают.

Вязкость моноалкогольного комплекса изо-бутилового алкоголя с серной кислотой оказалась равной 18,6, биалкогольного комплекса — 17,6; вязкость моноалкогольного комплекса изо-амилового спирта — 17,2; биалкогольного 11,0. А для простых смесей эти величины были бы 3 и  $3\frac{1}{2}$ .

При действии воды комплексы распадаются и алкоголи регенерируются со всеми их характерными свойствами: изобутиловый алкоголь с т. кип.  $108^\circ$ , изоамиловый алкоголь — с т. кип.  $130^\circ$ .

Полученные дистектические точки на диаграммах показывают, что для алкоголей с серной кислотой существует два рода комплексов:



Вязкости этих комплексов так значительны, что представляют большой интерес; они превосходят вязкости компонентов — серной кислоты и алкоголей — приблизительно в 5 раз.

Поступило  
6 XII 1946