

ХИМИЯ

В. В. КОРШАК и С. В. РОГОЖИН

О ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 7 XII 1950)

Известно, что дикарбоновые кислоты при нагревании способны отщеплять двуокись углерода и превращаться в соответствующие монокрбоновые кислоты по уравнению:



Так, щавелевая кислота образует муравьиную ⁽¹⁾, малоновая — уксусную ⁽²⁾ и т. п.

Однако систематических исследований по установлению зависимости термической стойкости дикарбоновых кислот от их строения в литературе не имеется. С целью восполнить этот пробел мы исследовали скорость распада при различных температурах (от 100 до 380°) следующих дикарбоновых кислот: щавелевой, малоновой, янтарной, глутаровой, адипиновой, пробковой, азелаиновой и себациновой. Исследование проводилось в приборе, схема которого изображена на рис. 1.

Навеска исследуемой кислоты в количестве 0,1—1,0 г помещалась в ампулу, которая нагревалась в бане со сплавом Вуда. Ампула соединялась резиновой трубкой с измерительной системой, находящейся в термостате, где температура поддерживалась в пределах $\pm 0,05^\circ$. Выделяющаяся двуокись углерода создает давление в системе. Это давление измеряется при помощи ртутного или водяного манометра и определяется количество выделившегося газа. Таким образом была определена термическая стойкость вышеуказанных дикарбоновых кислот. Полученные результаты приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Кислота	Мол. вес	Навеска в г		Температура разложения в °								
				100	110	120	130	140	150	160	170	180
Щавелевая	90	0,03803	Δp^*	0—2	0—2	0—2	1	2	10	36	130	320
			$\Delta p M/n$	59,1	118,2	177,5	236,5	472,5	2365	8500	30730	75600
Малоновая	104	0,4318	Δp	0—2	0—2	2	6	18	98	166	210	
			$\Delta p M/n$	159,0	318	482	1445	4340	23650	40150	50800	

* Δp — избыточное давление в мм рт. ст., M — мол. вес кислоты, n — навеска в г.

Для контроля остаток в ампуле титровался щелочью. Результаты титрования хорошо совпадали с данными, полученными вышеописанным объемным методом.

Таблица 6

Время разлож. в час. % разлож. к-ты $K \cdot 10^2$ Средн. значение $K \cdot 10^2$ Энергия активации, кал/моль.	Т-ра разл. 250°			Т-ра разл. 250°			Т-ра разл. 270°			Т-ра разл. 280°			
	1	2	3	0,25	0,5	1	1,5	0,167	0,333	0,666	1	1,5	0,5
0,0272	0,0246	0,082	0,0178	0,042	0,085	0,129	0,04	0,08	0,13	0,20	0,31	0,298	0,62
0,0278	0,0276	0,0275	0,0828	0,0856	0,0851	0,0857	0,241	0,241	0,241	0,1935	0,203	0,260	0,581
0,0276				0,0848					0,2277				0,5916
							57000						57000

Для большей наглядности полученные результаты изображены графически на рис. 2. Как видно из рис. 2, с увеличением молекулярного веса кислоты термическая устойчивость возрастает.

Температуру, при которой начинается сильное разложение кислоты, можно назвать «температурой декарбоксилирования». В табл. 3 приведены температуры декарбоксилирования исследованных нами дикарбоновых кислот.

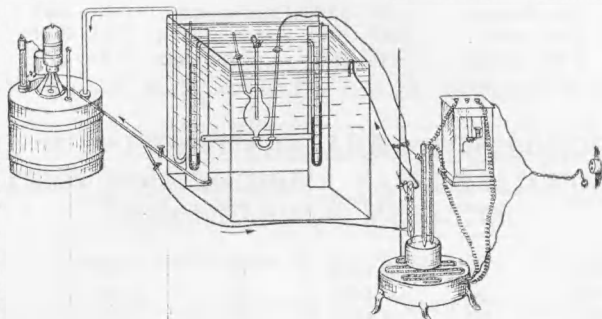


Рис. 1. Схема установки для изучения разложения органических кислот

На рис. 3 представлено изменение температуры декарбоксилирования с изменением числа атомов углерода в молекуле дикарбоновой кислоты. Интересно отметить, что кислоты с нечетным числом углеродных

$\Delta p \text{ м/н} \cdot 1000$

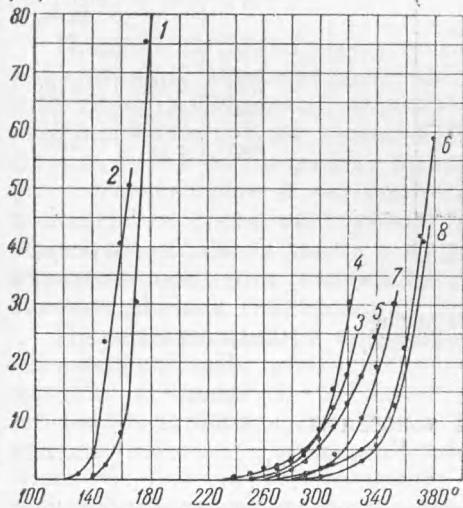


Рис. 2. Изменение давления двуокиси углерода для дикарбоновых кислот при изменении температуры разложения. Кислоты: 1 — шавелевая, 2 — малоновая, 3 — янтарная, 4 — глутаровая, 5 — адипиновая, 6 — пробковая, 7 — азелаиновая, 8 — себадиновая



Рис. 3

атомов менее устойчивы, чем кислоты с четным числом атомов углерода, как это видно на примере малоновой, глутаровой и азелаиновой кислот.

Далее нами было исследовано разложение адипиновой кислоты при длительном нагревании при одной и той же температуре. Оказалось, что ниже 240° разложе-

ния не наблюдается. В табл. 4 приведены результаты, полученные при 250—280°.

Как видно из рис. 4, где представлено изменение количества разложившейся адипиновой кислоты во времени, процент разложившейся

кислоты остается постоянным и графики представляют собой прямые линии. Поэтому можно характеризовать изменение скорости разложения

Таблица 3

Кислота	Т-ра в °	Кислота	Т-ра в °
Щавелевая . .	160—180	Адипиновая .	300—320
Малоновая . .	140—160	Пробковая .	340—360
Янтарная . . .	290—310	Азелаиновая .	320—340
Глутаровая . .	280—290	Себациновая .	350—370

Таблица 4

Т-ра разл. 250°		Т-ра разл. 260°		Т-ра разл. 270°		Т-ра разл. 280°	
время разл. в мин.	% разл.	время разл. в мин.	% разл.	время разл. в мин.	% разл.	время разл. в мин.	% разл.
60	0,0272	15	0,0178	10	0,04	30	0,298
120	0,0546	30	0,042	20	0,08	60	0,62
180	0,082	60	0,085	40	0,13	120	1,14
		90	0,129	60	0,20		
				90	0,31		

с температурой по тангенсу угла наклона соответствующей прямой. Отношение тангенсов дает температурный коэффициент. В табл. 5 приведены величины тангенсов и температурных коэффициентов.

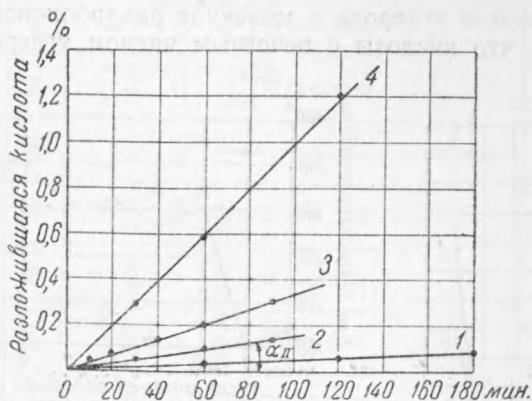


Рис. 4. Изменение скорости разложения адипиновой кислоты от температуры. 1—250°, 2—260°, 3—270°, 4—280°

Таблица 5

Т-ра в °	$\lg d_t$	$\frac{\lg d_t + 10}{\lg d_t}$
250	0,044	2,95
260	0,13	2,75
270	0,356	2,82
280	1,0	

Такие же результаты были получены и для щавелевой кислоты.

На основании полученных данных были вычислены энергии активации и константы скорости реакции декарбоксилирования адипиновой кислоты. Константы, вычисленные для реакции первого порядка, сохраняют довольно постоянные значения, как это видно из табл. 6, откуда можно заключить, что декарбоксилирование является реакцией первого порядка. Вычисленные энергии активации и константы скорости реакции приведены в табл. 6.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
6 X 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Gay-Lussac, Ann., 1, 20 (1832). ² C. Heintzel, Ann., 139, 132 (1866); W. Lamouroux, C. R., 128, 998 (1899).