

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 монокарбоновые кислоты по уравнению:



Так, щавелевая кислота образует муравьиную ⁽¹⁾, малоновую — 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, адициновой, 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 ±0,05°. 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	0,03802	Δp* ΔpM/n	0—2 59,1	0—2 118,2	0—2 177,5	1 236,5	2 472,5	10 2365	36 8500	130 30730	320 75600
Малоновая	104	0,4318	Δp ΔpM/n	0—2 159,0	0—2 318	2 482	6 1445	18 4340	98 23650	166 40150	210 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 2

Кислота	Мол. вес и характер	Температура разложения																		
		200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300	310	320	330	340	350	360	370	380
Интарная	• • •	1180, 4659	Δp	0^{-2}	2	3	$3-4$	$6-8$	10	12	16	19	28	50	72					
Интаровая	• • •	1320, 4580	$\Delta p M/n$	0^{-2}	2	3	$3-4$	$6-8$	10	12	16	19	28	50	72					
Дипиновая	• • •	1460, 3850	$\Delta p M/n$	0^{-2}	2	3	$3-4$	$6-8$	10	12	16	19	28	50	72					
Пробковая	• • •	1740, 2932	$\Delta p M/n$	0^{-2}	2	3	$3-4$	$6-8$	10	12	16	19	28	50	72					
Зелениновая	• • •	1880, 3048	$\Delta p M/n$	0^{-2}	2	3	$3-4$	$6-8$	10	12	16	19	28	50	72					
Бебинновая	• • •	2020, 3234	$\Delta p M/n$	0^{-2}	2	3	$3-4$	$6-8$	10	12	16	19	28	50	72					

Таблица 6

Т-ра разл. 25°		Т-ра разл. 260°		Т-ра разл. 270°		Т-ра разл. 280°	
Время разлож., в час.	4	2	3	0,25	0,5	1	1,5
разлож. к-ты	0,0272	0,0546	0,082	0,0178	0,042	0,129	0,467
10^2	0,0278	0,0276	0,0275	0,0828	0,0856	0,0854	0,0857
един. значение $K \cdot 10^2$	0,0276	0,0276	0,0276	0,0848	0,0848	0,0848	0,0857
Энергия активации, кал./моль	62000	62000	62000	57000	57000	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.

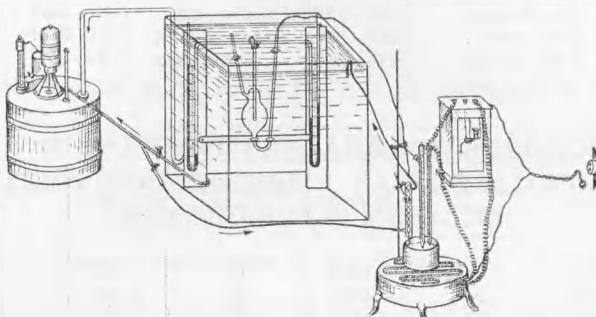


Рис. 1. Схема установки для изучения разложения органических кислот

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

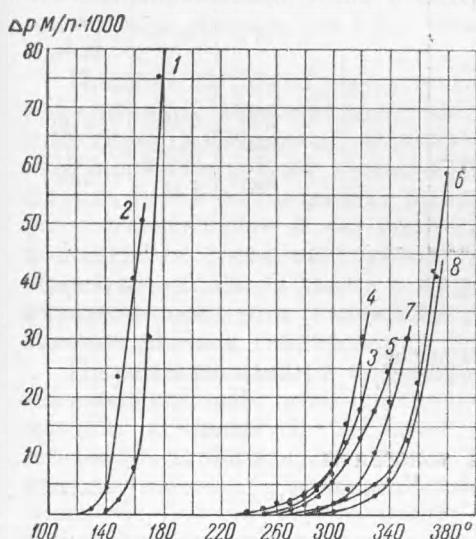


Рис. 2. Изменение давления двуокиси углерода для дикарбоновых кислот при изменении температуры разложения. Кислоты: 1 — шавелевая, 2 — малоновая, 3 — янтарная, 4 — глутаровая, 5 — адипиновая, 6 — пробковая, 7 — азелаиновая, 8 — себациновая



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° разложение 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.						
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.

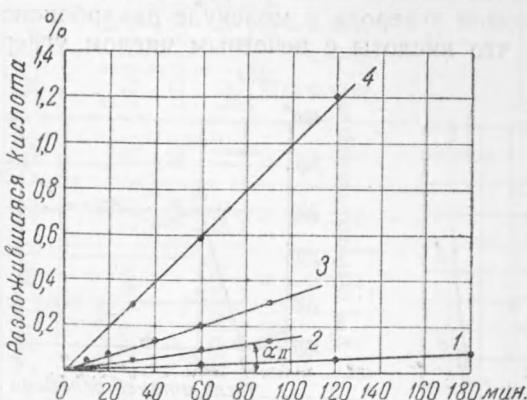


Рис. 4. Изменение скорости разложения адипиновой кислоты от температуры. 1—250°, 2—260°, 3—270°, 4—280°

были вычислены энергии активации и константы 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. Laméroux, C. R., 128, 998 (1899).