

В. А. ШУШУНОВ

КАРБОНИЛ КАЛИЯ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 18 V 1951)

При исследовании кинетики реакции калия с окисью углерода ⁽¹⁾ мы обнаружили, что свойства образующегося при этом химического соединения не могут быть объяснены принятым в настоящее время строением молекулы этого вещества как калиевой соли гексаоксибензола ⁽²⁾.

Взаимодействие калия с окисью углерода идет легко при 60—80°, если давление газа равно 100—700 мм рт. ст.

Продукт реакции $K + CO$ — карбонил калия $(KCO)_x$ — представляет собою мелкокристаллическое, почти черного цвета вещество. Он достаточно хрупок и под слоем сухого бензола при осторожном с ним обращении может быть растерт в порошок. Карбонил калия пирофорен и самовоспламеняется на воздухе и даже под слоем некоторых жидкостей.

Отношение карбонила калия к нагреванию. Нагревание $(KCO)_x$ до 250° не сопровождается никакими видимыми изменениями. Начиная с 250° и при более высокой температуре, происходит его термическое разложение с выделением металлического калия. Эта реакция начинается при 250°, при 260° протекает с заметной скоростью, а при 275—280° сопровождается вспышкой. Вспышка происходит с выделением значительного количества металлического калия в виде пара, но образования газов при этом не наблюдается.

Характерно, что термическое разложение $(KCO)_x$ происходит в узком температурном интервале. Так, в отдельных опытах мы наблюдали взрывы при 278, 276, 275 и 280°.

Эта реакция экзотермическая и сопровождается выделением значительного количества тепла, что приводит к сильному разогреву реакционного сосуда.

Металлический калий, выделившийся при термическом разложении $(KCO)_x$, перегоняется на холодные стенки реакционного сосуда в виде ровного металлического зеркала. Если мы впускали новую порцию окиси углерода, то этот металл вновь вступал в химическую реакцию.

Мы сначала считали, что образование металлического зеркала связано с перегонкой не вступившего в реакцию калия. Следующие опыты, однако, с полной убедительностью показали, что это предположение не оправдывается в действительности.

Если реакцию $K + CO$ мы проводили не до полного превращения металла и образовавшийся карбонил калия нагревали, то перегонка калия в вакууме начиналась уже при 150°. Дальнейшее повышение температуры до 170—180° сопровождалось значительным ростом скорости перегонки, и при 220° весь металлический калий перегнался на холодные стенки реакционного сосуда. В этом опыте мы наблюдали вспышку не как обычно, при 275—280°, а при 300°. Кроме того, термическое разложение карбонила калия всегда сопровождалось образованием значительного количества угля.

Если термическое разложение $(\text{КСО})_x$ проводить в среде окиси углерода при давлении газа порядка 300—400 мм рт. ст., то происходит настолько сильный взрыв, что всегда разрушается стеклянный реакционный сосуд.

Отношение $(\text{КСО})_x$ к растворителям. Карбонил калия не растворяется в сухом бензоле, эфире и жидком аммиаке.

Действие кислорода и хлора на $(\text{КСО})_x$. Продукт реакции калия с окисью углерода во всех наших опытах был пирофорным.

Ранее считалось ⁽³⁾, что это явление связано с наличием калия в мелкораздробленном состоянии, не вступившего в реакцию в результате затрудненного к нему доступа газа. Мы перегоняли калий на стенки реакционного сосуда так, чтобы сконденсировавшийся слой металла имел толщину всего лишь несколько микрон. Образовавшееся в результате реакции в этом месте сосуда соединение также было пирофорным и при царапании твердым предметом моментально сгорало на воздухе. Однако не подлежит сомнению тот факт, что в данном случае весь металлический калий вступил в реакцию с окисью углерода.

Воспламенение карбонила калия происходило также и в том случае, если в реакционный сосуд с $(\text{КСО})_x$ впускался сухой кислород сразу до давления в 200—300 мм рт. ст., хотя температура в начале реакции не превышала 15—20°.

Замечательно, что если точно так же окислять карбонил калия сухим кислородом сначала при давлении в 2—5 мм рт. ст., а потом давление постепенно увеличивать, то вспышки не наблюдаются. Реакция окисления при этих условиях протекала весьма спокойно, но довольно быстро прекращалась из-за образования плотной пленки из продуктов окисления, чрезвычайно сильно затрудняющей доступ кислорода к поверхности карбонила калия.

При комнатной температуре хлор действует на $(\text{КСО})_x$ весьма спокойно даже при атмосферном давлении. Реакция протекает с выделением значительного количества тепла и образованием твердой, желтой массы, состав и свойства которой мы не изучали.

Действие воды на $(\text{КСО})_x$. Если воздействовать на карбонил калия парами воды при давлении 15—20 мм рт. ст., то реакция протекает весьма спокойно. Выделения газов при этом не наблюдается. Если же давление паров достигает 50—100 мм рт. ст., то процесс протекает настолько быстро, что в результате местного перегрева происходит вспышка и последующее сгорание $(\text{КСО})_x$.

Некоторая аналогия наблюдается при реакции $(\text{КСО})_x$ с жидкой водой. Если карбонил калия вносить в воду небольшими порциями (0,2—0,3 г), то при этом происходит бурная реакция с выделением незначительного количества газов. Являются ли эти газы продуктом реакции или они были адсорбированы твердым веществом, мы не установили. Если же в воду вносились более крупные порции $(\text{КСО})_x$, то реакция приводила к местному перегреву, что сопровождалось вспышкой и сгоранием карбонила калия под водой.

При внесении в воду мелких кусочков $(\text{КСО})_x$ образуется раствор желтого цвета, быстро меняющий окраску на темнокрасную. Если же реакция сопровождалась вспышкой под водой, то это приводило к выделению значительного количества угля.

Реакция карбонила калия с хлористым водородом. Если в реакционный сосуд с $(\text{КСО})_x$ впустить сухой хлористый водород до давления 100—150 мм рт. ст., то при этом происходит вспышка и сгорание карбонила калия. Если же эту реакцию проводить при давлении HCl в 5—15 мм рт. ст., то процесс протекает спокойно до образования защитной пленки из продукта превращения. В дальнейшем реакция идет чрезвычайно медленно.

Взаимодействие $(\text{КСО})_x$ с соляной кислотой протекает так же, как и с водой.

Действие спирта, уксусной кислоты и Cl_4 на карбонил калия. Если действовать на $(\text{КСО})_x$ абсолютным этиловым спиртом, то реакция протекает очень медленно с образованием значительного количества соли тетраоксихинона. Наличие последнего легко установить путем реакции с BaCl_2 , сопровождающейся выделением красного осадка (3). Если же $(\text{КСО})_x$ растереть под слоем сухого бензола в мелкий порошок и слить бензол, то этот порошок реагирует с абсолютным спиртом весьма энергично, но при этом образуется очень небольшое количество соли тетраоксихинона.

Аналогичным образом действует метиловый спирт.

Разбавленный спирт реагирует с $(\text{КСО})_x$ более энергично, чем абсолютный.

Ледяная уксусная кислота при комнатной температуре реагирует с $(\text{КСО})_x$ весьма энергично с саморазогревом, сопровождающимся взрывом.

Взрывом сопровождается также реакция $(\text{КСО})_x$ с жидким CCl_4 . В результате этого взрыва выделяется значительное количество металлического калия и угля.

Отношение $(\text{КСО})_x$ к уксусному ангидриду, иодистому метилу и диметилсульфату. Принятое в настоящее время строение молекулы продукта реакции калия с окисью углерода ранее было подтверждено образованием гексаацетилгексаоксибензола при реакции $(\text{КСО})_x$ с уксусным ангидридом (3). С целью проверки этих данных мы провели около 10 аналогичных опытов. При этом нами обнаружено, что если реакция $(\text{КСО})_x$ с уксусным ангидридом проводится при 120° , то процесс сопровождается осмолением продукта реакции; при 60° эта реакция идет так же быстро, но гексаацетилгексаоксибензол не образуется. Если же $(\text{КСО})_x$ растереть в уксусном ангидриде в очень мелкий порошок при комнатной температуре, то реакция заканчивалась через 5—7 дней. Из продукта реакции при этом нам удалось выделить $\text{C}_6(\text{ОСОСН}_3)_6$ в количестве 2—4% от теоретического выхода.

После 10-часового кипячения порошка $(\text{КСО})_x$ с CH_3I мы не обнаружили никакой реакции.

Аналогичная обработка $(\text{КСО})_x$ диметилсульфатом сопровождалась образованием черной кристаллической массы, частично растворимой в бензоле. Свойства и состав этого вещества мы не изучали.

Проведенные нами опыты с достаточной степенью убедительности доказывают, что при реакции калия с окисью углерода образуется не калиевая соль гексаоксибензола, а весьма неустойчивое соединение — карбонил калия. При действии различных реагентов на карбонил калия образуется ряд продуктов превращения, в числе которых находится гексаоксибензол.

Сделанное здесь предположение подтверждается также тем, что, в противоположность $(\text{КСО})_x$, гексаоксибензол и его калиевая соль лишены окраски и не способны взрывать.

Так как карбонил калия не обладает заметной упругостью пара и не растворяется в индифферентных растворителях, то нам не удалось определить его молекулярный вес.

Научно-исследовательский институт химии
Горьковского государственного университета

Поступило
25 IV 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. А. Шушунов, ЖФХ, 23, 1336, 1342 (1949). ² Б. В. Некрасов, Курс общей химии, 1948, стр. 467. ³ R. Nietzki u. Th. Benckieser, Ber., 18, 499, 1883 (1885).