

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Действительный член АН УССР Е. А. ШИЛОВ, Г. В. КУПИНСКАЯ  
и А. А. ЯСНИКОВ

**КИНЕТИКА ПРИСОЕДИНЕНИЯ ХЛОРНОВАТИСТОЙ КИСЛОТЫ  
К МОЛЕКУЛАМ С МАЛОАКТИВНОЙ ДВОЙНОЙ СВЯЗЬЮ**

Кинетические исследования показали, что молекулы  $\text{HOCl}$  относительно малоактивны в реакциях присоединения по двойной связи в водной среде. Во многих случаях они образуют хлоргидрины, превращаясь сначала в окись хлора или в элементарный хлор <sup>(1)</sup>.

До сих пор не удавалось измерить скорость прямой реакции между хлором или окисью хлора и соединением с двойной связью, потому что скорости эти чересчур велики для обычных методов измерения. К тому же образование окиси хлора и хлора из  $\text{HOCl}$  идет обычно медленнее, чем реакция образования хлоргидрина, что приводит в кинетике к своеобразным консекутивным отношениям.

Чтобы избежать этих затруднений, нужно было выбрать для исследования водорастворимое соединение с малоактивной двойной связью. Мы нашли такой объект в триметилаллиламмоний-ионе в виде его хлорнокислой соли, которая выгодно отличается от других солей этого иона тем, что она негигроскопична и легко получается в чистом виде <sup>(2)</sup>.

В результате реакции с активным хлором (смесь белильной извести и борной кислоты) триметилаллиламмоний-ион дает почти исключительно один из двух возможных хлоргидринов <sup>(3)</sup>.

Мы полагаем, что строение этого соединения отвечает формуле триметил- $\beta$ -хлор- $\gamma$ -оксипропиламмоний-хлорида  $[\text{CH}_2\text{OHCHClCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$ , потому что благодаря значительному индуктивному эффекту аммонийной группы присоединение по двойной связи должно идти против известного правила Марковникова — Красуского. Альтернативная структура триметил- $\gamma$ -хлор- $\beta$ -оксипропиламмоний-хлорида, предложенная Шмидтом <sup>(4)</sup>, обоснована неубедительно. Впрочем, для вывода кинетического уравнения направление реакции в сторону одного или другого изомера не имеет значения.

Опыт показал, что в отсутствие соляной кислоты реакция присоединения свободной хлорноватистой кислоты к триметилаллиламмоний-перхлорату следует уравнению

$$-\frac{dC}{dt} = k_3 A [\text{HOCl}]^2, \quad (1)$$

где  $A$  — концентрация триметилаллиламмоний-перхлората,  $C$  — концентрация активного хлора в молях на литр. Считая время в минутах,  $k_3$  равно 3,5 при  $25^\circ$  и 1,7 при  $15^\circ$ .

Появление концентрации  $\text{HOCl}$  в квадратной форме указывает, что реакция идет через окись хлора, связанную с  $\text{HOCl}$  отношением  $[\text{Cl}_2\text{O}] \rightleftharpoons K' [\text{HOCl}]^2$ .

Если повышать рН раствора, добавляя щелочь или буферную соль, то реакция замедляется по мере нейтрализации  $\text{HOCl}$  и уже при рН несколько выше 8,1 практически останавливается. На кривой зависимости скорости от степени усреднения не оказывается максимума, характерного для всех исследованных реакций  $\text{HOCl}$ , где имеются консекитивные отношения (1). Очевидно, что гипохлорит-ион не реагирует с  $A$ , а его каталитическое действие на образование окиси хлора из  $\text{HOCl}$  незаметно в кинетике реакции, потому что стадия преобразования агента не лимитирует общей скорости.

Чтобы в опытах с повышенным рН отнести скорость реакции к концентрации  $\text{HOCl}$ , надо перечислить аналитическое содержание активного хлора  $C$  на концентрацию  $\text{HOCl}$ , пользуясь формулой

$$C = \left(1 + \frac{K}{[\text{H}^+]}\right) [\text{HOCl}] = q [\text{HOCl}],$$

где  $K$  — константа электролитической диссоциации хлорноватистой кислоты. В результате получается кинетическое уравнение, имеющее силу для смесей  $\text{HOCl}$  и  $\text{OCl}^-$ -иона:

$$-\frac{dC}{dt} = k_3 \frac{AC^2}{\left(1 + \frac{K}{[\text{H}^+]}\right)^2} = \frac{k_3}{q^2} AC^2. \quad (2)$$

Таблица 1

$A$  и хлорноватистая кислота

$A$	$C$	Фосфат	рН	$q^2$	$k_3$
0,1	0,02	—	4,9	1	3,3
0,1	0,01	—	5,2	1	3,5
0,1	0,005	—	5	1	3,5
0,05	0,005	—	4	1	4,0
0,1	0,01	—	6,1	1,1	3,2
0,1	0,01	—	6,9	1,7	3,1
0,1	0,01	—	6,96	1,8	3,6
0,1	0,01	—	7,6	6,4	2,9
0,1	0,01	—	8,1	35	2,8
0,1	0,01	0,1*	7,04	2,06	4,15*
0,1	0,01	0,1	7,06	2,13	4,1
0,1	0,01	0,16	7,4	4	4,3
0,1	0,01	0,03	7,5	5,1	4,14
0,1	0,01	0,2	7,5	5,1	4,6

\*  $C$  добавкой натрийацетата до 0,2  $M$ .

рН раствора во время реакции может несколько повышаться за счет связывания  $\text{HOCl}$ . Это обстоятельство приходится учитывать при вычислении  $k_3$  в интервале рН  $> 6$ . В присутствии фосфатной соли рН сохраняется вполне постоянным. В обоих случаях — с добавкой или без добавки фосфата — каждый отдельный опыт выражается формой уравнения (2).

Как показывает табл. 1, величина  $k_3$  в отсутствие добавок фосфатной соли при всех значениях рН от 4,9 до 8,1 остается постоянной в

Результаты измерений, перечисленные по уравнению (1) или (2), сведены в табл. 1. Пользуясь тем, что в наших опытах  $A$  значительно больше, чем  $C$ , можно было упростить вычисление  $k_3$ , применяя простую формулу бимолекулярной реакции  $k_3 = \frac{q^2}{At} \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$ .

Значение  $K$  взято равным  $3,8 \cdot 10^{-8}$ , что соответствует солевой концентрации раствора около 0,1  $M$ . Для опытов в присутствии фосфата мы принимаем  $K$  равным  $4 \cdot 10^{-8}$  на основании своих приближенных измерений; точных значений  $K$  для данных условий неизвестно.

пределах ошибок опыта. Надо иметь в виду, что при более высоких значениях pH ошибка возрастает в связи с большим весом, который получает  $q^2$  в уравнении (2). С другой стороны, в более кислой среде на точности определения  $k_3$  может сильно отразиться присутствие хлор-иона. Добавка фосфатной соли незначительно повышает значение константы  $k_3$ , не изменяя порядка реакции.

В общем, результаты опытов подтверждают правильный выбор приведенных кинетических уравнений и определяют  $\text{Cl}_2\text{O}$  как форму активного агента реакции.

Если в смесь вводится соляная кислота, то реакция присоединения  $\text{HOCl}$  чрезвычайно ускоряется. Это указывает на появление молекулы хлора в качестве активного агента. Чтобы избежать осложняющего расчета гидролиза хлора, мы добавляли в смесь столько соляной кислоты (не менее чем до 0,1 M), что практически вся хлорноватистая кислота превращалась в элементарный хлор. На основании имеющихся аналогий (1) мы не сомневаемся, что продуктом реакции является при этом тот же хлоргидрин, что и при действии  $\text{HOCl}$ .

Реакция идет так быстро, что опыты пришлось вести при  $0^\circ$  и с малыми концентрациями реагентов. Результаты сведены в табл. 2, где даны условия опытов и  $k_2$  — значения константы уравнения —  $dC/dt = k_2 A [\text{Cl}_2]$ .

В среднем константа бимолекулярного уравнения равна  $40 \pm 3$  при  $0^\circ$  (мол/л, минута).

Располагая константами  $k_2$  и  $k_3$ , мы имеем возможность сравнить активности молекул  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Cl}_2\text{O}$  в реакциях присоединения. Для этого необходимо ввести в расчет константу химического равновесия  $[\text{Cl}_2\text{O}]/[\text{HOCl}]^2 = K'$ , известную из работы Гольдшмидта (5). В пересчете Рота (6) она равна 0,00355 при  $0^\circ$ . Наше значение  $k_3$ , определенное при 25 и  $15^\circ$ , необходимо перечислить на  $0^\circ$ , что можно сделать, пользуясь температурным коэффициентом, составляющим 2 на  $10^\circ$ . Отсюда вычисляется  $(k_3)_{0^\circ} = 0,6$ .

Вводя константу  $(k_3)_{0^\circ}$  в уравнение (1), имеем

$$-\frac{dC}{dt} = 0,6 A [\text{HOCl}]^2 = \frac{0,6}{0,00355} A [\text{Cl}_2\text{O}] = 170 A [\text{Cl}_2\text{O}]. \quad (3)$$

Сравнивая уравнения (1) и (3), находим, что  $\text{Cl}_2\text{O}$  активнее, чем  $\text{Cl}_2$ , в 4,2 раза.

Это число впервые определяет отношение активности хлора и окиси хлора в реакциях присоединения по двойной связи.

Добавим еще, что в случае присутствия в смеси карбоновых кислот появляются новые формы активных агентов присоединения  $\text{HOCl}$ .

### Экспериментальные данные

Аллилтриметиламмоний-перхлорат был приготовлен из аллилтриметиламмоний-бромиды и хлорнокислого серебра в метаноле. Соль перекристаллизована из спирта с добавкой эфира. Т. пл.  $96-97^\circ$  (по (2),  $90^\circ$ ). Хлорноватистая кислота готовилась из хлорной воды и избытка  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  путем вакуумной перегонки, которая повторялась при

Таблица 2

A и элементарный хлор

$10^3 A_n$	$10^\circ C_0$	(NCl)	(KCl)	$k_2$
2	2	0,1		36,4
2	2	0,2		39,8
2	2	0,3		40,7
2	2	0,2	0,2	45
5	2	0,2		40
Средн. . .				40

более низких значениях pH опытного раствора, когда надо было опасаться малой примеси соляной кислоты.

Реакционные сосуды, помещенные в термостате, защищались от света алюминиевой фольгой. Пробы отбирались пипеткой с постоянным уровнем на 2 мл, выливались в подкисленный раствор KJ и титровались тиосульфатом из бескрановой бюретки малого объема. pH раствора определялся с помощью стеклянного электрода. Для опытов со смесями, содержащими свободный хлор, применялся специальный прибор, сводивший до минимума потери хлора от улетучивания.

Как пример, в табл. 3 приведены опытные данные для двух опытов — один для раствора, забуференного фосфатной солью, другой — для солянокислой среды. В обоих случаях значения  $C$  взяты с опытной кривой, представляющей среднее нескольких опытов.

Таблица 3

$A_0$  — 0,1 M,  
 $C_0$  — 0,0095 M,  
 Фосфат — 0,1 M,  
 pH — 7,05

$A_0$  — 0,002 M,  
 $C_0$  — 0,0021 M,  
 HCl — 0,2 M

$t$	10°C	$k_2$	$t$	10°C	$k_2$
20	9,1	—	4,5	136	—
120	7,75	4,09	9,5	108	38,2
170	7,20	4,13	14,5	89	38,9
220	6,75	4,07	19,5	77	37,6
250	6,35	4,07	24,5	64	41,4
320	5,95	4,13	29,5	56	42,0
			39,5	51	40,9
			49,5	47	39,7
Средн. . . .		4,1	Средн. . . .		39,8

Институт органической химии  
 Академии наук УССР

Поступило  
 20 VIII 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. А. Шилов, Н. П. Каняев и др., ЖФХ, 5, 654 (1934); 8, 909 (1936); 10, 123 (1937); 13, 759 (1939); 22, 1312 (1948). <sup>2</sup> K. Hoffmann, K. Höbold u. F. Quoos, Ann. d. Chem., 386, 312 (1911). <sup>3</sup> A. Partheil, ibid., 268, 152, 191 (1892). <sup>4</sup> E. Schmidt, ibid., 337, 44. 108 (1905). <sup>5</sup> S. Goldschmidt, Ber. Deutsch. Chem. Ges., 52, 753 (1919). <sup>6</sup> W. Roth, Zs. phys. Chem., (A), 145, 289 (1929).