

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Действительный член АН УССР Е. А. ШИЛОВ

**К ВОПРОСУ О ХЛОР-КАТИОНЕ КАК АГЕНТЕ ХЛОРИРОВАНИЯ  
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

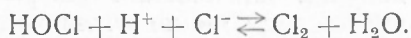
Недавно де ла Маре, Хьюз и Вернон (1) сообщили, будто им удалось показать, что в присутствии разбавленных минеральных кислот хлорноватистая кислота реагирует с ненасыщенными соединениями в форме хлор-катиона. Они нашли, что скорость реакции у анизола, фенола, аллилэтилового эфира и других более активных органических соединений не зависит от концентрации органического субстрата и выражается таким простым уравнением:

$$v = k [\text{HOCl}],$$

где  $k$  растет с концентрацией водород-иона. Отсюда английские авторы заключают, что хлорирование хлорноватистой кислотой в водном растворе идет через хлор-катион и лимитировано скоростью его образования из  $\text{HOCl}$  и водород-иона по уравнению  $\text{HOCl} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cl}^+ + \text{H}_2\text{O}$ . Для константы  $k$  приводятся значения от  $3,1 \cdot 10^{-4}$  сек $^{-1}$  в присутствии  $0,011 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  до  $6,6 \cdot 10^{-4}$  сек $^{-1}$  в присутствии  $0,1 \text{ M HClO}_4$  (при  $25^\circ$ ).

Эти выводы противоречат нашим данным о роли хлор-катиона в реакциях хлорирования (2, 3). Мы особо исследовали этот вопрос на примере реакций  $\text{HOCl}$  с натрий-аллилсульфонатом, с калий-бензолсульфонатом и с триметилаллиламмоний-перхлоратом и установили, что реакция через хлор-катион не имеет значения в общем реакционном потоке, по крайней мере если концентрация водород-иона не превышает  $1 \text{ M}$ .

Задача решалась путем измерения скорости реакции  $\text{HOCl}$  с ненасыщенным соединением в присутствии сильных кислот в различной концентрации. При этом было необходимо исключить или учесть параллельный поток реакции через активный хлор, который образуется из малой примеси хлор-иона и концентрация которого (как и концентрация гипотетического хлор-катиона) растет пропорционально концентрации водород-иона за счет реакции



При изучении кинетики хлорирования триметилаллиламмоний-перхлората в смесь заранее вводилось столько соляной кислоты, что концентрация хлора была постоянной и точно известной (2). Такой прием возможен при хлорировании относительно малоактивных соединений.

В опытах с более активными соединениями, в частности с натрий-аллилсульфонатом (3), мы применяли очень чистую хлорноватистую

кислоту и контролировали содержание хлор-иона, измеряя электропроводность раствора (4).

Было установлено, что скорость реакции  $\text{HOCl}$  с натрий-аллилсульфонатом подчиняется уравнению

$$-\frac{dC}{dt} = k [\text{HOCl}]^2 + k' A [\text{HOCl}],$$

где  $A$  обозначает концентрацию органического соединения и  $C$  — концентрацию хлорноватистой кислоты. При  $0^\circ$   $k = 1,6$  и  $k' = 0,07$  (г-мол/л·мин). При малых значениях  $A$  скорость реакции выражается почти целиком первым членом уравнения и, следовательно, не зависит от концентрации хлорируемого соединения. Эта консекутивность связана с относительно медленным образованием окиси хлора, что представляет характерную особенность для присоединения  $\text{HOCl}$  к активным олефиновым соединениям (4, 5).

Результаты опытов с добавками сильных кислот приведены в табл. 1, где  $dC/dt$  обозначает скорость падения концентрации хлорноватистой кислоты при  $[\text{HOCl}] = 0,0025$  М. Значение  $dC/dt$  определялось графически по опытной кривой.

Таблица 1

Скорость хлорирования натрий-аллилсульфоната

№ опыта	$A$	$[\text{HOCl}]_0$	$(\text{HNO}_3)$	$(\text{HCl})$	$\frac{dC}{dt} \cdot 10^5$
1	0,01	0,005	—	—	1,0
2	0,01	0,005	0,0014	—	2,1
3	0,01	0,005	0,0028	—	2,4
4	0,01	0,005	0,004	—	2,5
5	0,01	0,006	0,25	—	7
6	0,025	0,005	—	0,001	70

Из данных табл. 1 видно, что нет никакой пропорциональности между скоростью реакции и концентрацией водород-иона. Отношение концентраций водород-иона в опытах 5 и 1 равно приблизительно 20000, между тем как скорость реакции возрастает только в 7 раз.

Притом это незначительное повышение скорости естественно объясняется малой примесью хлора, содержащейся в реагирующей смеси. Если положить, что увеличение  $dC/dt$  от опыта 1 к опыту 4, равное  $1,5 \cdot 10^{-5}$  г-мол/л·мин, относится к реакции, идущей через  $\text{Cl}_2$ , то соответствующая концентрация хлор-иона будет найдена следующим образом. Известно, что скорость присоединения хлорноватистой кислоты к олефинам в присутствии соляной кислоты определяется уравнением

$$-\frac{dC}{dt} = l_1 [\text{HOCl}] [\text{H}^+] [\text{Cl}^-], \quad (1)$$

причем  $l_1$  при  $0^\circ \approx 6 \cdot 10^5$  (для единиц г-мол/л·мин) (5, 6). Подставив данные из табл. 1, получим для опыта 4  $[\text{Cl}^-] = 2,5 \cdot 10^{-6}$  М. Такую малую примесь соляной кислоты мы не могли бы обнаружить ни раствором  $\text{AgNO}_3$ , ни по повышению электропроводности в исходном 0,01 М растворе хлорноватистой кислоты, потому что оно составило бы только  $0,6 \cdot 10^{-6}$  обр·ом/см при наблюдаемых значениях  $\lambda = 4 \cdot 10^{-6} - 8 \cdot 10^{-6}$  обр·ом/см.

Еще меньше концентрация хлор-иона, которую можно вычислить аналогичным образом для опыта 5.

Результаты де ла Маре, Хьюза и Вернона противоречат также и недавней работе Дербишира и Уотерса (7), которые установили, что

влияние добавок сильной кислоты в реакции  $\text{HOCl}$  с бензилсульфоновой кислотой становится заметным только в концентрациях выше  $0,5 \text{ M}$  (но никак не при  $0,012 \text{ M}$ , как у де ла Маре с сотрудниками).

Термодинамические данные также показывают, что концентрация  $\text{Cl}^+$ , даже в гидратированной форме, в водных растворах должна быть исключительно малой (8).

Работа де ла Маре и его сотрудников изложена без экспериментальных подробностей в виде двух кратких сообщений (1).

Тем не менее можно установить, что английские авторы недостаточно учли возможность разложения хлорноватистой кислоты и кинетический результат появления хлор-иона.

К своим смесям хлорноватистой и минеральной кислоты они добавляли еще и серебряные соли, имея в виду, очевидно, связать хлор-ион, если бы он образовался из  $\text{HOCl}$ . Известно, однако, что ионы серебра ускоряют разложение хлорноватистой кислоты (9). Этот эффект легко наблюдается, если прибавить азотнокислого серебра к разбавленному раствору хлорноватистой кислоты, который в отсутствие серебра, притом в темноте и при  $0^\circ$ , может сохраняться несколько суток без существенного изменения. В присутствии серебряной соли прозрачная сначала смесь через несколько минут начинает мутиться и образует осадок.

Разложение  $\text{HOCl}$  ускоряется с повышением температуры, и надо считать второй ошибкой де ла Маре с сотрудниками, что они ставили свои опыты при  $25^\circ$ , а не при  $0^\circ$ .

С другой стороны, концентрация хлор-иона в реагирующем растворе, содержащем серебряную соль, не может считаться кинетически ничтожной. Даже если вычислить ее из произведения растворимости  $\text{AgCl}$  ( $1,6 \cdot 10^{-10}$  при  $25^\circ$ ), то такая концентрация хлор-иона уже должна привести к кинетически заметному эффекту. В условиях реакции, при неполной коагуляции образующегося хлористого серебра, растворимость  $\text{AgCl}$  и, следовательно, концентрация хлор-иона будут, без сомнения, выше. С помощью уравнения (1), учитывая, что с повышением температуры до  $25^\circ$  коэффициент  $I_1$  увеличивается до  $2,5 \cdot 10^6$  (6), можно вычислить, что уже при концентрации хлор-иона около  $10^{-7} \text{ M}$  весь кинетический эффект де ла Маре, Хьюза и Вернона сведется к действию молекулярного хлора.

С этой точки зрения становится понятным и странный вид кинетического уравнения английских авторов  $v = k[\text{HOCl}]$ . Теоретически маловероятно, чтобы присоединение протона к  $\text{HOCl}$ , ведущее с образованием хлор-катиона, могло происходить относительно медленно. Наоборот, замедленное образование  $\text{Cl}_2$  из  $\text{HOCl}$  и  $\text{HCl}$  представляет естественный и экспериментально доказанный факт (6).

В общем, как видно, можно считать очень вероятным, что де ла Маре, Хьюз и Вернон приняли за хлор-катион малую примесь молекулярного хлора.

Институт органической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
7 IV 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> P. de la Mare, E. Hughes and C. Vernon, *Research*, **3**, 192, 242 (1950).  
<sup>2</sup> Е. А. Шилов и Г. В. Купинская, *ДАН*, **81**, 621 (1951). <sup>3</sup> Е. А. Шилов и Г. В. Купинская, *Сообщ. о научн. работах членов ВХО им. Д. И. Менделеева*, в. 4, 46 (1947). <sup>4</sup> Е. А. Шилов и Н. П. Каняев, *ЖФХ*, **5**, 654 (1934) <sup>5</sup> Е. А. Шилов, Н. П. Каняев и А. П. Отменникова, *ЖФХ*, **8**, 909 (1936). <sup>6</sup> Е. А. Шилов и С. Н. Солодушенков, *ЖФХ*, **19**, 405 (1945); **21**, 1159 (1947). <sup>7</sup> D. Derbyshire and W. Waters, *J. Chem. Soc.*, **73** (1951). <sup>8</sup> R. Bell and E. Gelles, *ibid.*, 2734 (1951). <sup>9</sup> Gmelin's *Handbuch der anorg. Chemie, Chlor*, 1927, 262.