

П. САБАТЬЕ

КАТАЛИЗ

В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Перевод со 2-го, дополненного немецкого издания Л. Н. ПЕТРОВОЙ
и О. А. РАДЧЕНКО

под редакцией и с дополнениями
Н. А. ОРЛОВА и А. Д. ПЕТРОВА



ГОСХИМТЕХИЗДАТ
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

1 9 3 2

X 10, 5, 4

PAUL SABATIER

DIE KATALYSE

IN DER ORGANISCHEN CHEMIE

Akademische Verlagsgesellschaft M. B. H., Leipzig, 1927

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКЦИИ

Классическая книга П. Сабатье, давно уже переведенная на главные европейские языки, вряд ли нуждается в рекомендации или в объяснении причин, побуждающих к ее переводу и изданию в СССР. Мы позволим себе лишь отметить, что запроектированный у нас быстрый рост технологии органических веществ (по разделам: крекинга нефти и смол, красочной и фармацевтической промышленности, гидрирования жиров, синтеза метанола, искусственного каучука, душистых веществ и т. д.), требует и создания прежде отсутствовавших, значительных кадров хорошо подготовленных работников как для производства, так и для исследовательских институтов.

В виду совершенно исключительного богатства фактического материала и мастерства изложения, книга Сабатье, одного из творцов современного катализа, как нельзя лучше удовлетворяет и той и другой цели. Для исследователя она является одновременно и хорошим руководством и справочником литературы в обширной области катализа в его приложении к органической химии. Для практического работника — ценность книги, кроме того, заключается в увлекательном показе роли и значения углубленного научного анализа для правильного решения задач технологического характера.

В качестве примера необходимости такого анализа, взятого из области крупных технических достижений последних лет, достаточно напомнить историю развития ожигения угля. Отсутствие точных сведений о химической структуре угля, с одной стороны, и недостаточная осведомленность о химизме пирогенных превращений высокомолекулярных соединений, с другой, привели к переоценке метода по отношению к углю, и к огромным непроизводительным затратам на экспериментирование в заводском масштабе.

Для перевода нами избрано последнее по времени появления второе немецкое издание книги, в виду того, что в нем помимо основного текста Сабатье, относящегося к 1920 году, приведена также и главная литература с 1920 по 1927 год в обработке Hans Häuber. Нами в свою очередь книга дополнена новейшими литературными данными за период с 1 января 1927 года по 1 августа 1931 года. Кроме того мы позволили себе дополнить также и основной текст Сабатье двумя новыми главами: „Роль катализа в крекинг-процессе“ и „Катализ и бергинизация“. Сделано это из тех соображений, что этот раздел катализа в момент написания книги П. Сабатье был разработан еще крайне недостаточно, между тем, как в настоящее время он получил и значительное дальнейшее развитие и бесспорно является важнейшей в народнохозяйственном отношении областью катализа.

Многообразные проблемы развития химической переработки топлива разрешимы только на путях широкого и всестороннего использования катализа. То же самое следует сказать и о создании мощной промышленности

синтетической нефти, на базе второго угольно-металлургического центра СССР — Урало-Кузнецкого комбината. Все это важнейшие хозяйственные и политические задачи, которым уделяется столь значительное место в постановлениях ЦК ВКП (б), второго пленума Комитета по химизации и в ряде других постановлений партии и правительства, поэтому нам представляется вполне оправданными и допущенное нами дополнение основного текста книги и топливно-химический уклон в подборе литературы (с ударением на разделах: катализ разложения, деструктивного гидрирования, конденсации и окислительного катализа).

При подборе материала дополнений мы кроме того ограничили себя стремлением не увеличивать чрезмерно объем книги, а потому и были вынуждены цитировать, не претендуя на полноту изложения (не достигнувшую впрочем ни Сабатье, ни Найдберг'ом), лишь важнейшее на наш взгляд. Критическое изложение новейшего материала с указанием важнейших данных естественно представляло значительные трудности. Поэтому за указание возможных промахов и недосмотров в нашей работе мы заранее благодарим товарищей по специальности.

(Лаборатория химии минерального топлива ЦНИГР) *Н. Орлов*
(Лаборатория высоких давлений Академии наук) *А. Петров*

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ НЕМЕЦКОМУ ИЗДАНИЮ

В основу выходящего в свет второго немецкого издания „Катализ“ Сабатье положено второе французское издание. Принимая во внимание огромные успехи как в теории катализа, так и в его приложениях к разнообразным отраслям промышленности, ставшие нашим достижением за последнее время, мы не могли оставить без рассмотрения и эти последние. С другой стороны объем этой новой литературы делал невозможным включение его в основной текст, без изменения его своеобразия и общего хода мысли автора, поэтому они собраны в отдельном дополнении, переработку которого взял на себя д-р Н. Найдберг. Работы, вышедшие после окончания этого дополнения приведены в виде кратких ссылок в конце книги. Этим путем мы надеемся достигнуть возможной полноты содержания. Трудности пользования книгой, содержание которой распределено в трех различных частях, сглаживается помещенным в конце книги исчерпывающим указателем, которым это издание отличается как от первого немецкого, так и от французского издания.

Лейпциг
Январь, 1927

ГЛАВА I

Понятие о катализе

1. Катализом называется явление ускорения химических реакций от присутствия некоторых веществ, которые сами в ней видимого участия не принимают.

Если в смесь водорода и кислорода, устойчивую при обыкновенной температуре, внести несколько сантиграммов платиновой черни, то мгновенно произойдет соединение обоих газов, сопровождаемое взрывом. Платиновая чернь при этом не испытывает никакого заметного изменения и может бесконечно оказывать такое действие.

2. Перекись водорода в водном растворе при низкой температуре разлагается очень медленно: чистая 30%-ая перекись при 17° только через 240 часов достигает разложения на половину, но достаточно 0,06 г платиновой черни, чтобы в 20 куб. см указанной жидкости вызвать бурное выделение кислорода, и разложение на половину при 14° происходит не больше чем в 8 секунд.¹

Платиновая чернь при этом кажется совсем не измененной и только своим присутствием ускоряет реакцию, которая до этого протекала и сама по себе, но очень медленно.

3. Вещества, которые видимо не претерпевают изменения во время реакции, а только ее вызывают или ускоряют, — называются катализаторами.

4. История катализа. Первыми научными наблюдениями над явлениями катализа мы обязаны Кирхгофу, который в 1811 году указал на превращение крахмала в декстрин и сахар при нагревании с минеральными кислотами, при чем эти кислоты оставались без изменения.

Немного спустя в 1817 г. Гумфри Дэви заметил, что слегка нагретая платиновая проволока, внесенная в смесь воздуха с каким-нибудь горючим газом, как водород, окись углерода, цианистый водород, раскаляется и вызывает медленное окисление этих газов.

В 1820 году Эдмонд Дэви открыл, что платиновая чернь, при смазывании алкоголем, воспламеняет его. Оказалось также, что и губчатая платина обладает свойством вызывать окисление, не изменяясь, и в 1831 г. Peligren Phillips, фабрикант уксуса в Бристоле, запатентовал в Англии применение губчатой платины для окисления в серный ангидрид сернистого газа, образующегося при обжиге серного колчедана. Это был зародыш, из которого развились контактные установки, через полвека примененные для практического получения серной кислоты.

В своем мастерском учебнике химии Берцелиус² упоминает о подобных явлениях, при которых присутствие, повидимому, не принимающих

¹ Lemoine, C. r. 162, 657 (1916)

² Berzelius, Traité de Chimie I, 110 (1815)

участия в реакции веществ, благоприятствует течению реакции. Он дает этому явлению название, примененное Libavius'ом¹ еще в 17-м столетии, но в другом смысле. Он объединяет их под названием „Каталитические реакции“, произведенным от греческого *καταλύω* — разлагаю.

5. Различные виды катализа. Наряду с общими достижениями химии возросло и количество каталитических реакций и теперь они проникают во все ее отделы. Эти реакции, очень различные между собой, все-таки могут быть объединены в две определенные группы.

6. К первой группе принадлежат каталитические реакции, происходящие в однородной среде, где существует полное соприкосновение всех составных частей и катализатора, вызывающего или ускоряющего реакцию. Это бывает, например, в случае растворимых ферментов, в этой книге не рассматривающихся. Затем сюда относятся: действие водяных паров в газовых смесях, действие иода, серы и различных хлоридов металлов, как переносчиков хлора; далее действие минеральных кислот при образовании альдолей и кротоновых альдегидов, также при этерификации и омылении; действие щелочей при последней из указанных реакций; железных и марганцовых солей при реакциях окисления; хлористого цинка при отщеплении воды от спиртов; сернистой ртути при сульфировании органических соединений; эфиров при получении магний-органических соединений, а также и хлористого алюминия при синтезах по методу Фриделя и Крафта, так как он частично растворим в применяемых в этой реакции жидких веществах.

7. Вторая группа образует гетерогенные системы, в которых твердый катализатор соприкасается с жидкими или газообразными веществами реакции. Если катализатор представляет из себя компактную массу и во время реакции не изменяет своего состояния, то в этом случае он действует только своей поверхностью. Если катализатор пористый, то действует всей своей массой, так как отношение его поверхности к общему весу значительно возрастает. Действие такого измельченного вещества, благодаря безгранично большой поверхности его массы, таково, что такому состоянию самому по себе можно приписать усиленную каталитическую активность. (131).

8. Автокатализ. Этим именем Оствальд обозначил те реакции, в которых образующиеся вещества своим присутствием ускоряют ту же самую реакцию, в результате которой они образовались. Подобное явление мы имеем в случае абсолютно сухой газовой смеси кислорода и водорода, которые даже при 1000° не вступают в соединение. Но едва только реакция началась, как образовавшиеся водяные пары вызывают бурное ускорение и приводят к взрыву. Разложение селенистого,² мышьяковистого,³ сурьмянистого⁴ водорода также является автокаталитическим. Селен, мышьяк и сурьма, выделяясь в свободном состоянии, своим присутствием ускоряют начавшееся разложение.

Чистая азотная кислота очень медленно действует на чистые металлы — серебро, медь, висмут, кадмий, ртуть; но однажды начавшись, реакция ускоряется благодаря образованию окислов азота, которые помогают разложению и доводят реакцию до стремительной быстроты.⁵

Мы встретим в дальнейшем еще один пример автокатализа в самопроизвольном изменении органических нитропроизводных, например, пороха получаемого из нитроцеллюлозы (порох В.)

¹ Libavius, Alchemie кн. II, т I, гл. 39 и 40 (Франкфурт 1611)

² Bodenstein, Ph. Ch. 29, 428 (1889).

³ Cohen, там же 2), 303 (1896)

⁴ Stock u. Guttman, там же 37, 901 (1904)

⁵ Turner, Pogg. Ann. 2, 210 (1824).

Образующиеся при этих реакциях кислотные пары ускоряют разложение.

9. Отрицательные катализаторы. Некоторые вещества своим присутствием действуют на химическую систему неблагоприятно или замедляющим образом; они называются отрицательными катализаторами. Их влияние увеличивает химическую инертность, вместо того, чтобы ее уменьшать, вследствие чего нарушается нормальное направление сил химического сродства.

10. К этой группе нужно прежде всего причислить те вещества, которые, воздействуя на положительные катализаторы, прекращают их влияние.

Еще в 1824 г. Турнер (Turner) знал, что даже следы различных примесей уничтожают каталитическое действие тонко раздробленной платины. Как таковые перечисляет он сернистый аммоний, сероуглерод и сероводород. При контактном способе получения серной кислоты достаточно в газах присутствия следов ртутных паров, фосфора и особенно мышьяка, чтобы уменьшить и даже совсем уничтожить действие платинированного асбеста. В водородных установках для гидрирования с помощью мелко раздробленного никкеля достаточно следов серы в металле, в водороде или обрабатываемом веществе, чтобы затруднить течение реакции. Они действуют, как настоящие яды на неорганический фермент, в качестве которого можно рассматривать никкель.¹ Некоторые другие примеси, не будучи ядами для никкеля, могут все-таки вредить гидрированию, например глицерин и многие органические кислоты. Об этом будет упомянуто во II главе (112 и сл.). Значительные затруднения вызывает также присутствие следов окиси углерода в применяемом водороде.²

11. Отрицательные катализаторы, присутствие которых стабилизирует химическую систему и затрудняет ее изменение, не так хорошо изучены, как положительные. Но между тем можно привести достаточное количество таких примеров. Давно уже известно, что перекись водорода в присутствии совсем малых количеств кислоты более стойка, чем в чистом состоянии. Прибавление к ней десяти тысячной по весу части серной или соляной кислоты увеличивает ее стойкость.

Для разложения ее на половину при 65° без прибавления кислоты требуется 3,2 часа; в присутствии же 0,026 мол. соляной кислоты на 1 мол. H₂O₂ подобное разложение достигается только через 35 ч.³ Самопроизвольное окисление хлороформа в фосген сильно уменьшается в присутствии спирта.

Синильная кислота становится устойчивой в присутствии следов соляной или серной кислоты.⁴

При окислении фенолов перекисью водорода с хлорным железом как катализатором, реакция замедляется от присутствия минеральных кислот, и в еще в большей степени от присутствия уксусной, шавелевой или лимонной.⁵ Получение магний-органических соединений может быть сильно затруднено, если в применяемом безводном эфире или реагирующих веществах присутствуют анизол, этилацетат, хлороформ или сероуглерод (303).

При синтезе углеводов действием натрия, как отнимающего галоид вещества, неблагоприятно присутствие бензола или петролейного эфира (606).

¹ P. Sabatier, В. 44, 1984 (1911).

² Maxsted, Chem. N. 117, 73 (1918)

³ Lemoine, С. r. 161, 47 (1915).

⁴ Liebig, A. 18, 70 (1836).

⁵ Colin и Senecal, С. r. 153, 76 (1911).

В то время как при вулканизации каучука большое число веществ является полезными в смысле ускорения реакции, в противоположность этому, Фенилгидразин действует как отрицательный катализатор.¹

12. Вода, часто проявляющая себя как положительный катализатор, при многих реакциях действует замедляющим образом или даже полностью останавливает реакцию. Влажный водород восстанавливает окись никкеля медленнее чем сухой.² Разложение щавелевой кислоты горячей концентрированной серной кислотой задерживается от незначительных прибавлений воды; около 0,05% воды в серной кислоте достаточно, чтобы больше чем в три раза при тех же условиях увеличить время разложения; тогда как добавление 1% серного ангидрида вызывает бурную реакцию.³

Присутствие небольшого количества воды задерживает разложение спиртового раствора диазооксида.⁴

При окислении непредельных органических соединений в присутствии металлических катализаторов влажность мешает присоединению кислорода.⁵ Следы воды уменьшают разъедание алюминия жирными кислотами и спиртами, так же как и различными фенолами.⁶

13. В некоторых системах автокатализ может уменьшаться благодаря присутствию веществ, дающих соединение с вновь образовавшимися продуктами реакции, уводя их из сферы действия. Таким образом эти вещества, замедляющие реакцию, будут также отрицательными катализаторами. При действии азотной кислоты на металлы, различные окислители, как-то перекись водорода, перманганат калия, хлорноватая кислота ведут себя как отрицательные катализаторы, уменьшая образование окислов азота, превращая их обратно в азотную кислоту и уничтожая таким образом их влияние.

В противоположность порохам, приготовленным из эфиров азотной кислоты (нитроклетчатка, нитроглицерин), все вещества, связывающие продукты, выделяющиеся при самопроизвольном денитрировании, в соли или эфиры как амилловый спирт и дифениламин, являются стабилизаторами.

14. Обратимые реакции. Один и тот же катализатор может влиять на обратимые реакции, смотря по условиям, в том или другом направлении.

Так, например, платиновая чернь может служить как в окислительном, так и восстановительном катализе. Она окисляет алкоголь в альдегид и уксусную кислоту и с другой стороны разлагает перекись водорода (242).

15. Водород в присутствии губчатой платины⁷ при 250° быстро соединяется с иодом. Наоборот, та же губчатая платина при той же температуре разлагает иодистый водород.⁸ Мелко раздробленные металлы, например, никкель, восстановленный из окиси, легко при 180° присоединяют водород к веществам, соприкасающимся с ними в парообразном состоянии. Бензол таким путем переводится в циклогексан (447).

Обратное происходит, если циклогексан при 300° пропускать над восстановленным никкелем, тогда он распадается вновь на бензол и водород (641). Восстановленная медь при 180° гидрирует альдегиды в первичные спирты (522), при 250° отнимает водород от спиртов и обратно превращает их в альдегиды (654).

¹ Peachey, J. Ch. Ind 36, 484 (1917).

² Sabatier и Espil, C. r. 158, 668 (1914).

³ Bredig и Frenkel, B. 30, 1756 (1906).

⁴ Millar, Ph. Ch. 85, 129 (1919). — Braune, там же 85, 170 (1913). — Sneath, там же 85, 211 (1913).

⁵ Fokin, Z. a. Ch. 22, 1451 (1909).

⁶ Seligmann и Percy Williams, J. chem. Ind 37, 159 (1918).

⁷ Corenwinder, A. ch. (3) 34, 77 (1852).

⁸ Hautefeuille, C. r. 64, 608 (1867).

Нитрилы при гидрировании над никкелем при 180° легко дают первичные амины (427); между тем при 350° никкель регенерирует из них нитрилы отнятием водорода (682). Платина, никкель, медь являются катализаторами как для присоединения водорода, так и для его отщепления.

16. Пары фенола, пропускаемые при 450° над окисью тория дают дифениловый эфир (787); но та же самая окись тория регенерирует фенол при той же температуре если над ней пропускать смесь паров воды и дифенилоксида. ¹ Таким образом окись тория является катализатором, как для отщепления, так и для присоединения воды.

17. Сильные минеральные кислоты—серная и соляная ведут себя аналогично. Они способствуют присоединению воды—в реакциях омыления (313), и отщеплению—в реакциях этерификации (750).

18. Растворимые энзимы, как например, эмульсин—катализаторы, действующие в гомогенной системе, одинаково легко расщепляют глюкозиды с присоединением воды и снова образуют их дегидратацией. Так галактоза в концентрированных растворах под влиянием эмульсина превращается с отщеплением воды в галактобиозу; в разведенных растворах тем же эмульсином превращается снова с присоединением воды в галактозу. ²

19. Химическое равновесие. В реакциях, в которых катализатор действует в двойном смысле, равновесие устанавливается независимо от того с какой стороны уравнения начинается реакция. Катализатор вызывает только ускорение реакции, не изменяя существенно ее характера. Пределы реакции от присутствия катализаторов не изменяются, катализаторы могут только сократить время их достижения.

20. По Лемуану иодистый водород распадается мгновенно в присутствии платиновой черни при 350° с выходом в 19%. Без катализатора при той же температуре под давлением двух атмосфер распадение на 18,5% достигается только после 250—300-часового нагревания. ³

21. Бертло (Berthelot) получил подобный результат при этерификации спиртов с уксусной кислотой. Молекулярные количества спирта и кислоты достигают границ 66,6% образовавшегося эфира при обыкновенной температуре без катализатора через несколько лет. В присутствии следов серной и соляной кислот уже через несколько часов получается тот же результат.

22. Из сказанного выше вытекает, что равновесие обратимых реакций не зависит от природы катализатора. В этом можно убедиться также при конденсации альдегидов. С какими бы веществами не производить превращение его в полимерный паральдегид: с двуокисью серы, соляной, щавелевой кислотой или сернокислым цинком, всегда приходим к одинаковому соотношению продуктов превращения. ⁴ Между тем растворитель имеет огромное влияние на состояние равновесия.

23. Скорости каталитических реакций. Присутствие катализаторов в сильной степени ускоряет течение реакций. Это влияние зависит от следующих факторов: 1) температуры, 2) давления, 3) количества применяемого катализатора.

24. Температура. Температура играет такую же важную роль во многих каталитических реакциях, как и вообще при всех химических явлениях, которые могут иметь место только при температурах, лежащих выше определенного минимума. Так, гидрирование бензола над никкелем имеет место только при 70°, в то время как для этилена начинается при 30° (414), а для ацетилену протекает уже при обыкновенной температуре

¹ P. Sabatier и Espil, Bl. (4) 15, 228 (1914).

² Bourquelot и Aubry, C. r. 163, 60 (1916).

³ Lemoine, A. ch. (5) 12, 147 (1877).

⁴ Turbaba, Z. Ph. Ch. 38, 505 (1901).

(424). Разложение спиртов на воду и этилен в присутствии голубой окиси вольфрама начинается при 250° (710), дегидратация фенолов с образованием эфиров в присутствии окиси тория требует температуры выше 400° (787).

25. Повышение температуры увеличивает скорости реакций. При повышении температуры на 10° скорость реакции обычно приблизительно удваивается. Реакции, протекающие под влиянием катализаторов, не представляют исключения из этого правила и также ускоряются от повышения температуры, что выгодно, если механизм реакции при этом не меняется.

26. При гидрировании бензола в присутствии никкеля скорость реакции быстро увеличивается от 70°— до 180°—200°, наиболее благоприятной температуры. Далее, скорость снова уменьшается до 300°; начиная с этой температуры циклогексан снова распадается на бензол и водород или бензол и метан по следующему уравнению: $3C_6H_{12} = 2C_6H_6 + 6CH_4$ ¹ и это явление тем значительнее, чем выше температура.

27. При гидрировании ацетилен, гладко протекающем при обыкновенной температуре, повышение ее приводит к тому, что наряду с образованием этана происходит конденсация ацетилен в сложные молекулы, вплоть до образования твердой углистой массы (925).

28. При отщеплении воды от первичных спиртов в присутствии безводных окисей повышение температуры приводит к отнятию водорода с образованием альдегидов или продуктов их разложения.

29. Примечательно, что тщательно выбирая определенные температуры, можно вести реакцию в различных желательных стадиях. Так, при гидрировании антрацена над никкелем при 180° получается пергидросоединение $C_{14}H_{24}$, наряду с додекагидроантраценом; при 200° — октогидроантрацен и при 260° — тетрагидроантрацен. ²

30. Влияние давления. Увеличение давления может иметь успех только в однородной газообразной системе или в гетерогенной, содержащей газообразную фазу. Можно предвидеть, что давление является необходимым в тех случаях, когда реакция приводит к уменьшению числа молекул. ³ Подобный случай представляет гидрирование производных с двойной связью, и промышленность давно уже с большим успехом применила давление для гидрирования жидких жиров (957).

Гидрирование фенолов в присутствии никкеля в жидкой фазе при 150° с образованием циклогексанолов протекает очень медленно при обыкновенном давлении, но полностью и быстро при 15 атмосферах. ⁴

31. Реакции отщепления молекул, как дегидрирование спиртов с образованием альдегидов и кетонов в присутствии мелко раздробленной меди, наоборот ускоряется уменьшением давления; выполнение этого условия также уничтожает возможность обратного течения реакции.

32. Количество катализатора. Здесь нужно прежде всего обратить внимание, протекает ли реакция в гомогенной или гетерогенной системе. В гомогенной системе, где катализатор имеет тесное соприкосновение с реагирующими веществами, действие его возрастает с увеличением его количества. При фабрикации серной кислоты в свинцовых камерах, имеющей в качестве катализатора окислы азота скорость реакции до известного предела пропорциональна их количеству. При инверсии сахара в водном растворе минеральными кислотами, при омылении эфиров тем же катализатором (314), действующим началом являются водородные ионы, и скорость реакции находится в прямом соотношении к количеству

¹ Sabatier и Senderens, A. ch. (8) 4, 334 (1905).

² Godchot, A. ch. (8) 12, 468 (1907).

³ Darzens, Bl. (6) 15, 588 (1914).

⁴ Brochet, Bl. (4) 15, 554 (1914).

этих ионов. При каталитическом разложении перекиси водорода малым количеством щелочи, скорость реакции приблизительно пропорциональна ее количеству. ¹

33. Это положение является правильным и для некоторых твердых катализаторов в тех случаях, когда они начинают действовать, перейдя в раствор, как например иод при хлорировании органических веществ (279) и хлористый алюминий в реакциях Фриделя и Крафта (884).

34. В неоднородной системе катализатор представляет твердую фазу в жидкой или в газообразной среде и действует лишь своей поверхностью. Поэтому решающей является величина поверхности или вернее только масса очень тонкого верхнего слоя. Серебряный слой толщиной 0,0002 мм, поддерживает быстрое разложение перекиси водорода. ²

35. Твердые катализаторы тем активнее, чем больше их поверхность. Но о строгой пропорциональности между поверхностью и активностью говорить нельзя. Для сокращения времени реакции имеет большое, но трудно учитываемое влияние механическое перемешивание жидкостей, которое передвигает массы, находящиеся в соприкосновении с твердым катализатором. Если смесь распределена совершенно равномерно, то полезная поверхность прибавленного в виде зерен одинаковой формы катализатора будет пропорциональна количеству зерен, т. е. всей массе, но она сильно возрастает с уменьшением размера зерен. При каталитических реакциях в газовой системе достаточно быстрого движения самих молекул для сохранения ее однородности. В этом случае активность катализатора, если он образует очень тонкий слой, будет пропорциональна его поверхности. Если он лежит толстым слоем, то к главному действию верхнего слоя прибавляется также добавочное действие нижних слоев. Это последнее тем заметнее, чем тоньше и рыхлее находящийся в виде порошка катализатор.

Полезная поверхность тонкого, легко проницаемого для газов порошка, очень велика по сравнению с поверхностью верхнего слоя. Тонкость измельчения имеет главное значение для активности твердого катализатора. Никкелевая жезь и даже самая тонкая стружка этого металла неприменимы практически для гидрирования. В тоже время действие никкеля, восстановленного водородом при красном калении из его окиси, чрезвычайно велико, особенно если окись была получена из гидрата в очень тонком виде. В этом смысле катализаторы могут быть весьма различны, в зависимости от условий их получения.

Об этом будет сказано в главе II.

¹ Lemoine, C. r. 161, 47 (1915).

² Lemoine, C. r. 155, 15 (1912).

ГЛАВА II

Катализаторы

36. По мере развития химии увеличивалось и количество известных каталитических явлений, и оказалось, что способность действовать каталитически, свойственна не только некоторым, но весьма большому числу веществ.

37. Растворители. Данное Ostwald'ом определение: „Катализатор есть вещество, которое не обнаруживается в конечных продуктах реакции, но изменяет ее скорость“ приводит к тому, что рассматривать как катализаторы можно бесконечное количество веществ. Растворители, какого-бы рода они ни были, являются катализаторами, так как хотя и не участвуют в уравнении реакции, но обеспечивают возможность ее протекания. Без жидкого растворителя, который заставляет их соприкасаться, твердые, при обыкновенной температуре нелетучие вещества, неспособны были бы реагировать. Сухие кристаллы щавелевой кислоты и безводная хромовая кислота при смешении на холоду не претерпевают никакого химического изменения, но прибавление воды приводит к тесному их соприкосновению и вызывает тотчас окисление щавелевой кислоты за счет хромовой. Прибавленная вода по окончании реакции остается неизменной, и количество ее не уменьшается.

38. От природы растворителей существенно изменяются и скорости протекающих в них реакций, и вызываемое ими влияние, своеобразное в каждом данном случае. Что касается разложения перекиси водорода, то вода для нее является действительным катализатором.¹

При присоединении водорода по тройной связи к ацетиленовым производным в присутствии коллоидального палладия растворитель действует весьма заметным образом.²

Образование иодистого тетраэтиламмония из триэтиламина и иодистого этила протекает при 100° в растворе в этиловом спирте в 203 раза, в ацетофеноне в 718 раз, в бензиловом спирте в 742 раза скорее, чем в гексане.³

39. В реакциях, в которых устанавливается равновесие, оно не будет передвигаться от действия растворителя, если только он не действует химически на составные части обеих сторон уравнения. В противоположном случае равновесие будет правильно передвигаться. Таково, например, действие между солями, растворенными в воде или спирте. Электролитическая диссоциация имеет большое значение для реакций в водных растворах.

¹ Lemoine, С. г. 155, 9 (1912).

² Залькинд и Пишиков, Ж. 46. 1527 (1914).

³ Меншуткин, Ph. ch. 1, 611 (1887) и 6, 41 (1890)

40. Включение растворителей в ряд катализаторов впрочем не является вполне обычным, тем более что это название применяется только к таким веществам, которые в малых количествах вызывают реакции больших масс вещества.

Различные каталитически действующие вещества

41. Уже известно огромное количество веществ, действующих каталитически и, с успешным развитием химии, появляются все новые. В число их входят элементы, окислы, минеральные кислоты, основания, хлориды, бромиды, иодиды, соли фтористоводородной кислоты, соли аммония и их производные и многочисленные органические вещества. Каталитическое действие, в особенности в случае твердых веществ, сильно изменяется в зависимости от того применяется вещество в молекулярной форме или, как это бывает чаще, в какой-либо степени дисперсности.

Элементы как катализаторы

42. Элементы сами по себе являются истинными катализаторами, так как не изменяются во время реакций, ими вызываемых. К ним принадлежат из металлоидов: хлор, бром, иод, теллур, сера и фосфор; из металлов: сурьма, олово и таллий.

43. Хлор, бром. Они действуют при образовании полимерных альдегидов и кетонов, вероятно, благодаря превращению в галоидоводородные кислоты.

44. Иод. Иод ведет себя так же, как и указанные галоиды, при тех же реакциях. Он часто применяется, как переносчик хлора, при чем сам превращается в трихлорид, который и является действующим катализатором. Его присутствие делает возможным прямое присоединение серы к ароматическим аминам (297). Он облегчает конденсацию ароматических аминов с нафталами (791), а также приготовление гриньяровских магниорганических соединений, если для их получения взяты хлор- и бром-производные.

45. Сера, теллур. Применяемые во время хлорирования, они всегда действуют в виде хлоридов. Как переносчик кислорода предпочтительнее теллур.

46. Фосфор. Красный фосфор применяется, как катализатор, при дегидратации алкогелей. Возможно, что собственно носителем каталитических свойств является фосфорная кислота или находящаяся уже в фосфоре, или образующаяся от окисляющего действия спирта (690).

47. Сурьма, олово, таллий. Применение их при хлорировании основывается на первоначальном превращении их в хлористые производные.

48. Углерод. Все виды пористого угля могут применяться в качестве катализатора. Масса, получаемая при обугливания крови с поташом является хорошим катализатором для хлорирования.¹

Костяной уголь действует умеренно при дегидратации алкогелей, но является очень полезным, как катализатор при получении фосгена из окиси углерода и хлора (283).

Кокс может применяться как катализатор при реакциях окисления. (258). Древесный уголь поглощает значительные количества многих газов, и благодаря этому ускоряет соответственные реакции. Уголь, насыщенный кислородом, вызывает окисление, переводит спирт в уксусную кислоту, а этиленовые углеводороды при этом частично сгорают.² Уголь, насыщенный хлором, хлорирует двуокись серы и водород.³

¹ Damoiseau, С. г. 83, 60 (1876)

² Calvert, С. г. 64, 1246 (1867)

³ Melsen, С. г. 76, 92 (1873). G. Lemoine С. г. 162, 725 (1916)

49. Большое значение имеет пористость угля. Так прибавление 0,05 по весу части угля кокосового ореха при величине зерна 1—2 мм к 3% перекиси водорода, для разложения которой на половину при 17° требуются 240 часов, уменьшает это время до 15,4 ч., в то время как такое же по весу количество угля крушины сокращает его только до 212 часов. Сахарный уголь занимает среднее положение между ними обоими.¹

50. Натрий вызывает перегруппировки непредельных углеводородов, например, диэтилаллена в диэтилаллилен (193), затем вызывает полимеризацию изопрена (214) и ацетонитрила (232).

51. Магний. Порошок магния при 600° значительно усиливает разложение углеводородов.

52. Алюминий. Все что было до сих пор сказано о хлорирующих катализаторах, относится в равной мере и к металлическому алюминию, так как он также превращается в хлорид при реакциях хлорирования. Алюминиевые стружки являются кроме того слабо действующим окислительным катализатором (256).

53. Марганец, тонко измельченный,—слабый катализатор при окислении и применяется преимущественно при бромировании (293).

Цинковые стружки превращают при 100° уксусный альдегид в алдоль или кротоновый альдегид (220). При 600—650° отнимают водород от спиртов, но так как при этой температуре цинк уже плавится, то как катализатор он неудобен для применения (671).

54. Никкель применяется в тончайшем измельчении. Полученный путем восстановления его из окиси водородом или окисью углерода, он является замечательным катализатором, действие которого многократно изучалось Sabatier и Senderens в 1879 года. Он применяется особенно часто для прямого гидрирования всех летучих органических соединений. Но также способен вызывать и отщепление водорода и реакции разложения (гл. VIII, IX, XII).

55. В виде тонкой нити или стружек металл обладает слабой активностью. Никелевый катализатор должен быть получен восстановлением окиси, но такой металл легко окисляется, даже пирофорен, так что полезно производить восстановление в той же трубке, в которой предполагается вести реакцию катализа. Это условие не является непрременным, если охлаждение восстановленного металла вести в струе водорода или лучше чистого азота. Металл, полученный таким способом, хранится в закрытом сосуде долгое время без изменения.

56. Активность восстановленного никкеля зависит от свойств примененной окиси и условий восстановления. Чем больше его поверхность, т. е. чем тоньше была окись и чем ниже температура получения катализатора, тем больше его активность. Никкель, восстановленный при слабом красном калении, уже не будет пирофорным и имеет слабую каталитическую активность. Напротив, металл, полученный восстановлением гидроокиси при 250° (гидроокись осаждена из раствора азотнокислой соли), обладает большой каталитической силой и исключительной чувствительностью. Применяемый при гидрировании фенола он сразу переводит циклогексанол в циклогексан. Он часто вызывает также молекулярные изменения в веществах, подвергаемых катализу.

57. Можно получить превосходный никелевый катализатор, если продажный никкель в кубиках растворить в чистой, лишенной хлора, азотной кислоте. Полученный нитрат прокалить при темнокрасном калении и восстановить окись при температуре около 300°. Подобный никкель может

¹ Lemoine. С. г. 162, 725 (1916).

применяться при всех видах работы и не теряет активности в течение долгого времени. Утверждалось, что никкель, восстановленный при температуре выше 300° , не способен гидрировать бензолное ядро.¹ Наоборот Sabatier и Espil доказали, что только никкель, восстановленный при 700° и выдержанный в течение долгого времени при этой температуре, способен гидрировать бензолное ядро.² Но отнюдь впрочем не тот, который восстанавливался выше 750° или недолго выдерживался при этой температуре.

58. Кобальт. Тонко измельченный кобальт такой, как он получается при восстановлении водородом из окиси, может быть применен, как катализатор вместо никкеля, но он не так деятелен, как никкель, и окись его начинает восстанавливаться только выше 400° .

59. Железо. Восстановленное железо может заменять никкель во многих каталитических реакциях, но обладает еще в большей степени недостатком кобальта, трудностью восстановления из окиси. При 400° — 450° реакция требует для полного окончания от шести до семи часов. Восстановленное при более высокой температуре железо не будет пирофорным и имеет слабую активность, но между тем может применяться для каталитического разложения при темнокрасном калении (933). Применяется железо также, как катализатор, при хлорировании, но вероятно здесь действует образующийся сначала хлорид.

60. Медь. Медь, восстановленная из окиси действием водорода, благодаря легкости получения при низких температурах (уже при 180°), обладая умеренным действием, является превосходным катализатором при многих реакциях гидрирования, но она не всегда применима. Ее активность изменяется в очень больших пределах в зависимости от способа получения. Черная окись, полученная при прокаливании металла на воздухе или полученная из нитрата при слабом красном калении, дает после восстановления при прокаливании светлокрасный, очень плотный металл, слабого каталитического действия. При восстановлении же в медленном токе водорода при 200° без прокаливании окиси, выделенной из кипящего медного раствора щелочью,³ получается легкий, кажущийся фиолетовым, металл высокой каталитической силы. Можно также пользоваться тонким медным порошком, известным в промышленности под названием медной бронзы (Kupferbronze). Но эту последнюю необходимо предварительно промыть эфиром и лигроином, чтоб избавиться от загрязняющих ее жиров. В ее присутствии можно разложить соли ароматических диазосоединений с выделением азота (607). Она отлично действует также при образовании дифинилового эфира из бромбензола и фенолята натрия (905). Медная спираль и медная сетка с успехом применяются при окислении спиртов, эфиров, углеводов и аминов (255).

61. Серебро. Серебро в порошке является превосходным катализатором реакций окисления. С другой стороны оно вызывает быстрое разложение перекиси водорода, при чем превращается в окисел Ag_2O , который и усиливает далее реакцию.⁴

62. Платина один из наиболее давно известных катализаторов. Не окисляющаяся при всевозможных температурах на воздухе, она является сильно действующим переносчиком кислорода и водорода, особенно если при этом мелко раздроблена и имеет большую поверхность. Этому условию хорошо удовлетворяет губчатая платина — пористая масса,

¹ Danzens, С. г. 137, 869 (1904). — Brunel, A. ch.(8) 6, 205 (1903).

² Sabatier и Espil, Bl. (4) 15, 759 (1914).

³ Sabatier, С. г. 125, 101 (1897).

⁴ Berthelot, Bl. (2), 34, 135 (1880).

полученная прокаливанием платинохлористоводородного аммония, и коллоидальная платина (68).

63. Платиновая чернь может быть получена, как восстановлением хлорной платины цинком или еще лучше магнием в кислом растворе,¹ так и обработкой хлорида спиртом и щелочью² и восстановлением натрий-формиа³ или натрий-тарtrateм,⁴ или глюкозой в щелочном растворе или наконец глицерином и щелочью.⁵ Наиболее удобным является способ, данный Loew'ом: 25 хлорной платины, растворенные в 30 см³ воды, обрабатываются 35 см³ раствора формалина и затем, при охлаждении, к ним прибавляются постепенно 25 едкого натра, растворенные в равном по весу количестве воды. Через 12 часов осадок отфильтровывается и промывается. Полученная губчатая масса высушивается при обыкновенной температуре над серной кислотой.⁶ Платиновая чернь всегда удерживает следы тех веществ, которые применялись для ее приготовления. Препараты, полученные из щелочных растворов, активнее, чем полученные из кислых.

64. По Lemoine'у частицы платиновой черни диаметром 0,1 мм. обладают большей активностью, чем частицы губчатой платины, при той же поверхности. В случае перекиси водорода, когда разложение ее без катализатора требует 10 дней, платиновая чернь сокращает его до 1/2 секунды, но губчатая платина с той же поверхностью только до 12 минут. Платиновая чернь обладает таким образом особенной свойственной ей активностью, которую можно приписать слабой ассоциации молекул и которая исчезает при нагревании до 400°—500°.⁷

При нагревании ниже 300°, применяемая для гидрирования, платина заметно не изменяется. Она обладает способностью переводить лимонен с присоединением двух молекул Н₂ в ментан. Нагретая до 430° она действует уже значительно слабее и вызывает присоединение только Н₂ по месту внешней двойной связи с образованием карвоментена. При 500° теряет всякую активность.⁸

Платина в виде жести или проволоки приобретает известную активность после нагревания до 50°. Введенная нагретой в смесь воздуха или кислорода с парами спирта, платиновая спираль вызывает образование альдегида и раскаляется от выделяющегося при этом тепла. Возобновляя все время смесь можно поддерживать спираль в раскаленном состоянии. Это так называемая беспламенная лампа.⁹

65. Родий, рутений, иридий, осмий. В виде черни или губчатые, эти металлы применяются также как и платина, при реакциях окисления и разложения. Как посредники при гидрировании они менее активны (581). Родиевая, как и иридиевая чернь, разлагают на холоду муравьиную кислоту на водород и углекислоту (823). При соприкосновении со спиртом и щелочью отщепляют водород с образованием натрий-ацетата.¹⁰

66. Палладий абсорбирует огромные количества водорода, в 930 раз превышающие его объем.¹¹ Такой металл, насыщенный водородом, весьма удобен для гидрирования. В состоянии черни или губчатый (574) он может

¹ Böttger, J. pr. (2) 2, 137 (1870).

² Zeise., Pogg. Ann. 9, 623 (1827).

³ Doebereiner, Pogg. Ann. 28, 181 (1833).

⁴ Cooper, Am. J. of Science, 5, 120.

⁵ Idrovkovitsch, Bl. (2) 25, 198 (1876).

⁶ Loew, B. 23, 289 (1890).

⁷ Lemoine, C. r. 162, 657 (1916).

⁸ Vavon, C. r. 158, 409 (1914).

⁹ Hoffmann, A. 145, 368 (1858).

¹⁰ H. Sainte-Claire-Deville и Debrau, C. r. 78, 1782 (1874).

¹¹ Graham, Phil. Mag. (4). 32, 401 и 503 (1866) и 47, 324 (1874). P. Ch. S. 15, 223, 902 (1867). — 16, 429 (1868). — 17, 212 и 500 (1869). — C. r. 63, 471 (1866) и 68, 110 (1869).

служить катализатором при дегидрировании (670), разложении (625) и полимеризации (213).

67. Золото. Мелко раздробленное золото имеет те же каталитические свойства, как и серебро. (254)

68. Коллоидальные металлы. Так как каталитическое действие металлов стоит в прямой зависимости к величине их поверхности, т. е. тонкости их измельчения, то максимум их действия будет проявляться, когда они переведены в коллоидальное состояние. Но так как их химическая изменяемость увеличивается, по мере измельчения, то только такие металлы могут применяться в этом состоянии, которые не окисляются на холоду, как платина, палладий, серебро, золото.

69. Вредиг'ом указан простой путь получения коллоидальных металлов. Он пропускает электрический разряд в чистой воде между двумя металлическими проволоками. Начинается быстрое помутнение, возрастающее вскоре до того, что искры становятся невидимыми. Таким способом полученная жидкость может долго сохраняться. Она содержит в литре 0,09—0,02 г золота, палладия же и платины меньшие количества. Количество частиц во многих случаях превышает миллиард на кубический миллиметр.

70. К сожалению, присутствие многих веществ мешает устойчивости этих растворов. Некоторые органические вещества, как открыл это Раал,¹ наделяют их большой устойчивостью. Так способствует этому альбумин куриного белка. Раал растворяет 15 частей соды в 100 частях воды, вводит 100 частей куриного белка и нагревает на водяной бане до полного растворения. Затем подкисляет серной кислотой и фильтрует. Фильтрат нейтрализуется содой, доводится на водяной бане до маленького объема, снова подкисляется серной кислотой и посредством диализа освобождается от сульфата натрия. Оставшаяся серная кислота удаляется баритовой водой, фильтрат опять концентрируется на водяной бане, затем разбавляется многократным объемом алкоголя. Тогда выделяется в виде белых хлопьев вещество, названное Раал'ем лизальбиновой кислотой. В сухом состоянии эта кислота образует белый порошок, растворимый в воде и почти не растворимый в спирте, выход его составляет приблизительно четвертую часть употребленного белка. Растворяют 1 г этого продукта в 30 см³ воды, прибавляют небольшой избыток соды, 2 г растворенной в воде хлорной платины и избыток гидрата гидразина. Жидкость окрашивается с выделением газа. Через 5 часов для удаления солей она снова диализируется, осторожно выпаривается на водяной бане и остаток высушивается в вакууме. Остаются черные, блестящие пластинки, дающие с водой черную, непрозрачную жидкость: коллоидальную платину. Аналогичным путем получается и коллоидальный палладий. Растворы этих веществ очень постоянны и могут нагреваться долгое время и при высоких концентрациях, не претерпевая никакого изменения.

71. Таким же путем получают коллоидальные растворы серебра, золота, меди, осмия и иридия. Все они разлагают энергично перекись водорода. Уже следы осмия проявляют подобное действие.²

72. Skita приготавливал коллоидальный раствор гидрата окиси палладия нагреванием раствора хлористого палладия PdCl_2 с углекислым натром и гуммиарабиком, затем диализировал раствор, пока вода из диализатора не переставала давать муть с азотнокислым серебром и баритовой водой. Выпаренная в вакууме досуха жидкость оставляла коричневыс листочки

¹ Раал, В. 35, 2195 (1902). — Раал и Amberger, В. 37, 126 (1904). — Kleber и Schwarz, В. 45, 1946 (1912). — Skita и Meyer, В. 45, 3579 (1917).

² Раал и Amberger, В. 40, 2204 (1907). — Раал В. 50, 722 (1917)

коллоида, нерастворимые в холодной воде, но легко растворимые в горячей или после прибавления следов щелочи или кислоты. Один из способов получения коллоидального палладия, данный тем же автором, состоит в том, что пропускается ток водорода через горячий раствор хлористого палладия и гуммиарабика.

Коллоидальный гидрат окиси платины, похожий на коллоид палладия готовится кипячением раствора платино-хлористоводородного калия с прибавлением теоретического количества 0,1 п раствора соды и гуммиарабика; полученная коричневая жидкость диализируется и высушивается в вакууме. Остающийся черный остаток не растворим в воде, но растворяется при прибавлении следов щелочи. Таким образом полученные растворы нейтрализуются и после диализа высушиваются в вакууме. Образующиеся в заключение черные листочки легко растворяются в воде и могут применяться для гидрирования в кислой жидкой среде (562). Они не свертываются при кипячении с уксусной кислотой и также при нагревании с водой под давлением.

По другому методу называемому „зародышевым“ (Keim-Methode), тот-же автор к раствору хлорной платины $PtCl_4$, обработанному гуммиарабиком, прибавляет незначительное количество описанной выше коллоидальной платины и подвергает действию водорода под давлением. Таким образом получается коллоидальный раствор металла.¹

73. Среди коллоидальных металлов платина обладает самой большой окисляющей способностью. Осмий менее активен.² Для гидрирования осмий и серебро менее ценны, чем платина и палладий. Золото и медь совсем не активны в условиях гидрирования по Ра а l'ю.³

Окислы как катализаторы

74. Вода. Вода часто действует как положительный катализатор. Большое количество реакций может протекать только в присутствии хотя бы следов влажности. В абсолютно сухом кислороде реакции окисления протекают с трудом.⁴ Невозможно довести до взрыва абсолютно сухую смесь окиси углерода и кислорода. Горящая окись углерода гаснет в совершенно сухом воздухе.⁵ Углерод и фосфор не горят в совершенно сухом кислороде.⁶ Совершенно сухие водород и кислород не соединяются даже при 1000°. Смесь сухого аммиака и сухого хлористого водорода не дает твердого хлористого аммония, и, обратно, при возгонке сухого хлористого аммония, он не разлагается и дает пар нормальной плотности.⁷

Следы влажности вызывают превращение стеклообразной мышьяковистой кислоты в октаэдрическую фарфороподобную модификацию.⁸

Абсолютно сухой фтор не разъедает стекла (Moissan).

В области органической химии это влияние влажности катализатора имеет силу лишь в исключительных случаях. Незначительная влажность способствует каталитическому окислению паров метилового спирта в присутствии раскаленной платиновой спирали с образованием формальдегида. В чистом метиловом спирте спираль не будет раскаляться, если нагрета ниже 400°, в то же время прибавления 20% воды к спирту достаточно, чтобы проволока, нагретая до 175°, раскалилась докрасна.⁹

¹ Skita, B. 45, 3312 (1912).

² Paal, B. 49, 548 (1916).

³ Paal и Gerum, B. 40, 2209 (1907).

⁴ Dixon, Proc. Royal. Soc. 37, 56 (1884)

⁵ Traube, B. 18, 1890 (1885).

⁶ Baker, Soc. 47, 349 (1886).

⁷ Baker, Soc. 63, 611 (1894).

⁸ Winkler, Bl. (2), 45, 546 (1886).

⁹ Trillat, Bl. (3) 29, 35 (1903).

75. Сернистый ангидрид. Небольшие количества этого газа могут вызвать превращение ацетальдегида в паральдегид и метальдегид (483).

76. Безводные окислы металлов. Перекись марганца разлагает очень быстро перекись водорода, не претерпевая при этом никакого изменения. Таким же образом ведет себя перекись свинца в щелочных растворах.

Закись меди сильнейший катализатор для разложения диазосоединений (606). Исследования, произведенные по мере развития каталитического получения серной кислоты, показали, что платина может быть заменена различными тонко измельченными окислами металлов.

В 1852 г. Wöhler и Mahla рекомендовали для этой цели окиси железа, меди, хрома. Petri, Plattner и Reich предложили кремнекислоту, и в 1854 г. Torntwaite сообщил о применении окиси марганца. Sabatier и Mailhe, также, как и Matignon и Transoy снова рекомендовали применение безводных окислов металлов для каталитического окисления различных летучих органических соединений. Они особенно отмечают для этого окись меди, никкеля, кобальта, хрома, марганца и урана. (261). Различные безводные окислы металлов, особенно алюминия и тория, голубая окись вольфрама, окиси титана и цинка и т. д. обладают значительной каталитической способностью, особенно для перевода алкоголей в этиленовые производные (702). Они могут вызвать синтетическое образование меркаптанов (744), аминов, (733), алкильных и фенильных эфиров (787, 790) и сложных эфиров. Закись марганца в качестве катализатора приводит к образованию симметричных (837) и смешанных кетонов (848), альдегидов (852) из карбоновых кислот и к разложению эфиров (859).

77. Каталитическая активность этих различных окислов зависит в большой степени от способа их приготовления. Катализ есть результат деятельности поверхности. Аморфные окиси, полученные осаждением гидратов, обезвоженные последующим умеренным нагреванием, более активны, чем кристаллические или уплотненные прокаливанием докрасна. Эти последние при том же весе обладают меньшей поверхностью и бывают часто, особенно у металлов с низким атомным весом как-то: алюминий, железо, кремний, хром и т. д. без сомнения в особенном состоянии молекулярной конденсации. Давно уже было известно их различное поведение по отношению к кислотам.

78. Аморфный глинозем, полученный обезвоживанием гидрата ниже 400°, легко растворяется в минеральных кислотах и оказывает сильное действие на спирты. Напротив, кристаллический глинозем, или прокаленный при сильном красном калении, нерастворим в кислотах и каталитическое действие его на спирты равно нулю. Такую же разницу показывают различные сорта кремневой кислоты, только в данном случае наоборот, прокаленная докрасна кремнекислота сильнее разлагает перекись водорода, чем просто просушенная.¹ Осажденная и высушенная ниже 350° окись железа является для спиртов более сильным катализатором, чем прокаленная докрасна,² и такое же отношение показывает и к перекиси водорода, так как первая разлагает перекись на половину в течение 10 сек., в то время как последняя требует 1550 сек.³

79. Различные свойства окисей влияют также и на течение реакции дегидратации. При действии на спирт окиси хрома, полученной высушиванием осажденного гидрата, в минуту выделяется 4, 2 см³ газа, содержа-

¹ Lemoine, C. r. 162, 702 (1916).

² P. Sabatier и Mailhe, A. ch. (8) 20, 313 (1910).

³ G. Lemoine, C. r. 162, 702 (1916).

щего 91⁰/₀ этилена. Та же окись, после прокаливания при 500°, дает только 2,8 см³ газа с 40⁰/₀ этилена. Окись, полученная из аммоний-бихромата и вследствие этого подвергнутая сильному прокаливанию, дает 1,2 см³ газа с 38⁰/₀ этилена.¹ Кристаллическая окись при 350° не вызывает совсем образования газа. Нужен нагрев на ниже 400°, чтобы получить 2 см³ уже совершенно чистого водорода. Действие катализатора обычно, с уменьшением активности, принимает и другой характер. В случае кремневой кислоты и глинозема были отмечены аналогичные изменения как в отношении интенсивности, так и способа действия.² Существует также зависимость между растворимостью ее в кислотах и каталитическим действием.³

80. Окись тория не обладает этим неприятным свойством. Ее активность не уменьшается заметно после прокаливания докрасна. Возможно, что ее тяжелая молекула не подвергается молекулярной ассоциации.

81. Окись никкеля или лучше сказать не до окись, получаемая при неполном восстановлении монооксида, употребляется многими химиками, как катализатор для гидрирования органических веществ в жидкой среде. Будучи активной, как и восстановленный никкель, она имеет то преимущество, что меньше изменяется и поэтому дольше сохраняет свои каталитические свойства (585). Исследования Sabatier и Espil установили существование подобной недокиси повидимому формулы Ni₄O. Она представляет первую ступень при восстановлении окиси. Они также показали, что эта недокись в момент своего образования частично переходит в металлический никкель. Возможно, что присутствие металлического никкеля обуславливает действие, приписываемое указанной выше недокиси.⁴ Подобное предположение высказано относительно окиси осмия. Возможно, что эта окись служит только источником мелко раздробленного осмия и поэтому и употребляется как гидрирующий катализатор.⁵

Минеральные кислоты

82. Сильные минеральные кислоты очень часто играют роль катализаторов в химических реакциях. Хлористоводородная и серная кислоты в небольших количествах вызывают быстрое образование эфиров спиртов и органических кислот (750). Соляная кислота является очень деятельной при образовании ацеталей из альдегидов (783) и подобного рода соединений глюкозы со спиртами и меркаптанами.⁶ Как водородотнимающий катализатор действует она при конденсации кетонов и аналогичных превращениях (796). Серная кислота ведет себя также при образовании кротонового альдегида и при некоторых других конденсациях. Обе кислоты действуют таким же образом при ацетилировании аминов, например мочевины. Выход, получаемый при обработке уксусным ангидридом без помощи катализатора, всего—19,3⁰/₀, но возрастает в присутствии соляной кислоты до 73⁰/₀, и до 61⁰/₀ в присутствии серной кислоты.⁷

83. Весьма важно каталитическое влияние соляной и серной кислот в реакциях обратного рода — протекающих с присоединением воды. Гидролитические расщепления свойственны всем крепким минеральным кислотам, так как они являются следствием их распада на ионы и зависят от присутствия ионов водорода.

¹ P. Sabatier и Mailhe, A. Ch. (8) 20, 339 (1910).

² Senderens, Bl. (4) 3, 823 (1908).

³ В. Ипатьев, 37, 2986 (1904).

⁴ P. Sabatier и Espil, C. r. 158, 668 (1914).

⁵ Normann и Schick, Ar. 252, 208 (1919).

⁶ Emil Fischer, B. 26. 2400 (1893). — 27, 615 (1894).

⁷ Voeseken, R. 29, 330 (1910).

Гидролизующее влияние кислот пропорционально их электролитической диссоциации. К этим явлениям разложения гидролизом принадлежат омыление сложных эфиров и жиров (315), гидролиз амидов (332), анилидов, ароматических сульфокислот,¹ ацеталей и наконец инверсия сахара и вообще расщепление полисахаридов, как крахмал и декстрины.

Хлористоводородная кислота является сильным полимеризующим катализатором по отношению к альдегидам, будет ли это простая алдольная конденсация с сохранением альдегидных свойств (220) или образование кольца замыканием большего или меньшего числа молекул, как например, образование паральдегида (223). Серная кислота, примененная в слабой концентрации, может равным образом превращать альдегид в паральдегид и вызывать полимеризацию этиленовых углеводородов.

Иодистый водород, по своим свойствам сильной кислоты может действовать также во всех указанных выше гидролитических реакциях. Здесь может также быть отмечено свойство его возбуждать реакцию при приготовлении магний-органических соединений по Гриньяру, если исходными продуктами служат хлориды.

Азотистая кислота вызывает каталитическое превращение олеиновой кислоты в изомерную элаидиновую (197).

Неорганические основания

84. Щелочи и щелочные земли, едкое кали, натр, барит, известь, также могут оказывать влияние на многие реакции. Сильно ионизированные в водных растворах, основания вызывают энергичный гидролиз сложных эфиров. При избытке щелочи реакция идет так, что кажется омыление является лишь следствием образования соли из кислоты сложного эфира. На самом деле мы имели два, следующих друг за другом явления: сначала отщепление кислоты гидролизом и затем образование соли.

Известковая вода вызывает быструю полимеризацию альдегидов в алдоли (222). Смесь формальдегида и ацетальдегида, при долгом соприкосновении с известковым молоком, дает наряду с муравьиной кислотой пента-эритрит.² Едкие щелочи вызывают часто изомеризацию (186).

Фтористые, хлористые, бромистые, иодистые соли

85. Фтористый бор. Среди фтористых соединений требует особого упоминания фтористый бор. Он вызывает полимеризацию углеводородов. Достаточно одной его части, чтобы полимеризовать 160 частей терпентинного масла.³

86. Хлористый иод. Треххлористый иод KJ_3 , получаемый действием избытка хлора на иод, является прекрасным средством для хлорирования органических соединений газообразным хлором (279).

87. Хлористый барий. Безводный хлористый барий легко расщепляет хлористые алкилы на хлористый водород и этилен (877).

88. Хлористый алюминий. Безводный хлористый алюминий является весьма плодотворным катализатором большого значения. Он применяется как при хлорировании, так и при бромировании (285, 294). В его присутствии возможно прямое введение кислорода (264), серы (297) и двуокиси серы (298) в бензольное ядро. Он благоприятствует расщеплению хлористых алкилов (878), также и тиофенолов (630). При ацетилировании мочевины укусным ангидридом его каталитическое действие

¹ Tollens и Wigand, A. 265, 317 (1891).

² Berthelot, A. ch. (3) 38, 44 (1853).

³ Voeseken, R. 29, 330, (1910).

сильнее, чем действие хлористоводородной кислоты.¹ Применение безводного хлористого алюминия лежит в основе весьма важных реакций конденсации органических соединений по Фриделю и Крафтсу.² В его присутствии углеводороды распадаются и одновременно соединяются в новые молекулы (глава XXI).

89. Хлорное железо. Хлорное железо часто вызывает те же каталитические реакции, как и хлористый алюминий. Оно дает хорошие результаты при реакциях хлорирования, бромирования (286) и даже иодирования (296). Оно может применяться как катализатор при получении ацеталей (782, 784), заменяя хлористый алюминий в методе Фриделя и Крафтса и в аналогичных конденсациях (903).

90. Хлористый цинк. Этот жадно поглощающий воду хлорид многократно применялся для отщепления воды, и действие его в этих случаях можно часто рассматривать как принадлежащее к каталитическим. Так, хлористый цинк является исключительным катализатором при ацетиловании глицерина уксусным ангидридом (762), при образовании кротонного альдегида (796) и замещенных индолов из гидразонов (634). В большом числе реакций трудно отличить, действует ли хлористый цинк каталитически или просто, как водоотнимающее средство, как например при конденсации бензойного альдегида с нитрометаном,³ ароматических аминов с хлоралгидратом,⁴ с этиловым эфиром ортомуравьиной кислоты⁵ или с фталевым ангидридом,⁶ фенолов и полифенолов с ароматическими аминами⁷ или с жирными кислотами.⁸

В методе Фриделя и Крафтса хлористый алюминий может быть замещен безводным хлористым цинком (900). Он также может вызывать полимеризацию (215).

Хлористые кобальт, никкель, кадмий и свинец разлагают хлористые алкилы так же, как и хлористый барий (877).

91. Хлористое олово. Роль этого хлорида, также как и хлористого цинка, в некоторых реакциях конденсации алифатических альдегидов с фенолами⁹ или при образовании фталенинов из фенолов и фталевого ангидрида¹⁰, не всегда только каталитическая, тогда как его каталитическая природа совершенно очевидна при конденсации хлоридов кислот с этиленовыми углеводородами (242).

Хлористые сурьма, молибден, таллий и уран применяются как катализаторы при хлорировании.

92. Хлористая, бромистая, иодистая медь (закисная) вызывает превращение диазосоединений с помощью галоидоводородных кислот в соответствующие ароматические галоидопроизводные с выделением азота, так называемую реакцию Sandmeyer'a (607). Они вызывают также разложение фенилгидразинов, и образование индола разложением гидразона (634). Хлористая медь (закисная) разлагает хлорированные углеводороды (880). Иодюр с успехом применяется для перевода фенильной группы в первичный ароматический амин (902).

93. Хлорная ртуть ускоряет изомеризацию изобутилбромида (201) и помогает образованию уксусного альдегида гидратацией ацетилена (310).

¹ Boeseken, R. (29). 330, (1910).

² Friedel и Crafts, A. ch. (6) I, 489 (1884).

³ Priebs, A. 225, 321 (1884).

⁴ Boeseken, B. 19, 367 (1886).

⁵ Fischer и Körner, B. 17. 989 (1884).

⁶ Fischer, A. 203, 86 (1881).

⁷ Calm, B. 16, 2786 (1883).

⁸ Goldzweig и Kaiser, J. pr. (2) 43, 91 (1891).

⁹ Janini, B. 11, 283 (1878).

¹⁰ Baeyer, A. 202, 68 (1880).

94. Бромистый алюминий применяется преимущественно при бромировании. Также вызывает быстрое превращение пропилбромида в изопропилбромид (200).

95. Иодистый калий. Органические хлоропроизводные реагируют более вяло, чем иодистые. Реакции их существенно ускоряются прибавлением иодистого калия, что повидимому объясняется тем, что хлористые соединения предварительно переходят в реакционно способные иодистые.¹

96. Цианистый калий является очень сильным катализатором при образовании алдолей (221) и при некоторых реакциях полимеризации (231).

Двойная соль цианистых калия и меди нашла применение как окислительный катализатор (287).

Неорганические соли кислородсодержащих кислот

97. Большое количество минеральных солей действуют каталитически в органических реакциях. Соли слабых кислот и слабых оснований и легко диссоциирующие аммонийные соли действуют в общем так, как их составные части в отдельности.

98. Углекислые щелочи с успехом заменяют едкий калий при образовании алдолей и в других подобных реакциях конденсаций (220, 237).

Сульфат калия действует как свободная серная кислота при образовании эфиров или получении ацеталей и при конденсациях с выделением воды, например, диметиланилина с бензойным альдегидом².

Хлористый, серноокислый, азотнокислый аммоний действуют так же, как свободные кислоты при получении эфиров и в аналогичных реакциях, как при образовании ацеталей (784).

99. Углекислые барий и кальций. Действие их равно действию свободных окисей. Сульфат кальция, водный или обезвоженный при 400°, оказывает сильное действие при образовании этиленовых углеводородов из спиртов (719).

100. Сульфат и фосфат алюминия действуют также как глинозем, отнимая воду.

Силикаты. Глина или каолин, водный силикат алюминия, отнимают воду от спиртов аналогично глинозему (718). Толченое стекло, смесь силикатов различного состава, имеет изменяющиеся в зависимости от состава свойства. При разложении муравьиной кислоты при 300°, иенское стекло вызывает образование главным образом углекислоты и водорода, в то время как обыкновенное белое стекло, подобно чистой кремнекислоте вызывает образование окиси углерода и воды (829).

Пемза, несмотря на пористость, представляет собой малодейственный катализатор, в этом смысле она стоит близко к кремневой кислоте.

101. Соли железа и марганца. В присутствии воды они вызывают каталитическое окисление (265). Различные соли марганца вызывают окисление щавелевой кислоты.³

102. Сульфат магния является превосходным катализатором для получения акролеина из глицерина (726).

103. Сульфат ртути применяется для гидратации ацетиленовых углеводородов при получении кетонов (310) и способствует окислению органических веществ дымящейся серной кислотой (273). Его присутствие меняет характер изомерных продуктов, получаемых при сульфировании

¹ Wohl, B. 39, 1951 (1906)

² Wallach и Wüsten, B. 16, 149 (1883).

³ Jorissen и Reicher, Ph. Ch. 31, 142 (1900).

ароматических молекул (817). Он может также вызвать молекулярные перегруппировки в некоторых органических соединениях (196).

104. Сульфат меди. Эта соль в процессе Дикона при 430° окисляет хлористый водород кислородом воздуха с выделением хлора. Она может также, но без всякого преимущества, заменять ртуть при окислении органических веществ дымящейся серной кислотой (273).

Различные вещества

105. Аммиак ускоряет полимеризацию цианамиды (240).

Амины. Первичные и вторичные жирные амины являются выгодными катализаторами при вулканизации каучука. Но особенно предпочитается пиперидин,¹ также как и пара-нитрозодиметиланилин в количестве 0,3—0,5 частей на 100 частей каучука.²

Сложные эфиры. Малое количество иодистых алкилов, главным образом иодистого метила или этила, помогает началу реакции при приготовлении магний-алкилхлоридов.

Уксусный альдегид полимеризуется в паральдегид при нагревании до 100° с иодистым этилом³.

Этиловый эфир щавелевой кислоты благоприятно действует при превращении этиленбромида в этилбромид с помощью сплава натрий-цинк.⁴

Этилнитрат вызывает в спиртовом растворе превращение тиомочевин в роданистый аммоний.

Простые эфиры играют главную роль как катализаторы при получении магний-органических соединений по Гриньяру (301).

106. Альдегиды. Уксусный альдегид вызывает гидратацию циана в оксамид (312).

107. Органические кислоты. Уксусная кислота действует иногда также как сильные минеральные кислоты. Она вызывает реакции с выделением воды и образование ацеталей (781). Ее каталитическое действие при конденсации бензойного альдегида с малоновой кислотой является сомнительным.⁵ При нагревании с изопреном конденсирует его в каучук (216).

Щавелевая кислота, наравне с хлористоводородной и фосфорной, вызывает конденсации альдегидов в полимеры.

108. Уксуснокислые щелочи. Натрий-ацетат является исключительно сильно действующим водоотнимающим катализатором. Он вызывает кротоновую конденсацию альдегидов (796), также как и более простую их полимеризацию. Его применяют в качестве катализатора для ускорения этерификации спиртов с уксусным ангидридом. Он служит вспомогательным средством в огромном числе реакций конденсаций органических веществ с отщеплением воды, но применяется обычно в таких больших количествах, что его каталитическое действие является скрытым. Так он ведет себя при конденсации фталидов с фталевым ангидридом в дифталил.⁶ В присутствии уксуснокислого калия ангидриды фталевой и уксусной кислоты конденсируются в фталуксусную кислоту.⁷ В тех же условиях, но применяемый в больших количествах уксуснокислый натр образует из бензойного альдегида и уксусного ангидрида коричную кислоту.⁸

¹ D. R. P. 265 221 (1912).

² Англ. пат. 4263 (1914).

³ Lieben, A. Suppl. I, 1, 114 (1851).

⁴ Michael, Am. 25, 419 (1901).

⁵ Claisen и Crismar, A. 218, 155 (1883).

⁶ Graebe и Gnye, A. 233, 241 (1886).

⁷ Gabriel и Neumann, B. 20, 952 (1893).

⁸ Perkins, Jahresb. 1877, 167.

109. Нитрозосоединения. Нитрозопроизводные метил и диметиланилина и дифениламина — являются ускорителями при вулканизации каучука. Также, действуют нитрозофенол и нитрозоафтол, но не нитрозоамины.¹

110. Алкилцианиды. Метил и этилцианиды очень сильные катализаторы при обработке натрием иодистых алкилов и других сложных соединений (606).

111. Фибрин. Следует еще упомянуть, что фибрин быстро разлагает перекись водорода.

Продолжительность действия катализатора

112. По данному выше определению, действие катализатора должно бы было продолжаться бесконечно, и это действительно могло бы быть, если бы катализатор во время вызванной им реакции не терпел никаких изменений. Если же твердые катализаторы, как это обычно имеет место, применяются в газообразной или жидкой среде, то поверхность их начинает испытывать известные изменения, активность постепенно уменьшается и в конце концов совершенно исчезает.

При гидрировании чистых летучих веществ, в газообразной системе с хорошо очищенным водородом, над никкелем, при тщательно выверенной температуре, действие его может очень долго оставаться без заметного ослабления. Sabatier и Senderens дольше чем в течение месяца превращали бензол в циклогексан с одним и тем же количеством никкеля. Каждый вечер реакция прерывалась, а на утро начиналась снова. Происходившее за ночь в холодной трубке легкое окисление никкеля было безвредным, так как с возобновлением работы окись снова восстанавливалась водородом.²

113. Отравление катализаторов. В некоторых случаях достаточно следов хлора, брома, иода, серы в системе, чтобы убить полностью активность никкеля. Никкель оказывается отравленным. Бензол, не освобожденный полностью от фосфора, не будет гидрироваться в циклогексан. Незначительное содержание брома делает фенол неспособным к переходу в циклогексанол.³

114. Условия этого отравления металлов совершенно неясны. Присутствие галоидов или свободных галоидоводородов в водороде менее опасно, чем их существование в связанном виде в парах гидрируемого органического вещества. Это вытекает из наблюдений Sabatier и Espil над гидрированием бензола.⁴ В аппарате, в котором регулярно производилось гидрирование бензола в циклогексан над никкелем при 180°, чистый бензол был заменен другим, содержащим около 0,5% иода. Гидрирование продолжалось и протекало вполне удовлетворительно. Водород, выделявшийся после конденсации циклогексана, содержал много иодистого водорода, образовавшегося из иода, находившегося в бензоле. После получения 130 г циклогексана, операция была прекращена и было обнаружено, что только в передней части трубки никкель проиодировался. Далее уже не могло происходить гидрирование. Отравление металла следовательно происходит медленно, шаг за шагом.

Иодистоводородная кислота не причиняет с своей стороны ни малейшего вреда и не действует на металл, поверхность которого в известной степени покрыта неустойчивым гидриром (168). Без сомнения скорости,

¹ Peachey, J. Soc. Chem. Ind. 36, 424 (1917).

² P. Sabatier и Senderens, A. ch. (8) 4, 334 (1905).

³ P. Sabatier и Mailhe, C. r. 153, 160 (1911).

⁴ Sabatier и Espil, B. (4) 15, 778 (1914).

с которыми водород (в контакте с никкелем) соединяется с иодом и с бензолом значительно выше тех, с которыми никкель реагирует с иодом и парами иодистоводородной кислоты.

То же можно сказать и о гидрировании ненасыщенных кислот: здесь металл также защищает себя от изменений, которые могли бы сделать его мало эффективным.

115. Точно такой же результат получен теми же авторами при гидрировании бензола водородом, содержащим хлористый водород. Но достаточно прибавить к бензолу следы хлоро-или бромбензола, для того, чтобы тотчас прекратилось всякое образование циклогексана и никкель на долгое время сделался неактивным.

Sabatier и Espil также добились в течение многих часов превращения в циклогексан бензола с 10% CS_2 , в то время, как следы тиофена тотчас прекращали эту реакцию.

116. Применение никкеля для гидрогенизации в жировой промышленности (938 и сл.) дало повод к определению степени вредности следов различных веществ, находящихся в обрабатываемых жидкостях. Мыла, образующиеся здесь с металлами и окислами, ведут себя в этом смысле весьма различно. Никкелевое, ториевое, цериевое, алюминиевое, кальциевое мыла безвредны, в то время как калиевое, бариевое, цинковое, кадмиевое, свинцовое, урановое вредят гидрированию. Никкелевые соли одноосновных кислот, а также молочной, щавелевой, янтарной, совершенно недействительны. Это касается также свободных жирных кислот, как уксусная и стеариновая, в то время, как оксистеариновая, яблочная, винная, и лимонная являются ядами для никкелевого катализатора. Селен, красный фосфор, глицерин, лецитин, морфий, стрихнин, амигдалин и соли синильной кислоты вредны. Порошок алюминия и олова не оказывает действия, но железо, свинец и цинк являются бедствием, прекращая гидрирование.¹

117. С давних пор известно исключительно вредное влияние, которое причиняют сера², фосфор, мышьяк, циан платиновым катализаторам. Активность коллоидальной платины ослабляется и даже совсем уничтожается многими веществами. Как способ измерения этой вредности можно применить сравнение скоростей разложения перекиси водорода и обозначить как „ядовитость“—разведение вещества в литрах воды на молекулу, при котором скорость разложения перекиси водорода в присутствии одной стотысячной граммота коллоидальной платины уменьшится на половину³.

Среди сильных ядов на первом месте стоит цианистоводородная кислота с ядовитостью—2 100 000, иод с—7 000 000, ртуть с—2 500 000, тиосульфат натрия, сероуглерод, окись углерода, фосфор.

К ядам средней силы принадлежит анилин с ядовитостью 30 000, бром 23 000, хлористый водород 3 100, далее щавелевая кислота, амилнитрит, мышьяковистая кислота, хлористый аммоний. Слабыми ядами будут фосфорная кислота с ядовитостью 900, нитрит натрия, фтористый водород, в то время, как хлорноватый калий, спирт, эфир, пинен не ядовиты.

Муравьиная кислота, гидразин, разбавленная азотная кислота бывают даже определенно полезны.

118. Платиновая чернь особенно чувствительна ко всем ядам, указанным для коллоидальной платины. Достаточно следов цианистого калия, чтобы уничтожить в ней всякую способность гидрирования ароматического ядра. Он также сильно вредит и гидрированию этиленовых связей.⁴ В противоположность тому, что было сказано относительно коллоидальной платины,

¹ Seichidendo. J. chem. Ind. Tokio, 21, 898 (1918).

² Turner, Pogg. Ann. 2, 210 (1824).

³ Bredig и Ikeda, Ph. Ch. 37, 1 (1906).

⁴ Madinaveitia, Soc. Esp. Quim. Phys, 11, 328 (1913).

скорость гидрирования пинена сильно уменьшается, если он растворен в спирте или в веществах, могущих образовать спирт (эфир, уксусный эфир). Жирные кислоты при этом оказывают мало влияния, но муравьиная кислота однако ядовита.¹

119. Загрязнение катализаторов. Катализаторы могут портиться и от других причин, приводящих их к устарению. Очень часто, наряду с главной реакцией, протекают другие, побочные, которые с повышением температуры все больше выступают на передний план и приводят к образованию трудно летучих смолистых обуглившихся веществ. Эти вещества постепенно накапливаются на поверхности катализатора, уменьшают его соприкосновение с проходящими газами и прекращают совершенно желательную реакцию. При гидрировании или разложениях в присутствии тонко измельченных металлов это препятствие возникает тем скорее, чем активнее был металл. Чем активнее катализатор, тем он чувствительнее. Наступающее отравление или загрязнение катализатора указывается уменьшением выхода получаемого продукта. При растворении такого утомленного никкелевого катализатора в разбавленной кислоте, кроме выделения зловонных углеводородов, всегда можно обнаружить известное количество коричневой обугленной или клейкой массы.

120. Само собой понятно, что подобные ослабления катализатора, могут произойти только тогда, если во время каталитической реакции при температуре трубки образуются нелетучие вещества, покрывающие металл и тем самым мешающие его действию. Подобное явление наблюдается при гидрировании анилина над никелем при 190°, так как при этом на ряду с циклогексиламином, кипящим при 134°, образуются два других менее летучих амина, дициклогексамин и циклогексиланилин, из которых первый, кипящий выше 250°, едва увлекается проходящим водородом и остается на металле в жидком виде.

121. Чтобы уменьшить подобное вредное влияние, нужно озаботиться чтобы металл никогда не был бы покрыт жидкостью вследствие быстрого поступления гидрируемых паров или случайного понижения температуры. При получении циклогексанола и его гомологов гидрированием фенола или крезолов, которое протекает при температуре близкой к их температурам кипения, может случиться, что катализатор станет недействительным, так как его поверхность всегда будет смочена жидким фенолом или крезолом.

122. Каталитическое гидрирование с помощью тонко измельченных металлов можно до известной степени сравнить с действием органических ферментов. Как и для последних мы можем различить три периода. В первом (начальном) периоде катализатор приобретает свои функции, далее следует период нормальной деятельности, и наконец—период, аналогичный умиранию фермента. Первый период, обычно краткий, выражается известным изменением поверхности металла в силу соприкосновения его с чистым водородом и парами гидрируемого вещества. Второй период, обычно весьма длинный, и он мог бы быть и бесконечно длительным, если бы на поверхности металла не начинали отлагаться следы посторонних веществ. Эти посторонние вещества, вредящие процессу и в конце концов его останавливающие, или приносятся с водородом, или, содержатся в виде примеси в перерабатываемом веществе или, наконец, возникают во время реакции.

123. Окислы, применяемые как катализаторы, хотя и менее чувствительны к изменению поверхности, чем металлы, но могут от тех же причин также потерпеть уменьшение активности, вплоть до полного ее уничтожения. Очень часто они теряют свою силу от загрязнения.

¹ Boeseken, van der Weide и Mosu, R. 35, 260 (1916).

124. Восстановление испорченного катализатора. Если порча катализатора сводится к загрязнению его смолой и углем, то достаточно прокалить его в токе воздуха и все эти примеси сгорят. Металл, перешедший при этом в окись (никкель, железо, медь), требует восстановления при соответственной температуре. Это прокаливание и восстановление можно производить в той же самой трубке, где велась и каталитическая реакция. Платиновая чернь не может обрабатываться таким путем, так как уже при красном калении она теряет свою активность (64). Большинство окисей металлов не может быть обработано таким путем, они сильно теряют при этом в своей активности, только окись тория, загрязненная долгим употреблением, может быть с успехом регенерирована этим способом (708).

125. Катализаторы, отравленные хлором, бромом, парами иода, серы и т. д. с трудом поддаются восстановлению, их необходимо растворить в соответствующей кислоте и заново переработать. Из никкеля, слегка загрязненного хлором, прокаливанием удалить его не удастся. При 400° водород может полностью восстановить хлорид. Но полученный при этом металл обладает особенной волокнистой структурой и не может уже переводить бензол в циклогексан. Даже если его окислить и снова восстановить, и то он будет низшего достоинства.

126. Его активность очень медленно восстанавливается, если его применять в течение некоторого времени для восстановления нитробензола в анилин—реакции, где он еще годится. В получаемом таким образом анилине появляются все возрастающие количества циклогексилamina, и, после нескольких часов такой обработки, металл приобретает снова способность переводить бензол в циклогексан. Отравления бромом и иодом, повидимому могут быть также вылечены подобной обработкой.¹

Смесь катализаторов с недействительными веществами

127. Стремление увеличить активную поверхность твердых катализаторов привело к распределению их на пористых, каталитически не действующих веществах, как железо, асбест, кизельгур, и в различных солях, что особенно советуется для дорогих катализаторов, как платина и палладий. Масса катализатора для контактного получения серной кислоты состоит из планированного асбеста или из безводного сульфата магния, пропитанного платиной (в отношении приблизительно 14 г платины на 1 кг катализатора).

Никкелевая пемза, применяемая многими химиками для гидрирования вместо никкелевого порошка, легко готовится. Пропитывают зерновую пемзу густой кашицей осажденного гидрата окиси никкеля, высушивают на водяной бане и восстанавливают в той же трубке, где предполагается вести гидрирование.²

128. В тех случаях, когда катализатор необходимо нагревать до красного каления, основа для катализатора, содержащая кремневую кислоту имеет большой недостаток, она может образовывать силикаты, которые уже не обладают активностью металлов. В этих случаях нужно избегать веществ, содержащих кремневую кислоту, и применять магнезию, окись алюминия, боксит, известь и т. д. При этом или просто смешивают одно из вышеуказанных измельченных веществ с восстановленным окислом, или соединяют их в небольшие куски с помощью цементирующих веществ, не содержащих кремневой кислоты.

¹ Sabatier и Espil, Bl. (4) 15, 779 (1914).

² Brunel, A. ch. (8) 6, 205 (1905).

129. Подобные недеятельные носители катализаторов в некоторых случаях приводят к большим неприятностям.

Иногда полагают, что если катализатор нагревается только снизу и распределен по трубке тонким слоем, то катализатор и пары не будут хорошо соприкасаться друг с другом. Это опасение весьма неосновательно, так как горячие газы обладают большой скоростью диффузий. Иногда наполняют все сечение трубки пемзой с осажденным катализатором. Это весьма невыгодно, так как в трубке получается неравномерное нагревание, и температура снизу вверх уменьшается. Только тогда является допустимым наполнение всей трубки катализатором, когда она нагревается по всей окружности, например, электричеством с помощью обвитой вокруг трубки проволоки с большим сопротивлением.

ГЛАВА III

Механизм каталитических реакций

130. Большое разнообразие каталитических реакций позволяет предвидеть, что попытка дать общее объяснение для всех случаев катализа будет затруднительна. Берцелиус, первый открывший и назвавший каталитические реакции, не давал им никакого объяснения и только словами „каталитическая сила“ пытался обозначить причину подобных явлений. Он говорит: „Ясно, что каталитическая сила зависит от полярности атомов и благодаря ей усиливается и вообще изменяется. Другими словами: каталитическая сила обнаруживается возбуждением электрического противодействия, до сих пор находившегося вне нашего внимания“, ¹ и к этому добавляет: „Из всего сказанного выше необходимо следует, что динамиды (свет, тепло, электричество) являются причиной активности материи, которая без их воздействия остается в состоянии вечного покоя или весьма медленного превращения“.

По смыслу сказанного Берцелиусом, все каталитические силы обуславливаются энергией, могущей, в зависимости от условий, принимать ту или иную форму. ²

В тоже время природа их остается не выясненной. Значительное выделение тепла, часто наблюдающееся при каталитических реакциях, есть скорее их следствие, чем причина.

131. В большом числе каталитических реакций, например, протекающих в присутствии платиновой черни и металлов, восстановленных из окислов,—главной причиной каталитической активности является повидимому пористость этих веществ, и это воззрение принято многими химиками для объяснения каталитических явлений.

Физическая теория катализа

132. Пористые тела, поверхность которых очень велика по сравнению с массой обладают способностью более или менее энергично абсорбировать газы. Наиболее обстоятельно исследованным случаем этого рода является абсорбция газов древесным углем. 1,57 грамма угля кокосового ореха, соответствующие объему 1 куб. см. плотного угля, поглощают, после прокаливания и охлаждения в эксикаторе, при 15° и 760 атм., самые разнообразные количества газов, от 2 куб. см аргона до 178 куб. см аммиака.

Эти количества поглощенных газов возрастают почти пропорционально давлению и уменьшаются с повышением температуры. Упомянутый выше объем поглощенного аммиака указывает, что этот газ, сжатый до объема угля, имел бы давление 178 атм.; но так как при 15° достаточно 5,5 атм. чтобы перевести его в жидкое состояние, то можно принять, что и в по-

¹ Berzelius, *Traité de Chimie*, 2 изд. Paris 1845, I, 112.

² *Loc. cit.* 36.

рах угля он находится в этом виде и занимает тогда объем 0,2 куб. см (вычисленный на основании плотности жидкого аммиака).

Поглощение газов сопровождается выделением тепла, при чем количество это больше чем то, которое могло бы выделиться при переходе в жидкое состояние равного количества газа.¹

Так, найдено для 1 куб. см поглощенного газа:

поглощение углем	сжижение под давлением
SO ₂ 0,61—0,47 кал.	0,26 кал.
NH ₃ 0,45—0,33 „	0,20 „

Теплота абсорбции аммиака весьма мало отличается от теплоты его растворения в воде; для сернистого-же газа она несколько выше этой последней.² Теплота поглощения водорода углем в шесть раз выше, чем теплота перехода в жидкое состояние.

133. Для объяснения этих замечательных соотношений принято считать, что мощная сила притяжения поверхности пор накапливает газ под давлением, которое невелико для газов трудно сжижаемых (водород, аргон, азот), между тем, уже и для кислорода—выше 25 атм. и очень велико для легко сжижаемых газов. И вообще это давление гораздо выше, чем нужно для перехода газа в жидкое состояние. Этот переход действительно имеет место и протекает под большим давлением тонкого жидкого слоя, находящегося на поверхности пор. Это добавочное давление и является причиной значительного превосходства теплоты абсорбции над теплотой сжижения.

134. Подобное выделение тепла можно наблюдать также при смачивании твердых тел с большей поверхностью, например порошков. Это тепло называется теплотой смачивания. Каждый грамм порошка кварца с диаметром зерна 0,005 мм. выделяет при смачивании водой—14 кал., бензином—4 кал.

Если принять в соображение величину поверхности каждого зерна, то окажется, что каждый кв. см поверхности кварца выделяет при смачивании водой при 7° 0,00105 калорий. Таким же путем можно установить, что 1 г крахмала при смачивании водой выделяет 22 калории, 1 г древесного угля—7 кал.; 1 г глинозема—2 кал.³

135. Поглощение газа порами угля есть сжатие газа под большим или меньшим давлением, сопровождаемое значительным выделением тепла. Вполне понятно, что под совместным влиянием температуры и давления легко протекают химические реакции. Водород и хлор соединяются без всякого внешнего нагревания, также как и окись углерода с хлором и сернистый газ с кислородом. Поглощенный углем кислород постепенно окисляет его в углекислоту. Если выкачивать газы из угля, лежащего на воздухе, то в них можно обнаружить только азот и углекислоту. Пористый уголь, казалось бы, должен быть универсальным катализатором для всех газовых реакций. Но однако, за исключением образования хлорокиси углерода, применяется довольно редко. Без сомнения причина этого скрывается в недостаточно быстром обмене газов в порах угля.

136. Все тонко раздробленные тела обладают способностью поглощать газы, но не в одинаковой степени. У солей и окислов эта способность невелика. Металлы же напротив могут поглощать огромное количество

¹ Favre, A. ch. (3) 37, 465 (1853).—Regnault, A. ch. (4) 24, 247 (1871).

² Favre, A. ch. (5) 1, 209 (1874).

³ Le Chatelier, Leçons sur le Carbone, Paris 1908, стр. 133.

газа, но у них свойство это распространяется не на все газы. В то время как у угля способность к поглощению пропорциональна способности данного газа к сжижению,—металлы характеризуются особенным родом избирательного сродства.

137. Один из наиболее трудно сжижаемых газов—водород, легче всего абсорбируется металлическими порошками. Губчатый палладий поглощает самое большое количество 680—850 объемов газа, независимо от внешнего давления, но при условии что оно не слишком мало. В вакууме даже на холоду он снова выделяет все поглощенное количество газа.¹ Платиновая чернь при давлениях не ниже 200 мм при 20° поглощает 110 объемов водорода.² В вакууме газ снова выделяется. Восстановленный кобальт может абсорбировать до 153 объемов водорода; тонко измельченное золото—46 об.; восстановленное железо и никкель—до 19 объемов; восстановленная медь только 4 объема.³

138. Подобное тяготение, не такое только сильное, существует между благородными металлами и кислородом. Платиновая чернь на холоду поглощает до 100 объемов кислорода. Это количество увеличивается с возрастанием давления и полностью выделяется в вакууме. Тонко раздробленное золото и серебро также поглощают кислород.⁴

139. Каталитическая активность этих тонко измельченных металлов в реакциях окисления и гидрирования может быть объяснена тем, что они одновременно с водородом или кислородом поглощают пары обрабатываемого вещества. Происходящие при этом сжатие и местное разогревание вызывают течение реакции, которая без помощи металла могла бы протекать только при более высокой температуре, часто настолько высокой, что подвергалось бы опасности и существование самих полученных продуктов.

140. Порошкообразное состояние или пористость являются необходимыми условием подобного действия, так как только тела, составленные из бесконечно большого числа частиц, способны одновременно развивать нужные температуру и давление и тем самым производить многочисленные реакции.⁵ У металлов к этому местному сжатию присоединяются еще влияние хорошей проводимости и могущего проявиться здесь электрического воздействия.⁶

141. Реакции, протекающие без помощи катализатора при обыкновенной температуре весьма медленно, в его присутствии приобретают чрезвычайную скорость и могут быть закончены в короткое время. По определению Ostwald'a⁷ катализ есть не что иное, как увеличение скорости химического явления, протекающего само по себе очень медленно. Присутствие катализаторов устраняет в системе химическое трение (сопротивление), которое может практически совершенно остановить реакцию.

Роль катализатора можно сравнить с маслом в часовом механизме, которое облегчает его движение, не усиливая движущей силы.

142. Это физическое определение в применении к пористым катализаторам приводит к трудно устранимым противоречиям.

¹ Monel, Ramsay и Shields, Phil. Trans. 186, 657 (1896).—P. Ch. S. 62, 50 и 290 (1897).—Dewar, Chem. N. 76, 274 (1896).

² Ramsay и Shields, Phil. Trans. 186, 675 (1896).

³ Moissan, Traité de Chim. Min. I, стр. 13.

⁴ Neumann, M. 13, 40 (1892).—Monel, Ramsay и Shields, Proc. Roy. Soc. 62, 50 (1897) и Ph. Ch. 25, 627 (1898).—Ramsay и Shields, Phil. Trans. 186, 657 (1896). Engler и Wochler, Z. a. Ch. 29, 1 (1901).

⁵ Duclaux C. r. 142, 1176 (1911).

⁶ Van't Hoff, Leçons de Chim. Phys. 1898, I, стр. 216.

⁷ Ostwald, Rev. Sc. (1), 640 (1902).

Прежде всего сама причина конденсации паров и газов в порах твердого тела остается необъяснимой, так как такое физическое притяжение между твердыми телами не находится ни в каком отношении к свойствам этих последних.

Более сильная абсорбция древесным углем легко сжижаемых газов стоит в полной противоположности в этом отношении к платине и другим, тонко измельченным металлам, для которых водород является наиболее легко абсорбируемым газом.

Данное выше объяснение с трудом применимо к реакциям, в которых водород в присутствии платиновой черни или никкеля присоединяется в жидкой среде (гл. VIII), и еще труднее применить его в тех случаях, когда катализатор представляет из себя коллоидальную платину или палладий; в этом случае и речи не может быть о каком-либо местном действии давления и сильного повышения температуры.

143. Чисто физическое объяснение причин катализа не может дать ни малейшего заключения ни о специфичности катализаторов, ни о замечательном разнообразии их действия. При одной и той же температуре 300°—спирт, например изобутиловый, разлагается в присутствии меди на альдегид и водород, в присутствии глинозема—на изобутилен и воду, в присутствии же окиси урана реакция разделяется и дает одновременно альдегид и углеводород этиленового ряда; закись марганца действует так же, как медь, только медленнее. Если предположить, что основной причиной разницы между глиноземом и медью является металлическая природа и проводимость последней, то все же невозможно было бы установить разницу между действием глинозема, закиси марганца и окиси урана, если бы единственной причиной катализа была физическая конденсация в порах катализатора.

Действие каталитических окислов нельзя объяснить только одним повышением температуры, так как направление реакции глубоко связано не с физическим состоянием окислов, но с их химической природой.

144. Разложение муравьиной кислоты представляет другой, не менее убедительный, пример специфичности характера катализаторов (822). Тонко раздробленные металлы, также окись цинка, разлагают эту кислоту исключительно на водород и угольную кислоту, в то время как окись титана при той же температуре дает окись углерода и воду; некоторые же другие окислы, например, окись тория, вызывают смешанную реакцию, которая еще в большей или меньшей степени усложняется образованием формальдегида и даже метилового спирта. Но если рассматривать с физической точки зрения, то между окислами цинка, титана и тория нет никакой существенной разницы.

145. И наконец, это объяснение совершенно не рассматривает каталитические явления в гомогенной системе в присутствии жидких катализаторов. Между тем можно предположить, что существенного различия между многочисленными видами катализа нет.

Химическая теория катализа

146. Совершенно особенное значение для катализа имеет представление о предварительном образовании нестойких химических соединений, которые являются первой ступенью реакции, определяют ее направление или увеличивают ее скорость.

Рассматривая некоторые особые случаи, примыкающие к катализу, мы ясно можем уловить его механизм; подобные случаи мы обозначим как сопряженный катализ.

147. Сопряженный катализ. Даны две химические системы, которые независимо друг от друга способны подвергнуться химическому изменению, но оставленные сами по себе находятся в видимом равновесии, или изменяются весьма медленно. Но, как только эти системы смешаны вместе они начинают действовать друг на друга каталитически, и обе реакции протекают одновременно с большой скоростью, в требуемых соотношениях. ¹

148. Такой пример представляет перекись водорода, смешанная в водном растворе с хромовой кислотой.

Разбавленная перекись водорода распадается на воду и кислород, но самопроизвольно это разложение на холоду идет очень медленно, так что требуется больше года, чтобы довести его до конца.

Подкисленный серной кислотой раствор хромовой кислоты на холоду устойчив, при нагревании разлагается с освобождением кислорода.

Мы имеем в каждом из данных случаев: $3\text{H}_2\text{O}_2 = 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}$ и $2\text{H}_2\text{CrO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}$.

Если же соединить эти два раствора в количествах, как они указаны в формулах, то произойдет тотчас разложение хромовой кислоты и перекиси водорода, сопровождаемое сильным вспениванием, и при этом количество кислорода, выделенное перекисью водорода в точности равно и выделенному хромовой кислотой.

Это отношение свидетельствует о том, что причина реакции, очевидно лежит в образовании нестойкого соединения перекиси водорода с хромовой кислотой: $3\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{CrO}_4\text{H}_2$, которое распадается тотчас после образования с выделением кислорода. Остается вода и окись хрома, растворяющаяся в серной кислоте.

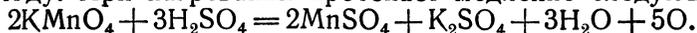
Это быстро распадающееся соединение, краткое присутствие которого нарушает равновесие обеих систем, действительно существует, так как его можно отличить по интенсивному синему окрашиванию, появляющемуся после смешения обоих растворов. Это соединение может быть выделено соответственным способом.

Если к небольшому избытку раствора чистой хромовой кислоты прибавить разбавленного раствора перекиси водорода, то смесь окрашивается в синий цвет и не пенится. При встряхивании с эфиром, в него переходит это неустойчивое соединение и после выпаривания эфира при -20° остается темносинее масло, которое при комнатной температуре, мгновенно распадается на окись хрома и кислород.

Мы имеем последовательно следующие реакции: ² $2\text{H}_2\text{CrO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}_2 = 4\text{H}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_{10}\text{H}_2$ и $\text{Cr}_2\text{O}_{10}\text{H}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2$.

149. Второй пример сопряженного катализа представляет смешение подкисленного серной кислотой раствора перманганата с перекисью водорода. Перманганат, являющийся сильным окислителем, восстанавливает тотчас перекись водорода и восстанавливается при этом сам. В этом случае количества кислорода, выделяемого с обеих сторон, равны между собой.

Подкисленный серной кислотой раствор перманганата устойчив на холоду. При нагревании протекает медленно следующая реакция:



Точно также и перекись водорода на холоду очень медленно дает: $5\text{H}_2\text{O}_2 = 5\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}$. При смешивании обоих растворов тотчас начинается реакция, и при сильном вспенивании выделяются 10 O. Реакция протекает количественно и служит для определения содержания перекиси водорода с помощью подкисленного титрованного раствора перманганата.

¹ Sabatier, Rev. gén. de Chim. pure et appl. **17**, 185 (1914).

² Moissan, Traité de Chim. Min. I, 275 (1904).

Как и в случае хромовой кислоты эта пропорциональность указывает на предварительное образование какого-то соединения, при разложении которого и выделяются $5O_2$.

Но в этом случае труднее это доказать.

По Berthelot перманганат вызывает замещение водородов в перекиси гидроксилами, образуя „тетраокись водорода“ $HO-O-O-OH$, очень нестойкую, быстро распадающуюся на воду и $3O$.

Если смешивание производить при -12° , то перманганат обесцвечивается без выделения кислорода. Кислород начинает выделяться только при нагревании, как следствие разложения устойчивого при -12° бесцветного тетраоксида. Известные тетраоксиды калия и цезия представляют собою щелочные соли тетраоксида водорода.¹

При реакциях сопряженного катализа двух систем, из которых каждая сама по себе не способна к изменениям, одновременное их превращение определяется образованием неустойчивого соединения, которое и является первой ступенью общего для обеих превращения.

Иногда эта стадия может быть обнаружена, как в случае: хромовая кислота—перекись водорода, иногда обнаружить ее трудно, как в случае: перекись водорода—перманганат.

150. Индуцированные реакции. Есть химические системы, способные к преобразованию, но находящиеся в состоянии видимого равновесия или весьма медленно изменяющиеся. Но если к такой системе прибавить другую систему, в которой быстро протекает подобное превращение, то может случиться, что эта последняя вызовет реакцию и в первой системе, не принимая в ней участия, так сказать, увлекая ее своим примером. Реакции окисления газообразным кислородом дают этому много примеров, и такие факты можно обозначить как самоокисление.

151. Реакция самоокисления. Многие вещества, окисляемые кислородом воздуха, вызывают окисление других веществ, которые сами по себе без этого побуждения не окисляются. (Так, водородистый палладий, окисляющийся в водных растворах самопроизвольно, является интенсивным катализатором окисления других веществ: индиго обесцвечивается, иодистый калий превращается в иод и щелочь, аммиак переходит в нитрат аммония, бензол в—фенол, толуол в—бензойную кислоту, окись углерода в углекислоту. Это реакции, которые не могут быть произведены ни озоном, ни перекисью водорода.² Этиловый спирт, подвергнутый одновременно действию воздуха и солнечного света, не окисляется заметно, в присутствии же ксилы, который сам окисляется, спирт переходит в уксусную кислоту.

В этих же условиях из амилового спирта образуется валериановая кислота, из маннита—манноза.³

К окислениям подобного рода примыкают самопроизвольное окисление фосфора в влажном воздухе, также пинена, пирогаллола в щелочном растворе, сульфидов щелочей, гидрата закиси железа, аммиачного раствора закиси меди, бензойного альдегида и т. д.

Такие вещества называются самоокисляющимися (autoxydatoren). Опытом доказано, что они могут активировать такое же количество кислорода, сколько требуется для их собственного окисления.⁴

¹ Berthelot, A. ch. (5) 21, 176 (1880) и (7) 22, 433 (1901)

² Hoppe-Seyler, B. 12, 1551 (1879).—16, 1917 (1883).—20, 2215 (1887). Baumann, B. 16, 2146 (1883).—17, 287 (1884).—Remsen и Kayser, Am. 4, 154 (1883) и 5, 424 (1884).—Leeds, Chem. N. 48, 25 (1883).

³ Ciamician и Silber, B. 46, 3894 (1912)

⁴ Engler и Wild, B. 30, 1669 (1897).—Engler, Rev. gèn. de chim. pure et appliqué 6, 288 (1903).

152. Возможно, что автооксидаторы образуют высшие окислы, при разложении которых окисляются присутствующие вещества. Автооксидатор сам по себе дает следующее: $A + O_2 = AO_2$, а затем с окисляющимся веществом В: $AO_2 + B = AO + BO$.

Предварительное образование AO_2 и является причиной окисления В. В отсутствии вещества В реакция может идти так: $AO_2 + A = 2AO$.

В тех случаях, когда эта вторая реакция протекает медленно, есть возможность выделить и сохранять некоторое время неустойчивое соединение, образовавшееся при действии кислорода на автооксидатор.

Пинен, при встряхивании с большим количеством воздуха, дает перекись, которая сама без всякого вмешательства наружного кислорода обесцвечивает индиго, окрашивает гваяковое дерево и выделяет иод из иодистого калия. Автооксидатор А не есть катализатор, потому, что он действует только при определенном соотношении и потому, что он не остается неизменным при протекании вызванной им реакции.

153. Катализаторы окислительных реакций. Допустим, что могущее окисляться вещество В прибавлено к автооксидатору А, причем это вещество В может окисляться не только при действии

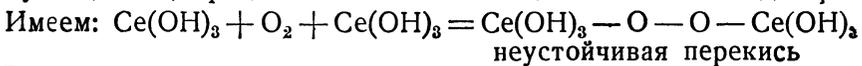
неустойчивых окислов $A \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$, но и стабильной формы AO . Тогда имеем следующее:



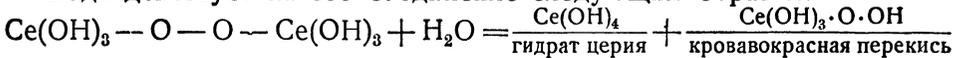
(А возвращается в неизменном виде).

Таким образом автооксидаторы полностью регенерируются и могут снова служить переносчиками свободного кислорода. Некоторое ограниченное количество вещества А может окислить бесконечно большие количества вещества В. В этих случаях вещество является катализатором окисления.

154. Подобное отношение существует между солями церия и глюкозой в щелочном растворе. Соли церия, растворенные в воде, содержащей углекислую щелочь, представляют собою бесцветные автооксидаторы.



Вода действует на это соединение следующим образом:



Кровоокрасная перекись при смешивании с каким нибудь окисляющимся веществом, например мышьяковисто-кислым калием, окисляет его, и превращается сама в устойчивый желтый гидрат двуокиси церия. В этом случае мы не имеем явления катализа.

Но если подвергать окислению глюкозу, то ее окисляет уже и гидрат двуокиси церия с образованием первоначального гидрата окиси церия, и все течение реакции может снова повториться. В этом случае гидрат окиси церия будет катализатором. ¹

Подобно сказанному ведут себя и соли марганца, малого количества которых достаточно, чтобы вызвать прямое окисление неограниченных количеств пирогаллола или гидрохинона. ²

155. Платина и металлы платиновой группы. Таким же механизмом реакции можно объяснить и каталитическую деятельность платины и других металлов ее группы (245). При соприкосновении с воз-

¹ Job. A. ch. (7) 20, 207 (1900). — С. г. 134, 1032 (1902) и 136, 43 (1903).

² Bertrand, Bl. (3) 17, 739 (1897). — Villiers, Bl. (3) 17, 675 (1897).

духом на поверхности металлов образуется вид перекиси, подобный соединению типа AO_2 у автооксидаторов.

В присутствии какого-нибудь окисляющегося вещества В образуются АО и ВО, из которых АО, как неустойчивая форма, может окислить новые количества В в ВО. Платина таким способом переносит кислород в атомной форме и так как каждый раз возвращается к прежнему состоянию, то реакция может повторяться бесконечное число раз.

В этих случаях катализатор не только понижает температуру, необходимую для окисления некоторых веществ (водород, окись углерода), но содействует таким реакциям, которые не могли бы быть произведены молекулярным кислородом ни при какой температуре, тем более при высокой, например: отщепление иода от иодистого калия,¹ образование азотистой кислоты из аммиака.

Это связывание и отдача кислорода происходит на поверхности металла, и поэтому каталитическая активность стоит в прямом отношении к величине поверхности. Ясно, что она бесконечно больше у металла в губчатом виде, или в виде черни, чем в форме проволоки или жести.

156. Общее объяснение катализа. Понятие о существовании временных неустойчивых соединений дает нам право простым способом объяснить механизм сопряженного катализа (147), самоокисления (151), и также сущность обычного катализа в некоторых случаях переноса кислорода (153).

Это понятие можно расширить и применить ко всем видам каталитических реакций.

Образование, также как и разложение, предварительно появляющихся соединений катализатора, сопровождается наибольшим уменьшением свободной энергии системы, и такое постепенное ее убывание протекает гораздо легче, чем прямое и непосредственное, аналогично тому, как лестница облегчает восхождение.

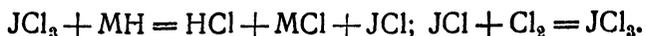
Обычно все эти ступени проходятся быстро одна за другой, однако скорость не является необходимым условием каталитической реакции.

Подобные промежуточные соединения могут быть изолированы в достаточно большом числе случаев, что позволяет этот принцип применить и там, где открытие их действительного существования не было успешным.

157. Каталитические реакции с выделяемыми промежуточными соединениями. Berthelot изучил много прекрасных примеров реакции этого рода, например, разложение перекиси водорода щелочами и окисью серебра. Кроме этих примеров можно привести и другие, принадлежащие к совершенно другим типам.

Хлорирование органических соединений. Хлорирование органических веществ облегчается прибавлением иода. Хлор дает с иодом соединение JCl_3 , которое может быть выделено, если иод обрабатывается хлором один. Но если иод находится в присутствии какого-нибудь другого вещества, то отдает последнему свой хлор и переходит снова в свободный иод или монохлорид.

Реакция подобным образом повторяется без конца:



Действительно, можно убедиться что треххлористый иод хлорирует в ответственных ему количествах органические вещества, но если при этом пропускать хлор, он снова регенерируется (279).

¹ Engler и Woehler, Z. a. Ch. 29, 1 (1901)

158. Такой же точно механизм имеют все реакции хлорирования с помощью безводных хлористых металлов в качестве катализаторов (184).

Промежуточные продукты могут быть легко открыты у хлоридов сурьмы, таллия, мышьяка, молибдена и т. д. вообще, всюду, где существует ряд степеней хлоропроизводных, и самая высокая степень образуется прямым присоединением хлора, хлорирование вызывается тем, что хлор этой стадии может отдаваться обрабатываемому веществу, а высший хлорид снова получается присоединением свободного хлора. В случае хлористого алюминия это не так ясно. Но по аналогии и здесь можно принять, что с помощью добавочных валентностей хлора образуется высший хлорид.

159. Приготовление серной кислоты. При процессе получения серной кислоты в свинцовых камерах, применяется в качестве катализатора окись азота. В смеси с двуокисью серы, воздухом и водяными парами она исключительным образом ускоряет реакцию, идущую самостоятельно лишь очень медленно.

160. Действие серной кислоты на спирт. Механизм действия серной кислоты на этиловый спирт точно известен. Он выяснен *Williamson* ¹.

Вначале серная кислота со спиртом образует серно-винную кислоту:



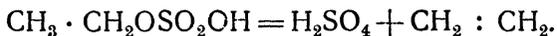
Около 140° эта кислота действует на вторую молекулу спирта, и регенерируя серную кислоту, образует эфир:



Серная кислота может снова реагировать со спиртом, образуя серно-винную кислоту и т. д., так как при указанной температуре образующаяся вода отгоняется вместе с эфиром и таким образом удаляется из системы.

Теоретически подобное явление должно продолжаться бесконечно — это и есть явление настоящего катализа. Но так как часть серной кислоты, благодаря побочным реакциям, восстанавливается в двуокись серы, то она истощается.

Нагретая выше, до 160—170° серно-винная кислота распадается очень быстро на серную кислоту и этилен:



Регенерированная серная кислота может снова действовать на спирт и в данном случае она также является катализатором, превращающим спирт в этилен до тех пор, пока, вследствие побочных реакций (сильнее проявляющихся при более высокой температуре), не восстановится в двуокись серы.

161. При каталитическом разложении перекиси водорода щелочами и щелочными металлами играют определенную роль промежуточные соединения, могущие быть изолированными. ² Часто также можно отличить промежуточные ступени при действии твердых катализаторов в жидкой или газообразной среде. *Squibb* указал прекрасный пример в своем методе получения ацетона. ³ (838).

162. Метод *Squibb*'а. Если пары уксусной кислоты пропускать при 400° над углекислым кальцием, то образуется уксуснокислый кальций, и выделяется углекислота. Если прекратить пропускание паров уксусной кислоты и поднять температуру до 500°, то уксуснокислый кальций снова

¹ *Williamson*, A. ch. 40, 98 (1854).

² *Schöne*, A. 192, 257 (1878) и 193, 241 (1878). — *Berthelot*, A. ch. (5) 21, 153 (1880).

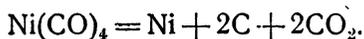
³ *Squibb*, Soc. Chem. Ind. 14, 506 (1895) и 15, 612 (1891). — *Conroy*, Rev. gén. Sc 13, 563 (1902).

превращается в карбонат с одновременным выделением ацетона. Если же пропускать пары уксусной кислоты над карбонатом кальция при 500°, то образующийся уксуснокислый кальций тотчас же разлагается с образованием ацетона и карбоната кальция. Поэтому здесь можно рассматривать углекислый кальций как катализатор (840).

163. Окислительный катализ в присутствии меди. Медь при 250° в атмосфере кислорода покрывается слоем окиси. Если при этой температуре пропускать над этим слоем окиси пары какого-нибудь летучего органического вещества, например углеводорода, то он окисляется при одновременном восстановлении окиси меди до металла. Если же пропускать при той же температуре над медью пары вещества вместе с кислородом, то окись меди тотчас регенерируется, и медь действует как катализатор. Выделяющееся при окислении тепло может даже раскалить металл. ¹ Ясно определяемой промежуточной ступенью здесь является окись меди.

164. Действие окиси никкеля на окись углерода. Следующим примером будет распадение окиси углерода, при действии никкеля при 300°.

При 100° восстановленный никкель дает с окисью углерода никкель-карбонил Ni(CO)₄, который при 150° снова распадается на Ni и CO. Но при 250—300° однако никкель-карбонил распадается на никкель, углерод и углекислоту:



При 300°, хотя никкель-карбонил еще и образуется, но тотчас распадается, как указано выше. Никкель может непрерывно вызывать такое разложение.

165. Каталитические реакции с невыделенными промежуточными продуктами. Во всех приведенных выше примерах все промежуточные соединения, служащие ступенями, могли быть выделены в виде определенных химических соединений. Но в большинстве случаев эти переходные звенья более трудно определить и можно только, проводя аналогию, более или менее точно судить о их природе.

166. Гидрирование тонко раздробленными металлами. Каталитическое действие мелко раздробленных металлов никкеля, меди, платины и т. д. при гидрировании легко объясняется предположением об образовании на их поверхности неустойчивых гидриров. Подобная конденсация водорода действительно имеет место, как об этом указывалось выше (127). А именно, палладий на холоду дает вполне определенное соединение с слабой диссоциирующей способностью, которому Dewar приписывал формулу Pd₃H₂. ²

Такой заряженный водородом палладий может производить многочисленные реакции, которые свободный водород не дает. Он вызывает при обыкновенной температуре и в темноте соединение водорода с хлором, иодом, а также с кислородом. ³ Он восстанавливает хлораты в хлориды, нитраты в нитриты, соли окиси ртути в соли закиси, соли окиси железа в соли закиси, железо-синеродистый калий в железисто-синеродистый, синее индиго в бесцветное, сернистый газ в сероводород, ⁴ и превращает хлористый бензоил в бензойный альдегид, нитробензол в анилин. ⁵

¹ P. Sabatier и Mailhe, C. r 142, 1394 (1905).

² Dewar, Chem. N.76, 274 (1897)

³ Böttger, B. 6, 1396 (1873)

⁴ Gladstone и Triebe, Chem. N. 37, 68 (1878).

⁵ Kolbe и Saitzeff, J. pr. Ch. (2), 4 418 (1871).

167. Водород, поглощенный платиной, обладает таким же действием.¹ Если пропускать пары нитробензола над платиной, поглотившей предварительно водород, то весь содержащийся в ней водород затрачивается на образование анилина. Если снова вводить водород, то повторяется то же явление. Если впускать одновременно водород и пары нитробензола, то результатом будет все время продолжающееся восстановление последнего.

Платина является гидрирующим катализатором. Катализ оказывается следствием поглощения водорода, т. е. образования соединения металла и водорода, и платина в данном случае имеет превосходство как катализатор, благодаря происходящему в ней быстрому обмену газов.

Палладий в этом отношении стоит позади платины, несмотря на то что поглощает больше водорода; вероятно вследствие того, что недостаточно быстро выделяет его в момент присоединения к гидрируемой молекуле.

168. Медь, железо, кобальт, никкель, восстановленные из окислов, несмотря на то, что они поглощают гораздо меньшие количества водорода, являются хорошими катализаторами, вероятно потому, что связывание и отщепление поглощенных продуктов протекает у них гораздо скорее, чем у палладия.

У никкеля все явления протекают так, как будто на его поверхности образуется настоящий неустойчивый гидрид, который отдает затем водород в виде атомов и следовательно более активно, чем молекулярный. Возможно что и здесь существуют два этапа присоединения водорода, именно сначала Ni_2H_2 и затем NiH_2 . Этот последний, более активный гидрид встречается у металла, восстановленного из окиси при температуре ниже 300° ; он может выполнять разнообразные реакции гидрирования. Гидрид Ni_2H_2 , менее активный, получается из металла, восстановленного из хлорида или при температуре выше 300° .

Он не может гидрировать ядра ароматических соединений, а только этиленовые производные, нитрилы и нитропроизводные. Схема каталитического гидрирования этиленовых углеводородов может быть представлена следующим образом: $H_2 + 2Ni = Ni_2H_2 \cdot Ni_2H_2 + C_2H_4 = C_2H_6 + 2Ni$.

Регенерированный никкель будет оказывать бесконечно долго такое действие, если над ним пропускать совместно водород и этилен.

169. Если мелко раздробленные металлы действительно обладают свойством давать с свободным водородом нестойкие соединения, которые легко образуются и легко обратно отдают водород, то также могут они отщеплять водород от веществ, в которых он слабо связан и таким образом действовать как дегидрирующие катализаторы.

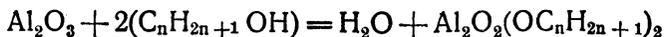
Это предположение подтверждается достаточно многочисленными опытами (652).

170. Отщепление воды безводными окисями. Действие некоторых окислов, как-то алюминия, тория и т. д. в реакциях отщепления воды от спиртов может быть легко объяснена применением теории *Williamson'a*. Все эти окислы могут рассматриваться, как ангидридные формы некоторых гидратов, обладают ли они кислотными свойствами, как кремневая, титановая кислота, или основными, как гидраты окисей алюминия, тория, хрома и т. д.

Пары спирта могут образовывать с окисью алюминия нестойкий алюминат, который при дальнейшем соприкосновении со спиртом распадается с выделением эфира, а при более высоких температурах тотчас распа-

¹ Gladstone и Triebe, loc. cit. — Cooke, Chem. N. 58, 103 (1888).

дается с образованием этиленового углеводорода. Регенерированная окись алюминия повторяет безгранично это превращение.



затем $2(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}) + \text{Al}_2\text{O}_2(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_2 = 2(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$

и $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$

или $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_2 = 2\text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$.

Подобные соединения спиртов могут быть выделены различными способами, например, алюминий этилат или этилалюминат, при нагревании легко разлагается на окись алюминия и этилен.¹

171. Такое же отношение существует и у окиси тория. С парами спиртов образуется род алкоголятов тория, которые при нагревании распадаются на этиленовые углеводороды и регенерированную окись тория.

Этот вид эфиров очевидно способен действовать и на другие присутствующие вещества.

Опыты подтвердили полностью это предположение,² высказанное Sabatier и Mailhe. В присутствии окиси тория пары спиртов реагируют с сероводородом, образуя меркаптаны (744), с аммиаком, образуя амины (733), с фенолами—смешанные эфиры (790), с жирными кислотами—сложные эфиры (763).

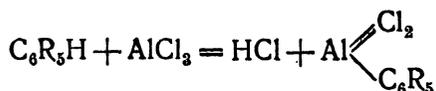
172. Расщепление кислот. При расщеплении жирных кислот безводными окисями часто можно наблюдать промежуточные продукты; они представляют собою соли, образовавшиеся от соединения кислоты с окисями. Они могут существовать не разлагаясь при каталитических реакциях при низкой температуре, например, в случае окиси или окиси цинка (842). При повышении температуры эти соли тотчас разлагаются с образованием кетонов.

Промежуточные ступени однако трудно уловимы, если кислота сталкивается с окислом при высокой температуре, так как получающаяся соль тотчас разлагается. Поэтому у некоторых окислов, как окиси тория и титана, соли не могут наблюдаться, так как образуются они при температуре, не ниже температуры их разложения. Однако по аналогии можно прийти к выводу, что и в этом случае соли являются необходимым промежуточным продуктом.

173. При разложении муравьиной кислоты металлами или окислами (822), их промежуточные продукты образуются или водородом, соединением его с металлом, или углекислотой, соединением ее с окисью цинка или, наконец, самой муравьиной кислотой, которая дает с окисью разлагающуюся соль.

Молекула кислоты, весьма неустойчива и стремится к разложению по двум направлениям: 1) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ и 2) $\text{CO}_2 + \text{H}_2$. Так как сродство катализатора определяет образующееся первоначально промежуточное соединение, то катализатор определяет и направление разложения.

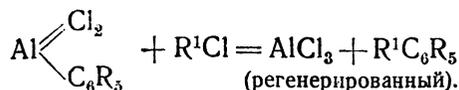
174. Реакции Friedel'a и Crafts'a. Каталитическая активность хлористого алюминия объясняется предположением образования предварительного соединения хлорида с органическим веществом. Так, с ароматическими углеводородами мы имеем:



¹ Gladstone и Triebe, Soc. 41, 5 (1882).

² Sabatier и Mailhe, C. r, 150, 823 (1910).

Это последнее соединение действует на присутствующее в системе галоидное производное и образует:



Регенерированный хлористый алюминий снова действует на углеводород и опять повторяет прежнюю реакцию. Он является таким образом катализатором, и весьма малые количества его должны вызывать переработку неограниченных количеств вещества. Это действительно имеет место в некоторых случаях, когда хлористый алюминий соединяет с другими молекулами стократное по весу количество бензола.

175. На практике однако часто необходимо брать большие количества хлорида, иногда больше, чем количество самого ароматического углеводорода. Из-за этого роль его как катализатора оспаривается многими химиками. Но для этого нет никакого основания. Необходимость применения больших количеств катализатора иногда вызывается тем, что реакция протекает недостаточно быстро и будет удобнее ее ускорить увеличением количества промежуточных продуктов, в данном случае может быть тем, что хлористый алюминий дает с веществами, входящими в реакцию, устойчивые соединения, и поэтому часть его становится недействительной. Что действительно образуется соединение хлористого алюминия с присутствующими органическими веществами, доказал Густавсон; он выделил из смеси бензола и хлористого алюминия красножелтое масло, разлагающееся от действия воды, ¹ состава $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, из смеси с хлористым этилом и бензолом—соединение $\text{AlCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$, которое при повышении температуры распадается на бензол и $\text{Al} \begin{array}{l} \swarrow \text{Cl} \\ \searrow (\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})_2 \end{array}$, из которых последнее продолжает существовать и действует каталитически при дальнейших превращениях смеси. ²

176. Действие кислот и оснований при гидролизе. При гидролитических расщеплениях, как например, при омылении сложных эфиров сильными минеральными кислотами (314) и сильными основаниями (319), при инверсии сахаров (325), расщеплении глюкозидов (328) или ацеталей и обратно при этерификации малыми количествами минеральных кислот, действующим фактором катализа являются свободные ионы, образующиеся вследствие электролитической диссоциации кислот или оснований.

Активность таких каталитических реакций действительно пропорциональна количеству свободных ионов, находящихся в растворе.

177. При каталитическом омылении растворимыми основаниями, активным фактором являются гидроксильные ионы, образующиеся при диссоциации оснований. ³

178. При расщеплении эфиров кислотами, действующим фактором будут водородные ионы.

179. Скорость подобного рода гидролиза пропорциональна количеству действующих ионов.

Действие сильных кислот, разбавленных до состояния полной диссоциации, не зависит от их природы, и пропорционально только концентрации. Это подтверждается для хлористо-, бромисто-, иодистоводородных кислот, для

¹ Gustavson, В. 11, 2151 (1878) и 22, 447 (1889).

² Gustavson, С. г. 136, 1065 (1903) и 140, 940 (1905).

³ Van't Hoff, Leçons Chim. Phys. 1898, III, 140.

азотной и хлорной кислот. ¹ То же самое и в случае различных сильных оснований в достаточно разбавленных растворах: едкий кали и натр, гидраты окисей бария и кальция. ²

180. И так, каталитические явления объясняются как чисто химические, в которых действие катализатора сводится к образованию неустойчивых соединений с одним из членов системы, и распадение которых и обуславливает дальнейшее превращение.

Так как катализатор при этом вновь возвращается в свое первоначальное состояние, то можно сказать, что он в процессе не изменяется и безгранично долго сохраняет свою эффективность.

181. Ostwald отбрасывает представление об образовании промежуточных соединений, так как оно не опирается на достаточное полное познание реакций, для которых кроме того должно быть доказано, что сами они протекают медленнее, чем в несколько следующих друг за другом стадий. А это предполагалось как необходимое условие каталитического действия. Он говорит: „Теории, в которых отсутствуют точные измерения, не имеют значения“. Но по правде сказать, ничего так же определенного не известно о природе абсорбции газов и паров пористыми телами и даже древесным углем. Эта абсорбция или окклюзия, зависящая от рода родства между газом и твердым телом, весьма вероятно будет явлением растворения, распространяющимся на известную глубину, и действует подобно предполагаемому автором предварительному химическому соединению. Химические и физические явления нельзя здесь строго отделять друг от друга.

Теория катализа, основанная на промежуточных реакциях, является во многих отношениях несовершенной и имеет ошибки; часто предполагаемые промежуточные соединения, на которые она опирается, не могут быть выделены; но все таки это единственная теория, объясняющая катализ в однородной среде и применимая ко всем его случаям.

Что касается автора то эта теория была путеводной звездой во всех его работах по катализу.

При более глубоком изучении будет конечно пролит свет на многие, сейчас еще неясные стороны катализа. ³ В настоящее время, несмотря на свою неполноту, теория промежуточных соединений все же весьма плодотворна, так как она с успехом объясняет течение многих реакций.

¹ Ostwald, J. pr. (2) 28, 549 (1883).

² Reicher, A. 228, 275 (1885). — Ostwald, J. pr. (2) 35, 112 (1887). — Arrhenius, Ph. Ch. 1, 110 (1887).

³ Sabatier, B. 44, 2001 (1911).

ГЛАВА IV

Изомеризация, полимеризация и конденсация

§ 1. Изомеризация

182. Изомеризация, т. е. изменение структуры молекулы без изменения ее состава часто может быть вызвана простым нагреванием.

Так как катализаторы очень часто понижают температуру реакций, то нужно ожидать, что в большинстве случаев с их помощью продукты изомерных превращений будут получаться скорее и при более низкой температуре, чем в их отсутствии. Это подтвердилось в весьма различных условиях.

Сильные минеральные кислоты вызывают во многих случаях изомерные превращения. Концентрация применяемой кислоты имеет огромное влияние на ход этого превращения. Это явление лучше всего освещается представлением о гидратации некоторого вещества под воздействием ионов кислоты и следующей тут же дегидратации.

183. Превращение стереоизомеров. Превращение малеиновой кислоты в фумаровую вызывается многими катализаторами, например концентрированными бромисто- и иодисто-водородными кислотами при нагревании, ¹ хлористоводородной кислотой, ² теплой разбавленной азотной кислотой. ³ Бром дает с малеиновой кислотой при обыкновенной температуре дибромантарную кислоту, но одновременно часть первой превращается в фумаровую кислоту. ⁴ Следы иода превращают малеиновую кислоту в фумаровую. ⁵ Если к раствору малеиновой кислоты прибавить эквивалентное количество серноватистокислого натрия и затем серной кислоты, то выделяется сернистый газ без заметного выпадения серы и образуются около 35% кристаллической фумаровой кислоты. ⁶ Если свинцовую, медную, кадмиевую соль малеиновой кислоты обработать сероводородом, то выделяющаяся свободная малеиновая кислота превращается в фумаровую. ⁷

184. Цитраконовая кислота, нагреваемая с разбавленной азотной ⁸ или с концентрированной бромистоводородной ⁹ или иодистоводородной кислотой, ¹⁰ переходит в мезаконовую.

¹ Kekulé, A. Suppl. I, 133. (1861).

² Kekulé и Strecker, A. 223, 186 (1884).

³ Kekulé, A. Suppl. II, 93 (1862).

⁴ Petri, A. 195, 49 (1879).

⁵ Skraup, M. 12, 107 (1891).

⁶ Tanatar, Ж. 43, 1742 (1912).

⁷ Skraup, M. 12, 107 (1891).

⁸ Gottlieb, A. 77, 268 (1857).

⁹ Fittig, A. 183, 77 и 80 (1877).

¹⁰ Kekulé, A. Suppl. II, 94 (1862).

При нагревании до 100° с концентрированной натриевой щелочью она дает мезакановую кислоту наряду с небольшим количеством итакановой.¹ Растворенная в смеси эфира с хлороформом при действии нескольких капель хлороформа, содержащего бром, итакановая кислота превращается на солнечном свете в мезакановую.² При кипячении с едкой щелочью происходит то же превращение.³

185. Прибавление небольших количеств азотистой кислоты изменяет в большинстве случаев *cis*-форму ненасыщенных кислот в изомерную *trans*-форму.

Так олеиновая кислота дает элаидиновую,⁴ гипогеевая кислота (C₁₀H₂₀O₂) гадиновую кислоту⁵, эруковая кислота дает брассидиновую.⁶

186. α -Бензальдоксим переходит при действии хлористого водорода или кристаллической пироксерной кислоты в β -бензальдоксим.⁷

В присутствии разбавленной серной кислоты этот последний снова превращается в α -бензальдоксим.

187. Натриевая щелочь вызывает многочисленные стереоизомерные превращения в ряде сахаров.

Также действуют известковая и баритовая вода и даже чистая вода в присутствии гидратов Pb(OH)₂ или Zn(OH)₂. Если нагревать глюкозу, маннозу или фруктозу в течение двух часов с одним из указанных растворов, то получаются из каждой из них одинаковые смеси этих трех гексоз. На холоду концентрированные растворы щелочи вызывают те же изменения в течение пяти дней. Таким же образом, галактоза дает смесь сорбозы, тагатозы, талозы и галтозы.⁸ Баритовая вода превращает гулозу и идозу в сорбозу.⁹

188. Кислоты, полученные окислением гексоз, изомеризуются, если их нагревать от 135° до 150° с водой и каким-нибудь органическим основанием, не образующим с кислотой амида.

Обычно для этого употребляют хинолин или пиридин. Вновь образовавшаяся кислота отличается от первоначального вещества только расположением отдельных групп вокруг несимметричного атома. Это превращение обратимо и приводит в конце концов к некоторому равновесию. Так глюконовая кислота дает с хинолином манноновую кислоту и обратно.¹⁰ В присутствии пиридина можно получить из арабиновой кислоты (с 5 атомами углерода) рибоновую кислоту,¹¹ из ликсоновой — ксилоновую,¹² и из двухосновной талослизевой — слизевую.¹³

189. Некоторые виды простых сахаров, не поддающиеся гидролитическому расщеплению: глюкоза, левулеза, арабиноза и ксилоза обладают особым свойством, так называемой „мутаротацией“.

Непосредственно после растворения, измеренное оптическое вращение больше, чем наблюдаемое по прошествии некоторого времени.¹⁴ Вращение плоскости поляризации у глюкозы имеет сначала величину 105° и сни-

¹ Delisle, A. 269, 82 (1892).

² Fittig и Langworthy, A. 304, 152.

³ Köhl, A. 305, 41.

⁴ Boudet, A. ch. (1) 50, 391 (1832). — Laurent, A. ch. (2) 65, 149 (1837).

⁵ Galdwell и Gössmann, Ann. Chem. Pharm. 99, 305 и 307 (1856).

⁶ Hausknecht, A. 143, 54 (1867).

⁷ Beckmann, B., 20, 2766 (1887).

⁸ Lobry de Bruyn и van Ekenstein, R. 14, 293 и 15, 92.

⁹ Lobry de Bruyn и Blanksma, R. 27, 1 (1908).

¹⁰ Emil Fischer, B. 23, 801 (1890).

¹¹ Fischer и Piloty, B. 24, 4216 (1891).

¹² Fischer и Bromberg, B. 29, 584 (1896).

¹³ Fischer и Morell, B. 27, 387 (1894).

¹⁴ Dubrunfaut, A. ch. (3), 18, 105 (1846).

жается затем на половину до $52,5^\circ$.¹ Причина этого явления возможно скрывается в существовании изомеров по трем возможностям, которые были доказаны для глюкозы Тапге'ом.² Из этих трех разновидностей одна— β , в разбавленных растворах постоянна и обладает конечным вращением в $52,5^\circ$. Другая— α , имеет начальное вращение 106° . Переход в устойчивую форму происходит при обыкновенной температуре медленно, быстрее при нагревании и значительно ускоряется минеральными кислотами.³

190. Правовращающий ментон переходит в левовращающий после длительного действия серной кислоты, разбавленной на $\frac{1}{10}$ своего объема водой⁴.

191. Передвижение двойной и тройной связи. Изопропилэтилен $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CH} - \text{CH} : \text{CH}_2$ при нагревании с безводной окисью алюминия до $480 - 500^\circ$ превращается в триметилэтилен: $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{C} : \text{CH} . \text{CH}_3$.⁵

192. Ейгенол $\begin{matrix} \text{CH}_2 - \text{CH} : \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{OCH}_3 \\ \text{OH} \end{matrix}$ при кипячении со щелочью и амиловым спиртом переходит в изоейгенол $\begin{matrix} \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{OCH}_3 \\ \text{OH} \end{matrix}$, который дает при окислении ванилин.⁶

193. Тройная ацетиленовая связь может таким же путем передвигаться при действии натрия или щелочи. Этилацетилен $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{CH}$ переходит при нагревании со щелочью до 170° в диметилацетилен $\text{CH}_3 - \text{C} : \text{C} - \text{CH}_3$.⁷ Наоборот дважды замещенные ацетиленовые углеводороды превращаются при нагревании с натрием в однозамещенные, при чем часть вновь образовавшегося углеводорода соединяется с металлом. Так метилэтилацетилен $\text{CH}_3 . \text{C} : \text{C} . \text{CH}_2\text{CH}_3$ дает таким путем пропилацетилен $\text{CH}_3 . \text{CH}_2 . \text{CH}_2 . \text{C} : \text{CH}$.⁸ Те же самые катализаторы вызывают превращение алленовых углеводородов в изомерные ацетиленовые и обратно. Диэтилаллен $\text{CH}_3 . \text{CH}_2 . \text{CH} : \text{C} : \text{CH} . \text{CH}_2 . \text{CH}_3$, который сам один при нагревании дает метилэтилбутadiен, в присутствии металлического натрия переходит в диэтилаллилен $\text{CH}_3 . \text{CH}_2\text{C} : \text{C} . \text{CH}_2 . \text{CH}_2 . \text{CH}_3$.⁹ Наоборот, изопропилацетилен при нагревании со спиртовой щелочью до 150°

переходит в диметилаллен $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{C} : \text{C} : \text{CH}_2$.¹⁰

194. Разрыв кольца. Превращение циклопропана в пропилен само по себе начинается только при нагревании до 600° , в присутствии же губчатой платины идет даже при обыкновенной температуре, хотя и медленно, и очень быстро при 100° .¹¹ Если пропускать пары этилциклопро-

¹ Pargus и Tollens, A. 257 160 (1890).

² Tapret, Bull. (3) 15, 195 и 349 (1896).

³ Erdmann, J. 1855, 672.

⁴ Beckmann, A. 250, 334 (1889).

⁵ Ипатьев, Ж. 38, 62 и 92 (1906).

⁶ Tiemann, B. 24, 2871 (1891).

⁷ Фаворский, Ж. 19, 414 и 553 (1887) и 20, 518 (1888).

⁸ Фаворский, J. pr. (2) 37, 387, — Beha, B. 50, 629 (1888).

⁹ Мережковский, Ж. 45, 1969 (1914).

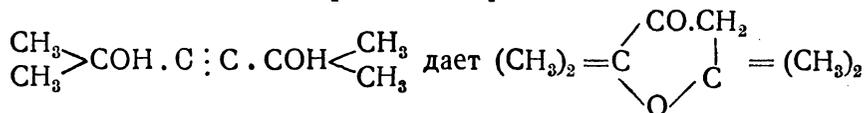
¹⁰ Фаворский, J. pr. (7) 37, 392 (1888).

¹¹ Танатар, Ph. Ch. 41, 735 (1902).

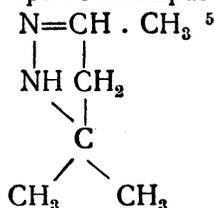
пана $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \rangle \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ при 300—310° над асбестом, пропитанным безводной окисью алюминия, то он изомеризуется в этилметилэтилен: $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_3$.¹ Таким же путем происходит превращение при 350° метиленициклопропана $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \rangle \text{CH} = \text{CH}_2$ в дивинил $\text{CH}_2:\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{CH}_2$.²

195. Замыкание и изменение кольца. Гидробензамид $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}:\text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}:\text{N} \end{matrix} \rangle \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ при кипячении с едким кали превращается в амарин:³ $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}-\text{NH} \\ || \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}-\text{NH} \end{matrix} \rangle \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

196. Пинаконы ацетиленового ряда превращаются быстро и нацело в кетогидрофураны при нагревании в течение 1 часа на водяной бане с разбавленным раствором сернокислой ртути (4 г. на 100 г. воды). Мы имеем в этом случае без сомнения, сначала присоединение воды по тройной связи и затем дегидратацию образовавшегося гликоля.⁴



197. Диметилкетазин: $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{N} \cdot \text{N}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$ в присутствии малеиновой и других кислот переходит в триметилпиразол:



198. Циклогептан в атмосфере водорода над восстановленным никкелем при 210° превращается в метилциклогексан и таким же путем циклооктан превращается в диметилциклогексан.⁶

199. В ряде терпенов серная кислота вызывает многочисленные перегруппировки. Так, пинен при нагревании с серной кислотой, разбавленной равным объемом воды, дает смесь терпинолена, терпинена и дипентена.⁷ α-Пинен в уксусной кислоте при нагревании до 60—70° с прибавлением 5% фосфорной кислоты переходит с выделением тепла в изомерный α-лимонен.⁸ Таким же путем фелландрен дает в присутствии серной кислоты—терпинен.⁹ Туйон при нагревании в течение 9 часов с серной кислотой, разбавленной двумя объемами воды, дает изотуйон.¹⁰

Псевдоионон в присутствии серной кислоты замыкается в циклические α- и β-иононы. Получение α-ионона (искусственный запах фиалки) ведется при 16-часовом нагревании 20 ч. псевдоионона с 100 частями воды,

¹ Розанов, Ж. 48, 168 (1916).

² Мережковский, Ж. 45, 2072 (1914).

³ Fownes, A. 54, 364 (1845).

⁴ Dupont, C. 152, 1486 и 153, 275 (1911).

⁵ Curtius и Försterling, J. pr. Ch. (2) 51, 394 (1894).

⁶ Willstätter и Kametaka, B. 41, 1480 (1908).

⁷ Armstrong и Tilden, B. 12, 1754 (1879).

⁸ Prins, Chem. Weekblad. 13, 1264 (1916).

⁹ Wallach, A. 239, 35 (1887).

¹⁰ Wallach, A. 286, 101 (1895).

100 ч. глицерина и 2,5 ч. серной кислоты. Концентрированная серная кислота дает преимущественно β -ионон. Можно также применять в этом случае и фосфорную кислоту. ¹

200. Передвижение отдельных атомов. Действием безводного хлористого или бромистого алюминия часто можно вызвать изменение места атома галоида. Так пропилбромид $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ после 5-минутного кипячения с 10% бромистого алюминия полностью переходит в изопропилбромид $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3$. Достаточно 4% этой соли, чтобы провести полное превращение при комнатной температуре в течение 24 часов. ² Это явление можно рассматривать как мгновенное разложение на пропилен и бромистый водород и последующее образование уже вторичного производного. Пропилхлорид ведет себя точно также. ³

С безводным хлористым алюминием ацетилентетрахлорид $\text{CHCl}_2\cdot\text{CHCl}_2$ при 110° частично превращается в несимметричный тетрахлорэтан $\text{CCl}_3\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$. ⁴ α -Бромнафталин, растворенный в трех- или четырехкратном количестве по весу сероуглерода, при нагревании с 15—20% AlCl_3 переходит в β -бромнафталин. ⁵

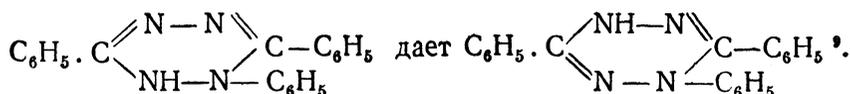
201. Хлорная ртуть и бромистый цинк сильно ускоряют перегруппировку изобутилбромида $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 > \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Br} \end{matrix}$ в третичный бромид: $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$. ⁶

Замещенные этиленоксиды $\begin{matrix} \text{R} \\ | \\ \text{R} > \text{C} - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{O} \end{matrix}$ в присутствии хлористого цин-

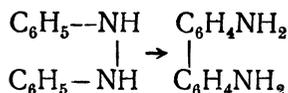
ка превращаются в изомерные альдегиды $\begin{matrix} \text{R} \\ | \\ \text{R} > \text{CH} \cdot \text{COH} \end{matrix}$. Этиленоксид сам дает таким же образом уксусный альдегид. ⁷ Такая же перегруппировка имеет место, если пары этиленоксида пропускать при 200° над прокаленным глиноземом. ⁸

202. Концентрированные и разбавленные кислоты часто вызывают передвижение атомов в открытых и циклических цепях.

Так, 1-2-дигидротетразины при нагревании с хлористым водородом в спиртовом растворе переходят в изомерные 1-4-дигидротетразины. Так ведет себя, например, трифенилдигидротетразин:



203. Ацетилхлораминобензол $\text{CH}_3\cdot\text{CONCl}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ переходит при обработке соляной кислотой в парахлорацетанилид $\text{CH}_3\text{CONH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$. ¹⁰ Также в присутствии соляной кислоты гидразобензол превращается в бензидин: ¹¹



¹ Tiemann, В. 26, 269 (1895) и 31, 808 (1898).

² Kekulé и Schrötter, В. 12, 2279 (1879).—Gustavson, Ж. 15, 61 (1883).

³ Mouneyrat, Bl. (3) 21, 616 (1899).

⁴ Mouneyrat, Bl. (3) 19, 499 (1898).

⁵ Roux, A. ch. (6) 12, 344.

⁶ Michael, Scharf и Vogt, Am. Chem. Soc. 38, 653 (1916).

⁷ Каширский, Ж. 13, 76 (1881), Крассуский, Ж. 34, 543 (1902).

⁸ Ипатьев и Леонтович, В. 36, 2016 (1903).

⁹ Stollé, J. pr. (2) 88, 8 644 (1903).

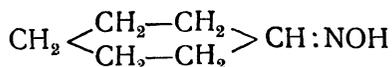
¹⁰ Acree и Johnson, Am. 37 (1907).

¹¹ Зинин, J. pr. Ch. 36, 93 (1845).

204. β - и γ -ненасыщенные кислоты, имеющие гидроксильную группу в α -положении, при кипячении с разбавленной соляной кислотой дают изомерные γ -кетокислоты. Так фенил- α -оксикротоновая кислота $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHOH \cdot CO_2H$ дает бензоилпропионовую кислоту $C_6H_5CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Это превращение явилось предметом многочисленных, разъясняющих его, исследований. ¹

205. Альдоксимы $RCH : NOH$ жирного ряда при нагревании с серной кислотой переходят в изомерные амиды $RCO \cdot NH_2$. Это объясняется предположением, что сначала альдоксим, отщепляя воду, переходит в нитрил и этот последний в присутствии минеральной кислоты обычным путем превращается в амид.

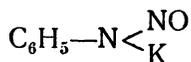
206. Оксимы циклических кетонов в присутствии серной кислоты переходят во внутренние амиды или изооксимы. Оксим циклогексана



дает лактам ϵ -амидокапроновой кислоты: $CH_2 \left\langle \begin{array}{l} CH_2-CH_2-NH \\ CH_2-CH_2-CO \end{array} \right\rangle$.

Для проведения этой реакции полезно применять концентрированную серную кислоту, разбавленную немного водой или ледяной уксусной кислотой. ²

207. Щелочи также могут вызвать передвижение атомов. Калиевая соль диазобензола $C_6H_5N : NOK$ при нагревании с концентрированным раствором едкого кали до 130° переходит в фенилнитрозоаминкалий: ³



208. Тиомочевина $CS(NH_2)_2$ в спиртовом растворе этилнитрита превращается в изомерный изороданистый аммоний $CSN \cdot NH_4$. ⁴

209. Тонко измельченные металлы: медь, никкель и т. д. также могут во многих случаях вызвать перемещение атомов. Например, непредельные спирты, легко объяснимым путем превращаются в альдегиды и кетоны. Пары аллилового спирта, пропускаемые над восстановленной медью при $180^\circ-300^\circ$, почти количественно превращаются в пропионовый альдегид с примесью незначительных количеств акролеина. Водород, выделяющийся при расщеплении алкоголя медью, тотчас присоединяется к акролеину по двойной связи. ⁵ Подобным образом и непредельные вторичные спирты в присутствии водорода и над восстановленным никкелем превращаются в изомерные кетоны, наряду с побочным образованием известных количеств углеводов $RCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2R$. ⁶

§ 2. Полимеризация

210. Часто несколько однородных молекул, содержащих одну или несколько многократных связей, соединяются в одну уплотненную молекулу. Это явление нередко вызывается или ускоряется катализаторами. В этом обзоре мы последовательно рассмотрим: углеводороды, альдегиды, нитрилы и амиды.

¹ Fittig, A. 299, 20 (1898).—Thiele, A. 319, 199 (1901).—Erlenmeyer, A. 333, 205 (1904).—Bougault, A. ch. (8) 15, 513 (1908) и C. r. 157, 403 (1913).

² Wallach, A. 312, 171 (1900).

³ Schraube и Schmidt, B. 27, 522 (1894).

⁴ Claus, A. 179, 129 (1875).

⁵ Sabatier и Senderens, A. ch. (8) 4, 463 (1905).

⁶ Douiris, C. r. 157, 55 (1913).

Углеводороды

211. Этиленовые углеводороды. Этиленовые углеводороды C_nH_{2n} переходят часто в изомерные, также непредельные углеводороды с двойным, тройным, четверным молекулярным весом. Эта полимеризация может быть вызвана серной кислотой, концентрированной или немного разбавленной водой, но в этом последнем случае, вследствие присоединения воды, может происходить образование вторичных и третичных спиртов и кислых или нейтральных эфиров серной кислоты. Из углеводородов низкого молекулярного веса главным образом образуются алкоholes и простые эфиры.

Так, например, триметилэтилен $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ CH_3 \end{matrix} > C = CH - CH_3$, обработанный серной кислотой, разбавленной равным объемом воды, дает главным образом диметилэтилкарбинол $^1 \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ CH_3 \end{matrix} > CON - CH_2 - CH_3$. Этиленовые углеводороды более высокого молекулярного веса образуют главным образом полимеры, особенно димеры.

Так, дуодецен почти количественно превращается в вязкий тетракозан, устойчивый относительно серной кислоты. ² Концентрация кислот имеет влияние на течение реакции. Так α -гексен и γ -гептен с 85%-й серной кислотой дают соответствующие жирные сульфокислоты, в то время как с чистой кислотой они полимеризуются. Серная кислота, разбавленная на $\frac{1}{5}$ своего объема водой, превращает при обыкновенной температуре изобутилен в триизобутилен, кипящий при 177°. ³ Разбавленная же на $\frac{1}{2}$ своего объема серная кислота дает при 0° из триметилэтилена — диамилена, кипящий при 154°. ⁴

212. Хлористый цинк также полимеризует углеводороды. Таким способом, например, триметилэтилен превращается в ди- три- и тетраамилены. ⁵ Фтористый бор превращает амилена в диамилена. ⁶

Повышенное давление в большой степени помогает полимеризации этилена и этиленовых углеводородов в присутствии катализаторов. Продукты реакции, полученные в присутствии безводного глинозема под давлением 70 атм. при 250° ничем не отличаются от таковых, полученных одним нагреванием, без катализатора. ⁷

Этилен дает с безводным хлористым цинком при 70 атм. и 275°—газ, содержащий 36% неизмененного этилена наряду с 3% водорода и 61% насыщенных углеводородов, и жидкую часть, которая состоит из 85% пентана и гексана, без образования метилциклобутана. Остаток содержит различные углеводороды, из которых часть—этиленовые, кипящие выше 145°, и главная масса—нафтены, кипящие около 250°.

С безводным хлористым алюминием под давлением 70 атм. при 280° этилен дает газ, состоящий почти сплошь из насыщенных углеводородов, полное отсутствие жидких продуктов и очень значительный обугленный остаток. ⁸

213. Углеводороды ацетиленового ряда. Ацетилен также как водород, энергично абсорбируемый коллоидальным палладием, в боль-

¹ Вьшнеградский, А. 190, 336 (1877).

² Brooks и Irvin Humphrey, J. Am. Soc 40, 822 (1918).

³ Бутлеров, В. В. 651 (1873).

⁴ Schneider, А. 157, 207 (1871).

⁵ Bauer, J. 660, (1861).

⁶ Landolph, В. 12; 1578 (1879).

⁷ Ипатьев, Ж. 43, 1420 (1911).

⁸ Ипатьев и Рутала, В. 46, 1748 (1913).

шей своей части полимеризуется. ¹ Аллилен, поглощаемый концентрированной серной кислотой, уплотняется в мезитилен: $3\text{CH}_3\text{C}:\text{CH}=\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ 1, 3, 5. ² Эта реакция может быть объяснена предположением, что кислота присоединением воды переводит аллилен в ацетон (309), и далее конденсация трех молекул последнего протекает по обычной схеме.—Таким же путем кротонилен или бутин 2, при встряхивании с слегка разбавленной серной кислотой (1 ч. воды на 3 части серной кислоты), дает гексаметилбензол. ³ При встряхивании с серной кислотой валерилен C_5H_8 переходит в полимерные три- и поливалерилены. ⁴

214. Углеводороды с несколькими ненасыщенными связями. Дивинил или эритрен $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}_2$ и его высшие гомологи, пиперилен $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}_2$ и изопрен $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}:\text{CH}_2$, дипропилен



$\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}_2$ полимеризуются самопроизвольно при нагревании и обра-

зуют различные твердые, эластичные, каучукоподобные углеводороды, которые и представляют собой искусственный каучук. Эта реакция сильно ускоряется многочисленными катализаторами. Металлический калий или натрий, в отношении 1 ч. на 20 ч. углеводорода при обыкновенной или слегка повышенной температуре, доводит это превращение полностью до конца, при полном отсутствии неполимеризованных углеводородов. ⁵

215. Вызываемая присутствием перекиси бария, перекиси бензоила, сернистого калия полимеризация изопрена, вероятно сначала идет сама по себе с образованием β -мирцена $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3):\text{CH}:\text{CH}_2$,



углеводорода, кипящего при 20 мм давления при 63° , а далее этот последний продукт, в свою очередь нагреваемый в присутствии перекиси бария или натрия, количественно превращается в нормальный каучук. Прямая изомеризация изопрена не дает нормального каучука. ⁶

216. Ледяная уксусная кислота и особенно уксусный ангидрид при 150° вызывают полимеризацию в каучук. ⁷ Прибавление 0,2% серы или 0,002% серной кислоты к углеводороду благоприятствует реакции. ⁸

Также для указанных выше реакций, производимых в автоклавах при повышенной температуре рекомендуется в качестве катализатора триоксиметилен. ⁹

217. Циклические углеводороды. При нагревании в течение 12 часов с муравьиной кислотой пинен переходит в углеводород с двойной молекулой $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$. ¹⁰

С концентрированной серной кислотой, фтористым бором, фосфорным ангидридом он дает колофен $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$. ¹¹

При нагревании с 20% хлористой сурьмы пинен переходит в тетра-

¹ Paal и Hohenegger, В 43, 2684 (1910).

² Pehrohe, Bl. 24, 209, 254 (1875).

³ Almedingen, Ж. 13, 392 (1881).

⁴ Bouchardat, Bl. 33, 24 (1880).—Reboul, A. 143, 373 (1867).

⁵ Matthews, Engl. Pat. 24790 (1910).

⁶ Остромысленский и Кошелев, Ж. 47, 1928 (1915), тоже 48, 1071 (1916).

⁷ Франц. пат. 433 825.

⁸ Франц. пат. 434 587.

⁹ D. R. P. 459 987.

¹⁰ Lafont, Ann. Chim. Phys. (6) 15, 179 (1888).

¹¹ Sainte Claire Deville. A. Ch. (2) 75, 66 (1839) и 28, 85 (1849).

репентин $C_{40}H_{84}$.¹ Хлористые соли алюминия, железа и цинка вызывают образование тех же продуктов.²

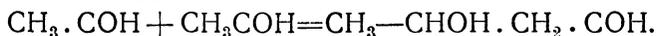
218. Инден. В присутствии серной кислоты инден полимеризуется в пара-инден $(C_9H_8)_x$, плавящийся около 210° .³

Альдегиды

219. Альдегиды обладают исключительной склонностью к полимеризации. Достаточно к ним прибавить следы различных веществ, как образуется уплотненная молекула или через связь углеродных атомов или через атом кислорода.

220. Алдольная конденсация. Как первый вид конденсации можно назвать алдольную конденсацию. Молекула удерживает свою альдегидную функцию и углеродный атом альдегидной группы связывается с углеродным атомом метильной группы другой молекулы. Это название дано по первому из полученных подобных веществ—алдолю.

Если уксусный альдегид обработать небольшим количеством соляной кислоты или хлористого цинка, и оставить на некоторое время, то две молекулы его конденсируются в алдоль или 1-3-бутаналол.⁴



Эта реакция протекает еще легче, если ацетальдегид обработать поташом или кусочком едкого кали и оставить стоять на 18 часов.⁵ В присутствии цинковых стружек при 100° образуется алдоль и далее кротоновый альдегид, как следствие отщепления воды (795) от алдоля.

221. Бензойный альдегид, нагреваемый со спиртовым раствором 20 г цианистого калия на каждые 200 г альдегида, превращается быстро в бензоин $C_6H_5CH(OH)COC_6H_5$.⁶

Анисовый альдегид $CH_3OC_6H_4CONH$ дает при действии спиртового раствора цианистого калия анизоин: $CH_3 - O \cdot C_6H_4CO \cdot CONH \cdot C_6H_4OCH_3$.⁷ Таким же образом с цианистым калием, после полуторачасового нагревания переходит куминовый альдегид в куминоин,⁸ и фурфурол (с 4 ч. цианида на 40 частей) через полчаса—в фурфуриноин.⁹

222. Алдольная конденсация может, последовательно или одновременно, привести к сцеплению больше чем двух молекул. При перемешивании с известковым молоком формальдегид $HCONH$ дает гексозу $CH_2OH \cdot CONH \cdot CONH \cdot CONH \cdot CONH \cdot CONH$.¹⁰

Аналогичная конденсация происходит при образовании арабинозы и рацемической левулозы в присутствии гранулированного олова,¹¹ или смеси магнезии, сернокислого магния и гранулированного свинца.¹²

Подобную картину имеем мы в образовании триоксиметилена $(HCONH)_3$.¹³

223. При конденсации второго рода альдегиды уже не удерживают своего альдегидного характера, при этом получают вещества, называемые „паральдегидом“ и „метальдегидом“, которые при испарении (перегонке) снова превращаются в альдегид. Если уксусный альдегид оста-

¹ Prins, Chem. Weekbl. **13**, 1264 (1916).

² Riban, A. Ch (5) **6**, 42, (1875).

³ Krämer и Spilker, B. **23**, 3278 (1890).

⁴ Wurtz, C. r. **74**, 1361 (1872).—76, 1165. (1873).

⁵ Michael, Am. **5**, 190 (1883).

⁶ Liebig и Wöhler, A. **3**, 276 (1832).—Зинин, A. **34**, 186 (1840).

⁷ Rossel, A. **151**, 33 (1869).

⁸ Rösler, B. **14**, 324 (1881).

⁹ E. Fischer, **211**, 218 (1882).

¹⁰ Loew, B. **22**, 475 (1889).—E. Fischer и Passmore, B. **22**, 359 (1889).

¹¹ Loew, J. pr. (2) **34**, 51.

¹² Loew, B. **22**, 475 (1889).

¹³ Seyewetz и Girello, C. r. **132**, 150 (1904).

вить стоять с небольшим количеством серного ангидрида, сухого хлористого цинка, газообразного хлористого водорода или хлорокиси углерода, то он быстро разогревается и переходит в паральдегид, кипящий при 124°.

Можно получить тот же результат при нагревании альдегида с иодистым этилом или если оставить стоять несколько дней раствор цианистого газа в уксусном альдегиде. ¹ Несколько пузырьков хлористого водорода или сернистого газа, пропущенные в уксусный альдегид, охлажденный до 0°, превращают его в твердый возгоняющийся метальдегид. ² Если внести несколько капель концентрированной серной кислоты в 100 см³ уксусного альдегида, то образуется паральдегид.

224. При пропускании через пропионовый альдегид, охлажденный до 0°, нескольких пузырьков хлористого водорода, получается наряду с кристаллами метапропионового альдегида (т. плавл. 180°), значительное количество жидкого, кипящего при 169°, парапропионового альдегида. При пропускании хлористого водорода при —20° получается метапропионовый альдегид. ³

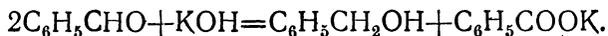
Если ток сухого хлористого водорода проходит при —20° через масляный альдегид, он разогревается. После прекращения пропускания выделяется мета-масляный альдегид в виде кристаллов, плавящихся при 173°, наряду с маслообразным пара-масляным альдегидом.

В тех же условиях энантол дает параэнантол (т. пл. 20°) и мета-энантол (т. плавл. 140°). ⁴

225. Изомасляный альдегид при действии концентрированного раствора уксуснокислого натрия переходит при 150° в диизомасляный альдегид (т. кип. 136°). ⁵ При соприкосновении с хлористым, бромистым, иодистым водородом, хлористым фосфором, хлористым цинком он переходит в метамасляный альдегид (т. пл. 59°). ⁶ При действии спиртовой щелочи последовательно образуются триизомасляный альдегид (т. к. 154°), тетраизомасляный альдегид (т. к. 190°), пентаизомасляный альдегид (т. к. 233°), гексаизомасляный альдегид (т. к. 250°) и наконец маслообразный гептаизомасляный альдегид. ⁷

Хлораль в присутствии различных веществ, особенно сернистой кислоты, превращается в твердый нерастворимый мета-хлораль. Триметиламин быстро приводит к такому же результату. ⁸ Также и дымящаяся серная кислота вызывает такую же полимеризацию. ⁹ В присутствии пиридина мета-хлораль получается в желатинообразной форме. ¹⁰

226. Ароматические альдегиды, как например бензальдегид, при нагревании со щелочами ¹¹ реагируют особенным образом: они образуют соответственный спирт и одновременно кислоту



Таким же образом реагирует частично формальдегид в присутствии разбавленной щелочи, тогда как уксусный альдегид в присутствии едкого кали или натра превращается в смолистую массу.

227. Изомасляный альдегид с баритовой водой претерпевает превращение, близкое к ароматическим альдегидам, он конденсируется в изобу-

¹ Lieben, A. Suppl. II 114 (1861).

² Kekulé и Zincke, A. 162, 125 (1872).

³ Orndorf, Am. 12, 353 (1890).

⁴ Frank и Wozelka, M. 33, 39 (1912).

⁵ Fossek, M. 2, 622 (1884).

⁶ Barbaglia, B. 5, 1052 и 6, 1064 (1873). — Демченко, В. 6, 1176 (1873).

⁷ Perkin, Soc. 43, 91 (1883).

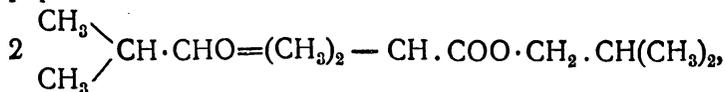
⁸ Meyer и Dulk, A. 171, 76 (1874).

⁹ Voeseken, R. 29, 104 (1910).

¹⁰ Voeseken, R. 32, 112 (1913).

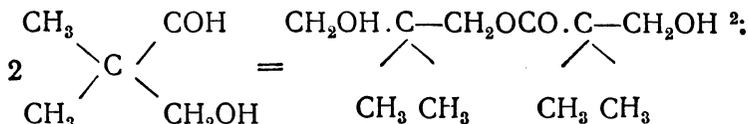
¹¹ Н. и А. Euler, B. 38, 2556 (1905).

тиловый эфир изомасляной кислоты:



который при нагревании раствора омыляется в изобутиловый спирт и изомасляную кислоту.¹

228. Эта реакция также идет со всеми алифатическими альдегидами, у которых углеродный атом, находящийся рядом с альдегидной группой не имеет ни одного водорода. Эта реакция может быть вызвана в некоторых случаях присутствием магний-иодэтила, как например, это происходит с диметил-2-2-пропанололом



при этом получается эфир 2-2-диметилпропандиола оксипивалиновой кислоты.

229. Такое же превращение может быть вызвано у различных алифатических альдегидов с малым числом углеводов в цепи с помощью известного количества этилата алюминия $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.

Таким образом конденсируются триоксиметилен в метилформиат, уксусный альдегид в этилацетат, пропионовый альдегид в пропилпропионат, хлораль в трихлорэтилтрихлорацетат.² С уксусным альдегидом в присутствии 42% этилата алюминия эта реакция протекает количественно в течение 24 часов. Смесь необходимо держать при 15°. Этилат может применяться в виде раствора в уксусном эфире, в ксилоле⁴ или сольвент-нафте.⁵ Другой предложенный метод состоит в том, что к 135 частям альдегида прибавляется постепенно 6 частей этилата алюминия, содержащего 10% AlCl_3 , и смесь настаивается в течение 10 часов. Получаются 123 части этилацетата.⁶

Кетоны

230. Кетоны редко испытывают полимеризацию. Обычно они претерпевают уплотнение с отщеплением воды. Однако, ацетон при обыкновенной температуре в присутствии концентрированной кислоты дает род алдольной конденсации $\Sigma \text{CH}_3\text{COCH}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CON}(\text{CH}_3)_2$.⁷

При нагревании реакция идет в обратном направлении, и снова образуется ацетон.

Нитрилы и амиды

231. Синильная кислота при перемешивании со щелочами и углекислыми щелочами дает белые кристаллы, растворимые в эфире, общей формулы $(\text{CNH})_3$ возможно аминамалоннитрилы $\text{CN} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2)\text{CN}$, наряду с коричневой аморфной смолой.⁸

Можно получить те же вещества, если к водному раствору синильной кислоты прибавить немного твердого цианистого калия.⁹

¹ Franke, M. 21, 1122 (1901).

² Franke и Kohn, M. 25, 865 (1904).

³ Тищенко, Ж. 33, 260 (1901).

⁴ Engl. Pat. 26 825 и 26 826 (1913).—D. R. P. 277 188 (1915).—Engl. Pat. 1288 (1915).

⁵ D. R. P. 308 049 (1910).—C. 1918, 613.

⁶ Франц. п. 465 965.—J. Soc. Ch. Ind. 33, 666 (1914).

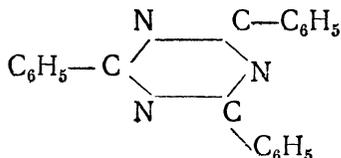
⁷ Köflichen, Ph. Ch. 33, 129 (1900).

⁸ Wippermann, B. 7, 767 (1874).

⁹ Lescoer и Rigant, Bl. 34, 479 (1880).

232. Пропионитрил $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$, растворенный в равном по весу количестве сухого эфира и обработанный 20% металлического натрия полимеризуется в дипропионитрил (т. пл. 47°).¹ В тех же условиях ацетонитрил CH_3CN превращается в диацетонитрил (т. пл. 52°).²

233. Если нагревать нитрилы без эфира с металлическим натрием или калием—1 часть на 9 ч. нитрила, то они превращаются в тримеры. Так ацетонитрил дает цианэтин $(\text{C}_2\text{NH}_3)_3$,³ бензонитрил полимеризуется в присутствии серной кислоты в киафенин:⁴



234. Цианамид в водном растворе натриевой или калиевой щелочи с несколькими каплями аммиака дает как и при обыкновенной температуре, так и при нагревании, дициандиамид.⁵

§ 3. Демполимеризация

235. Демполимеризация является гораздо более редким явлением, чем полимеризация, так как полимеры вообще имеют более устойчивое молекулярное состояние. Только в виде исключения некоторые полимеры при повышении температуры распадаются на простые молекулы, и это обратное превращение может быть ускорено теми же катализаторами, которые вызвали и конденсацию.

Подобное отношение показывают мета- и паральдегид. Катализаторы, которые при обыкновенной температуре возбуждают реакцию полимеризации, действуют при нагревании в обратном направлении и превращают паральдегид обратно в альдегид.⁶ Также превращается и метальдегид при нагревании с разбавленной серной кислотой в альдегид.⁷

Демполимеризация может быть произведена у многих алдолей, если их нагревать со следами поташа; они распадаются снова на две молекулы альдегида. С бензоином и аналогичными телами эта обратная реакция не может быть произведена так просто.

236. Расщепление пинена и особенно дипентена $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ с образованием изопрена, вызываемое раскаленной проволочной спиралью,⁸ повидимому зависит от каталитического влияния металлов, так как происходит также в том случае, если пары скипидара пропускать над пемзой, покрытой платиновой чернью, нагреваемой в железной трубке до едва заметного красного каления.⁹

¹ E. v. Meyer, J. pr. (2) 28, 337.

² Holtzwardt, J. pr. (2) 39, 230.

³ Frankland и Kolbe, A. 65, 269 (1848).—Baeyer, B. 2, 319 (1869) и 4, 176 (1871).—v. Meyer, J. pr. (2) 27, 153 (1883).

⁴ Hoffmann, B. 1, 198 (1868).

⁵ Haag, A. 122, 22 (1862).—Baumann, B. 6, 1373, (1873).—Grube и Krüger, Ph. Ch. 86, 65 (1913).

⁶ Franke и Kohn, M. 19, 354 (1898).

⁷ Burstyg, M. 23, 737 (1902).

⁸ Harries и Gottlieb, A. 383, 228 (1911)—Staudinger и Klever, B. 44, 2212 (1911).

⁹ Schrorger и Sayre, J. Ind. End. Chem. 7, 924 (1915)

§ 4. Конденсация присоединением разнородных молекул. Альдегиды и кетоны

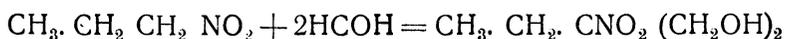
237. Альдегиды и кетоны могут вступать в конденсацию, подобную образованию алдолей с разнородными молекулами, вызываемую теми же самыми катализаторами.

Это явление имеет место вообще между альдегидами и нитропроизводными метанового ряда. Чтобы его возбудить, достаточно присутствия едкой или еще лучше углекислой щелочи. Если в равномолекулярную смесь нитрометана и ацетальдегида, растворенных в равном объеме воды, внести маленький кусочек поташа, то получается нитро-1-пропанол-2¹



Таким же образом конденсируется формальдегид с нитроэтаном в нитро-2-пропанол-1: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH NO}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{ OH}$.²

Конденсация может одновременно распространиться на несколько молекул альдегида. Смесь нитропропана и формальдегида с небольшим количеством поташа дает нитро-2-метил-2-бутанол-1³

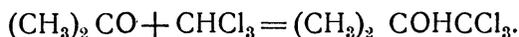


Формальдегид (в виде продажного раствора формалина) после прибавления небольшого количества поташа легко реагирует с нитрометаном и образует нитро-2-метил-2-пропандиол-1-3, нитро-трехатомный первичный спирт (т. пл. 158°) $3\text{HCOH} + \text{CH}_3\text{NO}_2 = \text{C}(\text{NO}_2)(\text{CH}_2\text{OH})_3$.⁴

238. Смесь глицеринового альдегида и диоксиацетона, получающаяся при окислении глицерина воздухом в присутствии измельченной платины (63) конденсируется в присутствии натровой щелочи в рацемическую левулозу⁵



239. Ацетон реагирует с хлороформом в присутствии едкого кали и дает хлороформацетон или трихлоро-3-метил-2-пропанол-2:



К смеси 500 частей ацетона и 100 частей хлороформа весьма медленно прибавляется 300 частей твердого, мелко измельченного едкого кали, и все оставляется на 36 часов при обыкновенной температуре.⁶

240. Смотря по обстоятельствам можно подобную реакцию вести с хлористым алюминием. Хлораль дает с нафталином продукт присоединения:



241. Ацетилирование альдегидов. Присоединением ангидридов одноосновных органических кислот к альдегидам получают эфиры, отвечающие соответственным этилиденгликолям. Эта реакция выгодно ускоряется прибавлением металлических солей, как сульфат меди, хлористый цинк, хлорное железо и олово и также серной кислоты. Бензальдегид в присутствии медного купороса дает с уксусным ангидридом количественно

¹ L. Henry, Bl. (3) 13, 993 (1895).

² L. Henry, Bl. (3) 15, 1223 (1896)

³ Pauwels, C. 1898, 1, 193.

⁴ L. Henry, C. r. 121, 210 (1895)

⁵ E. Fischer и Tafel, B 22, 106 (1882). — Wohl и Neuberg, B, 33, 3098 (1900)

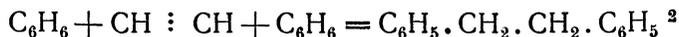
⁶ Willgerod и Geniser, J. pr. (12) 37, 361

⁷ Frankforter и Daniel, Am. Soc, 37, 2560 (1915)

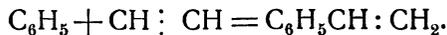
бензилиденацетат $C_6H_5CON + (CH_3CO)_2O = C_6H_5CN (OCOSCH_3)_2$. В присутствии хлористого олова ванилин дает количественно триацетат, при чем ацетируется и фенольная группа. ¹

Углеводороды

242. Непредельные ацетиленовые и этиленовые углеводороды в присутствии хлористого алюминия конденсируются с ароматическими углеводородами. Если пропускать ацетилен в бензол, содержащий хлористый алюминий, получается симметричный дифенилэтан наряду с известным количеством стирила:



в результате присоединения одной молекулы бензола:



При пропускании этилена в нагретую смесь дифенила и хлористого алюминия образуется этилдифенилен $C_6H_5 \cdot C_6H_5 + C_2H_4 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$ наряду с некоторым количеством диэтилпроизводного. ³

243. Аналогичные продукты присоединения получают в присутствии хлористого алюминия из хлорзамещенных этиленовых производных с четыреххлористым углеродом и хлороформом. Тихлорэтилен: $CCl_2 : CHCl$ дает с четыреххлористым углеродом гептахлорпропан: $CCl_3 \cdot CHCl \cdot CCl_3$ (т. кип. 240°) с хлороформом гексахлорпропан: $CCl_3 \cdot CHCl \cdot CHCl_2$ (т. к. 216). Дихлорэтилен $CCl_2 : CH_2$ и хлороформ дают симметричный пентахлорпропан $CHCl_2 \cdot CHCl \cdot CHCl_2$ (т. кип. 198°). ⁴ Сравни приведенные в главе XIV обратимые реакции, идущие в присутствии хлористого алюминия.

244. Хлористое олово вызывает таким же образом конденсации этиленовых и циклогексановых углеводородов с хлорангидридами кислот с образованием хлорированных кетонов. Хлористый алюминий также может применяться, но не имеет особенных преимуществ. ⁵

¹ Knövenagel, A. 402, 111 (1913)

² Varet и Vienne, Bl. 47, 919 (1887)

³ Adam, Bl. 47, 689 (1887) и A. ch. (6) 15, 252 (1888).

⁴ Prins, J. pr. 89, 414 (1914)

⁵ Darzens, C. r. 150, 707 (1910).

ГЛАВА V

Реакции окисления

§ 1. Окисление газообразным кислородом

245. Действие кислорода на различные вещества, или процессы окисления, можно разделить на три группы:

1. Окисление, происходящее самопроизвольно при соприкосновении окисляемого вещества с кислородом в условиях определенной температуры и давления.

2. Окисление, вызываемое одновременным окислением некоторых веществ „автооксидаторов“.

3. Окисление, вызываемое присутствием не изменяющихся веществ, т. е. катализаторов окисления.

На первый взгляд кажется, что только этот третий случай должен рассматриваться в этой книге, но оказывается возможным до некоторой степени и в первой группе отметить каталитическое влияние.

Выше (74) уже было указано о влиянии влажности на течение реакций. Действительно, незначительного количества воды, содержащегося в высушенном обычным путем кислороде или воздухе, достаточно, чтобы вызвать реакции окисления, отнесенные к первой группе. Окисление, которое вызывается другим, одновременно протекающим процессом рассматривалось в главе III (151). Тогда же было отмечено в какой связи эти процессы стоят к окислительному катализу. В дальнейшем этим процессам придется еще уделить особенное внимание.

246. Платина. Образование слоя нестойкого окисла на поверхности платины дает возможность понять роль (155), которую этот металл играет в качестве катализатора при многих реакциях окисления. Активность его находится поэтому в прямом отношении к величине поверхности.

Доказательством правильности такого предположения является факт, что платиновая чернь и губчатая платина в бесконечное число раз активнее, чем платина в виде жести или проволоки (63).

247. Несколько капель спирта, налитых на платиновую чернь, стремительно окисляются с образованием альдегида и кислоты. При этом платина может раскалиться и воспламенить спирт. Муравьиная кислота и щавелевая сгорают до воды и углекислоты.¹ Спирты окисляются в альдегиды и даже в кислоты. Этим путем можно готовить коричный альдегид из коричневого спирта.² При окислении на воздухе платиновой чернью из глицерина образуются одновременно глицериновый альдегид и диоксиацетон.³ На смесь кислорода и окиси углерода платиновая чернь не

¹ Mulder, B. 2. 44 (1883)

² Strecker, A. 93. 370 (1885)

³ Grimaux, Bl. 45. 48 (1886).

действует. ¹ Течение таких реакций с платиновой чернью отличается неправильностью, так как действие ее слишком бурно, особенно в начале реакции.

248. Если заменить платину платинированным асбестом, при чем активное вещество распределено на большой массе инертного материала, то является возможным вести правильное окисление паров какого-нибудь вещества в смеси с воздухом или кислородом. Как на пример такого применения можно указать на фабрикацию серного ангидрида.

249. Коллоидальная платина обладает очень большой окислительной силой, превосходящей даже платиновую чернь.

Смесь окиси углерода с половинным объемом кислорода в ее присутствии окисляется на 50% в углекислоту. ²

250. Платина в виде проволоки или тонкой жести применяется при техническом окислении аммиака воздухом. Газы, нагретыми (до 300°) достигают металла, доводят его до каления, которое в дальнейшем поддерживается само собою, и достаточно контакта в течение $\frac{1}{200}$ секунды чтобы вызвать образование нитрозных газов (окислов азота), легко затем переводимых в азотную кислоту.

Платина применяется также для окисления спиртов и других летучих веществ. Trillat предложил для этого очень удобную установку. Над платиновой проволокой, нагреваемой до желаемой температуры электрическим током, пропускается смесь паров обрабатываемого вещества и воздуха. ³

В подобных условиях ниже 200°, метиловый спирт окисляется в формальдегид, без всякого образования кислоты. Кислота появляется лишь тогда, когда спираль достигает темнокрасного каления, при чем увеличивается и количество альдегида. При вишнево-красном калении количество альдегидов уменьшается и начинает образовываться углекислота.

Примесь воды в спирте ускоряет окисление, например, для метилового спирта с 20% воды оно протекает значительно легче.

Этиловый спирт окисляется уже при 225°, при темнокрасном калении окисление очень сильное. При этом получают 16,8% альдегида и 2,3% ацетала.

Чем сложнее молекула спирта, тем хуже результаты. Выход альдегида у пропилового спирта мало отличается от такового у этилового, у бутилового спускается до 12%, у первичного изобутилового до 5%. Изопропиловый спирт дает 16% ацетона.

Третичный спирт триметилкарбинол распадается при окислении на формальдегид, ацетон и воду.

Аллиловый алкоголь дает 5,8% акролеина, наряду с акриловой кислотой, формальдегидом и глиоксалем.

Гликоль дает кроме формальдегида гликолевый альдегид и глиоксаль. ³ Глицерин—главным образом формальдегид и акролеин.

Ароматические спирты в известной мере также окисляются в соответственный альдегид. Бензиловый спирт дает 4% бензальдегида. Куминовый спирт дает 5,7% куминового альдегида; коричный при темнокрасном калении — коричный альдегид и при более высокому накаливанию — коричную кислоту и бензойный альдегид. Изоейгенол также окисляется при темнокрасном калении. При этом получается 2,9% ванилина в смеси с неизменным продуктом. ⁴

¹ Paal, В. 49. 548 (1916).

² Trillat, Bl. 27. 799 (1902)

³ Trillat, Bl. (3) 29, 35 (1903)

⁴ Trillat, Bl. (3) 29, 35 (1903)

251. Пористый фарфор, пропитанный платиной, с успехом может быть применен при элементарном органическом анализе.¹

252. Металлы платиновой группы. В губчатой форме и особенно в виде черни все остальные металлы платиновой группы действуют так же, как сама платина.

Палладиевая чернь дает хорошие результаты.²

Осмий более слабый катализатор, однако иногда его применение полезно. Из циклогексана образует он циклогексанол, наряду с адипиновой кислотой и другими продуктами. Другие металлы этой группы не годятся для подобной реакции.

Теллур применяется, но менее активен чем осмий.³

Коллоидальный иридий, так же как и коллоидальная платина, вызывает окисление окиси углерода. Коллоидальный осмий менее активен.⁴

253. Золото, серебро. Золото и серебро могут заменять платину при получении формальдегида. Асбест, посеребренный восстановлением нитрата муравьиной кислотой также как и приготовленный восстановлением на нем хлорного золота, более активен, чем платинированный (248).⁵

254. Медь. В установке Trillat для окисления метилового спирта платиновая спираль может быть заменена цилиндром из медной сетки, нагретой до темнокрасного каления. Результат будет тот же. При пропускании тока воздуха со скоростью 2,3—2,7 литров в минуту, при чем литр содержит 0,5—0,8 г метилового спирта и при температуре сетки 330° можно получить 48,5% формальдегида. Одновременно выделяются окись углерода, углекислота и пары воды.⁶ Прямое окисление метана воздухом в присутствии серебра или меди исследовалось как практический метод получения формальдегида. Для этого над одним из указанных выше металлов или их смесью при температуре 150°—200° пропусклась смесь 3 объемов метана с 1 обемом влажного воздуха.

Образовавшийся альдегид поглощается водой, а промытый газ снова пропускается над катализатором.⁷

255. Фокин, окисляя метиловый спирт в смеси с воздухом, получил, применяя различные катализаторы, следующие выхода формальдегида:⁵

позолоченный асбест	71	восстановленная медь	2,8
посеребренный „	64—66	порошкообразный марганец	2
покрытый медью „	43—47	алюминиевые стружки	1,5
платинированный „	5,2	восстановленный никкель	1,08

Самый большой выход, 84% был получен применением смеси серебра и меди. Позолоченный и посеребренный асбест требует лишь начального нагревания до 200—250°, а затем тепло, выделяющееся при окислении, само поддерживает нужную температуру. При применении одной меди требуется нагревание. Но этого можно избежать, если перед слоем меди поместить несколько кусков пемзы, пропитанной платиной или палладием.

Образующееся здесь самостоятельное накаливание достаточно, чтобы нагреть входящие газы перед их соприкосновением с медью.

Содержание свинца в меди—вредно.

¹ Carrasco и Belloni, С. II, 95, (1908).

² Wieland, В. 46, 3327 (1913)

³ Willstätter и Sonnenfeld, В. 46, 2952 (1913)

⁴ Paal, В. 49, 548 (1916)

⁵ Фокин, Ж. 45, 286 (1913).

⁶ Орлов, Ж. 39, 855 и 1023 (1907), — D. R. P. 286 731

⁷ D. R. P. 286 731

Указанным путем могут окисляться этиловый, пропиловый, изобутиловый, амиловый спирт.¹ Также и эфир будет окисляться в альдегид и формальдегид.²

Этим методом можно окислять различные углеводороды, но однако образующиеся при этом продукты не установлены твердо.³

256. Окисление альдегида в уксусную кислоту является интересной технической проблемой, благодаря синтезу его из ацетилена (310). Пары альдегида, пропускаемые в смеси с воздухом или кислородом над платинированным асбестом при 130°—140°, дают гладко уксусную кислоту.⁴

257. С помощью того же металла могут окисляться аммиак и амины. Влажный аммиак дает нитрит аммония, с примесью небольших количеств нитрата и свободного азота. Влажный метиламин дает формальдегид наряду с нитритом аммония. Из этиламина получается уксусный альдегид. Диметиланилин дает формальдегид и сложный ароматический амин.⁵ Анилин, толуидин и пиридин при окислении превращаются в маслообразные сложные продукты.⁶

258. Уголь. Трудно сжигаемые угли могут служить в качестве катализаторов окисления. Толуол в присутствии кокса при 200° окисляется в бензойную кислоту.⁷ Прокаленные предварительно на воздухе до 300° каменный и бурый угли будут хорошими катализаторами при температурах от 150—300°.

Их активность зависит частью от находящейся в них окиси железа, и увеличивается от ее прибавления. Так, можно превратить этиловый спирт в альдегид и уксусную кислоту, толуол в бензойный альдегид и кислоту.⁸

Антрацен дает антрахинон, борнеол — камфору и камфорную кислоту.

259. Окислы металлов. Многие окислы металлов действуют как катализаторы окисления. Для большинства из них механизм каталитического действия объясняется их свойством восстанавливаться от действия окисляющегося вещества и их способностью снова окисляться в первоначальный окисел в токе кислорода. Так происходит с окислами меди, никкеля и кобальта. Если пропускать только пары спирта, то слегка нагретая окись меди превращается в металл, так как она отдает кислород спирту, окисляя его в альдегид. Если же пары спирта смешаны с воздухом, то горячая восстановленная медь сразу вновь окисляется и образовавшаяся окись может опять действовать на спирт. Таким же образом можно объяснить действие окиси железа, которая переходит в низшую степень окисления и затем снова окисляется проходящим воздухом. Труднее объяснить явление окисления в случае не восстанавливаемых окислов, например, окиси хрома, между тем она является превосходным катализатором окисления.⁹

260. Применение окислов для каталитического окисления ограничивалось до последнего времени окисью меди, действительным носителем активности, и самой металлической меди.

Sabatier и Mailhe показали, что окиси меди, никкеля, кобальта, также как, и хрома, марганца, урана и т. д. обладают каталитическими свойствами, подобно мелко раздробленной платине. Эти окислы при нагрева-

¹ Орлов, Ж. 40, 203 (1908).

² Орлов, Ж. 40, 799. (1908).

³ Орлов, Ж. 40, 652 (1908).

⁴ Franz. Pat. Dreyfus 487 412 (1918).

⁵ Trillat, Bl. (3) 29, 873 (1903).

⁶ Орлов, Ж. 40, 659 (1908).

⁷ Dennstedt и Hassler, С. 1908, II, 1750.

⁸ Woog, С. г. 145, 124 (1907).

⁹ Sabatier и Mailhe, С. г. 142, 1394 (1906).

нии до 200° в смеси кислорода и паров углеводородов метанового ряда (метан, пентан, гексан, гептан) раскаляются и образуют главным образом воду и углекислоту, а также небольшие количества альдегида и кислоты.¹

Matignon и Траппоу почти в то же время отметили возможность устройства беспламенной лампы в парах эфира, смешанных с воздухом, — с помощью асбестовой нити, пропитанной окислами железа, никкеля, кобальта, хрома, меди, марганца, церия и серебра.²

Окись железа, нагревая от 175° до 300° окисляет толуол в бензойный альдегид; наиболее благоприятная температура 280°, при которой выход альдегида достигает 20%. Выше 280° окись раскаляется, и появляется частичное обугливание продуктов реакции.

Окись никкеля при 150° дает бензойный альдегид, раскаляется при 270°. Окись меди (окисленные стружки) лучше всего действует между 180—260°.³

261. Пятиокись ванадия также хороший окислительный катализатор, окисляет пары спирта в смеси с воздухом в альдегид и уксусную кислоту.⁴ Альдегид также может прямо воздухом окисляться в уксусную кислоту. Можно пропускать воздух в раствор альдегида в уксусной кислоте в присутствии ванадиевой кислоты, окиси урана или железа.⁵

262. Применима также и окись церия. Ее рекомендуют для получения уксусной кислоты из альдегида (256). Альдегид, содержащий 1% окиси церия обрабатывается кислородом под давлением 2 атмосфер или воздухом при еще больших давлениях.

Реакция протекает с повышением температуры и дает выход 95% теоретического количества.⁶

С окисью церия возможно прямое получение уксусной кислоты из ацетилена, благодаря одновременно идущей гидратации и окислению. Смесь 130 частей ацетилена и 80—100 частей кислорода пропускают через смесь 400 частей уксусной кислоты, 100 частей воды, 50 частей нитрата ртути и 10 частей окиси церия.⁷

263. Антрацен при действии кислорода, под давлением, в присутствии перекиси осмия OsO₄, окисляется в антрахинон. Достаточно прибавления 0,05% катализатора, чтобы при 10 атм. быстро провести это окисление.⁸

Тот же результат получится, если антрацен в течение 20 часов нагревать до 170° под давлением кислорода с 30 частями воды, содержащей немного аммиака и с 0,5 частями окиси меди.⁹ Было также предложено применять в качестве катализатора смесь окислов, входящих в состав сетки для калильных горелок.¹⁰

264. Хлористые металлы. Безводный хлористый алюминий вызывает прямое присоединение кислорода к ароматическим углеводородам. Бензол дает небольшое количество фенола, толуол — метакрезол.¹¹

265. Соли марганца. Как было сказано в главе III соли марганца, особенно в водных растворах, являются активными катализаторами. Эта активность свойственна как солям минеральных кислот, так и ацетатам, бутиратам, бензоатам, оксалатам; она в шесть раз больше у соли янтарной кислоты, чем у нитрата. Надо отметить, что соли марганца в водном

¹ Sabatier и Mailhe, С. г. 142, 1394 (1906).

² Matignon и Траппоу, С. г. 142, 1210 (1906).

³ Woog, С. г. 145, 124 (1907).

⁴ Nauman n, Möser и Lindenbaum, J. pr (2) 75,146 (1607).

⁵ Англ. пат. 17 424 (1911)

⁶ Англ. пат. 10 377 (1914).

⁷ Франц. пат. Dreyfus 479 656.

⁸ К. А. Hoffmann В. 45, 3329 (1912).

⁹ Farbwerke Höchst, D. R. P. 292 681 (1914)

¹⁰ Mason и Wilson, P. Ch. S. 21, 296, (1905)

¹¹ Friedel и Crafts, A. ch. (6) 14, 435 (1888)

растворе частично гидролизуются; гидрат окиси марганца окисляется в перекись за счет одного атома кислородной молекулы, в то время как другой атом затрачивается на окисление органического вещества. Выделяющаяся перекись марганца со своей стороны также окисляет часть этого вещества, регенерируясь в гидрат окиси, который снова повторяет свое действие. Небольшое количество соли марганца переносит кислород для окисления неограниченно большого количества вещества.¹ Соли церия во многих случаях действуют подобно солям марганца.

266. Окисление масел. Жидкие масла могут отбеливаться осторожным окислением кислородом воздуха при нагревании в присутствии катализатора. Без сомнения этот последний превращается в мыло, которое и является собственно действующим фактором отбеливания. Для пальмового масла достаточно прибавления 0,2% бората марганца, чтобы при пропускании воздуха при 80—90° в 4 часа закончить отбеливание. 0,1% бората кобальта достаточно для того, чтобы то же масло отбелить за 3½ часа, при чем количество затрачиваемого воздуха меньше объема самого масла.

Но в присутствии боратов никкеля или железа отбеливание заканчивается только после 10 часов при применении утроенного количества воздуха.² Быстрое и полное отбеливание различных масел можно получить в автоклавах под давлением воздуха и с прибавлением 0,02—1% кобальтового мыла.³

267. Высыхающие масла, как льняное или маковое, обладают свойством загустевать, окисляясь на воздухе, и превращаться в смолообразную массу, нерастворимую в спирте. Давно уже известно, что это „высыхание“ зависит от окисления и сильно ускоряется от прибавления свинцовых и марганцовых солей.

Повидимому образующиеся из масла мыла ускоряют это явление.⁴ Наиболее деятельными мылами будут те, металлы которых имеют несколько степеней окисления. К таким принадлежат мыла, образующиеся из кобальта, марганца, церия, свинца, хрома, железа, урана. Висмутовое, алюминиевое, ртутное и таллиевое мыла менее активны.⁵

При подобном окислении масел влажность мешает, а освещение ускоряет реакцию. Также ускоряют ее повышение температуры и увеличение давления кислорода.⁶

268. Силикаты металлов. Иногда силикаты могут заменять соответствующие окислы в реакциях окисления. Напомним только, что каолин (силикат алюминия) уже при 230° вызывает соединение водорода с кислородом.⁷

§ 2. Окисление, вызываемое веществами, отдающими кислород

269. Окисление перекисью водорода. Окисление органических веществ перекисью водорода ускоряется небольшими количествами железных и железистых солей (ацетатов).⁸ Этиловый, метиловый, пропиловый, бутиловый, изобутиловый спирты превращаются в смесь альдегида и кислоты. Более сильное образование последней вызывается присутствием щавелевокислого железа. Прибавление древесного угля увеличивает обра-

¹ Bertrand, Bl. (3) 17, 733 (1897).

² Sosale Garalapury Sastry, Trans. Chem. Soc. 107, 1828 (1916).

³ Hastmat Rai, J. Soc. Chem. Ind. 36, 948 (1917).

⁴ Lavache, C. r. 124, 1520 (1897).

⁵ Ingle, J. Soc. Chem. Ind. 36, 317 (1917).

⁶ Фокин, Z. a. Ch. 22, 1451 (1909).

⁷ Joannis, C. r. 158, 501 (1914).

⁸ Fenton, Soc. 65, 899 (1894).

зование альдегида. Соли железа могут быть заменены солями марганца. ¹ Гликоль переходит в гликолевый альдегид без образования, глиоксаля. ² Глицерин быстро окисляется в глицериновый альдегид наряду с небольшим количеством диоксиацетона. ³ Арабит дает арабокетозу, ⁴ дульцит — галактозу. Яблочная кислота превращается в оксальуксусную: $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. ⁵

Бензол частично превращается в фенол и далее в пирокатехин. ⁶ Параоксибензойный альдегид $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CHO} \\ \text{<} \\ \text{OH} \end{matrix}$ дает протокатеховый альдегид. ⁷ Амины также превращаются в соответственные альдегиды при нагревании выше 50° с перекисью водорода в присутствии железных солей. Этиламин дает уксусный альдегид, изоамиламин — валериановый альдегид, бензиламин — бензойный альдегид, аминокэтанол окисляется выше 30° в смесь гликолевого альдегида и глиоксаля. ⁸

Медистосинеродистый калий действует каталитически при окислении перекисью водорода солянокислого морфина и дает 25% выхода дегидроморфина или псевдоморфина. ⁹

Примесь фурфурола в водке совершенно уничтожается 1% перекиси водорода в присутствии 0,01 ацетата марганца. ¹⁰

270. Окисление азотной кислотой. 50 г сахарозы при действии 0,1 пятиокси ванадия с 500 куб. см азотной кислоты уд. в. 1,4 через 20—30 часов при обыкновенной температуре превращаются полностью в щавелевую кислоту. При этом совершенно не образуется сахарной, слизевой или винной кислоты. Выше 70° вместо щавелевой получается угольная кислота и вода. ¹¹

В присутствии азотнокислой ртути антрацен переходит в антрахинон. Реакция длится три часа, если 117 частей антрацена, взболтанные в 300 частях нитробензола, перемешиваются с 460 частями 31% азотной кислоты, в которой растворяются 3 части ртути.

При нитровании ароматических соединений концентрированной азотной кислотой или смесью серной и азотной кислот, присутствие ртути не оказывает влияния.

Но при нитровании кислотой уд. в. 1,3, ртуть вызывает одновременно с нитрованием окисление, при чем один атом водорода в ядре замещается гидроксильной группой. Из бензола таким образом получается нитрофенол. Также ведут себя толуол, этилбензол, пропиленбензол. Можно приготовить 2-4-динитрофенол и пикриновую кислоту, нагревая бензол на водяной бане с обратным холодильником с восьмикратным по весу количеством азотной кислоты уд. в. 1,3 и около $\frac{1}{7}$ нитрата ртути. Окисление предшествует нитрованию, так как готовый нитробензол при подобной обработке не окисляется. ¹²

271. Окисление гипохлоритом. Незначительное количество солей кобальта или никкеля, внесенное в раствор щелочного гипохлорита или хлорной извести, уже при обыкновенной температуре вызывает выделение кислорода. ¹³ Эту смесь можно применять для окисления органи-

¹ Дорошевский и Бардт, Ж. 46, 754 (1914).

² Fenton и Jackson, Soc. 75, 575 (1899).

³ Fenton и Jackson, Soc. 73, 187 (1898).

⁴ Neuberg, B. 35, 962, (1907).

⁵ Fenton и Jones, Soc. 77, 69, 1900 и 79, 91 (1901).

⁶ Gross, Bevan и Heiberg, B. 33, 2015 (1900).

⁷ Sommer, D. R. P. 155 731 (1902).

⁸ Suto, Bio: Z. 71, 169 (1915).

⁹ Denigès, Bl (4) 9, 264 (1911).

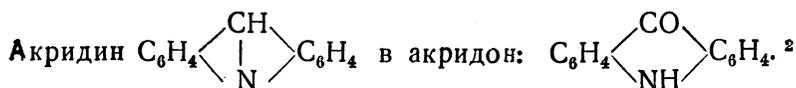
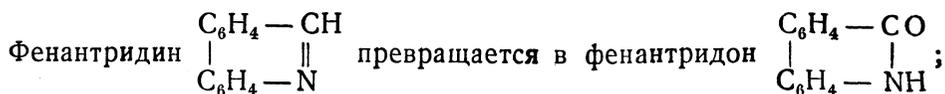
¹⁰ Chauvin, Ann. Falsif. 6, 463 (1913).

¹¹ Naumann, Möser и Lindenbaum, J. pr. 75, 148 (1907).

¹² Wolfenstein и Bötters, B. 46, 586 (1913).

¹³ Fleitmann, A. 134, 64 (1865).

ческих веществ. С ее помощью ортонитротолуол окисляется в ортонитробензойный альдегид и ортонитробензойную кислоту. ¹



272. Окисление хлоратами. Для получения анилиновой черной окисляют солянокислый анилин при обыкновенной температуре калий или натрий-хлоратом в присутствии катализаторов.

Наиболее деятельна в этом случае пятиокись ванадия V_2O_5 . Достаточно 1 части ее, чтобы в присутствии нужного количества хлората окислить 270 000 весовых частей анилина. Соли церия, меди, и железа менее активны. Перекись осмия так же активна, как пятиокись ванадия, и может окислять антрацен в антрахином с помощью хлората. ³

273. Окисление серным ангидридом. Дымящая серная кислота окисляет органические вещества, при чем ангидрид восстанавливается в сернистую кислоту. Но это действие достаточно сильно только в присутствии сульфатов металлов и особенно сульфата ртути при $200 - 300^\circ$. ⁴

Сульфаты калия, магния, марганца, кобальта, недействительны; сульфаты никкеля и железа действуют слабо, и только сульфат меди может заменить сульфат ртути, но применение его не имеет преимуществ перед последней.

Смесь сульфатов ртути и меди действует сильнее, чем каждый из них в отдельности. ⁵ Для той же самой цели можно прибавлять смесь редких земель (окись церия, лантана и т. д.), составляющих остаток при добычании тория. Однако их применение не имеет никаких преимуществ. ⁶

При определении азота в органических веществах по методу Kjeldahl'я, их приходится кипятить долгое время с серной кислотой. Углерод и водород сгорают, а азот переходит в аммиак и удерживается серной кислотой.

Прибавление 0,5% сульфата ртути больше чем в три раза ускоряет реакцию. ⁷ Применяют 1—2 г ртути и 20 см³ серной кислоты на 5—7 г исследуемого вещества.

274. Дымящая серная кислота применяется как окислитель главным образом при приготовлении орто-фталевой кислоты из нафталина, промежуточного продукта промышленного синтеза индиго. ⁸ При нагревании нафталина с одной серной кислотой происходит сульфонирование. Окисление без катализатора начинается только при 200° . Прибавление 1% ртути при 275° в пять раз ускоряет реакцию.

275. Дымящая серная кислота в присутствии ртути окисляет антрахинон и 1-окси-антрахинон в хинизарин $1-4-\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OH})_2$. ⁹ Из ализарина при $200 - 250^\circ$ образуется хинализарин, $1-2-3-8-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2(\text{CH})_4$. 1-3-5-7 тетроксиантрахинон при нагревании до $200 - 250^\circ$ с 20-кратным по

¹ D. R. P. 127 388.

² Pictet и Patry, B. 26, 1962 (1893).

³ Hoffmann и Schumpelt, B. 48, 816 (1915).

⁴ Gräbe, B. 29, 2806 (1896).

⁵ Bredig и Brown, Ph. ch. 14, 502 (1904).

⁶ Ditz, Chem. Zeitschr. 29, 581 (1905).

⁷ Wilfarth, C. 16, 113 (1885).

⁸ Fädische Anilin und Sodafabrik, D. R. P. 91 202 (1896).

⁹ Wacker, B. 29. Ref. 988 (1896).

весу количеством серной кислоты и $\frac{1}{20}$ сульфата ртути дает ализариновую синюю, 1-3-4-5-7-8 гексаоксиантрахинон. Прибавление борной кислоты благоприятствует реакции.¹

276. Окисление перманганатом. Спирты жирного ряда окисляются перманганатом в присутствии сульфата железа в альдегиды, в присутствии щавелекислого железа в кислоты.

277. Окисление персульфатом. Персульфаты щелочей, обработанные азотной кислотой и небольшим количеством нитрата серебра, с успехом применяются для окисления органических веществ. Активным фактором катализа является перекись или пернитрат серебра. Он непрерывно регенерируется под действием персульфата.² Бензол окисляется при этом в хинон, щавелевая кислота сгорает в угольную. Парабензохинон дает при этом различные продукты, в том числе малеиновую кислоту.³

278. Окисление нитробензолом. Нитробензол применяется как окислитель в красочной промышленности. Соли железа облегчают эту реакцию.

¹ Дорошевский и Бардт, Ж 46, 54 (1914).

² Кетрф, В. 33, 2963 (1905; Баборовский и Кузма, Z. E. Ch. 14, 196 (1908).

³ Кетрф, В. 39, 2715. [1906].

ГЛАВА VI

Различные реакции замещения

§ 1. Хлорирование, бромирование, иодирование

А. Хлорирование

279. Присутствие безводных хлоридов облегчает прямое введение хлора в органические соединения. В этом случае можно применять как готовые хлориды, так и соответствующие им элементы: они тотчас же дают с хлором хлориды. В этом нет никакой существенной разницы.

Иод или хлористый иод. Иод или хлористый иод, смешанный с органическими веществами, переходит при действии хлора в треххлористый иод. Этот хлор отдается органическому веществу с образованием вновь первоначального хлорюра, и это каталитическое действие продолжается бесконечно.

При действии хлора в присутствии от 2% до 12% иода легко получают хлорпроизводные бензола, ¹ толуола, ² ксилола ³ и т. д., а также четыреххлористый углерод из сероуглерода. ⁴ Хлорпроизводные продукты, полученные таким путем, всегда содержат небольшие примеси, иод-дериватов.

280. Бром. Бром таким же способом как и иод катализирует хлорирование, особенно при получении четыреххлористого углерода из сернистого углерода, но действие его слабее, чем иода.

281. Сера. Способность к непосредственному образованию многочисленных, с различным содержанием хлора, соединений, выделяет серу, как хороший, умеренно действующий катализатор. При пропускании хлора в кипящую уксусную кислоту, содержащую серу, образуется монохлоруксусная кислота. В течение 2 часов из 7 весовых частей уксусной кислоты можно получить 10 весовых частей монохлоруксусной кислоты, с весьма малым содержанием хлористого ацетила. При обыкновенной температуре в присутствии серы или хлористой серы образуется только хлористый ацетил. ⁵

282. Фосфор. Вместо серы при получении монохлоруксусной кислоты можно употреблять красный фосфор.

При приготовлении хлористого бензила из толуола, весьма полезно присутствие треххлористого фосфора. Пропуская хлор, по возможности на

¹ Müller, Jahrsb. 414 (1862), и 524 (1864). — Jungfleisch, A. ch. (4) 14, 186, (1868).

² Beilstein и Geitner, A. 139, 334 (1866). — Limpricht, A. 139, 326 (1866). — Hübner и Majert, B. 6, 790 (1873).

³ Wohlrath, Zeit. Chem. 1866, 488. — Krüger, B. 18, 1755 (1885). — Kluge, B. 18, 2099 (1885) — Koch, B. 23, 2319 (1890).

⁴ Англ. пат. 18, 890 (1899).

⁵ Anger и Béhal, Bl. (3). 2, 145 (1889).

солнечном свете в кипящий толуол, смешанный с 1% треххлорного фосфора, можно через 8 часов получить 80% выхода хлористого бензола.

283. Уголь. Древесный уголь легко без взрыва вызывает соединение водорода и хлора с образованием соляной кислоты. При пропускании смеси равных объемов хлора и окиси углерода через трубку, наполненную углем, образуется хлорокись углерода, ¹ (фосген). Костяной уголь в данном случае более выгоден, для него достаточно иметь трубку, длиной в 30 см. ² Уголь, приготовленный обугливанием крови с поташом, может применяться как катализатор при хлорировании органических соединений между 250—400°. В его присутствии хлористый этил легко и полностью переходит в высшие хлорпроизводные. ³ Как катализатор уголь применяется при приготовлении четыреххлористого углерода, в случае если исходным материалом служит окись углерода. При этом происходит как бы самохлорирование: $2\text{COCl}_2 = \text{CO}_2 + \text{CCl}_4$.

Пары хлорокиси пропускаются через ряд башен, наполненных коксом или костяным углем. ⁴

284. Хлориды металлов. Активностью, в качестве переносчиков хлора, обладают главным образом хлориды металлов, дающих многочисленные соединения с различным содержанием хлора. К ним принадлежат железо, таллий, молибден, сурьма, олово, золото, уран и т. д. Также и хлористый алюминий, до известной степени и хлористый цинк, но только не щелочные и щелочноземельные хлориды или хлориды кобальта, марганца, и свинца. ⁵ Присутствие влажности вообще вредит реакции. ⁶

285. Хлористый алюминий. Безводный хлористый алюминий и алюминиевые стружки являются хорошими катализаторами хлорирования. ⁷ Их удобно применять при получении четыреххлористого углерода из сероуглерода. ⁸ Хлористый алюминий, взятый в количестве 3%, позволяет для бензола получить все степени хлорирования, начиная от монодо гексахлорбензола. ⁹ Смесь равных частей хлора и окиси углерода при пропускании при 30—35° над зерненым хлористым алюминием дает заметный выход хлорокиси углерода. Выход будет еще лучше, если эту газовую смесь пропускать через хлороформ, насыщенный хлористым алюминием. ¹⁰

286. Хлорное железо. Присутствие небольшого количества хлорного железа, которое может быть заменено стружками, окисью, сернистым или сульфатом железа, дает хорошие результаты при хлорировании ароматического ядра. Применение на 300 частей бензола 1 части хлорного железа вместе с 1 частью железного порошка, дает выход монохлорбензола 335 частей на 37 частей высших хлорпроизводных. ¹¹ Также хорошо протекает и хлорирование толуола ¹² и ксилола. ¹³ Применение хлорного железа разрешило вопрос технического приготовления четыреххлористого

¹ Schiel, J. 359, (1864).

² Paterno, G. 8. 233, (1878).

³ Damoiseau, C. r. 83, 60 (1876).

⁴ Амер. пат. 808 100.

⁵ Willgerodt, J. pr. (2) 34, 265 и 35, 391.

⁶ Seelig, A. 237, 178 (1886).

⁷ Goldschmidt и Larsen, Ph. Ch. 48, 424 (1904).—Bornwater и Hollemann, R 31, 221 (1912).

⁸ Mouneyrat, Bl. (3) 19, 262 (1898).

⁹ Mouneyrat и Pouret, C. r. 127, 1026 (1898).

¹⁰ Плотников, Ж. 48, 457, (1916).

¹¹ Saccharinfabrik, A.-G., D. R. P., 219, 242 (1907).

¹² Seelig, A. 237, 152 (1887).

¹³ Claus и Burstert, J. pr. (2) 41 552.

углерода из сероуглерода, так как оно катализирует хлорирование сероуглерода хлористой серой. Реакция начинается при 60° и усиливается при температуре кипения смеси. ¹

287. Хлориды молибдена. Пятихлористый молибден прекрасный катализатор для ароматического ряда, но для соединений жирного ряда неприменим. ²

288. Хлористая сурьма. Также порошкообразная сурьма или ее окись часто применяется при хлорировании. Она хлорирует бензол в гексахлорбензол активнее, чем иод. ³ Она применяется с успехом при приготовлении четыреххлористого углерода из сероуглерода ⁴. Последовательное применение иода и хлористой сурьмы приводит к прямому образованию из хлористого бензила гексахлор- и гептахлортолуола. ⁵

289. Хлористое олово, вместо которого можно также брать металлическое олово или его окись, равным образом дает хорошие результаты. ⁶

Действие его при хлорировании, прямо пропорциональное применяемому количеству, вероятно такое же, как и у всех остальных хлоридов. ⁷

290. Бромистый алюминий. При помощи этого катализатора можно из ацетилентетрабромида, так же как и из этил бромида действием хлора получить перхлорэтан, Cl_2Cl_6 . ⁸

Б. Бромирование

291. Безводные бромиды и хлориды являются прекрасными посредниками при бромировании. Бромистый водород, образующийся в процессе реакции бромирования, облегчает дальнейшее протекание реакции. ⁹

292. Иод, или вернее образующийся при реакции бромистый иод, применялся неоднократно. Особенно он ускоряет бромирование ароматического ядра. ¹⁰

293. Марганец. Металлический марганец в виде порошка применяется как катализатор предпочтительно при бромировании бензола, толуола и ксиололов. 18 г бензола, обработанные бромом в присутствии 3 г порошкообразного марганца, через 90 часов при обыкновенной температуре почти полностью превращаются в монобромбензол, без какого-либо изменения или расходования марганца. ¹¹ Ничтожных следов бромида марганца, образующихся на поверхности металла очевидно достаточно, чтобы катализировать реакцию.

294. Хлористый алюминий. Небольшие количества его вызывают гладкое бромирование большинства органических веществ. В присутствии 0,1 г его можно пробромировать 120 г бензола. ¹² К ряду каталитических бромирований с помощью хлористой алюминия относится и его способность переносить бром от трибромфенола к бензолу ¹³ и толуолу, ¹⁴

¹ Müller и Dubois, D. R. P. 72 999. — Англ. пат. 19 628 (1893).

² Aronheim, B. 8, 1400 (1875). — Seelig, A. 237, 152 (1887).

³ Müller, Zeit. Chem. Pharm. 1864, 40.

⁴ A. W. Hoffmann, A. 115, 264 (1860).

⁵ Beilstein и Kuhberg, A. 150, 306 (1863).

⁶ Petricou, Bl. (3) 3, 184 (1890).

⁷ Goldschmidt и Larsen, Ph. Ch. 48, 424 (1904).

⁸ Mouneyrat, Bl. (3) 19, 262 (1898).

⁹ Gustavson, J. pr. (2) 62, 281, (1900).

¹⁰ Rilliet и Ador, B. 8, 1287, (1875). — Jacobsen, B. 17, 1872 (1884) и 18, 359 (185). — Bruner, C. 257, (2) (1900).

¹¹ Ducellier, Gay и Raynaud, Bl. (4) 15, 737 (1914).

¹² Fittig, A. 121, 364 (186.). — Leroy, Bl. (2) 43, 210 (1887). — Roux, A. ch. (6) 12, 341 (1887).

¹³ Kohn и Müller, M. 30, 407 (1909).

¹⁴ Kohn и Vum, M. 33, 923 (1912).

при чем последние переходят в бромбензол и метабромтолуол, с образованием фенола.

Бромистый алюминий вызывает нормальное бромирование толуола. ¹

Применяется для бромирования также хлористый или бромистый цинк, или металлический цинк, который превращается во время реакции в бромид. ²

Хлористое или бромистое железо и железный порошок, также превращающийся в бромид, хорошие катализаторы бромирования. ³

В присутствии железа циклобутенбромид:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CHBr} \\ | \qquad | \\ \text{CH}_2 - \text{CHBr} \end{array}$$

дает тетрабромбутан с открытой цепью. ⁴ Хлористая или бромистая ртуть может также служить катализатором при бромировании. ⁵ Возможно, что особенная активность амальгамы алюминия, применяемой как катализатор при бромировании, зависит от одновременного образования бромидов алюминия и ртути. ⁶

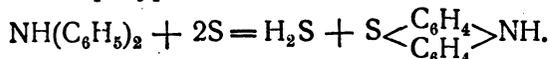
В. Иодирование

295. Прямое иодирование органической молекулы достигается с большим трудом, но, например, у бензола может быть осуществлено с помощью хлорного железа. Однако количество получаемого при этом иодистого производного очень мало. ⁷

§ 2. Присоединение серы

296. Безводный хлористый алюминий вызывает присоединение серы к бензолу при 75°—80°, при чем образуется тиофенол C₆H₅—SH и продукты его превращения: дифенилсульфид и дифениленсульфид. ⁸

297. Присоединение серы к дифениламину требует нагревания в течение 6—8 часов, при температуре 200°—205°. ⁹



В присутствии 1% иода вся реакция при 185° протекает в течение 10 минут, при чем дает количественный выход тиодифениламина вместо получавшихся в прежних условиях 50—60%. Таким образом можно также получить хороший выход тиодинафтиламина. ¹⁰

§ 3. Присоединение двуокиси серы

298. В присутствии безводного хлористого алюминия бензол легко поглощает сернистую кислоту и дает C₆H₅SO₂H. ¹¹ Реакция ускоряется присутствием хлористого водорода и очевидно проходит также через стадию образования промежуточных продуктов. ¹²

¹ Gustavson, Ж. 9, 286.

² Schiaprelli, G 11, 70 (1882).

³ Scheufel'n, A. 231, 164 (18°5).

⁴ Willstätter и Bruce, B. 40, 3979 (1907).

⁵ Лазарев, Ж. 22, 287 (1890).

⁶ Cohen и Dakin, Soc. 75, 893 (1899).

⁷ Lotar Meyer, A. 231, 195, (1885).

⁸ Friedel и Crafts, Bl. (2) 39, 306 (1883).

⁹ Bernthsen, A. 230, 77 (1885).

¹⁰ Knövenagel, J. pr. 89, 11 (1914).

¹¹ Friedel и Crafts, A. ch. (6) 14, 443 (1888).

¹² Knövenagel и Kenner, B. 41, 3315 (1908).

§ 4. Присоединение окиси углерода

299. Прямое присоединение окиси углерода к углеводородам представляет реакцию, протекающую в редких, исключительных случаях. Однако ее удается осуществить для ароматических углеводородов в присутствии хлористого или бромистого алюминия. При пропускании в течение многих часов смеси окиси углерода и хлористого водорода при 40°—50° в бензол, смешанный с хлористым алюминием и 10% хлористой меди, образуется в конце концов: $C_6H_6 + CO = C_6H_5 - CHO$ ¹ с 90% выходом. Можно думать, что окись углерода растворяется вследствие соединения хлористого водорода с хлорюром меди и образует формилхлорид $HCOSCl$, действующий на бензол в присутствии хлористого алюминия подобно всем хлоранидридам кислот.

Таким же путем из толуола получается паратолилальдегид:

1-4 $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ CHO \end{matrix}$ ² с выходом 73%; и из орто-кислота: 1-2-диметил-4-бензальдегид.

Параксилол и мезитилен дают аналогичные продукты.³ По другим данным присутствие хлористой меди и пропускание хлористого водорода является излишним. Достаточно обрабатывать бензол в присутствии хлористого алюминия с малым количеством хлористого водорода, окисью углерода под давлением 40—90 атмосфер.⁴

§ 5. Ведение атома металла

Образование алкоголятов

300. Алкоголяты алюминия могут быть приготовлены прямо при действии амальгамы алюминия на безводный спирт.⁵ Присутствие катализатора значительно облегчает их получение, для чего достаточно небольшого количества хлористой ртути, иода или иодистого этила. Абсолютный спирт легко дает этилалюминия $Al(OC_2H_5)_3$, твердый, плавящийся при 134°, продукт, выделяемый в совершенно чистом виде перегонкой при 15 мм⁶.

Получение магнией-органических соединений

301. Образование магнией-органических соединений может рассматриваться как присоединение атома металла к элементам, составляющим молекулу галоидопроизводного $Mg + R.Br = Mg < \begin{matrix} R \\ Br \end{matrix}$. Реакция обычно проводится в безводном эфире, играющем роль катализатора. Можно применять и бензол, содержащий немного эфира.

302. Этиловый эфир может быть заменен и другими эфирами, амиловым и т. д. Применяются также небольшие количества третичных аминов, как диметиланилин в растворе бензола, толуола, гексана или лигроина. Про-

¹ Реформатский, Ж. 33, 154 (1901).

² Gattermann и Koch, В. 30, 1623 (1897) и 31, 1149 (1898). — Англ. пат. 13 709 (1897).

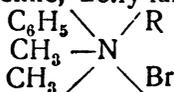
³ Farbenfabrik vorm. F. Bayer и Co, С. 951, 2. (1898). — Harding и Cohen, Am. Soc. 23, 593.

⁴ Англ. пат. 3152, 1915.

⁵ Тищенко, Ж. 31, 483 (1899).

⁶ Farbwerke Höchst, D. R. P. 286 596 (1913).

межугочное соединение, получающееся в этом случае имеет вероятно следующее строение:¹



303. Магний-органические соединения легко получают из бромистых и иодистых производных, но это образование еще больше облегчается прибавлением соответственных катализаторов, как иод, иодистый водород или иодистый алкил, например, иодистый этил.

Прибавление таких веществ является совершенно необходимым, если исходными материалами служат алифатические или гидроароматические хлоропроизводные. Из ароматических хлоропроизводных однако даже и эти катализаторы не помогают приготовить магний-органические производные.

По Зелинскому в безводном эфире в присутствии магния образуется известное количество соединения $\text{MgI}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Это соединение может быть выделено,² оно способствует течению реакции.

304. Некоторые вещества своим присутствием препятствуют образованию магний-органических соединений. К ним принадлежат: анизол, уксусный эфир, хлороформ, сероуглерод; они действуют как отрицательные катализаторы (11).

305. Для получения цинк-органических соединений Blaise заменяет эфир чистым уксусноэтиловым эфиром в бензоле или керосине. Обычно применяют третью часть молекулы уксусного эфира на 1 молекулу иодистого алкила.³



¹ Челинев, В. 37, 533 (1901).

² Зелинский, Ж. 35, 399 (1907).

³ Blaise, Bl. (1911), Conférence 7.

ГЛАВА VII

Гидратация

306. Реакции гидратации могут быть разделены на две группы. К одной принадлежат все реакции присоединения воды без последующего расщепления молекулы, ко второй — такие, при которых вследствие присоединения воды молекула распадается на две и более частей. К первому случаю относится присоединение воды к непредельным углеводородам (в результате чего образуются спирты или кетоны), или к нитрилам и имидам. Ко второму случаю, встречающемуся чаще, принадлежат: омыление сложных эфиров, расщепление ацеталей, глюкозидов, гидролиз амидов и оксимов, гидразонов, семикарбазонов и т. д.

Минеральные кислоты различной степени разбавления — исключительно сильные катализаторы этих разнообразных реакций гидратации. Это объясняется их способностью в концентрированном состоянии давать неустойчивые промежуточные соединения, а если они действуют в разбавленном состоянии, то, благодаря электролитической диссоциации, их влияние обуславливается свободными водородными ионами.

Сильные основания, щелочи и щелочные земли, также часто способствуют реакциям гидратации, таким, которые могут вызываться одной водой, но очень медленно, или требуют высокой температуры.

I. Непосредственное присоединение частицы воды

307. Этиленовые углеводороды. Серная кислота средней крепости присоединяет частицу воды к изобутилену $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{CH}_2$ при

$\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

обыкновенной температуре с образованием триметилкарбинола $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$.¹ Если вводить постепенно амилен в смесь серной кислоты и льда, то после разбавления ледяной водой и промывания содой, отгоняется продукт, содержащий диметилэтилкарбинол с выходом 85—92% взятого амилена.²

Метилпентен $\text{CH} : \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ также дает соответственный третичный спирт.

С 85-процентной серной кислотой 1-гексен и 3-гептен дают вторичные спирты, наряду с известным количеством серноэфирных кислот, тогда как 100-процентная кислота вызывает только полимеризацию углеводородов.³

¹ Бутлеров, А. 141, 22 (1867).

² Adams, Камм и Marvel, Am. Soc. 40, 1950 (1918).

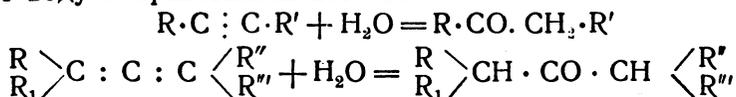
³ Brooks и Irvin Humprey, Am. Soc. 40, 802 (1918)

При 45% серная кислота переводит изоолеиновую кислоту в окси-стеариновую.¹

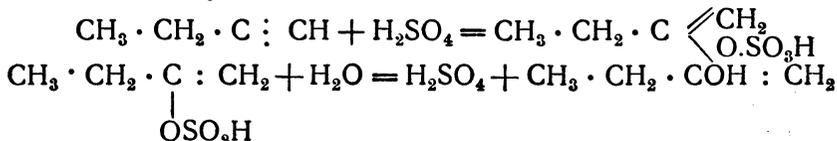
308. Разбавленная азотная кислота быстро присоединяет воду к пинену C₁₀H₁₆ при обыкновенной температуре, в спиртовом растворе, превращая его в терпин: C₁₀H₂₀O₂.²

Хлористоводородная кислота также вызывает гидратацию. При стоянии на свету при 25° в течение 3 часов, кротоновый альдегид в присутствии соляной кислоты дает алдоль или β-оксимасляный альдегид³ CH₃ · СНОН · СН₂ · СОН.

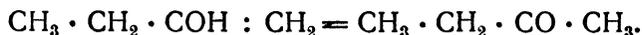
309. Ацетиленовые углеводороды и изомерные им алленовые в присутствии серной кислоты и некоторых других катализаторов присоединяют воду с образованием кетонов:



Эта реакция выполняется следующим образом: углеводород при обыкновенной температуре растворяют в концентрированной серной кислоте и затем раствор выливается в лед.⁴ Можно рассматривать это явление так, что сначала образуется неустойчивое производное серной кислоты, которая с водой дает этиленовый алкоголь, тотчас же изомеризующийся в кетон. Так для кротонилена мы имеем последовательно:



и наконец



Из однозамещенных ацетиленовых углеводородов образуются метил-кетоны; из двузамещенных — два изомерных кетона одновременно, как например, в случае метиламилацетиленов.⁵ Сам ацетилен должен давать уксусный альдегид. Но отщепляя воду (795) он конденсируется в кротоновый альдегид.⁶

310. Водные растворы ртутных солей (хлористых, бромистых, серно-кислых) вызывают подобное образование кетонов, при чем также дают неустойчивые соединения с углеводородом, разлагаемые водой. Аллилен CH₃ · C : CH, дает ацетон.

Ацетилен ведет себя нормально и переходит в уксусный альдегид.⁷ Он поглощается при 25° — 40° раствором окиси ртути в 45-процентной или еще более разведенной серной кислоте или 25-процентной фосфорной. Затем насыщенный ацетиленом раствор нагревается до 80° — 100°, из раствора выделяется образовавшийся уксусный альдегид. После отгонки раствор снова может насыщаться ацетиленом. Это повторяется много раз, так что одно и то же количество ртути может приготовить двадцатикратное количество уксусного альдегида.⁸ Не рекомендуется применять концентрированную серную кислоту, потому что могут образовываться кротоновый альдегид и другие продукты конденсации.

¹ Зайцев, J. pr. (2) 37, 284 (1888).

² Wiggers, A. 57, 247 (1846).

³ Wurtz, Bl. (2) 42, 286 (1884).

⁴ Béhal, Bl. 47, 33 (1887).

⁵ Béhal, Bl. 50, 359 (1888).

⁶ Berthelot, C. r. 12, 336 (1899).

⁷ Кучеров, В. 17, 13 (1884).

⁸ Франц. пат. Dreyfus, 487 411 (1918).

311. Это превращение ацетилена в уксусный альдегид присоединением воды можно также осуществить, пропуская влажный газ над окисями цинка, никкеля или железа при 300°. При этом получается уксусный альдегид, но также наряду с кроточковым. Если этот влажный газ содержит аммиак, то на глаз уже заметно образование кристаллического осадка альдегидаммиака.¹

312. Нитрилы, растворенные при слабом нагревании в серной кислоте, разбавленной водой на $\frac{1}{5}$ своего веса, превращаются в амиды. То же самое превращение может быть произведено растворами поташа и соды, но, особенно в спиртовых растворах около 100°, гидратация приводит к распадению на аммиак и кислоту, частично связанную щелочью.

313. И м и д ы. Подобное мы имеем и для имидов; сукцинимид, нагретый с малым количеством баритовой воды, образует сначала амид янтарной кислоты $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, последующая гидратация которого дает уже янтарную кислоту.² Также и имид аспарагиновой

кислоты $\text{NH}_2 - \text{CH} - \text{CO} \begin{matrix} \diagup \\ \text{NH} \end{matrix}$, нагретый до 100° с водным аммиаком, присоединяет молекулу воды и дает аспарагин.³

Уксусный альдегид в водном растворе вызывает прямое присоединение двух молекул воды к циану, $\text{CN} \cdot \text{CN}$, с образованием оксамида.⁴

II. Гидратация, сопровождаемая расщеплением молекулы

314. Реакции гидратации, приводящие к распадению молекулы, обычно известны под названием гидролиза.

§ 1. Гидролиз в водных растворах

Гидролиз сложных эфиров. Гидролиз сложных эфиров обычно называется омылением. Водный раствор метилацетата или этилацетата на холоду будет медленно разлагаться, образуя алкоголь и свободную кислоту.

Так как одновременно возникает и противоположная реакция этерификации, то разложение никогда не достигнет конца, а только известного состояния равновесия. Это равновесие тем сильнее передвигается в сторону омыления, чем больше количество воды по отношению к эфиру. При обыкновенной температуре для достижения такого состояния равновесия требуется несколько лет. В продолжение 2—3 дней омыляется не больше 1% эфира. Но если в смесь прибавить немного соляной или какой-нибудь другой сильной минеральной кислоты, то скорость реакции возрастает, и через 24 часа достигается состояние равновесия. Прибавленная кислота не изменяется при этом. Ее омыляющее действие пропорционально ее количеству и определяется числом свободных водородных ионов, содержащихся в единице объема. Иодисто- и бромистоводородная, азотная и хлорная сильно ионизированные кислоты являются хорошими катализаторами омыления. То же можно сказать и о серной кислоте, наиболее часто применяемой для этой цели.

315. Этот способ весьма широко применяется, особенно для омыления жиров, т. е. расщепления эфиров глицерина и жирных кислот. 4% серная

¹ Чичибабин, Ж. 47, 703 (1915).

² Teuchert, A. 134, 136 (1865).

³ Köpfer и Menozz, G. 17, 173 (1887).

⁴ Liebig, A. 113, 246 (1860).

кислота расщепляет жиры полностью при нагревании до 120° через 12 часов; уже через 1 час выделяются 42% свободных жирных кислот. Чтобы получить тот же результат с одной водой необходим нагрев в автоклаве до 220°. ¹

316. При очень больших разведениях скорости омыления для кислот хлор-, бром-, иодистоводородных, азотной, хлорной и метилсерной одинакова при одинаковых нормальностях и пропорциональна количеству кислот. Затем она также равна для всех эфиров одной и той же кислоты с различными первичными спиртами жирного ряда. ²

317. Наоборот, эта скорость меняется если в сложном эфире одну органическую кислоту заменять другой. Так, при омылении этиловых эфиров скорость для формиата почти в 25 раз больше, чем для ацетата, в 50 раз больше, чем для изобутирата, в 100 раз больше, чем для валерианового эфира и в 1000 раз больше, чем для бензоата.

318. Присутствие нейтральных солей различным образом меняет скорость омыления. Хлориды ускоряют омыление эфиров соляной кислотой. ³ Сульфаты задерживают омыление серной кислотой. Давление также меняет скорость. В случае омыления метилацетата соляной кислотой давление действует ускоряющим образом.

319. Растворимые в воде основания, как-то: поташ, сода, барит, известь вызывают тот же эффект. С первого взгляда это можно отнести за счет сродства оснований к свободным кислотам. Но, однако, количество отщепляемой кислоты не находится ни в какой зависимости от присутствующей щелочи. Решающей величиной будет и здесь количество свободных ионов, образовавшихся благодаря электролитической диссоциации. Омыление жиров дает с этой точки зрения весьма точные указания. Количество извести, которое было бы нужно для нейтрализации кислот жира составляет приблизительно 9,7%, а практически возрастает до 12—14%. Но опыт показывает, что омыление можно провести полностью в воде с 1% извести при 190° и 12 атм. давления. При 170° и 8 атм. оно протекает до конца в течение 8—10 часов. Без помощи оснований необходимы нагрев до 220° и давление 23 атм. ⁴ Сравнивая эти данные с приведенными выше, можно отметить, что каталитическая активность оснований, несмотря на их способность образовывать соли, ниже, чем у сильных кислот.

320. Скорость омыления для различных сильных оснований при очень больших разведениях не зависит от их природы. Она равна при одинаковой степени щелочности и изменяется пропорционально изменению щелочности. Для различных эфиров одной и той же кислоты скорость омыления зависит от природы спирта.

Омыление едким натром метилацетата протекает в два раза быстрее, чем изобутилацетата. Влияние кислоты, входящей в состав эфира, в данном случае не так велико, как при омылении крепкими кислотами.

При омылении этиловых эфиров едким натром при 14° для ацетата скорость в два раза больше, чем для изобутирата, в шесть раз больше, чем для изовалерианового эфира и в 4 раза больше, чем для бензоата.

Присутствие нейтральных солей уменьшает скорость омыления этилацетата основаниями. ⁵

¹ Lewkowitsch, Confér. Soc. Ch. 12, (1909).

² Löwenherz, Ph. Ch. 15, 395. — de Hemptine, там же 13. 561 (1894).

³ Trey, J. pr. (2), 34, 353 (1886). — Euler, Ph. Ch. 32, 348 (1900).

⁴ Lewkovitsch, loc. cit. 8.

⁵ Arrhenius, Ph. Ch. 1, 110 (1887).

321. Омыление органических хлоропроизводных не всегда удается осуществить. Оно легко протекает у бензилхлорида и бензотрихлорида. Они легко омыляются водой под давлением в бензойный альдегид и бензойную кислоту. Омыление хлористого бензилидена $C_6H_5CHCl_2$ одной водой требует нагревания до $140^\circ-160^\circ$.¹ В промышленности оно производится обычно известковым молоком. В присутствии порошка железа эта же реакция с водой требует всего лишь $90^\circ-95^\circ$.²

Бензотрихлорид ведет себя так же. Его легко можно превратить в бензойную кислоту чистой водой в присутствии порошка железа, хлорного или бензоинокислого железа.

322. Простые эфиры. Вода может очень медленно расщеплять простые эфиры с образованием двух частиц спирта.³ Прибавление небольших количеств серной кислоты значительно ускоряет гидратацию.⁴

323. Ацетали. Ацетали могут рассматриваться как смешанные эфиры, образованные какими-нибудь спиртами и неустойчивой формой двуатомных спиртов, ангидридами которых и являются альдегиды и кетоны. Их гидратация не может быть осуществлена ни чистой водой, ни основаниями даже при кипячении. Наоборот она легко достигается кипячением с разбавленной соляной или серной кислотой, разведенной 4-кратным количеством воды. В качестве продуктов гидратации образуются спирт и альдегид или кетон.

324. Полисахариды. Полиозы и полисахариды, как сахароза, лактоза, мальтоза, трегалоза, а также крахмал, декстрин и целлюлоза могут рассматриваться как эфиры-окиси или ацетали, в образовании которых принимают участие алкогольная и альдегидная или кетонная группа простых гексоз. Гидролиз их, в результате которого и образуются эти простые сахара, легко осуществим с помощью малых количеств кислот в качестве катализаторов.

325. Инверсия сахарозы, т. е. ее полный гидролиз на левулозу и глюкозу может быть выполнен следами минеральных кислот. Это явление — наиболее давно известный пример каталитических реакций.⁵ Здесь могут применяться соляная, серная и даже щавелевая кислота, и скорость реакции зависит только от числа свободных водородных ионов, образовавшихся вследствие электролитической диссоциации.

Раствор 80 г сахара в 20 г воды полностью гидролизуеться после 1-часового кипячения с 0,004 г соляной кислоты.⁶ Даже угольная кислота может вызывать такую реакцию, медленно на холоду, но быстрее при нагревании.

Раствор сахара, насыщенный углекислотой, полностью инвертируется при нагревании в запаянной трубке в течение часа.⁷ Скорость инверсии сахарозы увеличивается от присутствия нейтральных солей.⁸ В спиртовых растворах она меняется в зависимости от количества и природы растворителя.⁹ Концентрация сахара ее увеличивает.¹⁰ Сильное давление умень-

¹ Limpricht, A. 139, 319 (1886)

² Schultze, D. R. P. 82 927 и 85 593 (1894 и 1895)

³ Lieben, A. 165, 136 (1873)

⁴ Erlenmeyer, Z. f. Chem. 4, 343 (1868).

⁵ Clément et Desormes, A. ch. 59, 329 (1806).

⁶ Wohl, B. 23, 2086 (1890).

⁷ Lippmann, B. 13, 1828 (1880).

⁸ Spöhr, Ph. Ch. 2. 194 (1888). — Arrhenius, Ph. Ch. 4, 226 (1889). — Euler, Ph. Ch. 32, 348 (1900).

⁹ Barrows, Soc. 105, 1260 (1915).

¹⁰ Rosanoff и Potter, Am. Soc. 35, 218 (1913).

шает скорость инверсии соляной кислотой: уменьшение приблизительно равно 1% на каждые 100 атм. ¹

326. Гидролиз мальтозы медленнее, чем сахарозы. В присутствии 3% серной кислоты необходимо по крайней мере 3-часовое кипячение. ² Трегалоза при нагревании с серной кислотой медленно гидролизуется в глюкозу. ³

327. Серная кислота, разбавленная в 33 раза водой, применяется обычно для технического получения глюкозы из крахмала. При 100° гидролиз заканчивается в течение двух часов. Прибавление малых количеств азотной кислоты повидимому сокращает время реакции. Здесь можно отметить промежуточное образование декстрина, который в свою очередь гидролизуется разбавленной кислотой.

328. Г л ю к о з и д ы. Различные вещества, известные под именем „глюкозидов“, столь широко распространенные в растительном царстве, имеют строение, подобное полисахаридам. Гидролиз их одной водой может быть произведен лишь в запаянных трубках при очень высокой температуре. Но при их нагревании с различными разбавленными минеральными кислотами они распадаются на сахар (обычно глюкозу) и на одно или несколько других веществ различной природы. Действие кислот может быть сравнимо с влиянием ферментов, например, эмульсина, оно протекает скорее и часто более глубоко, так как продукты гидролиза изменяются под действием кислот.

329. А р б у т и н при кипячении с разбавленной серной кислотой гидролизуется в 1 молекулу глюкозы и 1 молекулу гидрохинона, ⁴ точно так же как это происходит при стоянии с эмульсином при обыкновенной температуре. Гелицин распадается на глюкозу и салициловый альдегид. ⁵ Кверцитрин при такой же обработке дает изодульцит и кверцитин (тетраоксифлаванол). ⁶ Руберитриновая кислота из корня марены распадается при кипячении с разбавленными кислотами на ализарин и глюкозу. ⁷

330. С а л и ц и н при нагревании с 10 частями дымящей соляной кислоты при 80° наряду с 2 молекулами глюкозы ⁸ дает салиретин:
$$\text{O} \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \end{cases}$$
 в то время как при обыкновенной температуре с эмульсином или при нагревании с разбавленной кислотой дает салигенин:
$$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{OH} \end{cases}$$

Амигдалин при кипячении с разбавленной серной или соляной кислотами, а также эмульсином при обыкновенной температуре расщепляется по следующей схеме: $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NO}_{11} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{HCN} + 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Но присутствующие кислоты тотчас превращают синильную кислоту в муравьиную и аммиак. ¹⁰

Кониферин, дающий в присутствии эмульсина глюкозу и кониферилловый спирт, при кипячении с разбавленными кислотами также

¹ Röntgen, W. 45, 98. — Rothmund, Ph. ch. 20, 170 (1896).

² Meissl, J. pr. (2) 25, 120 (1882).

³ Müntz, J. (1873), 829 (1873). Bertheloth, A. ch. (3) 55, 272 (1859).

⁴ Kawalier, A. 84, 356 (1852).

⁵ Piria, A. 56, 64 (1855).

⁶ Rigaud, A. 90, 289 (1846).

⁷ Cräbe и Liebermann, A. Suppl. 7, 296 (1870).

⁸ Kraut, A. 156, 124 (1870).

⁹ Piria, A. 56, 37 (1845).

¹⁰ Ludwig, J. 690, (1855) и 679 (1856).

гидролизуется, но образующийся в этом случае спирт однако осмолается.¹

331. Разбавленные кислоты могут быть заменены или разбавленными основаниями, едким кали, натром, баритом или даже хлористым цинком, например, в случае гелеборина.²

332. Амиды и их производные. Все вещества, полученные от соединения какой-нибудь молекулы органического вещества с аммиаком, амином гидроксиламином, гидразином, фенилгидразином или семикарбазидом, сопровождаемого выделением частицы воды, могут быть, более или менее легко, разложены на составные части путем гидратации. Это разложение осуществляется или минеральными кислотами, при чем аммиак или аналогичные тела ими связываются, или наоборот основаниями, при чем тогда в соединение будет вступать первая молекула.

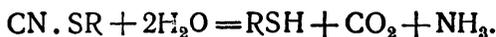
Амиды, уже гидролизующиеся при простом нагревании с водой, еще скорее расщепляются в присутствии разбавленных минеральных кислот или щелочей.

333. Гидролиз оксимов имеет место в присутствии горячей концентрированной соляной кислоты, при чем одновременно выделяются в свободном состоянии кетон или альдегид.

Фенилгидразоны уже на хладу разлагаются концентрированной соляной кислотой, при чем выделяющийся фенилгидразин с ней соединяется.

Бисдиазоуксусная кислота: $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{N} - \text{N} \\ \text{NH} \quad \text{NH} \end{array} \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ расщепляется серной кислотой, разбавленной 4 молекулами воды, с образованием двух молекул гидразина и двух молекул щавелевой кислоты.³

334. При нагревании в запаянной трубке с концентрированной серной кислотой можно добиться гидратации сульфоциановых эфиров:



Горчичные масла или изотиоцианаты дают:

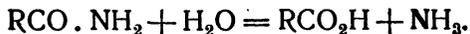


335. Наоборот, гидролиз изоциановых эфиров протекает в присутствии горячей щелочи⁴ или спиртового едкого кали:⁵



336. Амиды и замещенные амиды гидролизуются как кислотами, так и растворами щелочей.

Для амидов жирных кислот реакция ведется обычно при нагревании со спиртовым кали или натром. Она протекает очень медленно, иногда в течение многих дней. В этом случае имеем:



Образующаяся кислота нейтрализуется основанием, — это явление и может служить причиной расщепления.

337. В большинстве приведенных случаев на первый взгляд роль кислот и щелочей как катализаторов кажется неясной. Однако можно принять,

¹ Tiemann и Naarmann, B. 7, 611 (1874).

² Husemann и Marmé, Bl. 5, 455 (1865).

³ Curtius и Lang, J. pr. (2) 38, 632 (1888).

⁴ Wurtz, A. ch. (3) 42, 43 (1854).

⁵ Haller, Bl. (2) 45, 706 (1886).

что в основных исследованных реакциях, как при гидролизе амидов, весьма малые количества кислот, совершенно не соответствующие количеству аминов, вызывают сильное ускорение реакции. Это твердо установлено в случае гидролиза ацетамида разбавленными кислотами. Скорость гидролиза пропорциональна степени ионизации кислот и количеству находящихся в системе свободных ионов.¹

§ 2. Гидролиз в газообразной системе

338. Омыление эфиров. Окись титана TiO_2 , обладающая способностью легко этерифицировать спирты с жирными кислотами при $280-300^\circ$ (768), при действии водяных паров может вызвать обратное омыление эфиров. Достаточно быстрого пропускания эквимолекулярной смеси водяных паров и эфира над слоем окиси, нагретой до $280^\circ-300^\circ$, чтобы получить 30-процентное состояние равновесия. Это равновесие передвигается по мере увеличения количества водяных паров, и при большом избытке их достигается полное омыление эфира. Окись тория действует так же, но слабее.²

339. Простые эфиры. Окись тория вызывает как образование дифенилового эфира из фенола при $400^\circ-500^\circ$, сопровождаемое отщеплением воды, так и гидролиз этого эфира при той же температуре, если пары его пропускаются вместе с водяными парами.³

340. Гидролиз сероуглерода. Действие водяных паров на сероуглерод в присутствии, например, окиси железа, можно также причислить к каталитическим явлениям. Реакция, протекающая неполностью, такова:



Эта реакция применяется для очистки светильного газа, она удаляет 67% содержащегося сероуглерода. Эта очистка может быть полной, если тотчас удалять образующийся сероводород.⁴

III. Алкоголиз⁵

341. Действие спиртов на эфиры можно сравнить с омылением их водой. Подобно последнему оно увеличивается от присутствия небольших количеств сильных минеральных кислот, как серная или соляная. Если смешать первичный спирт $R'OH$ с сложным эфиром, образованным кислотой RCO_2H и спиртом более или менее сложного строения MOH , то имеем: $RCO_2OM + R'OH = MOH + RCO_2OR'$.

В свободном виде выделяется спирт MOH . Подобное явление наблюдается, если спирты метиловый, этиловый, пропиловый в присутствии малого количества соляной кислоты действуют на эфиры борнеола, глицерина и т. д. Так борнилацетат при действии метилового спирта и 1% хлористого водорода очень быстро дает борнеол и метилацетат. Глицериды, обработанные абсолютным спиртом, содержащим 1% хлористого водорода, дают глицерин и этиловый эфир соответственной жирной кислоты.⁶

342. Такое омыление, свойственное всем жирам, Haller назвал „алкоголизом“.

¹ Ostwald, J. pr. (2) 27, 1 (1883).

² Sabatier и Mailhe, C. r. 152, 494 (1911).

³ Sabatier и Espil, Bl. (4) 15, 228 (1914).

⁴ Grillet, Soc. Techn. Gaz. de France, 245 (1918).

⁵ Редакция считает полезным сохранение термина „алкоголиз“ и в русском переводе, по полной аналогии обозначаемого явления с „гидролизом“. (Прим. ред.).

⁶ Rochleder, A. 59, 260 (1846). — Berthelot, A. ch. (3) 41, 311 (1854).

Смешивают 100 г жиров с 200 г совершенно сухого метилового спирта, содержащего 1 — 2 г хлористого водорода, и нагревают смесь с обратным холодильником в течение часа на водяной бане до полного растворения.

В случае необходимости добавляется еще спирт, содержащий кислоту. Когда раствор станет совершенно прозрачным, жидкость выливается в раствор поваренной соли. Глицерин растворяется, а образовавшийся метиловый эфир всплывает наверх.¹ Эта реакция быстро протекает для масла какао² и касторового (для них достаточно нагревания в течение нескольких часов),³ но очень медленно для высыхающих масел, например, льняного.⁴ Метиловый спирт можно заменить этиловым, пропиловым, изобутиловым.

¹ Haller, С. г. 143, 657 (1906).

² Haller и Youssouffian, С. г. 143, 803 (1906).

³ Haller, С. г. 144, 462 (1907).

⁴ Haller, С. г. 146, 259 (1908).

ГЛАВА VIII

Присоединение водорода

Гидрирование в газообразной системе

Общая часть. Применение никкеля

343. Исторические сведения. Каталитические свойства мелко раздробленной платины впервые наблюдались Davy и Döbereiner'ом в начале XIX столетия, благодаря ее способности вызывать окисление. Некоторые химики пробовали применить свойства губчатой платины для других реакций, особенно для прямого присоединения водорода к различным веществам. В 1838 г. Kuhlmann сообщает, что азотная кислота или ее пары, нагретые с водородом в присутствии губчатой платины, превращаются в аммиак.¹ В 1852 г. Corenwinder наблюдает быстрое соединение иода и водорода над губчатой платиной при температуре от 200—400.² В 1863 г. Debus с помощью платиновой черни добился прямого восстановления синильной кислоты водородом в метиламин³ и обнаружил, что в этих же условиях этилнитрит превращается в спирт и аммиак. В 1874 г. de Wilde осуществил восстановление ацетилена в этилен и далее в этан при обыкновенной температуре с помощью той же губчатой платины.⁴

344. В целом ряде работ, начиная с 1897 г. Sabatier и Senderens (1897—1908), затем Sabatier и Mailhe (1904—1908), и Sabatier и Murat (1912—1914) положили основание методу, примененному в огромном числе случаев прямого гидрирования органических жидких веществ с помощью мелко раздробленных металлов в качестве катализаторов, и особенно никкеля, свеже восстановленного из окиси.⁵ Начиная с 1902 г. этот метод приобретает права гражданства, и многочисленные химики

¹ Kuhlmann, C. r. 17, 1107 (1838).

² Corenwinder, A. ch. (3) 34, 77 (1852).—

³ Debus, A. 124, 200 (1863).

⁴ De Wilde, B. 7, 352 (1874).

⁵ Результаты наших работ изложены в многочисленных оригинальных работах, из которых больше чем пятьдесят напечатаны в Comptes Rendues de l'Academie des Sciences, и в нескольких сборниках, из которых главные: 5 Kögess f. reine und angew. Chemie, Berlin, 1904, IV, 663.—Sabatier и Senderens, Conf. Soc. Chim. Paris, 1905.—Sabatier, Rev. Gén. Sc. 16, 812 (1905).—Sabatier, Rev. Gl. chim. 8, 381 (1905). Sabatier и Senderens, A. ch. (8) 4, 319 (1905).—Sabatier, VI Kongress f. rein u. angew. Ch., Rom, 1906. X. Sect. 174.—Sabatier и Mailhe, A. ch. (8) 16, 70 (1909).—Sabatier, B. 44, 1934 (1911).—Sabatier. Речь в Стокгольме при получении Нобелевской премии, Rev. Scie tif. 1, 289, 1913.—Sabatier, Le Gaz, 57 (1914).—Sabatier, Rev. Gl. Chim. 17, 185 и 221 (1914).—Sabatier и Murat, A. ch. (9) 4, 253 (1915).

одновременно с авторами этого способа работают над расширением возможности его применения.

345. Метод в главном состоит в том, что пары обрабатываемого вещества одновременно с водородом пропускаются над слоем металла-катализатора. Обычно применяются платиновая чернь или восстановленные из окислов в самой трубке никкель, кобальт, железо, медь.

Металл держится при определенной температуре; иногда это комнатная, но в большинстве случаев она лежит в пределах 150—200°. Часто наиболее благоприятной является температура, близкая к 180°.

Из всех пяти упомянутых металлов самый активный никкель. Наряду с кобальтом он один способен производить некоторые реакции гидрирования, например, гидрирование бензолного ядра. Медь наименее активна, платина и железо стоят между кобальтом и медью.

346. Аппаратура, применяемая Sabatier и его сотрудниками состоит из следующего; 1) аппарат для получения водорода; 2) трубка, содержащая металл-катализатор; 3) приспособление для одновременного впускания в трубку водорода и паров гидрируемого вещества; 4) приспособление для улавливания продуктов реакции.

347. Получение водорода. Водород для этих целей может приготовляться из гранулированного цинка и продажной соляной кислоты, разбавленной на половину своего объема водой. Удобно употреблять прибор Сен-Клер-Девилля, состоящий из двух тубулированных склянок, объемом по 10—15 литров, из которых одна наполнена гранулированным цинком, а другая соляной кислотой. Нижние тубулы склянок соединены длинным каучуком. Выделяющийся газ проходит промывные склянки, наполненные концентрированным раствором щелочи и крепкой серной кислотой. Последняя склянка снабжена предохранительной трубкой с наклеенными полосками бумаги, на которых можно по уровню жидкости отмечать давление газа. Между обоими промывными склянками помещается кран, которым можно по желанию регулировать проходящий ток газа. Соединительный каучук, находящийся позади склянки с серной кислотой, снабжен винтовым зажимом для регулирования давления в промывной склянке. Условия одинакового давления выполнены, если высота столба жидкости в предохранительной трубке стоит все время на одной определенной высоте. При одном же давлении скорость протекания газа будет постоянной и, благодаря большим объемам прибора, может держаться равномерной в течение по крайней мере шести часов.

Водород должен быть тщательно очищен от всех примесей, могущих образоваться из нечистого цинка и соляной кислоты (сернистый, мышьяковистый, фосфористый водород, пары соляной кислоты). Для этого его пропускают через раскаленную до темно-красного каления трубку из иенского стекла, наполненную стружками меди, в которой и остается большая часть загрязнений. Очистка заканчивается пропусканием через длинную трубку, наполненную кусками слегка влажного едкого кали для удержания паров кислоты и сероводорода. Газ совершенно чистый и сухой направляется далее в реакционную трубку. Полное высушивание газа по видимому является лишним. Фенол или бензол гидрируются в присутствии никкеля одинаково хорошо как влажным, так и сухим водородом.¹

Еще удобнее пользоваться продажным электролитическим водородом, который продается в железных бомбах достаточно чистым. Эти бомбы снабжены вентилями. Небольшие количества кислорода, содержащиеся в газе, могут быть удалены пропусканием через трубку с медью, раска-

¹ Sabatier и Espil, Bl. (4) 15, 228 (1914).

ленной докрасна. За ней дальше следует трубка с едким кали для высушивания.

348. Реакционная трубка. В стеклянной трубке большей или меньшей длины (0,5—1,0 м.) и 14—18 мм ширины распределяют по длине 0,35—0,8 метра тонкий слой платиновой черни или окисла того металла, который будет восстанавливаться для приготовления катализатора. Для нагревания служит ряд горелок, как у печи для элементарного органического анализа. Каждая бунзеновская горелка снабжена плоской насадкой с маленькими отверстиями, так что получается целый ряд маленьких одинаковых огоньков, дающих равномерное нагревание. Трубка лежит в жестяном полуцилиндрическом желобе на толстом слое прокаленной магнезии или мелкого песка. Температура указывается термометром, градуированным до 450°, и помещенном в жолобе рядом с трубкой. Он может передвигаться для контроля равномерности нагревания.

Указываемая термометром температура ниже, чем истинная температура внутри трубки, и разница тем больше, чем выше температура.¹ При 180—200° разница самое большее 10—15°, но при 350° может достигать 30—35°. Для большинства реакций возможен большой температурный интервал, и подобного измерения температуры вполне достаточно. В случае более точных опытов пользуются медной баней (0,65 м × 0,15 × 0,12 м), в центре которой через всю длину проходит медная трубка. Внутри медной трубки расположены реакционная трубка, с уже восстановленным катализатором, и термометр. Металлический регулятор температуры, помещенный в другой медной трубке параллельно первой, внутри бани, управляет притоком газа к нагревательным горелкам и позволяет держать жидкость бани при одной и той же определенной температуре. Жидкостью для бани до 270° может служить вареное льняное масло, а для более высоких температур смесь равных количеств нитратов калия и натрия, плавящаяся при 250°.

349. Sabatier и Mailhe с большим успехом применяют для точного гидрирования массивную бронзовую болванку 65 см длины, 10 см ширины и 7 см высоты с закругленными краями.

По всей ее длине симметрично просверлены два параллельных канала, шириной 25 мм. В одном помещается реакционная трубка с никкелем, в другом регулятор температуры. Благодаря большой массе хорошо проводящего металла достигается равномерность и быстрота нагревания. В маленькие отверстия в обоих концах трубки помещают по термометру. Сначала нагрев доводят до 350° для восстановления окиси никкеля, а затем трубку охлаждают до температуры, требуемой при реакции гидрирования.

В случае применения как катализатора никкелевого асбеста, в качестве реакционной трубки можно пользоваться U-образной трубкой, оба колена которой наполнены катализатором. Для восстановления окиси никкеля трубку нагревают до 350° в воздушной бане, а для гидрирования помещают в масляную баню около 180° или в кипящий анилин (185°).

Нагревание в печи для сжигания менее равномерно, но зато позволяет видеть внутренность трубки.

350. Очень удобно электрическое нагревание. Реакционная трубка помещается в гильзу из асбестового картона, на которую спирально намотана феррониккелевая проволока, диаметром 1 мм, прикрытая снова асбестом. С помощью добавочного сопротивления регулируют силу тока, отмечаемую амперметром. Предварительными опытами устанавливают

¹ Sabatier и Mailhe, A. ch. (8) 20, 296 (1910).

отношение между показаниями амперметра и температурой термометра, находящегося внутри трубки. Этот способ имеет преимущество перед газовым нагревом в том, что трубка нагревается равномерно по всему пространству. Более удобно применять в этом случае вместо слоя катализатора на дне трубки, пропитанную металлом пемзу, заполняющую весь объем трубки.

351. Введение вещества. Способ введения гидрируемого вещества зависит от его агрегатного состояния. Если оно газообразно, то в передней пробке вставляются две трубки, одна для водорода, другая для гидрируемого газа. Газ подается для реакции или из постоянно действующего генератора (ацетилен, углекислота), или из газометра, куда он первоначально собран (окись углерода, пропилен, закись азота) или из прибора временного действия, подающего достаточно равномерный ток газа (этилен, окись азота). Быстрота прохождения газа, как уже указано, для водорода регулируется с помощью крана, помещенного перед промывкой и винтового зажима позади нее по показаниям предохранительной трубки в промывной склянке, устроенной на подобие манометра. В случае если газ образует в приборе постоянного действия, то добавляют трубку, погруженную на известную глубину в ртуть. Она служит как бы предохранительным клапаном, и через нее будет выделяться избыточный газ.

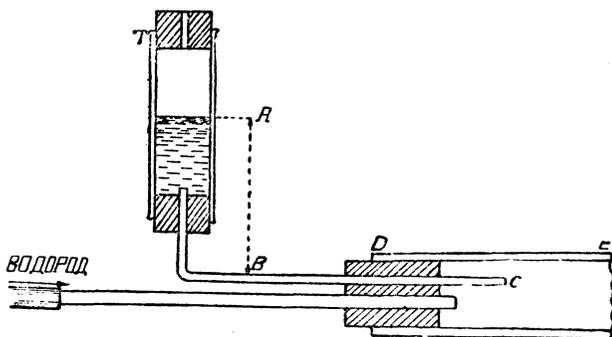


Рис. 1.

352. Для большинства жидкостей Sabatier и Sendereus сконструировали очень простое приспособление. Жидкость вводится в горячую реакционную трубку с помощью капиллярной трубки. Капилляр согнут под прямым углом. На вертикальный конец надета с помощью пробки трубка *T* (см. рис. 1), а горизонтальный проходит через переднюю пробку в реакционную трубку.

Скорость поступления жидкости в трубку зависит от диаметра капилляра и высоты столба *AB* жидкости в трубке. Если жидкость поддерживать на одном уровне, то можно получить равномерную подачу. Небходимо, чтобы жидкость не капала по каплям, а стекала бы равномерно. Для этого конец капилляра прикасается к стенке реакционной трубки, или его обрезают сразу у пробки, так чтобы жидкость стекала непрерывно. Как уже указано, скорость подачи жидкости можно регулировать двумя совершенно независимыми способами.

Капилляр можно питать из сосуда с любой поверхностью, а при очень продолжительных опытах, соединить трубку с большим сосудом, в котором уровень будет меняться весьма медленно.

Пробка (*D*) должна отстоять от нагреваемой части трубки по крайней мере на 3—4 см. Между пробкой и началом слоя катализатора должен быть промежуток около 10 см. Горячая часть трубки перед металлом служит для того, чтобы жидкость, вытекающая из капилляра, полностью переходила бы в парообразное состояние. Очень важно, чтобы вещество

¹ Вгисел, А. ch. (8) 6, 205 (1905).

в жидком состоянии не прикасалось к катализатору, потому что он от этого легко изменяется.

353. Можно также работать, пропуская ток водорода через обрабатываемую жидкость, чтоб он насытился ее парами. Если вещество очень летуче, как уксусный альдегид, пропионовый альдегид, окись азота, то его необходимо охлаждать, чтобы количество увлекаемых паров не было слишком велико. Наоборот, если оно трудно летуче, то его нагревают и держат температуру так, чтобы количество проходящего водорода было больше, чем нужно для гидрирования увлекаемых паров.

354. Для твердых веществ, температура плавления которых лежит ниже 100° , можно пользоваться указанным выше приспособлением с капиллярной трубкой. Но при этом всю переднюю часть реакционной трубки вместе с капилляром и вертикальной трубкой помещают в цилиндрическую воздушную баню, нагреваемую снизу бунзеновской горелкой.

Тепла горячего тока воздуха достаточно, чтобы поддерживать вещество расплавленным. Такой способ может применяться для фенола, крезолов, нитронафталина и нафталина. Можно применять также толстостенный медный капилляр, впаянный в дно вертикальной, также медной трубки, которая содержит вещество и может прямо нагреваться маленьким газовым пламенем.

Если температура плавления вещества лежит выше 100° , то его вносят в фарфоровой лодочке в переднюю, немного удлиненную, свободную часть трубки; испарение вещества достигается постепенным разогреванием от нагретого уже металла.

Реакция не может в этом случае продолжаться непрерывно, но каждый раз, по использовании вещества в лодочке, ее приходится прерывать. Для веществ, плавящихся ниже 180° , можно воспользоваться уже указанным выше приспособлением. Водород проходит через вещество, находящееся в жидком состоянии и нагреваемое воздушной баней, и увлекает его пары.

355. Если продукт гидрогенизации жидкий, его можно прибавлять к исходному твердому материалу, чтобы поддерживать последний в жидком состоянии. Это удобно в случае фенола и о-и м-крезолов.

Применение индифферентных растворителей, как вода или жидкие углеводороды (гексан, гептан), дает менее удовлетворительные результаты, особенно в случае воды.

356. Приспособление для улавливания продуктов реакции. Если продукты реакции исключительно газы, их улавливают по выходе из трубки в пневматической ванне, которая во многих случаях, чтоб уменьшить растворимость газа, наполняется раствором поваренной соли. Рекомендуются с помощью градуированного цилиндра и термометра измерять скорость выделения газа. Сравнивая ее со скоростью поступления газа в реакционную трубку, можно иногда получить полное представление о течении реакции.

357. Если продукты реакции частично или полностью жидкие, то выходной конец трубки снабжается конденсационной установкой. Для веществ трудно летучих достаточно склянки с двумя тубусами. В случае значительной летучести при обыкновенной температуре применяют U-образную трубку, снабженную внизу тубусом, при помощи которого она соединяется с сосудом, куда стекает конденсат. U-образная трубка помещается в колокол, содержащий холодную воду, лед или охлаждающую смесь. Газы, выходящие через второе колено U-образной трубки, собираются по-прежнему над водой, где и измеряются.

358. Если в числе продуктов реакции есть тела, твердые при обыкновенной температуре, то они конденсируются в задней, холодной части

трубки, по другую сторону катализатора. В этом случае трубка должна на большой кусок выдаваться из печи и лежать слегка наклонно, чтобы жидкость, сконденсировавшаяся на холодных частях, не могла течь обратно.

Гидрирование в присутствии никкеля

359. Об условиях приготовления никкеля как хорошего гидрирующего катализатора, уже говорилось в главе II (54). Там же указывался способ получения восстановлением окиси — металла, с исключительными каталитическими свойствами.

Никкель, восстановленный при красном калении (ниже 700°), обладает способностью вызывать все виды гидрирования, особенно превращать бензол в циклогексан.¹

Восстановленный выше 750° или хотя и при низшей температуре, но затем нагретый выше 750° , никкель уже не может гидрировать бензол.

Он не пирофорен и при лежании на воздухе в весе не увеличивается; он способен действовать только в некоторых случаях, например, при гидрировании нитропроизводных.

360. Как было уже указано, присутствие хлора, брома, даже в малых количествах, понижает активность никкеля, поэтому для приготовления окиси нельзя исходить из хлорида. Окись, полученная прокаливанием сульфата при красном калении, дает хорошие результаты.

Трудно здесь перечислить все те предосторожности, которые необходимо принимать, чтобы спасти металлический катализатор от отравления. Особенно трудно уберечься от различных загрязнений катализатора, наступающих то быстро, то медленно, и которые приводят к полному прекращению его деятельности. Это так называемое явление устарения катализатора.

361. По Darzens'у восстановленный никкель может существовать в различных формах, следующих одна за другой: α , β , γ .

Весьма активная форма γ получается восстановлением при 260° , и она неустойчива и при этой температуре.

При дальнейшем же нагревании она переходит в форму β , менее активную и при светлокрасном калении в форму α , совершенно не пригодную для гидрирования.² По мнению автора для гидрирования бензола годится только никкель γ . Это противоречит наблюдениям Sabatier и Espil'я, уже приведенным выше. Изменение никкеля, быстрое при высокой температуре, может также, хотя медленнее, протекать и при низкой температуре и объясняет устарение металла, даже при полном отсутствии возможности отравления.³

362. Значение температуры реакции. Каждый род гидрирования требует определенного температурного интервала. Нижняя граница температуры определяется необходимостью иметь как исходный материал, так и продукт реакции в парообразном состоянии. Повышение температуры до известной границы ускоряет реакцию и усиливает возможную скорость пропускания вещества через трубку.

Выше верхней температурной границы (часто она лежит очень близко к границе начала реакции) замечается изменение характера явления и оно даже может полностью идти в обратном направлении. Например, гидрирование бензола над никкелем начинается при 70° , с повышением температуры скорость реакции увеличивается и достигает максимума при $180-200^{\circ}$. Затем она снова начинает замедляться и при 300° совершенно

¹ Sabatier и Espil, Bl. (4) 15, 779 (1914)

² Darzens, Bl. (4) 15, 771 (1914).

³ Darzens, С. г. 137 869, (1904)

прекращается. При этой температуре циклогексан обратно разлагается с образованием бензола и водорода.

363. При гидрированиях около 300° ароматическое ядро остается незатронутым, и водород присоединяется только по месту этиленовых и ацетиленовых связей в боковых цепях. Стирол $C_6H_5 \cdot CH:CH_2$ при гидрировании над никкелем при 300° почти количественно превращается в этилбензол $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, а при понижении температуры до 180° далее в этилциклогексан $C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_3$. При температурах выше 300° бензольное ядро начинает распадаться. В случае самого бензола наступает следующая реакция: $C_6H_6 + 9H_2 = 6CH_4$.²

364. Если вещество может присоединить несколько атомов водорода, то выбирая различные температуры, можно останавливать реакцию на желаемой ступени гидрирования.³ При гидрировании антрацена над никкелем при 180° образуется пергидроантрацен $C_{14}H_{24}$ и додекагидроантрацен, при 200° — октогидроантрацен и при 260° — тетрагидроантрацен.⁴

365. Легче всего протекает гидрирование тех веществ, для которых возможен большой температурный интервал, например, насыщение этиленовых двойных связей или восстановление нитропроизводных. С другой стороны самые трудные те, у которых полезный температурный промежуток очень мал, например гидрирование бензольного ядра, особенно в случае дифенолов, пирогаллола,⁵ бензойных эфиров и хинолина.⁶

366. Как было уже упомянуто (166), гидрирующее влияние тонко раздробленного никкеля можно приписать быстрому образованию гидрюра на поверхности никкеля при действии водорода. Этот гидрюр легко диссоциирует и отдает водород при соприкосновении с веществами, способными его присоединять. Регенерированный металл снова тотчас образует гидрюр и может бесконечное число раз повторять реакцию.

Невозможность с одним и тем же металлическим катализатором осуществить различные виды гидрирования, можно объяснить предположением, что никкель может давать с водородом различные соединения.

Никкель, восстановленный из хлорида, или при температуре выше 700°, очевидно дает только один гидрид, подобный медному, и способен действовать только на нитропроизводные или этиленовую двойную связь. Только не отравленный никкель, восстановленный из окиси, полученной из нитрата при низкой температуре, может давать пергидрид и способен присоединять водород к ароматическому ядру (166).

Обзор результатов, полученных при гидрировании в присутствии никкеля в газообразной системе

367. Реакции каталитического гидрирования в присутствии никкеля, можно разделить на 4 группы.

1. Простое удаление кислорода без присоединения водорода.
2. Одновременное восстановление и присоединение водорода.
3. Присоединение водорода по месту многократных связей между различными атомами.
4. Гидрирование, приводящее к разложению молекулы.

¹ Sabatier и Murat, A. ch. (9) 4, 255 (1915).

² Sabatier и Senderens, A. ch. (8) 4, 334 (1905).

³ Sabatier и Mailhe, C. r. 137, 240 (1903).

⁴ Godchot, A. ch. (8) 12, 468 (1907).

⁵ Sabatier, B. 44, 1997 (1911).

⁶ Sabatier и Murat, C. r. 158, 309 (1914).

Восстановление, не сопровождаемое одновременным присоединением водорода

368. Восстановление водородом над никкелем большею частью сводится к отнятию кислорода в форме воды. Также может удаляться и сера в виде сероводорода.

369. Соединения, содержащие азот и кислород. Примером первого случая будет восстановление закиси азота в азот, протекающее уже при обыкновенной температуре без образования аммиака или гидразина. Если в смеси обоих газов увеличивать содержание закиси азота, температура начинает подыматься, и передняя часть слоя никкеля раскаляется. В результате заметно частичное разложение закиси с образованием красных паров двуокиси азота. Последняя восстанавливаясь в присутствии нагретого слоя никкеля образует немного аммиака. ¹

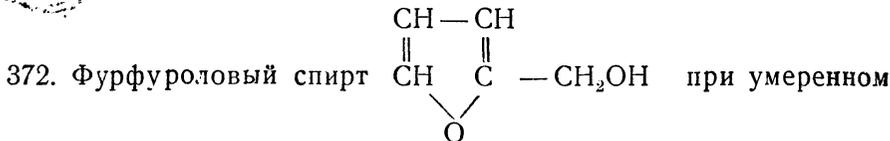
370. Ароматические спирты. При гидрировании ароматических спиртов над никкелем при 350—400° гидроксил замещается водородом и образуются соответственные углеводороды. ²

Бензиловый спирт превращается в толуол, фенил этиловый—в этилбензол, бензгидрол $C_6H_5CH(OH)C_6H_5$ количественно в дифенилметан, фенил-р-толилкарбинол в фенил-р-толилметан. Пары трифенилкарбинола при пропускании над никкелем при 400° вместе с бензолом и водородом легко дают трифенилметан.

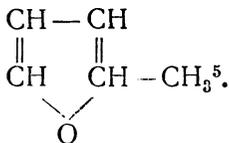
Эта реакция особенно легко удаётся, если углерод боковой цепи, связанный с гидроксильной группой, находится рядом с тем углеродом цепи, при котором есть водородный атом, т. е. если существует группа $>CH-OH$.

В этом случае сначала вследствие отщепления воды образуется углеводород, с непредельной боковой цепью, который затем гидрируется. Толилдиметилкарбинол $CH_3C_6H_4CH(OH)(CH_3)_2$ легко отщепляет воду в присутствии слабо активного никкеля и дает цимол. Цимол в свою очередь гидрируется над сильно активным никкелем ниже 180° в ментан. ³

371. Фенолы и полифенолы при нагревании выше 250°. Фенол над никкелем при 250—300° отщепляет воду и дает бензол, $C_6H_5OH + H_2 = C_6H_6 + H_2O$. Реакция протекает очень медленно, и много фенола остается неизменным. Если же пытаться поднимать температуру, то разлагается и бензол с образованием метана. Все три крезолы ведут себя так же и дают толуол. Дифенолы: пирокатехин, резорцин, гидрохинон при 250° подвергаются той же реакции. Оба гидроксила восстанавливаются последовательно, образуя сначала фенол, затем бензол. ⁴



гидрировании над никкелем при 190° может дать метил фурфуран



¹ Sabatier и Senderens, C. r. 135, 278 (1902).

² Sabatier и Murat, A. ch. (9) 4, 258 (1915).

³ Смирнов, Ж. 41, 1374 (1909).

⁴ Sabatier и Senderens, A. ch. (8) 4, 429 (1905).

⁵ Padoa и Ponti, Lincei, 15 (2) 612 (1909).

373. Сероуглерод. При гидрировании ниже 200° он образует продукт присоединения очень неприятного запаха (492). При работе выше 450—500° с избытком водорода получается: $CS_2 + 2H_2 = 2H_2S + C$. Этой реакцией пользуются для очистки каменноугольного газа от сероводорода, где содержание его доходит до 0,02%. Газ, освобожденный от сероводорода Ламинговой массой, нагревается до 400° и пропускается через стальную трубку 7 см ширины, наполненную пемзой, пропитанной никкелем, затем охлаждается и проходит через очиститель для удаления химическим путем образовавшегося сероводорода. Благодаря осаждению угля и действию серы поверхность никкеля скоро становится неактивной. Тогда необходимо нагреть ее в токе воздуха, при чем углерод сгорает. Хотя никкель при этом окисляется, но при дальнейшем употреблении первые порции газа восстанавливают его в металл.

Газовый завод в Гринвиче имеет такую установку, через которую ежедневно проходит более чем 500 000 м³ светильного газа. ¹

Восстановление с одновременным присоединением водорода

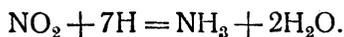
374. Такое восстановление можно рассматривать как действительное замещение кислорода, а в некоторых случаях галоида, водородом.

375. Хотя окислы азота и выходят за рамки данной книги, мне все же кажется нелишним коснуться вопросов их каталитического восстановления и отношения к нитро- и нитрозосоединениям.

Окись азота, NO, легко восстанавливается ниже 180° с образованием аммиака и воды, но затем она может реагировать с образовавшимся аммиаком и тем сильнее, чем выше температура, и давать азот и воду.

При увеличении содержания окиси азота в газовой смеси возрастает и количество выделяющегося азота. ²

376. При пропускании над холодным восстановленным никкелем водорода, предварительно прошедшего через слой охлажденной до 0° двуокиси азота, заметно легкое разогревание, благодаря образованию азотистого никкеля. ³ При нагревании до 180° появляются белые пары нитрата и нитрита аммония. Они гидрируются далее в аммиак и воду. Окончательно имеем:



Если благодаря разогреванию сосуда с двуокисью азота, будет увеличиваться содержание ее в водороде, образование белых паров сильно возрастает. Передняя часть металлического слоя раскаляется, и все заканчивается взрывом. ⁴

377. Пары азотной кислоты, пропускаемые вместе с водородом над никкелем при 200°, дают довольно много нитрата аммония. При 350° образуются только аммиак, вода и свободный азот.

378. Алифатические нитропроизводные. Нитрометан при 150°—180° количественно, без всяких побочных реакций, восстанавливается в метиламин. Но выше 200°, особенно около 300° этот последний частично превращается в метан и аммиак. ⁵ Наряду с этим образуются ди- и три-метиламины, благодаря реакции, аналогичной гидрированию нитрилов.

Нитроэтан также легко при 200° превращается в этиламин, в сопровождении некоторого количества диэтиламина, триэтиламина и аммиака.

¹ Carpenter, J. Gas. Light. 126, 928 (1914). — Evans, J. chem. Ind. 34, 9 (1915)

² Sabatier и Senderens, C. r. 135, 278 (1902).

³ Sabatier и Senderens, A. ch. (7) 7, 413 (1905).

⁴ Sabatier и Senderens, C. r. 135, 226 (1902).

⁵ Sabatier и Senderens, C. r. 135, 226 (1902).

При 300° реакция усложняется появлением этана, и затем метана, как следствия диссоциирующего влияния никкеля на этан. Но это вторичное образование углеводородов в данном случае меньше, чем у нитрометана.

379. Ароматические нитропроизводные. Нитробензол быстро восстанавливается в анилин над никкелем при 200°. Однако одновременно происходит восстановление в циклогексиламин и т. д. (467). Если пользоваться слабо активным никкелем, то образуется один анилин, без продуктов дальнейшего гидрирования.¹ Выше 250° часть нитробензола переходит в бензол и аммиак. Эта реакция усиливается выше 300°; при этом сам бензол разлагается, выделяя метан. Орто-и мета-нитротолуолы между 200°—250° ведут себя так же. Благодаря меньшей способности к гидрированию ароматического ядра у толуидина, чем у анилина, они получаются в чистом виде.

Эта реакция применяется в промышленности. Было предложено смесь паров воды и водорода пропускать через нитробензол при 120°, а затем насыщенную смесь проводить через трубку при 120° над восстановленным никкелем. Выход должен быть теоретическим.²

380. α -Нитро-нафталин дает при 300° прекрасные белые иглы α -нафтил-амина. При 330° и еще сильнее выше 380° начинает выделяться аммиак, и наряду со все уменьшающимися количествами нафтиламина, появляются нафталин и тетрагидронафталин:³



381. Динитропроизводные превращаются с такой же легкостью. Динитробензолы при 190°—210° дают соответственные диамины. При работе выше 250° появляется аммиак, и начинается образование анилина.³

Динитротолуолы дают при 175—180° толуилендиамины, но выше 190° главным образом аммиак и толуидин.⁴

382. Нитрофенолы при 160—190° гладко дают аминифенолы, наряду с небольшими количествами аммиака, фенола и анилина.⁵

383. Эфиры азотистой кислоты. Главной разницей между нитропроизводными углеводородов и их изомерами, эфирами азотистой кислоты, считается их отношение к гидрогенизации. Нитропроизводные дают амины, в то время как эфиры образуют спирты и аммиак без всяких следов аминов. Но в противоположность этому Gaudion нашел, что эфиры азотистой кислоты, так же как нитропроизводные, над никкелем легко гидрируются в амины. Метил и этилнитриты гидрируются при 180°, пропил и изопропилнитрит — при 200°, изобутил- и изоамилнитрит — при 220°. Благодаря вторичной, широко выраженной, реакции получаются одновременно первичные, вторичные и третичные амины (вторичных больше всего). В случае изоамилнитрита образуются около 31% изоамиламина, 62% диизоамиламина и 7% триизоамиламина. Для объяснения этих результатов Gaudion предполагает, что нитриты при температуре реакции предварительно превращаются в изомерные нитропроизводные.⁶ Было доказано, что такое превращение действительно вызывается даже одним нагреванием. Оно начинается заметно при 100° и протекает быстро при 125°—130°.⁷

Если работать при более низких температурах, 125°—130°, над никкелированным асбестом, то гидрирование затрагивает как собственно нитрит,

¹ Sabatier и Senderens (loc. cit).

² Farbwerke Höchst, D. R. P. 282 492 (1913).

³ Mignonac, Bl. (4) 7, 154 (1910).

⁴ Mignonac, Bl. (4) 7, 823 (1910).

⁵ Mignonac, Bl. (4) 7, 270 (1910).

⁶ Gaudion, A. ch. (3) 25, 129 (1912).

⁷ Neogi и Chowdurg, Chem. Soc. Trans. 109, 701 (1916).

пока еще неизмененный, так и изомерные нитропроизводные. В результате из эфиров получают спирты и аммиак, а из нитропроизводных только первичные амины и полное отсутствие вторичных и третичных. Метил-, этил-, пропи́л-, изобутил- и изоамил-нитриты ведут себя согласно указанному.¹

384. Оксимы. Аليفатические альдоксимы и кетоксимы легко восстанавливаются водородом в присутствии никкеля при 180°—220° и дают при этом первичные, вторичные и малое количество третичных аминов. Главными продуктами для ацетальдоксима будет диэтиламин, для оксима энантола $C_6H_{13}CH:NOH$, напротив, первичный гептиламин. Оксим ацетона наряду с изопропиламино́м дает в два раза большее количество диизопропиламина и весьма немного третичного амина. Аналогичные

результаты получаются с оксимами бутанона-2 $\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CH:NOH$, пентанона-2, пентанона-3, и 2-4-диметил-3-пентанона.²

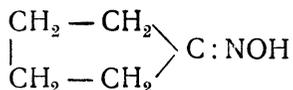
Этот метод может служить для приготовления с хорошими выходами вторичных аминов вторичных спиртов, обычно приготовляемых с большим трудом.

385. Этот метод также применим и для ароматических кетоксимо́в, несмотря на трудность приведения их в парообразное состояние без разложения. Рекомендуется употреблять быстрый ток водорода при температуре, возможно более низкой. Оксим ацетофенона $C_6H_5CNOHCH_3$, пропускаемый над никкелем при 250°—270°, дает небольшое количество

первичного амина $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CH.NH_2$, более значительно количество вторич-

ного и немного ацетофенона, регенерированного действием воды, образовавшейся во время реакции. Не так хороши результаты для оксима пропиофенона, где наряду с небольшими количествами первичного и вторичного аминов, образуется много фенилпропилена и фенилпропана. Еще менее утешительны они в случае оксима бутирофенона. Наоборот, этот способ с успехом может применяться для оксима бензофенона в спиртовом растворе. Выход первичного амина достигает 70%. Немного при этом образуется и вторичного амина.³

386. Гидроароматические кетоксимы. Оксим циклогексанона при 190° над никкелем дает гладко циклогексиламин, в сопровождении малого количества дициклоксамина и анилина. Результаты менее удовлетворительны в случае оксимо́в трех метилциклогексаноно́в; выходы амино́в здесь очень малы.⁴ Гидрирование оксима циклопентанона



протекает при 180° над никкелем совершенно правильно. Смесь образовавшихся аминов на половину состоит из дициклопентиламина, первичный и третичный амины составляют по четверти общего количества. Оксим β-метилциклопентанона дает аналогичные результаты.⁵

Оксим ментона при гидрировании над никкелем образует первичный и вторичный амин, наряду с небольшими количествами регенерированного

¹ Neogi и Chowdurg, Chem. Trans. 111, 899 (1917).

² Mailhe, C. r. 140, 1691; и 141, 115; также Bl. (4) 15, 327.

³ Mailhe и Murat, Bl. (4) 9, 464 (1911).

⁴ Amouroux, Bl. (4) 9, 214 (1911).

Sabatier и Mailhe C. r. 158, 985 (1914).

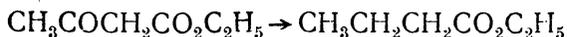
ментона.¹ Оксим камфоры также дает соответственный амин с довольно хорошим выходом.²

387. Амиды жирных кислот. Пары ацетамида около 230° легко с выделением воды переходят в этиламин.

Благодаря действию никкеля на первичные амины, одновременно также образуется немного диэтиламина, и выделяется аммиак. Пропионамид ведет себя точно также.³

388. Ацетоксусный эфир при гидрировании над никкелем подвергается тройной реакции:⁴

1. Гидрированию благодаря замещению:



2. Расщеплению на осколки CH_3COCH_2 и $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, которые гидрируются каждый в отдельности. Первый в ацетон и далее в изопропиловый спирт, а второй в этилформиат, который в условиях опыта расщепляется на этиловый спирт и окись углерода; окись углерода затем восстанавливается в метан.

3. Конденсации молекул с образованием твердой дегидрацетовой кислоты. Эта кислота сама может действовать при нагревании на ацетоксусный эфир. В присутствии никкеля она получается при нагревании до 250° без водорода.⁵ $2\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 = (\text{CH}_2\text{CO})_4 + 2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$.

389. Ароматические альдегиды. В противоположность алифатическим ароматические альдегиды при гидрировании над никкелем не переходят в спирты.

Кислород их молекулы замещается водородом, при чем образуются ароматические углеводороды, переходящие далее при температуре ниже 250° в циклогексановые. В известной мере имеет место и расщепление альдегидов на окись углерода и углеводород (619). Таким образом, из бензойного альдегида при 240°—250° образуется бензол и толуол по следующим уравнениям: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH} + 2\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH} = \text{CO} + \text{C}_6\text{H}_6$, кроме того незначительные количества циклогексана и метилциклогексана.⁶

390. Ароматические кетоны. Гидрирование моноароматических кетонов над слабо активным никкелем или выше 250° ограничивается образованием углеводородов.

Ацетофенон $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ дает, благодаря замещению кислорода H_2 этилбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$, п-толилметилкетон $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COCH}_3$ — п-метилэтилбензол, п-бутилацетофенон $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$ — п-бутилэтилбензол, и бензилацетон $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ — бутилбензол.⁷

При гидрировании около 180° с активным никкелем, способным переводить бензол в циклогексан, есть опасность дальнейшего действия на ароматические углеводороды и превращения их в циклогексановые производные. Но от этого можно уберечься, если работать с никкелем, настолько измененным, что он не способен гидрировать бензольное ядро, или с любым никкелем, но при температурах выше 300°, т. е. при таких, при которых наступает дегидрирование циклогексановых углеводородов даже в присутствии избытка водорода.⁸ Это относится также

¹ Mailhe и Murat, Bl. (4) 9, 464 (1911).

² Aloy и Brustier, Bl. (4) 9, 734 (1911).

³ Mailhe, Bl. (3) 35, 614 (1906).

⁴ Sabatier и Mailhe, Bl. (4) 3, 232 (1908).

⁵ Geuther, Zeit. f. Chem. 28 (1856).

⁶ Sabatier и Senderens, C. r. 137, 301 (1903).

⁷ Darzens, C. r. 139, 868 (1904).

⁸ Sabatier и Murat, A. ch. (9) 4, 263 (1915).

и к кетонам с двумя ароматическими радикалами. При 300° над никкелем они количественно превращаются в соответственные углеводороды.

Бензофенон при 300° полностью превращается в дифенилметан. При 160° из него образуется дициклогексилметан. Дезоксибензоин $C_6H_5CH_2COC_6H_5$ при 350° дает дибензил $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$. Также превращается и дибензилкетон $C_6H_5CH_2COC_6H_5$ при 400° в симметрический дифенилпропан с выходом 70%. При этом заметно образование толуола, благодаря расщеплению молекулы кетона и выделению окиси углерода. Далее эта последняя превращается в метан. Тот же углеводород получается при прямом гидрировании над никкелем дифенил-1-пропана $C_6H_5COCH_2CH_2C_6H_5$.¹

391. α -Нафтилметилкетон дает α -этилнафталин; β -нафтилметилкетон и бутирлнафталин ведут себя точно так же.²

Гексагидроантрон C_6H_{10} $\left\{ \begin{array}{l} CH_2 \\ CO \end{array} \right\} C_6H_4$ при гидрировании при 200° дает октогидроантрацен: C_6H_{10} $\left\{ \begin{array}{l} CH_2 \\ CH_2 \end{array} \right\} C_6H_4$.³

Метилциклопентанон при 250° над никкелем также очень хорошо превращается в метилциклопентан.⁴

Дигидрокамфорон $CH_3 \cdot CH \left\{ \begin{array}{l} CO \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\} CH \cdot CH(CH_3)_2$ при гидрировании при 180° дает 1-3-метилизопропилциклопентан с температурой кипения 132°.⁵

392. Ароматические diketоны. Diketоны, также как и простые кетоны, восстанавливаются водородом над никкелем в углеводороды.⁶

Бензил $C_6H_5COCOC_6H_5$ при 220° дает симметричный дифенилэтан или дибензил $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$, в виде прекрасных белых кристаллов. При этом незаметно никаких побочных реакций. Тот же результат получается при гидрировании бензоина. При 210°—220° он гидрируется в дифенилэтан. 1-фенилбутан-1-3-дикетон или бензоилацетон, $C_6H_5COCH_2COC_6H_5$, реагирует при гидрировании над никкелем при 200° по двум направлениям. Во-первых, вследствие главной реакции $\frac{4}{5}$ всего вещества превращаются в бутилбензол, во-вторых, благодаря склонности β -дикетониров к разложению, происходит разрыв на две части C_6H_5CO и CH_3COCH_2 . Каждая из этих частей гидрируется сама по себе и дает толуол и ацетон. Ацетон далее переходит в изопропиловый спирт.

393. Ангидриды двуосновных кислот. Во всех исследованных до сих пор случаях гидрирование ангидридов двуосновных кислот над никкелем при умеренном нагревании приводило только к образованию лактонов соответственных оксикислот. Ангидрид янтарной кислоты дает

бутиролактон ⁷ $\left. \begin{array}{l} CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH_2 - CO \end{array} \right\} O$. Фталевый ангидрид над никкелем при 200°

количественно переходит в фталид $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH_2 \\ CO \end{array} \right\} O$. Даже при работе при

¹ Sabatier и Murat, A. ch. (9) 4, 264 (1915).

² Darzens и Rost, C. r. 146, 933 (1908).

³ Godchot, Bl. (4) 1, 712 (1907).

⁴ Зелинский, Bl. 44, 2781 (1911).

⁵ Godchot и Taboury, C. r. 156, 470 (1913).

⁶ Sabatier и Mailhe, C. r. 145, 426 (1907).

⁷ Eukmann, Chem. Weekblad, 4, 191 (1907).

130° и с очень активным никкелем не удается заместить вторую карбонильную группу.¹ Камфарный ангидрид полностью превращается в камфолид.

394. Окись углерода. Прямое гидрирование окиси углерода в присутствии никкеля представляет простой метод приготовления метана. Реакция начинается при 180°—200° и протекает очень быстро при 230°—250° без всяких осложнений. Если работать в теоретических отношениях: 3 объема водорода на 1 объем окиси углерода, превращение проходит почти количественно. Объем газа сокращается до одной трети и состоит почти из чистого метана.

При гидрировании, производимом ниже 250°, никкель заметно не изменяется и может применяться бесконечно долго. После охлаждения он выглядит слегка обугленным, но остается таким же пирофорным и нацело растворяется в разбавленной соляной кислоте. С избытком окиси углерода, реакция протекает не так полно. В опыте при 240° с 85 объемами окиси углерода и 51 объемом водорода, почти одна треть этого последнего проходит через трубку неизменной, хотя скорость не превышала скорости указанных выше опытов.

395. Выше 250° реакция усложняется, благодаря разрушающему действию никкеля на молекулу окиси углерода.

Последняя начинает разлагаться на уголь и угольную кислоту (614). Образующаяся угольная кислота частично восстанавливается. Чем выше температура, тем больше количество угольной кислоты, так как скорость образующей ее реакции быстро увеличивается с повышением температуры. Так, теоретическая смесь, дающая при 250° количественно метан, при 380° образует газ, состоящий из 10,5% углекислоты, 67,9% метана и 21,6% водорода. Водяной газ в тех же условиях дает 52,6% углекислоты, 32,8% метана и 7% водорода. С дальнейшим увеличением содержания окиси углерода гидрирование становится все более неполным, водород все больше проходит неиспользованным и все сильнее увеличивается количество угольной кислоты.²

396. Углекислота. Угольная кислота так же легко, как и окись углерода, гидрируется в метан. Реакция начинается при 230°, протекает очень быстро при 300° и до 400° не создает никаких осложнений. Теоретически смесь в этом случае должна состоять из 4 об. водорода на 1 объем углекислоты. При работе со смесями, более богатыми водородом, углекислота затрачивается почти нацело. Из смеси 82 об. водорода и 18 об. углекислоты, пропускаемой через трубку с никкелем со скоростью 55 см³ в минуту, образуется газ, содержащий при 258°—17,2 об. углекислоты, и при 283°—только 0,5 об.

397. Реакция, осуществляемая при 300° с избытком водорода, может служить способом приготовления чистого метана. Для сжижения метана, очищенного от углекислоты, применяются соответственные охладительные установки.³ Водород при этом остается в газообразном состоянии.

398. Применение реакции при фабрикации светильного газа. Образование метана при гидрировании над никкелем окиси углерода или углекислоты может быть применено для промышленного приготовления газа, богатого метаном. Такой газ обладает большой теплотворной способностью и может применяться как для нагревания, так и для освещения.⁴

Если имеется в распоряжении золород (электролитический или полу-

¹ Godchot, Bl. (4) 1, 243 (1907).

² Sabatier и Senderens, C. r. 134, 514 (1902).

³ Sabatier и Senderens, C. r. 134, 680 (1902).

⁴ Sabatier, 6. Intern. Kongress f. reine u. ang. Ch., Rom. 1906.

ченный пропусканием паров воды над раскаленным железом) гидрогенизация углекислоты представляет выгодный способ получения метана. ¹

Но специальное приготовление водорода слишком дорого. Возможно также использование водяного газа, газа Siemens'a и Riché.

399. Водяной газ в зависимости от температуры получения имеет различный состав. При светлокрасном калении образуются одинаковые объемы водорода и окиси углерода. При весьма темном красном калении — только углекислота и водород $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$. При промежуточной температуре — вишнево-красном калении, реакция протекает следующим образом: $2C + 3H_2O = CO + CO_2 + 3H_2$. Если в этом последнем случае удалить из смеси углекислоту (охлаждением, поглощением раствором поташа и т. д.), то получается смесь $CO + 3H_2$, дающая при пропускании над никкелем при 230°—250° совершенно чистый метан. Из 5 объемов такого водяного газа образуется 1 объем метана. Практические затруднения заключаются в регулировании температуры никкеля между 230°—250°. Выше 250° происходит выделение угля, вредящее никкелю.

400. Второй путь может быть следующий: водяной газ, полученный при более высокой температуре, состава приблизительно $CO + H_2$ пропускается над никкелем при 400°—500°. Окись углерода полностью исчезает, превращаясь частью в метан, частью разлагаясь на углекислоту и уголь, оседающий на никкеле (614). После удаления углекислоты этот газ представляет смесь, весьма богатую метаном. Полученный в указанных выше условиях (395) он содержит 83,8% метана и 15% водорода. Теплотворная способность такого газа равняется 7.800 кал. на каждый куб. м, вместо 2.880 кал. первоначального водяного газа. Этот газ называется газом первой фазы. Если пропускать водяной пар над оставшейся тесной смесью никкеля и угля при 400°—500°, то он будет действовать на уголь с образованием водорода и углекислоты. Эти последние тотчас реагируют между собой и выделяют метан. Получающаяся смесь водорода, метана и углекислоты представляет газ с большой теплотворной способностью, из него необходимо только удалить углекислоту. Это будет газ второй фазы, не так богатый метаном как первый. Никкель при этом освобождается от осевшего угля и снова может служить для реакции первой фазы. ²

401. Третий путь. Газ второй фазы можно получить прямо приготовляя тесную смесь угля и никкеля пропусканием при 400°—500° различных газов, богатых окисью углерода, например генераторного газа Siemens'a.

Окись углерода разлагается с образованием угля и углекислоты. После этого, пропуская над этой угольной массой при 400°—500° перегретый водяной пар, можно получить смесь метана, водорода и угольного ангидрида. Остается только удалить из нее угольную кислоту. ³

402. Четвертый путь. Обе, описанные выше, фазы реакции (400) могут быть соединены вместе. Достаточно направить одновременно над никкелем при 400°—500° смесь с содержанием, соответственным водяному газу (или газу Riché) ⁴ и перегретому пару. В этом случае окись углерода заменяется водородом, метаном и угольной кислотой, и если удалить эту последнюю, сразу получается готовая к применению смесь водорода и метана.

Этот способ оказывается достаточно экономичным. Для получения 1 м³ газа в течение часа требуется меньше 1 кг никкеля. Кроме того,

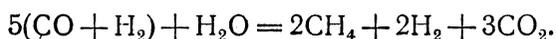
¹ Sabatier, Франц. пат. 356471 (1905).

² Sabatier, Франц. пат. 355900. (1905).

³ Sabatier, Франц. пат. 355900 (1905).

⁴ Газ Riché представляет собою смесь окиси углерода, водорода, метана и углекислоты и получается из дерева и вообще содержащих целлюлозу материалов.

если газ проходит через установку уже очищенный, особенно, вдобавок пропущенный через медные стружки, нагретые до 600°, то никкель бесконечно долго сохраняет свою активность. Применяя водяной газ, можно легко получить газ с содержанием 48% метана и 52% водорода. Такой газ обладает теплотворной способностью, выше чем 5800 кал. на 1м³. Он совершенно не содержит окиси углерода, содержание которой в каменноугольном газе достигает 8—15% и не обладает, следовательно ядовитостью этого последнего. В указанных условиях реакция, протекающая между водяным газом и водяными парами в присутствии никкеля, может быть выражена следующим равенством:



Теоретически 5 об. водяного газа дают 2 об. смеси с 50% метана. Практически выход едва достигает 1 об. метановой смеси на 3 об. водяного газа, который всегда содержит некоторое количество углекислоты.

403. Применение холодильных установок позволяет удобно изменить первый процесс (398). Приготовленный при возможно более высоких температурах водяной газ состоит из $\text{CO} + \text{H}_2$ с небольшими примесями азота и угольной кислоты. Применяя охлаждение, можно ожигить $\frac{3}{4}$ всей окиси углерода и получить смесь $\text{CO} + 4\text{H}_2$, которая, проходя над никкелем при 200°—250°, дает газ состава точно $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$, соответствующий каменноугольному газу. Предварительное охлаждение конденсирует все вещества, вредные для катализатора, содержащиеся в водяном газе (сернистый газ и т. д.) и, следовательно гарантирует большую продолжительность действия катализатора. Жидкая окись углерода после испарения может применяться для нагревания катализатора или для двигателей.¹

404. Ароматические галоидопроизводные. Прямое восстановление галоидопроизводных в присутствии никкеля протекает с различной легкостью. Оно очень легко осуществимо для хлорпроизводных, хуже для бромистых и с большим трудом для иодистых производных. Причина этого очевидна. Она кроется в различной степени сродства галоида к водороду, с уменьшением его в указанном порядке.

При пропускании паров монохлорбензола над никкелем при 160° вместе с сильным током водорода, отмечается сильное поглощение газов.

Выделяющийся конденсат состоит из циклогексана, без заметного содержания хлорциклогексана. Хлор связывается с никкелем, поверхность которого, превращаясь в хлорид, теряет свою каталитическую активность. Уже через короткое время начинает выделяться неизменившийся хлорбензол. При повышении температуры до 270° происходит сильное выделение хлористого водорода. Образующийся при этом конденсат состоит из смеси бензола и хлорбензола. Они затем могут быть легко отделены друг от друга.

Параллельно образуется немного дифенила в виде оседающих кристаллов

405. При обработке полихлоридов бензола выше 270° с водородом над никкелем происходит такое же явление. Атомы хлора постепенно замещаются водородом.

m-Дихлорбензол дает смесь 30 частей бензола, 60 частей монохлорбензола и 10 частей неизмененного вещества. p-Дихлорбензол дает 35% бензола и 65% монохлорпроизводного. Перхлорбензол C_6Cl_6 ведет себя при 270° аналогичным образом. Он дает смесь, главным образом, 1-2-4-трихлорбензола, дихлор-, монохлорбензола и бензола. Присутствие алифатических цепей или гидроксильных групп облегчает реакцию. Хлортолуол восста-

¹ Sabatier, 2 Kältetekongress, 1, 115 (1912).

навливается скорее, чем хлорбензол. 2-4-6-трихлорфенол при 270° легко дает около 70% фенола в смеси почти с одним о-хлорфенолом.

Еще легче реакция протекает для аминовых производных. Хлоранилин при 270° образует солянокислый анилин.

У хлорнитробензола одновременно восстанавливается нитрогруппа и замещается водородом хлор. При 270° он также дает солянокислый анилин.¹

406. Можно предвидеть, что бромпроизводные будут труднее восстанавливаться водородом.

Образующиеся неустойчивые соединения брома с никкелем не так легко разлагаются водородом.

Но все-таки реакция довольно хорошо протекает при 270° для монобромбензола, для 1-4-монобромтолуола, для броманилина и бромнитробензола.

2-4-6-трибромфенол легко дает фенол, в сопровождении 1-4-монобромфенола и 1-2-4 дибромфенола.

407. Труднее всего реакция протекает для иодпроизводных. Моноиодбензол, при пропускании с водородом над никкелем при 270° не дает непрерывного выделения иодистого водорода. Образуется немного бензола и дифенила, но реакция быстро прекращается, так как иодистый никкель водородом не восстанавливается. Если пропускать затем чистый водород, то замечается выделение иодистого водорода. Но в присутствии иодбензола оно тотчас останавливается, вероятно потому, что способность водорода к иодированию у этого вещества сильнее, чем способность водорода к восстановлению иодюра. Практически восстановление иодбензола в бензол можно осуществить пропуская попеременно смесь иодбензола с водородом и чистый водород при 270° над никкелем.²

408. Эфиры галоидо производных жирных кислот. Пары эфиров моно-, -ди-, -и трихлоруксусной кислоты при пропускании в смеси с избытком водорода при 300° переходят в соответственные уксусные эфиры. Этиловый эфир бромуксусной кислоты также легко дает уксусноэтиловый эфир.³

Присоединение водорода

409. Многочисленные случаи, при которых гидрирование состоит в присоединении водорода, будут рассмотрены в следующем порядке.

1. Прямое присоединение водорода к углеродному атому.
2. Двойная связь между двумя углеродными атомами: этиленовая связь $C=C$.
3. Тройная связь между двумя углеродными атомами: ацетиленовая связь $C\equiv C$.
4. Тройная связь между углеродом и азотом: $C\equiv N$.
5. Двойная связь между углеродом и азотом: $C=N$.
6. Двойная связь между углеродом и кислородом: $C=O$.
7. Ароматическое ядро.
8. Различные кольца.
9. Сероуглерод.

¹ Sabatier и Mailhe, С. г. 133, 245 (1904).

² Sabatier и Mailhe, С. г. 133, 245 (1904).

³ Sabatier и Mailhe, С. г. 169, 758 (1919).

1. Прямое присоединение водорода к углеродному атому

410. Прямое соединение углерода и водорода с образованием ацетилена в пламени вольтовой дуги впервые наблюдалось Berthelot¹. Можно было предвидеть, что, благодаря пирогенетическим свойствам ацетилена, его будут сопровождать метан и этилен. Bone и Jerdan действительно обнаружили, что углерод и водород при 1200° образуют 1—2% метана.² Berthelot, который вел реакцию в кварцевой трубке и с чистым углеродом, не мог доказать образования метана и отнес открытие английских химиков за счет загрязнений в примененном ими угле.³

411. По Henseling'у водород и уголь в присутствии тонко раздробленного никкеля образуют метан уже при 300°. Sabatier и Senderens пропускали водород над тесной смесью угля и никкеля, образующейся при действии окиси углерода на восстановленный никкелем при 250°—300°. Они нашли, что при этом действительно образуется метан, но наряду с водяными парами.

Через некоторое время реакция прекращается, несмотря на то, что в никкеле еще остается много угля. Начальное образование метана и воды они объяснили присутствием на никкеле кислородсодержащих соединений, образовавшихся ранее при пропускании окиси углерода. Выше 400° окись углерода не дает устойчивых кислородсодержащих веществ на никкеле и поэтому в присутствии такой смеси, полученной выше 400°, метан не образуется.⁴

412. Но с другой стороны Maueг и Altmayer наблюдали, хотя и очень медленное образование метана над углем в присутствии никкеля или меди. При всех температурах выше 250° никкель уже разлагает метан обратно на углерод и водород. Благодаря противоположной реакции образования метана, устанавливается некоторое равновесие, при котором для каждой данной температуры образуется определенное количество метана. То же самое будет в случае замены никкеля кобальтом. Количество метана, находящееся в равновесии при разных температурах, будет на 100 частей объема следующим:

при 250°	98,8	частей.
“ 536°	51,2	“
“ 625°	24,7	“
“ 850°	1,6	“

Процесс протекает настолько медленно, что основывать на нем получение метана не имеет смысла. Скорость, с которой необходимо было-бы пропускать газ, чтоб достигнуть равновесия, не должна была бы превышать 0,2—0,3 см³ в минуту.⁵

2. Этиленовая двойная связь

413. Этиленовая двойная связь при гидрировании над никкелем легко присоединяет два атома водорода. Эта реакция может быть осуществлена как в присутствии никкеля, восстановленного выше 500°, так и ослабленного загрязнениями.

414. Углеводороды. Этилен гидрируется над никкелем уже при 30°. Реакция протекает с выделением тепла, может продолжаться бесконечно

¹ Berthelot, A. ch. (4) 13, 143, (1868).

² Bone и Jerdan, Soc. 71, 42 (1897).

³ Berthelot, A. ch. (8) 6, 183 (1905).

⁴ Sabatier и Senderens Bl. (4) 1, 107 (1907).

⁵ Maueг и Altmayer, B. 40, 2134, (1907).

долго и дает исключительно этан. При 130—150° гидрирование протекает еще скорей.¹

В присутствии избытка водорода этилен восстанавливается полностью. В случае избытка этилена, исчезает весь водород и из образовавшейся смеси этана и этилена пропусканием через бромную воду легко можно выделить чистый этан.

Эта реакция применяется в технике для изготовления чистого этана для нужд холодильных установок. Смесь одинаковых объемов водорода и этилена пропускается через трубку 1 м. длины и 7,5 см ширины, наполненную восстановленным никкелем и нагретую до 200°. При скорости газа 2 куб. м в час образуется смесь с 80% этана. Затем эту смесь помещают под давлением 30—40 атм. в бомбы, наполненные пемзой, с нанесенным на нее никкелем. Здесь происходит окончательное соединение оставшегося водорода и этилена.² Выше 300° никкель разлагает этилен (913), выделяется углерод и образуется метан и более высокие жидкие алифатические углеводороды.³

415. Остальные углеводороды олефинового ряда при 160° без всяких осложнений переходят в соответственные углеводороды. Однако при температурах выше 200°, особенно при 300°, отчасти может происходить разрыв углеродной цепи и образование предельных углеводородов и с меньшим числом углеродных атомов и небольшая доля более сложных продуктов.

Пропилен $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ начинает реагировать уже на холоду и до 200°, в присутствии небольшого избытка водорода, дает исключительно пропан, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$. В случае избытка пропилена, особенно выше 200°, может образоваться незначительное количество жидких высших углеводородов с запахом нефти. При температурах еще более высоких начинается разложение пропана, сопровождаемое большим или меньшим обугливанием.

Триметилэтилен или 2-метилбутен (CH_3)₂C : CH · CH₃ при 150° в присутствии избытка водорода количественно переходит в чистый метилбутан. 2-гексен дает гексан; каприлен или 1-октен при 160° без всяких осложнений дает октан.⁴

Гидрирование 2-2-диметил-3-метилпентана над никкелем при 160° приводит к образованию 2-2-3-триметилпентана, с т. кип. 110,5°, 2-этил-5-метилгексен дает 2-5-диметилгептан с т. кип. 135°.⁵ 2-Нонен полностью переходит в нонан. 5 Метилпропил-октен дает соответственный метилпропил-октан. Циклогексил-4-гептен — циклогексилгептан.⁶

416. Применяя никкель, слегка отравленный или ослабленный, можно прогидрировать боковые непредельные цепи ароматических соединений, не затрагивая самого ядра. То же самое можно осуществить при работе с активным никкелем, но при температуре выше 300°.

Таким путем стирол $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ переходит исключительно в этилбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$; о-, м- и п-2-толилпропилен в о-, м-, и п-цимол; ⁷ 1-фенил-2-пропилпентен дает 1-фенил-2-пропилпентан.

Стильбен или дифенилэтилен при 240° над слабо активным никкелем превращается в дибензил $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; 1-2-дифенил-1-пропен и 1-1-дифенил-2-пропен дают соответственные дифенилпропаны. Аналогично ведут

¹ Sabatier и Senderens, C. r. 124, 1359 (1897)

² Sprent, J. Soc. Chim. Ind. 32, 171 (1913).

³ Sabatier и Senderens, C. r. 134, 1127 (1902).

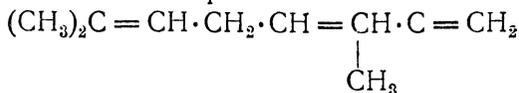
⁴ Claake и Jones, Am. Soc. 34, 170 и 54 (1912).

⁵ Clarke и Adams, Am. Soc. 37, 2536 (1915).

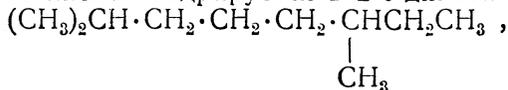
⁶ Murat и Amouroux, J. Pharm. Chim. (7) 5, 473 (1912).

⁷ Sabatier и Murat, C. r. 156, 184 (1913).

себя и дифенилбутен и дифенилпентен, правильно переходящие в отвечающие им насыщенные углеводороды.¹ Оцимен базиликового эфирного масла или 2-6-диметил-2-5-7-октатриен



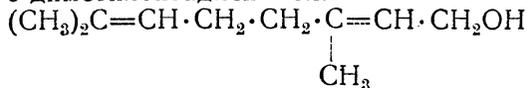
при 130 — 140° над никкелем гидрируется в 2-6-диметилоктан



кипящий при 158°. ²

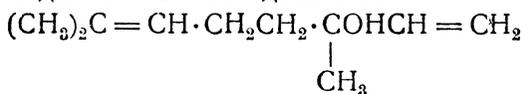
417. Непредельные спирты. Водород в этом случае присоединяется по двойной связи, не затрагивая спиртовой группы. Аллиловый спирт $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ при 130° — 170° над никкелем легко восстанавливается в чистый пропиловый спирт, с весьма малой примесью пропионового альдегида. ³

Гераниол, 2-6-диметилоктадиен-8-ол:



при гидрировании при 130° — 140° дает соответственный диметилотилалколь, наряду с малыми количествами диметилоктана.

Линалоол, 2-6-диметил-2-7-октадиен-6-ол



дает при гидрировании тот же продукт. ⁴

Цитронеллол, $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$

дает дигидроцитронеллол. ⁵

Было уже сказано (209) что гидрирование вторичных непредельных спиртов над никкелем при 200° приводит к образованию изомерных насыщенных кетонов, вместо ожидаемых предельных спиртов.

418. Сложные эфиры. Гидрирование эфиров непредельных кислот над никкелем протекает очень легко независимо от места нахождения двойной связи.

Эфиры акриловой кислоты при 180° дают соответственные эфиры пропионовой кислоты.

Этиловый эфир диметилакриловой кислоты дает таким же путем эфир изовалериановой кислоты; ундециленовый эфир дает ундециловой. Так же ведет себя и эфир энанталуксусной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Эфиры непредельных ароматических кислот также присоединяют водород по двойной связи, не затрагивая ядра. Метилкоричный эфир, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CH} \cdot \text{COOCH}_3$, легко переходит в эфир гидрокоричной кислоты — $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{COOCH}_3$. Эфиры фенилизокротоновой кислоты ведут себя так же. ⁶

¹ Sabatier и Murat, A. ch. (9) 4, 284 до 297 (1915).

² Enklaar, B. 41, 2085 (1908).

³ Sabatier, C. r. 144, 879 (1907).

⁴ Enklaar R. 27, 411 (1908), и B. 41, 2085 (1908).

⁵ Haller и Martine, C. r. 140, 1298 (1905).

⁶ Darzens C. r. 144, 328 (1907) и Bl. (4) 1, 179 (1907).

419. Непредельные эфиры. Пары алилового эфира в присутствии избытка водорода при 138°—140° над никкелем нацело переходят в пропиловый эфир.¹

Изосафрол $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \left\langle \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \right\rangle \text{CH}_2$ гидрируется только в боковой цепи, без изменений в молекуле и дает дигидросафрол.²

420. Непредельные альдегиды. Акролеин при 160° дает пропиновый альдегид, который затем, при продолжительном гидрировании, превращается в пропиловый спирт.³

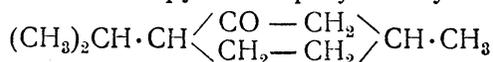
Кротоновый альдегид при 125° восстанавливается в масляный альдегид с 50% выхода. Кроме того, благодаря вторичному гидрированию образуется около 20% бутилового спирта.⁴

421. Непредельные кетоны. Присоединение водорода по двойной связи протекает здесь довольно быстро и не сопровождается восстановлением кетонной группы в спиртовую. Окись мезитила $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ превращается при 160°—170° в метилизобутилкетон⁵ в сопровождении небольших количеств соответственного спирта, и даже углеводорода (2-метилпентана).⁶ Метилгексенон $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{COCH}_3$ дает метилгексанон.

3-метил-3-гептен-5-он при 180° в 3-метил-5-гептанон и 2-4-8-триметил-4-нонен-6-он переходят в соответствующие предельные кетоны.⁷

Форон $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ при гидрировании над никкелем при 160°—170° дает количественно диизобутилкетон (валерон).⁸ При 225° кроме того образуется спирт и предельный углеводород.⁹

422. Этиленовая связь в пулегоне $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C} \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{CH} - \text{CH}_3$ легко насыщается при гидрировании при 140°—160° над никкелем. При этом без изменения кетонной группы образуется пулегоментон¹⁰



Камфорон, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{C}=\text{C} \cdot (\text{CH}_3)_2$ дает при 130° дигидрокамфорон с

т. кип. 182°.¹¹

423. Непредельные кислоты. Гидрирование непредельных кислот протекает очень легко и без всякого вреда для катализатора. Кротовая кислота $\text{CH}_3 - \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ при 190° количественно восстанавливается в масляную. Олеиновая и изомерная ей элаидиновые кислоты, увлекаемые быстрым потоком водорода, восстанавливаются над никкелем в твердую стеариновую кислоту.¹²

3. Тройная ацетиленовая связь

424. При пропускании над холодным восстановленным никкелем смеси водорода с малым количеством ацетилена, металл нагревается и тем сильнее,

¹ Sabatier, C. r. 144, 1879 (1907)

² Henrard, C. (2) 1512 1907.

³ Sabatier и Senderens, A. ch. (8) 4, 399 (1905).

⁴ Douris, Bl. (4) 9, 922. (1911).

⁵ Darzens, C. r. 140, 152 (1905),

⁶ Skita, B. 41, 2938, (1908).

⁷ Bodroux и Taboury, C. r. 149, 422 (1909).

⁸ Sabatier и Mailhe, A. ch. (8) 16, 79 (1909).

⁹ Skita, loc cit.

¹⁰ Heller и Martine, C. r. 140, 1298 (1905).

¹¹ Godchot и Taboury, C. r. 156, 470 (1913).

¹² Jabatier и Mailhe. A. ch. (8) 16, 73 (1909).

чем больше количество ацетилена. В случае 1 об. ацетилена на 2 об. водорода температура в начале металлического слоя достигает 150°. Уменьшение объема газа исключительно велико, больше чем это следует по уравнению: $C_2H_2 + 2H_2 = C_2H_6$.

Объем уменьшается до одной четверти, несмотря на то что остается часть неизмененного ацетилена и этилена.

Причиной такого уменьшения объема является образование порядочного количества высших, частично жидких, углеводородов. Никкель слегка покрывается углем. В присутствии избытка водорода имеет место исключительно образование этана.

425. При дальнейшем увеличении содержания ацетилена, металл разогревается еще сильнее; образуется много жидких продуктов, среди которых можно обнаружить гидроароматические и ароматические углеводороды. Наконец металл совершенно раскаляется, как в том случае, когда ацетилен один пропускается над никкелем (914).¹

426. Энантилиден (α -гептин) легко переходит в нормальный гептан.²

4. Тройная связь углерода и азота

427. Легкость гидрирования нитрилов $RC : N$ над никкелем дает возможность получать из них первичные амины одновременно с вторичными и третичными. Образование этих последних будет следствием побочной реакции, сопровождаемой отщеплением аммиака. Главной составной частью полученного продукта будет вторичный амин. Имеем:



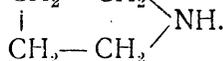
428. Аليفатические нитрилы. Цианистоводородная кислота гидрируется выше 250° и образует моно-, ди- и три метиламины и аммиак.

Ацетонитрил легко гидрируется при 200°. Продукт реакции состоит приблизительно из 60% диэтиламина и моно- и триэтиламина, по 20% каждого. В случае пропионитрила дипропиламин составляет около 80% выхода. Изоапронитрил (изоамилцианид) дает преимущественно вторичный амин; первичный амин присутствует в незначительных количествах. При этом образуется немного углеводорода (2-метилпентана). Как видно, гидрирование нитрилов представляет удобную реакцию для получения особенно вторичных аминов.³

429. Ароматические нитрилы. Для ароматических нитрилов результаты менее благоприятны. Реакция дает главным образом углеводороды и аммиак. Однако гидрирование бензонитрила дает некоторый выход бензиламина и дибензиламина; *p*-толунитрил дает также некоторое количество соответствующих первичного и вторичного аминов.⁴

430. Дицианид. Этиленцианид образует нормальным путем известное количество тетраметилендиамина:

$CN \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN + 4H_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, затем, вследствие расщепления, аммиак и пирролидин⁵



5. Двойная связь между углеродом и азотом

431. Изонитрилы. Аليفатические изонитрилы (карбиламины) $R \cdot N = C$ старыми методами, основанными на восстановлении мокрым путем, не могли

¹ P. Sabatier и Senderens, С. г. 128, 1173 (1899).

² Sabatier и Senderens, С. г. 135, 87 (1902).

³ Sabatier и Senderens, С. г. 140, 482 (1905).

⁴ Fréboult, С. г. 140, 1036 (1905).

⁵ Gaudion. Bl. (4) 7. 824 (1910).

быть прогидрированы; вместо гидрирования наступало гидролитическое расщепление. Наоборот, над никкелем при температуре 160°—180° они присоединяют 2 молекулы водорода и переходят во вторичные амины типа R-NH-CH₃. Благодаря частичной изомеризации изонитрилов в нитрилы и последующему их гидрированию, образуются небольшие количества первичных и вторичных аминов, R-CH₂-NH₂ и (R-CH₂)₂NH. Метилизонитрил дает 80% выхода диметиламина. Никкель при этом покрывается коричневой смолистой массой, и активность его уменьшается.

Этилизонитрил дает в качестве главного продукта метилэтиламин, наряду с небольшими количествами пропил- и дипропиламина.

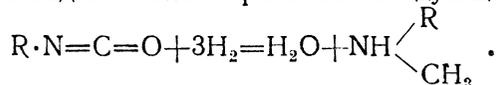
Третичный бутилизонитрил при 170°—180° превращается в метил-третичный бутиламин, до сих пор другими путями не полученный.

При температуре реакции 220°—250°, образовавшийся вторичный амин разлагается с выделением аммиака и углеводорода.¹

432. А ли ф а т и ч е с к и е и з о ц и а н а т ы. Чтобы покончить с изонитрилами необходимо упомянуть здесь об изоциановых эфирах, хотя они подвергаются не только простому присоединению водорода, но также замещению водородом кислородного атома.

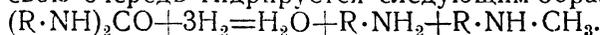
Результат полученный в обоих случаях, один и тот же.

Главная реакция над никкелем протекает следующим образом:



Мешает образование воды, так как она мгновенно реагирует с изоцианатом, образуя замещенную мочевину (R·NH)₂CO и уголекислоту.

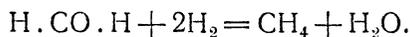
Мочевина в свою очередь гидрируется следующим образом:



В конце концов получается известное количество первичного амина и далее, благодаря уже указанному выше действию металла, вторичные и третичные амины. Этилизонитрат дает значительное количество метилэтиламина и диэтиламина со следами этиламина и триэтиламина.²

6. Двойная связь между углеродом и кислородом

433. А ли ф а т и ч е с к и е а л ь д е г и д ы. При гидрировании при 180° они гладко переходят в соответственные спирты, без всякого побочного образования гликолей или ацеталей. Формальдегид при 90° энергично образует метиловый спирт, при этом получается также вода и метан по уравнению:



Благодаря образованию на поверхности никкеля слоя жидкого триокси-метилена, активность катализатора со временем уменьшается. Для избежания этого приходится повышать температуру, но тогда усиливается разложение альдегида и образование метана (508). Укусный альдегид восстанавливается в этиловый спирт при 140°. При 200° наступает заметное разложение альдегида.

Пропионовый альдегид при 100—145° дает пропиловый спирт.

Изомасляный и изовалериановый альдегиды ведут себя так же. При 135—160° они превращаются в соответственные спирты с выходом 70%. Остаток состоит из неизмененного альдегида и небольшой примеси ацетала.

¹ Sabatier и Mailhe, С. г. 144, 955 1907.

² Sabatier и Mailhe, С. г. 144, 824 (1907).

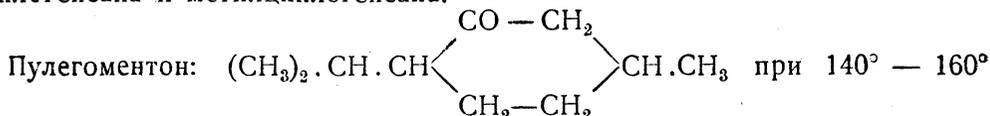
434. Ароматические альдегиды не превращаются в спирты, но образуют главным образом углеводороды. Бензойный альдегид при 210° — 235° дает бензол, толуол и некоторое количество циклогексановых производных.

Наряду с реакцией: $C_6H_5CHO + 2H_2 = C_6H_5CH_3 + H_2O$ никкель вызывает разложение бензальдегида по следующей схеме: $C_6H_5CHO = C_6H_6 + CO$. Образующаяся окись углерода частично восстанавливается в метан.¹

435. Фурфурол, C_4H_3OCON при 110° дает фурфуроловый спирт с известным количеством вторичных продуктов (372 и 487).²

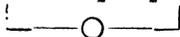
436. Алифатические кетоны. Жирные кетоны при гидрировании над никкелем превращаются во вторичные спирты без образования побочных продуктов, например, пинаконов, как это бывает в случае восстановления классическим методом с помощью натрия или натриевой амальгамы. Гидрирование уже по одному тому имеет превосходство, что оно дает почти количественный выход. Этот метод очень удобен и рационален для получения вторичных спиртов, например, изопропилового спирта из ацетона, или для восстановления метилэтилкетона, диэтилкетона, метилпропилкетона, метилизопропилкетона, метилбутилкетона. Превращение начинается только при 200°. ³ Диизопропилкетон, ⁴ диизобутилкетон ⁵ в тех же условиях легко превращаются во вторичные спирты. Выше 200° гидрирование приводит к другим результатам. При гидрировании ацетона между 200° и 300° над никкелем не образуется ни изопропилового спирта, ни пинакона, а только метилизобутилкетон (т. кип. 114°) в сопровождении диизобутилкетона (т. кип. 165°). ⁶ При гидрировании при 300° метилнонилкетон не дает соответственного спирта, но разнообразные продукты, в том числе и кетон $C_{23}H_{44}O$. ⁷

437. Алициклические кетоны. Циклопентанон восстанавливается в циклопентанол с 50% выхода. Его сопровождает циклопентан и около 40% бициклического кетона $C_{10}H_{16}O$, циклопентилциклопентанона. Этот кетон образуется от смыкания двух колец. ⁸: α -метилциклопентанон и метил- β -циклопентанон при 150° дают соответственные спирты и большое количество диметилциклопентилпентанона, образовавшегося также от соединения двух колец. ⁹ Циклогексанон и три метилциклогексанона ниже 180° гладко гидрируются во вторичные спирты, с образованием малых количеств циклогексана и метилциклогексана. ¹⁰



над активным никкелем превращается в смесь ментана и пулегона. ¹¹

438. Кетонокислоты. Левулиновая кислота $CH_3COCH_2.CN_2CO_2H$ при 250° дает γ -оксивалериановую кислоту, которая тотчас переходит в валеролактон ¹² $CH_3CH_2.CN_2CO$.



¹ Sabatier и Senderens, C. r. 137, 301 (1903).

² Padoa и Ponti, Lincei, 15 (2), 610 (1906).

³ P. Sabatier и Senderens, C. r. 137, 301 (1903).

⁴ Amouroux, Bl. (4) 7, 154 (1910).

⁵ Mailhe, Bl. (4) 15, 327 (1914).

⁶ Lessieur, C. r. 156, 795 (1913).

⁷ Haller и Lessieur, C. r. 150, 1013 (1910).

⁸ Godechot и Taboury, C. r. 152, 881 (1911).

⁹ Godechot и Taboury, Bl. (4) 14, 591 (1913).

¹⁰ Sabatier и Senderens, A. ch. (8) 4, 402 (1905).

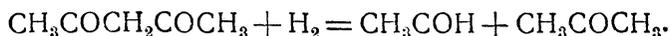
¹¹ Haller и Martine, C. r. 140, 1298 (1905).

¹² Sabatier и Mailhe, A. ch. 15, 78 (1903).

439. Дикетоны. В случае дикетонов результаты гидрирования меняются в зависимости от расположения кетонных групп.¹

Алифатические α-дикетоны. Диацетил $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ при гидрировании при $140^\circ\text{--}150^\circ$ количественно превращается в смесь 2-3-бутанола: $\text{CH}_3\text{CHOH}\cdot\text{COCH}_3$ и бутандиола: $\text{CH}_3\text{CHOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_3$.

440. Алифатические β-дикетоны. Ацетилацетон $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ при 150° дает две реакции, идущие рядом. Одна часть его гидрируется нормально в пентанолон: 2-4- $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{COCH}_3$; вторая часть, большая, расщепляется на два осколка:



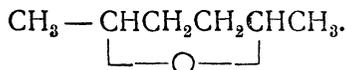
Затем уксусный альдегид и ацетон переходят в этиловый и изопропиловый спирты.

Метилацетилацетон: $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$ подвергается только расщепле-



нию.

441. Алифатические γ-дикетоны. Ацетонилацетон при 190° количественно гидрируется, но только не в соответственный гликоль, но в его ангидрид, образующийся вследствие отщепления воды:



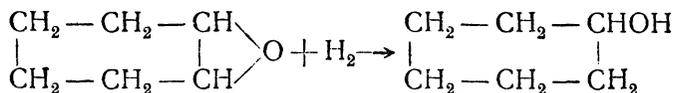
442. Ароматические кетоны. Ароматические кетоны и дикетоны переходят при гидрировании не в спирты, а, главным образом, в углеводороды (390).

443. Хиноны. Хиноны могут рассматриваться как ненасыщенные ароматические кетоны. Они легко гидрируются при 200° и дают, присоединяя водород, с хорошим выходом дифенолы. Обыкновенный хинон количественно превращается в гидрохинон, так же как и толухинон, п-ксилохинон и тимохинон.

При температурах выше $220^\circ\text{--}250^\circ$, наоборот, получается мало дифенолов, а вместо них, водород, вода, монофенолы и даже ароматические углеводороды.²

444. Этиленовые окиси. Вероятно, все окиси могут обычным путем гидрироваться над никкелем. На опыте это доказано только в одном случае, именно циклогексеноксида.

При 160° он переходит с количественным выходом в циклогексанол³



7. Гидрирование бензольного ядра

445. Гидрирование ароматического ядра долгое время считалось очень трудно выполнимым. Действием концентрированной иодистоводородной кислоты при 250° бензол не превращался, как это ожидалось, в циклогексан, но благодаря молекулярным перемещениям, в изомерный углеводород метилпентаметилен, кипящий при 69° ⁴. Для толуола и ксилола

¹ Sabatier и Mailhe, C. r. 144, 1086 (1907).

² Sabatier и Mailhe, C. r. 146, 457 (1908).

³ Brunel, A. ch. (8) 6, 237 (1909).

⁴ Sabatier и Senderens, C. r. 132, 1254 (1901).

результаты лучше. Здесь уже получают некоторые количества желаемых гидроароматических углеводородов. Метод этот весьма неудобен и многие производные циклогексана не могли быть получены таким путем. Они выделялись утомительными способами из кавказской нефти или готовились сложным синтетическим путем.

Фенол и его гомологи, анилин и другие ароматические амины также не поддавались прямому гидрированию.

Присоединение водорода было достигнуто только к бензойной и фталевой кислотам с помощью амальгамы натрия или иодистоводородной кислоты.

446. В 1900 г. Lunge и Akinoff, пропуская водород и пары бензола над платиновой чернью заметили, что они соединяются даже на холоду, а еще лучше при нагревании до 100°. На основании уменьшения объема они вычислили, что здесь должен образовываться циклогексан.

Та же реакция над губчатым палладием приводила лишь к образованию циклогексена C_6H_{10} . Однако, так как каталитическая активность металла была быстро исчерпана, им не удалось выделить ни одного из продуктов конденсации.¹ Применение восстановленного никкеля в большинстве случаев приводит к гладкому гидрированию ядра. Оно протекает при 180° без всяких изомеризаций и обычно без образования побочных продуктов, а главное дает очень хороший выход. Без сомнения это самая важная реакция, вызываемая никкелем, как катализатором.

447. Ароматические углеводороды. Гидрирование бензола в циклогексан над никкелем проходит при температурах от 70° и выше. Скорость реакции увеличивается с температурой приблизительно до 170°—190°. При этой температуре гидрирование очень быстрое и без побочных реакций. Еще выше, особенно выше 300°, часть бензола восстанавливается в метан, и на никкеле оседает немного угля. Полученный циклогексан в большинстве случаев совершенно чист, но иногда содержит немного неизмененного бензола, и тем больше, чем сильнее „утомление“ никкеля. Бензол легко удаляется встряхиванием со смесью 1 объема дымящей азотной кислоты и 2 объемов концентрированной серной.²

448. Гомологи бензола тем же путем могут гидрироваться над никкелем при 150°—180° и дают производные циклогексана.

Метилпроизводные бензола: толуол, триксилола, мезитилен, псевдокумол при обработке ниже 250° дают почти количественный выход соответственных метилциклогексановых производных. Они слегка загрязнены следами исходного материала, но и здесь, так же как и в случае бензола, от них легко освободиться встряхиванием со смесью азотной и серной кислот.

Насыщенные циклические углеводороды при этой операции не страдают.

449. В случае производных бензола с длинными боковыми цепями, как этил, изопропил, пропил, бутил и т. д., наряду с требуемыми замещенными циклогексанами (все-таки являющимися главным продуктом реакции), образуется, благодаря отщеплению боковых цепей, некоторое количество других насыщенных углеводородов. Этилбензол дает кроме этилциклогексана немного метилциклогексана и эквивалентное количество метана. Из пропилбензола образуются незначительные количества метил- и этилциклогексана. Если боковая цепь разветвленная, эта побочная реакция усиливается. Например, п-цимол (метилизопропилбензол) дает 66% п-метилизопропилциклогексана и около 16% диметилциклогексана и столько же п-метилэтилциклогексана.

¹ Lunge и Akinoff, Z. anorgan. Ch. 24, 191 (1900).

² Sabatier и Senderens, C. r. 132, 210 (1910).

В виду того, что повышение температуры увеличивает образование побочных продуктов, не рекомендуется нагревать никкель выше 180°.

450. Из полученных этим способом углеводородов необходимо упомянуть: метилциклогексан, тридиметилциклогексана 1-3-5 и 1-3-4-триметилциклогексан, пропил и изопропилциклогексан, п-метилэтилциклогексан, триметилизопропилциклогексана (ментаны) и диметилизобутилциклогексан.¹

451. Выше 250°, особенно выше 300°, образование циклогексанов уменьшается, благодаря возникающей обратной реакции дегидрогенизации, скорость которой увеличивается все сильнее (641).

452. Фенилэтилен (стирол) при 160° над никкелем переходит в этилциклогексан. Наоборот со слабым активным никкелем при 200° образуется только этил-бензол.²

Фенилацетилен: $C_6H_5C \equiv CH$ при 180° дает исключительно этилциклогексан.³

453. Полифениленовые углеводороды. Гидрирование этих веществ при 170° всегда приводит к присоединению шести водородных атомов к каждому бензольному ядру. Благодаря их трудной летучести (температура кипения у них лежит выше 250°), пары их приходится протягивать над никкелем с помощью сильного тока водорода. Реакцию не удается провести за один раз, и образовавшийся конденсат подвергается вторичному гидрированию.

Для превращения дифенилметана $C_6H_5CH_2C_6H_5$ в дициклогексилметан достаточно однократного пропускания.

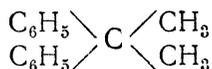
Еу k m a n n получил из дифенила только фенилциклогексан:⁴ $C_6H_5 \cdot C_6H_{11}$ с т. кип. 240°, в то время как Sabatier и Murat⁵ добились образования дициклогексила: $C_6H_{11} \cdot C_6H_{11}$, плавящегося при 4°, т. кип. 233°, и на который смесь серной и азотной кислоты не действует.

Также и симметричный дифенилэтан (добензил): $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$ количественно переходит в α - β -дициклогексилэтан: $C_6H_{11}CH_2CH_2C_6H_{11}$, т. кип. 270°.

α - α -дифенилэтан: $(C_6H_5)_2CH \cdot CH_3$ уже не так легко превращается в α - α -дициклогексилэтан с т. кип. 256°.

Все четыре дифенилпропана с большей или меньшей легкостью превращаются при 170° в дициклогексилпропаны.

Только в случае четвертичного углеводорода: β - β -дифенилпропана:



происходит сильное расщепление молекулы в изопропилциклогексан, этилциклогексан, метилциклогексан и даже циклогексан. Пять дифенилбутанов при 170° легко дают соответственные дициклогексилбутаны. Такой же результат дают и дифенилпентаны, начинающие кипеть выше 300°⁶.

454. Трифенилметан: $CH(C_6H_5)_3$ в зависимости от температуры гидрирования дает сначала дициклогексилфенилметан: $C_6H_5CH(C_6H_{11})_2$ и затем трициклогексилметан:⁷ $CH(C_6H_{11})_3$.

Наоборот, для симметричного тетрафенилэтана: $(C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_5)_2$ гидрирование не удается. Попытка его восстановления при 230°—240°,

¹ Sabatier и Senderens, С. г. 132, 561 и 1254 (1901). — Sabatier и Murat, С. г. 156, 184 (1913).

² Sabatier и Senderens, С. г. 132, 1254 (1901).

³ Sabatier и Senderens, С. г. 135, 88 (1902).

⁴ Eukman, Chem. Weekbl. 1, 7 (1903).

⁵ Sabatier и Murat, С. г. 154, 1300 (1912).

⁶ Sabatier и Murat, A. ch. (9), 4, 303 (1915).

⁷ Godchot, С. г. 147, 1057 (1903).

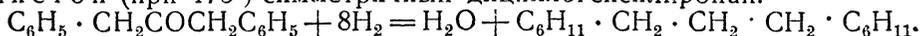
в присутствии очень активного никкеля, приводит лишь к образованию дициклогексилметана, т. е. к гидрированию обеих половин молекулы. ¹

455. Гидринден, который можно рассматривать, как производное бензола с предельной боковой цепью: $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{matrix} CH_2$, присоединяет шесть атомов водорода и образует дициклононан: C_9H_{16} с т. к. 163°. ²

Флуорен $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{matrix}$, гидрируется над никкелем при 150° исключительно в декагидрофлуорен, т. к. 258°. ³

456. Ароматические кетоны. При гидрировании в присутствии очень активного никкеля, при невысокой температуре, происходит как замещение кислорода в группе CO, так и присоединение водорода к ядру (390).

Ацетофенон в этих условиях дает этилциклогексан, а дибензилкетон (при 175°) симметричный дициклогексилпропан: ⁴



457. Фенолы. У фенола и его гомологов над никкелем легко гидрируется ядро. Фенол при 180° дает циклогексанол $C_6H_{11}OH$, с небольшой примесью неизмененного фенола (5—10%), циклогексанона и циклогексана. Этот сырой продукт, кипящий между 155°—165°, очищается вторичным пропусканием над никкелем при 150°—170°, фенол и циклогексанон при этом полностью переходят в циклогексанол. ⁵

458. о-Крезол при температуре 200°—220° дает о-метилциклогексанол с выходом больше, чем 90%. При этом образуется немного кетона, легко удаляемого затем встряхиванием с бисульфитом.

Мета-крезол дает в тех же условиях смесь спирта и кетона. Вторичным гидрированием удаётся превратить их в почти чистый метациклогексанол. Пара-крезол превращается при 200°—250° в пара-метилциклогексанол, содержащий лишь следы кетона, легко удаляемого бисульфитом. ⁶

459. При гидрировании ксиленолов результаты не всегда одинаково хороши. 1-3-диметил-4-фенол превращается при 190°—200° почти количественно в соответственный диметилциклогексанол, в сопровождении следов мета-кислота и кетона.

То же самое и в случае 1-4-диметил-2-фенола; он дает соответственный циклогексанол с 10% кетона.

Наоборот, 1-2-диметил-4-фенол при гидрировании в тех же условиях переходит на $\frac{2}{3}$ в орто-кислол, а остальная треть превращается в смесь 1-2-диметил-4-циклогексанола и кетона (3 части спирта на 1 часть кетона). ⁷

460. Таким образом, работая с весьма активным никкелем при температуре ниже 160°, можно осуществить превращение в гидроароматические спирты пара-бутилфенола, метилбутилфенола, диметилбутилфенола ⁸ и диэтилфенола. ⁹

¹ Sabatier и Murat, С. г. 157, 1497 (1913).

² Eukman, Chem. Weekbl. 1, 7 (1909).

³ J. Schmidt и Mezger, В. 40, 4566 (1907).

⁴ Sabatier и Murat, С. г. 155, 385 (1912).

⁵ Sabatier и Senderens, С. г. 137, 1025 (1903).

⁶ Sabatier и Mailhe, С. г. 140, 356 (1905).

⁷ Sabatier и Mailhe, С. г. 142, 553 (1906).

⁸ Darzens и Rost, С. г. 152, 607 (1911).

⁹ Henderson и Boyd, J. Chem. Soc. 99, 2159 (1911).

Тимол при 180°—185° дает с хорошим выходом гексагидротимол. Изомерный карвакрол при гидрировании при 195°—200°—гексагидрокарвакрол. ¹

461. Полифенолы. Присоединение водорода к ядру полифенолов трудно осуществимо, без сомнения вследствие того, что реакция имеет место только в очень узком температурном интервале. Выше 200° гидрогенизация приводит к образованию фенола и бензола, в сопровождении циклогексанола и циклогексана при полном отсутствии гидроароматических ди- и три-оксипроизводных. ²

462. Наоборот, понижая температуру до 130°, в некоторых случаях можно добиться нормального присоединения водорода.

Гидрохинон, гидрируемый при 130°, дает исключительно 1-4-циклогександиол или хинит, в форме *cis*—изомера. При 160° получается смесь *cis* и *trans*-хинитов наряду с фенолом и циклогексанолом.

Пирокатехин также дает исключительно циклогександиол-1-2, плавящийся при 75°.

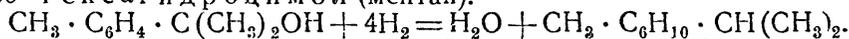
Резорцин благодаря малой летучести с трудом может быть прогидрирован при низких температурах. Удаётся выделить лишь небольшое количество циклогександиола-1-3, т. плав. 65°. ³

463. Пирогаллол при 120°—130° дает 1-2-3 циклогексантриол (т. пл. 67°) ⁴.

464. Тимохинол $C_6H_2 \begin{matrix} / CH_3 \\ - C_3H_7 \\ \backslash (OH)_2 \end{matrix}$ дает 2-5-ментандиол (т. пл. 112°). ⁵

465. Феноловые эфиры. Феноловые эфиры при температуре ниже 150° гидрируются без разложения. Анизол дает циклогексилметилловый эфир, три крезолметилловых эфира переходят в соответственные метилциклогексилметилловые эфиры. Фенетол образует циклогексилэтиловый эфир. ⁶

466. Ароматические спирты. До сих пор не удавалось провести гидрирование ароматических спиртов так, чтоб гидроксильная группа осталась не затронутой. Бензиловый спирт восстанавливается в толуол и метилциклогексан. Толилдиметилкарбинол дает при 150° гексагидроцимол (ментан): ⁷



467. Ароматические амины. Анилин при 190° над никкелем выделяет аммиак и дает смесь циклогексиламина (т. кип. 134°), дициклогексиламина $(C_6H_{11})_2NH$ (т. кип. 252°) и циклогексиланилина $C_6H_{11}NH \cdot C_6H_5$ (т. кип. 279°), наряду с небольшим количеством бензола, гексагидробензола и дифениламина (т. кип. 311°). Дициклогексиламин обязан своим образованием действию никкеля на циклогексиламин. В этом случае он также отщепляет аммиак, как при реакции гидрирования нитрилов (427).

Циклогексиланилин и дифениламин являются продуктами частичного дегидрирования дициклогексиламина. ⁸

468. Толуидины гидрируются труднее. Продукты реакции аналогичны таковым у анилина. Мета-толуидин дает при температуре ниже

¹ Brunel, C. r. 137, 1268 (1903).

² Sabatier и Senderens, A. ch (8) 4, 429 (1905).

³ Sabatier и Mailhe, C. r. 146, 1193 (1908).

⁴ ibid.

⁵ Henderson и Sutherland, J. Ch. Soc. 97, 1616 (1910).

⁶ Brunel, A. Ch. (8) 6, 205 (1905). — Sabatier и Senderens, Bl. (3) 33, 616 (1905).

⁷ Смирнов, Ж. 41, 1374 (1907).

⁸ P. Sabatier и Senderens, C. r. 133. 457, (1904).

200° значительные количества мета-метилциклогексиламина, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{NH}_2$, кипящего при 150°. Кроме того, наряду с незначительными количествами метилциклогексана т. кип. 101° и неизмененного мета-толуидина, образуется продукт основного характера, перегоняющийся при 20 мм между 145° и 175°, без сомнения ди-(метилциклогексил)-амин и мета-циклогексиланилин. При этой реакции активность никкеля быстро уменьшается, вплоть до полного ее прекращения. Еще сильнее это действие в случае орто- и пара-толуидинов и ксилидина, или потому, что эти амины будут ядами для никкеля, или вследствие образования жидких нелетучих продуктов, покрывающих поверхность никкеля.

469. Анилины, имеющие замещенный водород в аминной группе, наоборот, гидрируются легко при 160°—180°. Хуже всего дело обстоит с метиланилином. Он дает весьма посредственный выход циклогексилметиламина.

Побочная реакция, усиливающаяся с повышением температуры, приводит к образованию жирных аминов и одновременно к выделению бензола или циклогексана. Этиланилин дает лучшие результаты. Он дает циклогексилэтиламин $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, кипящий при 167°. Диметиланилин превращается в циклогексилдиметиламин с т. кип. 165° и диэтиланилин в циклогексилдиэтиламин, т. кип. 193°. ¹

470. Дифениламин при гидрировании над никкелем при 250° разлагается на аммиак и циклогексан. Но если спыт ведется так, что пары дифениламина при 190°—210° быстро протягиваются сильным током водорода, то образуются циклогексиланилин и дициклогексиланилин, в присутствии небольших количеств циклогексана, циклогексил-амин и анилина, как следствие расщепления молекулы дифениламина над никкелем. ²

471. Бензиламин, в том виде, как он обычно готовится, не может гидрироваться над никкелем без разложения и, уже при 100°, дает аммиак и толуол. Причина этого лежит в незначительных загрязнениях, уничтожающих активность катализатора. Наоборот, при гидрировании бензил-амин, полученного каталитически из бензилового спирта и аммиака над окисью тория, гладко получается гексагидробензиламин и дигексагидробензиламин. ³

472. Ароматические кислоты. Обычный метод гидрирования над никкелем до сих пор не позволяет превратить ароматические кислоты, как напр., бензойную, в их гексагидропроизводные. При попытке гидрирования над активным никкелем между 200°—280° вначале образуется немного циклогексана и незначительное количество зловонной гексагидробензойной кислоты, но скоро бензойная кислота начинает выделяться неизменной. ⁴

При гидрировании бензойных эфиров Sabatier и Senderens ⁵ также не добились успеха. Только позднее Sabatier и Murat, применяя металлическую болванку для нагревания, при тщательно выдерживаемой ниже 170° температуре, удалось провести эту реакцию и с помощью ее получить метиловый, этиловый, изобутиловый и изоамиловый эфиры гексагидробензойной кислоты, последний с выходом 80%. Омылением этих эфиров можно выделить свободные гексагидробензойные кислоты. ⁶

¹ P. Sabatier и Senderens, C. r. 138, 1257 (1904)

² P. Sabatier и Senderens, A. ch. (8) 4, 433 (1905).

³ Sabatier и Mailhe, C. r. 153, 160 (1911).

⁴ Sabatier и Murat, C. r. 154, 923 (1912).

⁵ Sabatier и Senderens, A. ch. (8) 4, 360 (1905).

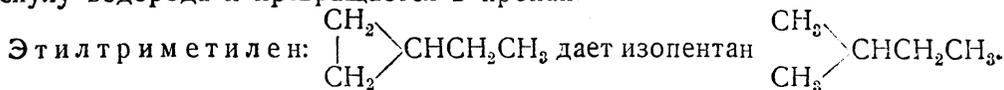
⁶ Sabatier и Murat, C. r. 154, 923 (1912).

Таким же путем при 170°—185° удается полное гидрирование эфиров фенолуксусной кислоты, с образованием эфиров циклогексилуксусной кислоты.¹

Эфиры гидрокоричной кислоты дают соответственные эфиры циклогексилпропионовой кислоты², и эфиры трех толуиловых кислот (о-, м-, п-)—эфиры гексагидротолуиловых кислот.³

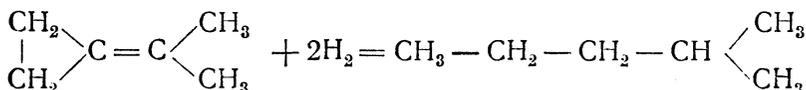
8. Гидрирование других колец

473. Триметиленовое кольцо. Циклопропан (триметилен) над никкелем, начиная с 80°, и очень быстро при 120° присоединяет молекулу водорода и превращается в пропан.⁴



Метилциклопропен: $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{=CH} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$ при 170—180° образует изобутан: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Диметилметиленциклопропан дает при 60° изогексан:⁵



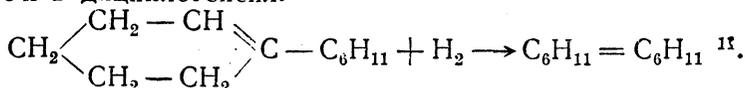
Тетраметиленовое кольцо. Циклобутан гидрируется в бутан; циклобутен при 180° сначала в циклобутан, затем в бутан⁶,

474. Пентаметиленовое кольцо. Циклопентадиен гладко переходит в циклопентан.⁷

475. Гексаметиленовое кольцо. Циклогексен, как и циклогексадиены легко гидрируются над никкелем при 180° в циклогексан. Все циклогексеновые углеводороды так же легко превращаются в циклогексановые производные, три диметилциклогексена, полученные из диметилциклогексанола, дают соответственные диметилциклогексаны⁸ и 1-метил-2-этилциклогексен метилэтилциклогексан⁹.

Ментен $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_8 \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ при 175° дает ментан (п-метилизопропилциклогексан) идентичный полученному из цимола и сопровождаемый теми же побочными продуктами¹⁰.

Фенил-1-циклогексен-1 над слабо активным никкелем очень легко переходит в фенилциклогексан, также и циклогексил-1-циклогексен в дициклогексил:



476. Ацетилциклогексен $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_9$ над никкелем при 160° гидрируется в гексагидроацетофенон $\text{CH}_3 \cdot \text{COC}_6\text{H}_{11}$, с сохранением

¹ Sabatier и Murat, С. г. 156, 424 (1913).

² Sabatier и Murat, С. г. 156, 751 (1913).

³ Sabatier и Murat, частное сообщение.

⁴ Willstätter и Bruce, В. 40, 4456 (1907).

⁵ Зелинский, В. 40, 4743 (1907).

⁶ Willstätter и Bruce, В. 40, 3979 (1907).

⁷ Eukmann, Chem. Weckbl, 1, 7 (1903).

⁸ Sabatier и Mailhe, А. ch. (8) 10, 552, 555, 559 (1907).

⁹ Murat, Bl (4) 1, 774 (1907).

¹⁰ Sabatier и Senderens, С. г. 132, 1256 (1901).

¹¹ Sabatier и Murat, С. г. 154 (1912).

кетонной группы.¹ Также тетрагидробензойно-этиловый эфир— $C_6H_9COOC_2H_5$ в гексагидробензойно-этиловый эфир; тетрагидрофенилуксусный эфир $C_6H_9CH_2COOC_2H_5$ в гексагидрофенилуксусный эфир².

Карвон присоединяет водород по двойной связи и одновременно восстанавливает кетонную группу в спиртовую; получается смесь различных гидрокарволов.³

477. Терпены. Моноциклические терпены присоединяют над никкелем при 180° четыре атома водорода, дициклические (пинен, камфен) обычно только два.

Лимонен дает ментан, идентичный полученному из ментена или цимолы и в сопровождении тех же самых побочных продуктов.

Сильвестреном и терпеном происходит то же самое.

Пинен легко восстанавливается при $170-180^\circ$ в тот же дигидропинен $C_{10}H_{18}$ (т. кип. 166°), который был раньше получен действием иодистоводородной кислоты (Berthelot).

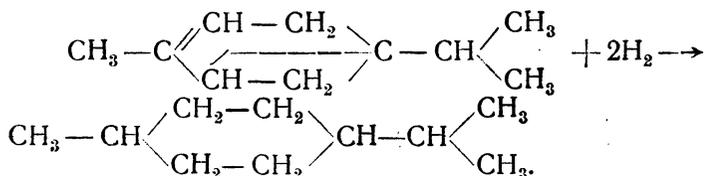
Камфен, неизвестного происхождения (с т. пл. 41°) был исследован Sabatier и Senderens. Он присоединял при $165^\circ-175^\circ$ с трудом 2 атома водорода и давал камфан $C_{10}H_{18}$ т. кип. 164° , повидимому, идентичный выделенному ранее Berthelot.⁴

Неактивный, плавящийся при $47-49^\circ$ камфен, превращается при однократном гидрировании в камфан, плавящийся при 60° .

Камфен, полученный из хлоргидрата пинена, дает смесь твердого плавящегося при $65-67^\circ$, и жидкого, кипящего при 160° , камфана.⁵

478. Терпинеол уже при очень низких температурах (125°) гидрируется в гексагидроцимол.⁶

α -Туйен также дает гексагидроцимол:⁷



479. Гептаметиленовое кольцо. Подвергая гидрированию циклогептадиен C_7H_{10} над никкелем при 180° или продолжительное время при 200° можно получить только устойчивый циклогептан. При 235° имеет место превращение в метилциклогексан.⁸

480. Октометиленовое кольцо. При очень медленном гидрировании над никкелем при 180° из циклооктадиена C_8H_{12} образуется циклооктан C_8H_{16} .⁹ При попытке дальнейшего гидрирования при $200^\circ-250^\circ$ он изомеризуется в диметилциклогексан.¹⁰

Бициклооктен при 150° дает бициклооктан, т. кип. 140 .¹¹

481. Нафталиновое кольцо.— Нафталин превращается над

¹ Darzens и Rost, С. г., 151, 758 (1910).

² Darzens, С. г. 144, 328 (1907).

³ Haller и Martine, С. г. 140, 1302 (1905).

⁴ Sabatier и Senderens, С. г. 132, 1256 (1901).

⁵ Lipp, А. 382, 265 (1911).

⁶ Haller и Martine, С. г. 140, 1909 (1905).

⁷ Зелинский, Ж. 37, 763, (1904).

⁸ Willstätter и Tokukei Kametaka, В. 41, 1480 (1908).

⁹ Willstätter и Veraguth, В. 40, 957 (1907).

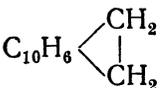
¹⁰ Willstätter и Waser, В. 44, 3444 (1911).

¹¹ Willstätter и Veraguth, В. 41, 1480 (1908).

никкелем при 200° в тетрагидронафталин (т. кип. 205°).¹ При 175° гидрируется в декагидронафталин (нафтан, т. кип. 187°).²

α-Нафтол, двумя последовательными гидрированиями при 170° и 135° может быть переведен в декагидронафтол (т. пл. 62°).

β-нафтол та же, последовательно, при 170° и 150° гидрируется в декагидро-β-нафтол ст. пл. 75°.³

482. Аценафтен, по своему строению $C_{10}H_6$  примыкающий к нафталину, гидрируется при 210° и 250° в тетрагидроаценафтен (т. кип. 254°).⁴

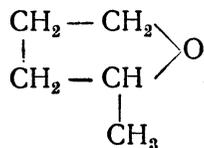
483. Антрацен. — Антрацен по мере понижения температуры гидрируется все полнее. При 260° образуется тетрагидроантрацен $C_{14}H_{14}$ (т. пл. 89°), при 200° главным образом октогидроантрацен $C_{14}H_{18}$ (т. пл. 71°), и с очень активным, свежес приготовленным никкелем пергидроантрацен $C_{14}H_{24}$ (т. пл. 88°).⁵

484. Фенантрен. Фенантрен $C_{14}H_{10}$ при гидрировании при 160° над очень активным никкелем дает смесь гексагидрофенантрена (т. кип. 350°) и октогидрофенантрена (т. кип. 280°).⁶ Schmidt и Mezger получили другой результат: при 150° они обнаружили только дигидроур.⁷ Padoa и Fabris при 200° выделили твердый дигидро- и жидкий тетрагидрофенантрен, а при 175° добились получения додекагидрофенантрена.⁸

485. Гетероциклические системы. Пиррол, гидрируемый над никкелем, при 180—190° дает 25% выход пирролидина C_4H_9N и небольшое количество вещества, рассматриваемого, как гексагидроиндолин.⁹

486. Пиридин весьма слабо подвергается действию водорода между 120° и 220° и не дает пиперидина, а только немного с разрывом кольца амиламина¹⁰.

487. Фурфурэтилкарбинол при 170° над никкелем превращается в тетрагидрофурфурэтилкарбинол.¹¹ α-Метилфуран при 190° присоединяет четыре атома водорода и дает α-метилтетрагидрофуран



При дальнейшем гидрировании кольцо разрывается, с образованием сначала метилпропилкетона, затем метилпропилкарбинола.¹²

488. Хинолин над очень активным никкелем при 160—180° присоединяет четыре атома водорода к пиридиновому ядру, и образуется с прекрасным выходом тетрагидрохинолин. Так же и 6-метилхинолин

¹ Sabatier и Senderens, С. г. 132, 1257 (1901).

² Leroux, С. г. 13, 672 (1914).

³ Leroux, С. г. 141, 953 (1905) и А. ch. (8) 21, 483 (1911).

⁴ Sabatier и Senderens, С. г. 132, 1257, (1901); Godchot, Bl (4) 3, 529 (1908).

⁵ Godchot, А. ch. (8) 12, 1168 (1907).

⁶ Breteau, С. г. 140, 942 (1905).

⁷ Schmidt и Mezger, В. 40, 4240 (1907).

⁸ Padoa и Fabris, G. 1909, 333.

⁹ Padoa, G. 36, 2, 317 (1906).

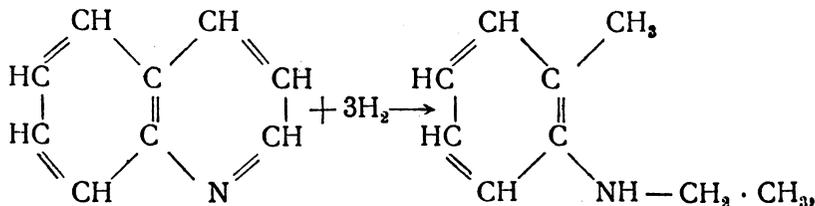
¹⁰ Sabatier и Mailhe, С. г. 144, 784 (1907).

¹¹ Douris, С. г. 157, 722 (1913).

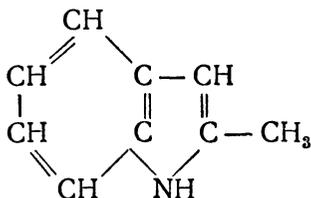
¹² Padoa и Ponti, R. A. d. Lincei, 15, 2, 610.

легко восстанавливается в тетрагидропроизводное.¹ При низких температурах (между 130—140°) с активным никкелем удается получить декагидрохинолин (т. пл. 48°) и из хинальдина декагидрохинальдин (т. кип. 216°).²

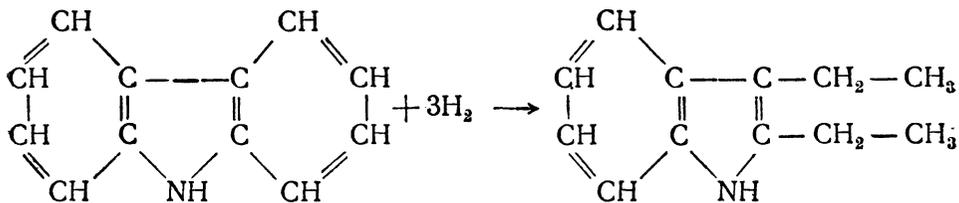
489. При температурах более высоких не происходит нормального присоединения водорода, и вследствие разрыва кольца образуется этилортолуидин:



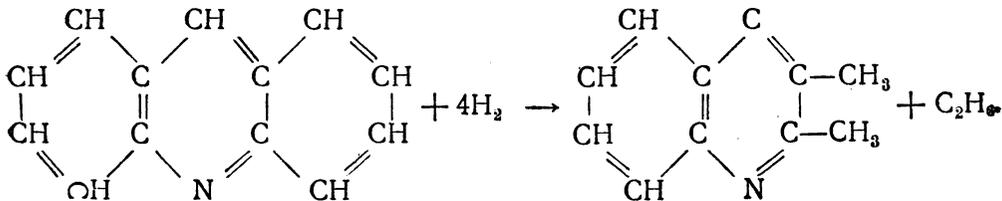
Реакция на этом не останавливается, но с выделением водорода образуется новое кольцо α -метилиндола:³



490 Карбазол над никкелем при 230° под давлением 10 атм. дает α - β -диэтилиндол:⁴



491. Акридин при 250—270° медленно гидрируется в α - β -диметилхинолин; при этом получается меган и этан:⁵



9. Сероуглерод

492. Сероуглерод при пропускании с избытком водорода над никкелем при 180° образует жидкий особенно зловонный продукт, д^ощийся

¹ Darzens, C. r. 149, 1001 (1909).

² Sabatier и Murat, C. r. 158, 309 (1914).

³ Padoa и Carughi, R. A. Lincei, 15, 113 (2906).

⁴ Padoa и Fabris, R. A. Lincei, 13, 921 (1907).7

⁵ Padoa и Chiaves, R. A. Lincei, 13, 762 (190).

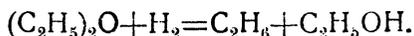
желтые ртутную и кадмиевую соли и коричневые свинцовую и медную. Вероятно, это сульфгидрат тио метана ла. ¹

Гидрирование, сопровождаемое одновременным расщеплением молекулы

493. Никкелевый катализатор часто оказывает на молекулы гидрируемого вещества более или менее сильное расщепляющее действие. Восстановлению подвергаются и эти обломки первоначального вещества.

В главе 15 будет сказано подробнее о расщеплении углеводов под влиянием высокой температуры в присутствии никкеля и других металлических катализаторов. Происходящее при этом разложении гидрирование не может быть от него отделено, так же как и от происходящих тут же молекулярных конденсаций.

494. Эфиры. Алифатические простые эфиры, довольно устойчивые относительно гидрирования в присутствии никкеля, выше 200° все-таки расщепляются на углеводород и спирт

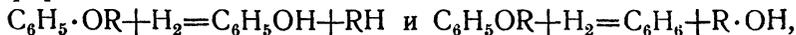


Спирт далее разлагается следующим образом:



при чем окись углерода далее восстанавливается в метан. ²

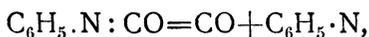
Феноловые эфиры подвергаются также разложению. Для фенолалкиловых эфиров оно наступает уже при низкой температуре и сильно влияет на выход при получении циклогексилалкиловых эфиров. Во время гидрирования анизол в циклогексилметилловый эфир образуется метилловый спирт и циклогексан. ³ Выше 300° совершенно не удается гидрирование ядра, происходит только быстрое расщепление, такое же как и у алифатических эфиров:



в заключение и спирт разлагается более или менее сильно.

Такое течение реакции доказывается для метилловых эфиров фенола, трех крезолов и α -нафтола и для дифенилового эфира, провяляющего однако самое сильное сопротивление разложению ⁴.

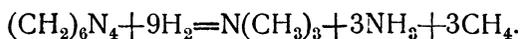
495. Фенилизотианат. Фенилизотианат при гидрировании при 190° над никкелем расщепляется на две части:



из которых каждая восстанавливается в отдельности и образуется анилин метан и вода. Благодаря действию этой последней на исходный материал образуются углекислота и твердая дифенилмочевина. ⁵

496. Амины. Амины над никкелем при 300 — 350° разлагаются на аммиак и углеводород. Эта реакция, уже упомянутая в случае анилина, также свойственна и для бензиламина и для нафтиламинов.

Гексаметилентетрамин распадается полностью при гидрировании и дает триметиламин, аммиак и метан: ⁶



497. Гидразины. При 210° фенилгидразин распадается на аммиак и анилин; из этого последнего образуется немного циклогексиламина и дциклогексиламина, также бензола и циклогексана.

¹ Sabatier и Espil, Bl. (4) 15, 228 (1914).

² Sabatier и Mailhe, C. r. 145, 18 (1907).

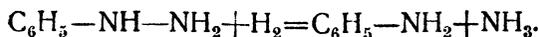
³ Sabatier и Senderens, Bl. (3) 33 616 (1905).

⁴ Mailhe и Murat, Bl. (4) 11, 122 (1912).

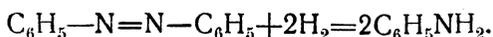
⁵ Sabatier и Mailhe, C. r. 144, 824 (1907).

⁶ Grassi, G. 36, 2, 505 (1906).

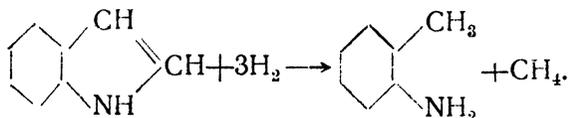
Главная реакция:



Азосоединения. Азобензол при 290° дает главным образом анилин, вследствие разрыва двойной связи между атомами азота: ²



Индол дает при 200° орто-толуидин и метан: ³



Применение других металлов вместо никкеля

498. Восстановленный никкель, как катализатор гидрирования, может быть заменен другими тонко раздробленными металлами: кобальтом, железом, медью, платиной и металлами ее группы, в особенности палладием.

К о б а л ь т

499. Тонко измельченный кобальт, такой как он получается при восстановлении из окиси в трубке для гидрирования, вполне может заменить никкель в многочисленных, вызываемых последним реакциях. Но применение его не представляет преимуществ уже потому, что активность его меньше и легче нарушается, чем у никкеля, и потому, что для приготовления его нужна более высокая температура. Восстановление его окиси начинается только при 400°.

Если прервать реакцию, протекающую над кобальтом и дать аппарату охладиться, то кобальт тотчас покрывается окисью, и затем невозможно уже продолжать реакцию, обычно требующую температур не выше 250°.

500. Этиленовые углеводороды. Смесь этилена и избытка водорода при пропускании над восстановленным кобальтом на холоду дает этан. Передняя часть металла при этом начинает нагреваться. Это разогревание все увеличивается и захватывает всю длину слоя, тогда образование этана прекращается.

Вероятно кобальт при этом покрывается легким слоем угля и теряет свою активность. Его уже нельзя восстановить без внешнего нагревания. При 150° гидрирование этилена продолжается очень долго, но все-таки активность кобальта уменьшается скорее, чем у никкеля.

Выше 300°, благодаря действию на этилен (910), свойственному некоторым металлам, реакция изменяется и кроме этана образуются небольшие количества уплотненных углеводородов. ⁴

Вообще действие кобальта при гидрировании этиленовых углеводородов вполне соответствует действию никкеля, но только слабее.

501. Ацетилен. Ацителен не гидрируется на холоду в присутствии кобальта, свободного от никкеля. Присоединение водорода начинается только при 180°, при чем наряду с этаном образуются незначительны количества жидких углеводородов, возрастающие при 250°. ⁵

¹ Sabatier и Senderens. Bl. (3) 35. 259 (1906).

² Ibid.

³ Carrasio и Padoa, R. A. Lincei 15, 2, 699 (1906).

⁴ P. Sabatier и Senderens, A. ch. (8), 4, 345 (1905).

⁵ Те же, там же (8) 4 352 (1905).

502. Бензол и его гомологи. Чистый восстановленный кобальт может гидрировать бензол и его гомологи при 180°, однако активность его довольно быстро уменьшается.¹

503. Алифатические альдегиды и кетоны. Кобальт может вызвать превращение алифатических кетонов и альдегидов при температуре ниже 180° в спирты, но и в этом случае активность его ниже, чем у никкеля.

При работе в одном и том же аппарате, при одной и той же температуре, с той же скоростью пропускания водорода и подачи ацетона, над никкелем выход изопропилового спирта составляет около 80%, над кобальтом меньше, чем 50%.²

504. Окись углерода и углекислота. Окись углерода над кобальтом так же как и над никкелем превращается в метан. Реакция начинается при 270° и протекает быстро при 300°.

Но в данном случае разложение окиси углерода на углекислоту и уголь сильнее мешает реакции, чем в присутствии никкеля, хотя величина самого разложения не больше, чем в присутствии никкеля, но так как реакция гидрирования слабее, то и влияние этого разложения более чувствительно.³

Гидрирование углекислоты над кобальтом начинается при 300°, усиливается при 360°, и еще больше при 400° и протекает без всяких осложнений.

Железо

505. Полученное восстановлением окиси, тонко раздробленное железо во многих случаях может заменять никкель, как катализатор гидрирования. Однако, оно менее активно, чем никкель и даже слабее, чем кобальт. Оно обладает также большим недостатком — трудностью приготовления из окиси.

Чтобы добиться полного восстановления окиси железа необходимо пропускать водород в течение 6—7 часов при температуре 400—500°.

Повышение температуры с целью ускорения реакции приводит к образованию непирофорного и слабо-активного металла.

506. Этиленовые углеводороды. Железо вызывает гидрирование этилена только выше 80°. Реакция весьма замедляется осаждением на железе углерода.

Ацетилен. Гидрирование ацетилена начинается выше 180°, при этом образуются в довольно значительном количестве окрашенные, высшие этиленовые углеводороды, растворимые в серной кислоте, наряду с ароматическими и небольшим количеством жирных углеводородов. Вид и запах этих углеводородов напоминает канадскую нефть.

Железо до известной степени обладает способностью гидрировать альдегиды, кетоны и нитропроизводные. Оно не способно переводить в метан окись углерода и углекислоту и присоединять водород к ароматическому ядру.⁴

Медь

507. Восстановленная медь имеет некоторые преимущества как катализатор гидрирования. Она легко готовится восстановлением окиси

¹ Те же, там же (8) 4, 368 (1905).

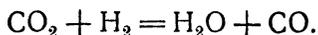
² P. Sabatier и Senderens, A. ch. (8) 4, 400 и 403 (1905).

³ P. Sabatier и Senderens, A. ch. (8) 4, 424 (1905).

⁴ P. Sabatier и Senderens, A. ch. (8) 4, 345, 353, 368, 425, 428 (1905).

ниже 180° и более устойчива по отношению к ядам, чем другие металлические катализаторы.

508. Восстановление углекислоты. Даже в наиболее активном состоянии (59) медь не может превращать окись углерода в метан. Ниже 450° она совершенно не действует на смесь водорода и окиси углерода. То же самое в случае смеси водорода с углекислотой при температурах ниже 300°. Между 350° и 400° проявляется особенное действие, усиливающееся при 420—450°: образуется вода и окись углерода:



Из смеси 3 объемов водорода и 1 объема углекислоты при 435° получается газ, содержащий на 100 объемов:

CO	— 10	объемов
CO ₂	— 17,2	"
H ₂	— 72,8	"

Больше чем одна треть всей углекислоты превращается в окись углерода. Если в смеси водорода меньше, чем указано, образуется меньше окиси углерода, но нельзя было обнаружить ни в одном случае даже следов метана.¹

509. Нитросоединения. К этим производным медь относится также, как и никкель (374—379), но только требует более высокой температуры.

Закись азота при 180° восстанавливается в азот. Из окиси азота при той же температуре образуется аммиак.

Азотноватый ангидрид при обыкновенной температуре дает лишь соединение с медью² и только при 180°—аммиак. С увеличением содержания азотноватого ангидрида появляется раскалывание меди, приводящее в заключение к взрыву.³

510. Нитрометан при гидрировании между 300° и 400° дает кроме метиламина коричневую жидкость с тошнотворным запахом, из которой выделяются кристаллы, представляющие метиламиновую соль изонитрометана.

Нитроэтан при 300—400° без всяких осложнений дает этиламин.⁴

511. Из всех тонко раздробленных металлов, медь удобнее всего применять для превращения нитропроизводных в амины. Действие ее, весьма правильное, проявляется лишь в отношении группы NO₂ и не затрагивает ароматического ядра.

Нитробензол, начиная с 230°, восстанавливается в анилин. Между 300° и 400° реакция протекает быстро и правильно, и в присутствии небольшого избытка водорода образующийся анилин содержит лишь следы нитробензола и азобензола. Выход составляет около 98%. Металл при этом может употребляться очень долго. Водород вполне заменим водяным газом. Окись углерода действует так же, как восстановитель и частично окисляется в углекислоту. Такое производство с помощью дешевой меди, к тому же легко регенерирующейся без всяких потерь, и с применением дешевого водяного газа может осуществляться как непрерывный процесс и стоит очень дешево.⁵

Было предложено вместо меди при температуре 200—210°⁶ применять пемзу, пропиганную медью.

¹ P. Sabatier и Senderens, A. ch. (8) 4, 426 (1905).

² P. Sabatier и Senderens, A. ch. (7) 7, 401 (18:6).

³ P. Sabatier и Senderens, C. r. 135, 278 (1902).

⁴ P. Sabatier и Senderens, C. r. 135, 226 (1902).

⁵ P. Sabatier и Senderens, C. r. 133, 321 (1901).—P. Sabatier, 5 Kongr. f. ang. Ch. Berlin 1903.

⁶ Англ. пат. 5692/1915.—J. Soc. Chem. Ind. 35, 920 (1916).

512. Из нитротолуола с успехом можно готовить над медью при 300—400° толуидин, а также α -нафтиламин при 300—350° из α -нитронафталина.¹

Нитрохлорбензол при 360—380° гладко превращается в хлоранилин. Для динитробензола и нитробромбензола реакция восстановления идет не так хорошо.²

Наоборот превосходные выходы получаются для нитрофенолов и нитроанилинов при 265°.³

513. Азотистые эфиры восстанавливаются над медью так же, как над никкелем, в амины. Однако температура для восстановления в присутствии меди выше: 330—350°. Выход хороший для нитритов высших спиртов, но гораздо меньше для метилнитрита, дающего так же как нитрометан, коричневый побочный продукт.⁴

514. Оксимы. Гидрирование алифатических альдоксимов и кетоксимов над медью при 200—300° приводят к образованию первичных и вторичных аминов без всяких побочных реакций;⁵ алифатические амиды кислот также восстанавливаются в амины.⁶

515. Этиленовые производные в присутствии меди в большинстве случаев гидрируются по двойной связи. Этилен, пропилен и α -октен при температурах выше 180° превращаются в соответственные предельные углеводороды. Наоборот, гидрирование над медью триметилэтилена и β -гексена не удается. Отсюда можно вывести заключение, что только α -непредельные углеводороды, содержащие не замещенной группу CH_3 на конце цепи, способны присоединять водород в присутствии меди.⁷ Но это условие не является общим, так как гидрирование олеиновой кислоты в стеариновую легко протекает над медью при 300°. Благодаря возможности замены водорода водяным газом эта последняя реакция имеет техническое применение.⁸

Для гидрирования стильбена $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ медь не годится так же, как и для циклогексена и метилциклогексена.⁹

516. При некоторых реакциях медь дает совершенно другие результаты, чем никкель, так как она действует только на этиленовую связь, не затрагивая бензольного ядра. Стирол $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$, превращающийся над никкелем в этилциклогексан, над медью при 180° количественно переходит в этилбензол: ¹⁰ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$.

517. Лимонен $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_8 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{=CH}_2 \\ \text{—CH}_3 \end{array}$, восстановление которого в метан

над никкелем указывалось раньше (477), с медью при 180—200° дает только дигидропроизводное, изомерное ментену.¹¹

518. На смесь ацетилен и водорода на холоду медь не действует. Реакция начинается в присутствии рыхлой с фиолетовым оттенком меди при 130°. Над светлокрасной, восстановленной медью—при 180°. При избытке

¹ Sabatier и Senderens, С. г. 135, 225 (1902).

² Mignonas, Bl. (4) 7, 154, 270, 504 (1910).

³ Brown и Carrick, Am. Soc. 41, 436 (1919).

⁴ Gaudion, A. ch. (8) 26, 136 (1912).

⁵ Mailhe, С. г. 140, 1691 и 141, 113 (1905).

⁶ Mailhe, Bl. (3) 35, 614 (1906).

⁷ P. Sabatier и Senderens, С. г. 134, 1127 (1902).

⁸ Sabatier, франц. пат. 394 957 (1907).

⁹ Sabatier, 50. Congrès des Sociétés Savantes, 1912, Journal officiel стр. 3628.

¹⁰ Sabatier и Senderens, С. г. 132, 1255 (1901).

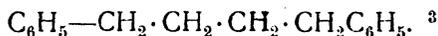
¹¹ P. Sabatier и Senderens, С. г. 132, 1256 (1901).

водорода, наряду с этаном образуется некоторое количество жидких углеводородов. Если концентрация ацетилена равна или превышает концентрацию водорода, то медь начинает проявлять на ацетилен особое, конденсирующее влияние (914). Медь мало-по-малу вступает в соединение с ацетиленом, образуя твердый купрен; выделяющиеся газы содержат этилен и высшие этиленовые углеводороды, а в приемнике собирается смесь жидких олефинов и ароматических углеводородов (бензол и гомологи, стирол).

В смеси 21 объема водорода и 19 объемов ацетилена, пропущенных при 150° над фиолетовой медью, обнаружено твердых и жидких углеводородов около 65% всего взятого углерода. Одна треть этого количества приходится на долю купрена, а две другие трети составляют жидкие углеводороды. ¹

519. Гидрирование α -гептина над медью выше 200° кроме небольшого количества гептана дает главным образом гептен, дигептен, тригептен. ²

520. Фенилацетилен, дающий над никкелем этилциклогексан (452), в присутствии меди при 190—250° дает этилбензол, с небольшой примесью стиrolа и равным количеством хорошо кристаллизующегося 1-4-дифенилбутана



521. Нитрилы над медью, так же как над никкелем, переходят в первичные и вторичные амины; ⁴ то же самое и для изонитрилов. ⁵ Действие меди медленнее чем никкеля.

522. Алифатические альдегиды и кетоны при температуре выше 200° медленно переходят в спирты, но благодаря более сильной обратной реакции, применение меди в этом случае не имеет смысла.

Превращать окись углерода в метан и гидрировать бензольное ядро медь не способна.

523. Ароматические кетоны. В присутствии слегка фиолетовой, восстановленной из окиси меди (60), бензофенон превращается непосредственно в дифенил-метан. ⁶

Платина

524. Платина как гидрирующий катализатор может применяться в довольно большом числе случаев. Ее активность ниже, чем у никкеля, но выше, чем у меди; кроме того, она тем больше, чем тоньше и свежее платиновая чернь, и весьма быстро слабеет с течением времени. Это обстоятельство и высокая цена платины мешают ее широкому практическому применению. О губчатой платине можно сказать то же самое, кроме того ее активность еще меньше и проявляется при более высокой температуре.

525. Соединение водорода и углерода. Тонко раздробленная платина при 1200° вызывает прямое присоединение водорода к углю, с образованием метана. Выход однако не превышает 0,53%. ⁷

¹ P. Sabatier и Senderens, C. r. 130, 1559 (1900).

² P. Sabatier и Senderens, C. r. 135, 87 (1902).

³ P. Sabatier и Senderens, C. r. 135, 88 (1902).

⁴ P. Sabatier и Senderens, C. r. 140, 482, (1905), Вл. (3) 33, 371 (1905).

⁵ P. Sabatier и Mailhe, A. ch. (8), 16, 95 (1909).

⁶ Sabatier и Murat, C. r. 158, 761 (1914).

⁷ Pring. Soc. 97, 498 (1910).

526. Этилен в смеси с водородом в присутствии платиновой черни уже на холоду превращается в этан. ¹ Через некоторое время металл покрывается тонким слоем углерода, и при обыкновенной температуре перестает действовать. Тогда чтобы вызвать быстрое образование этана, необходимо нагревать до 120° и даже 180°. ² Пропилен ведет себя так же.

Пары амилового эфира олеиновой кислоты гидрируются над платинированным асбестом в эфир стеариновой кислоты. ³

527. Ацетилен в присутствии платиновой черни на холоду гидрируется сначала в этилен, затем в этан. ⁴ При избытке водорода ацетилен количественно превращается в чистый этан. При 180° эта реакция значительно ускоряется, но зато тогда наблюдается образование жидких углеводородов. При увеличении концентрации ацетилена в продуктах реакции начинает преобладать этилен; но всегда в продуктах реакции можно обнаружить и этан, даже в том случае, если часть ацетилена проходит неизменной.

При увеличении концентрации ацетилена выше определенной границы, наступает при 180° разложение с выделением углерода, приводящее благодаря разогреванию к тем же результатам, как и в случае никкеля (914).

Губчатая платина на холоду недействительна, она может гидрировать ацетилен, только начиная с 180°. ⁵

528. Цианистый водород при 116° над платиновой чернью гидрируется в метиламин, но активность металла быстро уменьшается и в конце концов совершенно исчезает. ⁶

529. Окись и двуокись азота легко восстанавливаются водородом над платиной в аммиак; платина при этом раскаляется. ⁷

530. Нитрометан, при гидрировании над губчатой платиной при 300° дает те же продукты, что и над медью (510) только медленнее ⁸.

531. Нитробензол в присутствии тонко раздробленной платины в различных формах (чернь, губчатая, платинированный асбест) гидрируется в анилин, но влияние ее очень слабое, и если нет большого избытка водорода, восстановление остается неполным и образуется некоторое количество гидразобензола, кристаллизующегося в приемнике. ⁹

532. Для гидрирования жирных альдегидов и кетонов платина мало годится, она реагирует только начиная с 200° и вызывает бурное разложение альдегида на окись углерода и углеводород (622).

533. Платина, даже в активной форме черни, не способна к прямому гидрированию окиси углерода и углекислоты в метан. Во всяком случае, ниже 450° не заметно было никакого действия. ¹⁰

534. Свеже-приготовленная платиновая чернь может при 180° в течение некоторого времени превращать бензол в циклогексан, но ее активность быстро уменьшается и скоро совсем исчезает.

Губчатая платина для этого совершенно не годится. ¹¹

По Зелинскому платина, так же как и палладий, может гидрировать

¹ de Wilde, B. 7, 352 (1874).

² P. Sabatier и Senderens, C. r. 131, 40 (1900).

³ Фокин, Ж. 33, 419 (1906).

⁴ de Wilde, l. c.

⁵ P. Sabatier и Senderens, C. r. 131, 40 (1900).

⁶ Debus, Soc. 16, 249 (1863).

⁷ Kuhlmann, C. r. 17, 1107 (1838).

⁸ P. Sabatier и Senderens, C. r. 135, 226 (1902).

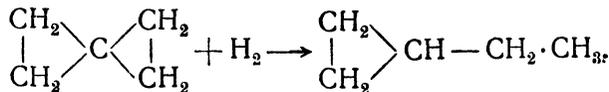
⁹ P. Sabatier и Senderens, A. ch. (8) 4, 416 (1905).

¹⁰ P. Sabatier и Senderens, C. r. (134), 514, 689 (1902).

¹¹ P. Sabatier и Senderens, A. ch. (8), 4, 368 (1905).

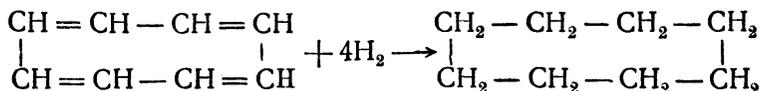
бензол, толуол, три ксилола и этилбензол так же хорошо, как и никкель.¹

535. Спироциклан над платиной присоединяет сначала одну молекулу водорода и образует этилтриметилен:



который затем с последующим присоединением водорода переходит в пентан.²

Циклооктотетраен над губчатой платиной присоединяет 4 молекулы водорода и образует циклооктан:³



Палладий

536. Палладий, насыщенный водородом, во многих случаях действует как восстанавливающее средство; он восстанавливает нитрометан в метиламин, нитробензол в анилин, нитрофенолы в аминафенолы (Graham). Из этого можно заключить, что он применим как катализатор гидрирования, при чем образующийся гидрид палладия, служащий переносчиком водорода, выгодно отличается от других подобных соединений своей замечательной устойчивостью. Образование анилина при действии водорода на нитробензол в присутствии палладия впервые наблюдалось Зайцевым.⁴

Окись углерода гидрируется над губчатым палладием в метан даже на холоду, а еще лучше при 100°.⁵

Фенантрен, просасываемый над губчатым палладием током водорода при 150—160°, дает смесь тетра- и октогидрофенантрена.⁶

К сожалению слишком высокая цена палладия не допускает его широкого практического применения.

Гидрирование водородом в момент выделения

537. Водород, образующийся при некоторых каталитических реакциях, может быть применен для гидрирования в момент своего выделения. Как источники такого водорода могут применяться пары спирта и муравьиной кислоты, а также смесь воды и окиси углерода.

Гидрирование парами спиртов

538. Первичные и вторичные спирты в различных каталитических реакциях распадаются на альдегиды и кетоны и водород (653). Этот водород в момент своего выделения может действовать восстанавливающим образом на вещества, пары которых смешаны с парами спиртов.

Такие реакции легко осуществляются над медью. Можно также использовать двустороннее каталитическое влияние окисей (675), напр., окиси тория,

¹ Зелинский, Ж. 44, 274 (1912).

² Зелинский, Ж. 44, 275 (1912).

³ Willstätter и Waser, В. 44, 3423 (1911).

⁴ Kolbe, J. pr. (2) 4, 418 (1871).

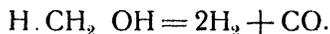
⁵ Breteau, Etudes sur les méthodes d'hydrogénation, 1911, стр. 22.

⁶ Breteau, ibid. 24.

хотя присутствие гидрируемого вещества направляет реакцию в смысле отщепления водорода, и отщепление воды отходит здесь на второй план.

Пары бензгидрола с избытком этилового спирта над торием при 420° дают дифенилметан, наряду с небольшим количеством бензофенона и тетрафенилэтана (720). При этом выделяется уксусный альдегид и газообразные продукты его разложения.

Наиболее пригодный для такого гидрирования спирт — метиловый, благодаря большому его тяготению к образованию формальдегида и его продуктов разложения: окиси углерода и водорода (693)



С избытком метилового спирта при 420° над окисью тория гидрирование протекает совершенно гладко, если только образующийся продукт устойчив при такой температуре. Бензофенон и бензгидрол почти количественно превращаются в дифенилметан.

Бензиловый спирт и бензойный альдегид дают толуол, ацетофенон дает этилбензол, нитробензол — анилин. ¹

Гидрирование парами муравьиной кислоты

539. Пары муравьиной кислоты при пропускании над различными катализаторами, как-то: тонко раздробленной платиной, медью или никкелем, восстановленными из окисей, кадмием, закисью олова, окисью цинка, разлагаются уже ниже 300° на угольную кислоту и водород (824)

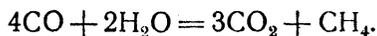


Этот водород может быть использован для гидрирования веществ, входящих в систему в парообразном состоянии. Таким путем ацетофенон при 300° над никкелем дает этилбензол, фенилэтилкетон — пропилбензол, бензофенон-дифенилметан.

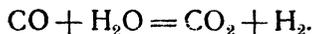
Такое же гидрирование вызывают выше 300° окись тория, глинозем и окись циркония. Окись марганца по видимому не действует. ²

Гидрирование смесью окиси углерода и воды

540. Смесью $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ может превращаться в $\text{CO}_2 + \text{H}_2$. Это превращение можно ускорить временным связыванием углекислоты или направляя водород при помощи катализатора к быстрому образованию метана. Реакция в последнем случае будет такая:



Действительно, представим себе, что в смеси водорода и окиси углерода, нагретой над известью до 1000°, происходит следующая реакция:



Так как углекислый кальций при такой температуре тотчас распадается, то известь можно считать настоящим катализатором реакции получения водорода. Если из полученных газов удалять углекислоту, остается смесь следующего содержания:

водорода 88 объемов
метана 12 объемов

¹ Sabatier и Murat, С. г. 157, 1499 (1913).

² Mailhe и de Godon, Bl. (4), 21, 61 (1917)

Та же самая исходная смесь над железными опилками дает метан, в следующей пропорции на каждые 100 объемов:

при 250°	7,3	объема
при 950°	11,2	"
при 1250°	7,1	"

С тонкой никкелевой стружкой образуется при 400° самое большее 12,5%, с медными стружками до 500° не заметно никакого действия, самый большой выход при 700° достигает 6,3%.

Осажденная кремнекислота при 700° дает 8,4% метана, глинозем, полученный прокаливанием гидрата при 950°, дает как максимум 3,8%, магнезия при 900° — 6,7%.¹

Гидрирование в жидкой системе в присутствии металлических катализаторов

541. Способность некоторых металлов вызывать прямое присоединение водорода к веществам, находящимся в соприкосновении с ними в парообразном состоянии, мы объясняли образованием промежуточных гидридов, которые быстро образуются и также быстро распадаются, отдавая свой водород обрабатываемым веществам (166). Парообразное состояние реагирующего вещества повидимому не является необходимым условием и можно ожидать, что жидкие тела будут гидрироваться таким же путем, если они будут тесно смешаны с тонко раздробленными металлами, действующими как переносчики водорода. Для того, чтобы водород в достаточной степени соприкасался с металлом, нужно чтобы он с избытком растворялся в жидкости. Это достигается или очень низкими температурами или там, где они не применимы, высоким давлением. Энергичное непрерывное перемешивание, приводящее в соприкосновение с катализатором все новые и новые массы вещества, весьма способствует реакции.

Для того, чтобы катализатор сохранял свою активность, требуется, чтобы он не окислялся при температуре реакции, т. е. чтобы эта температура была достаточна для обеспечения восстановления окиси присутствующим водородом.

542. На всем выше сказанном основываются многочисленные способы гидрирования, в общем приводящие к тем же результатам, как и метод Sabatier и Senderens'a гидрирования в парах над никкелем, но в некоторых случаях имеющие некоторые перед ним преимущества.

Гидрирование веществ в жидком состоянии впервые было испробовано в 1902—03 году над жирными маслами.²

Затем в 1906 году появился способ Ипатьева, применившего в присутствии никкеля при 250—400° большие давления водорода (свыше чем 100 атм.). Почти одновременно был предложен метод Рааля — гидрирования при обыкновенной температуре с применением коллоидальных платины и палладия. В 1908 г. Willstätter опубликовал метод гидрирования с платиновой чернью. В дальнейшем будут сначала рассмотрены методы, применяющие благородные металлы, а затем те, которые пользуются другими металлами и применяют водород под давлением очень большим или близким к атмосферному.

543. Из всех этих методов только метод Ипатьева, благодаря высокому давлению, требует особой аппаратуры.

Остальные же способы гидрирования могут обслуживаться обычными по размерам и форме химическими приборами. Главной частью является

¹ Vignon, С. г. 157, 131 (1913) и Вл. (4), 15, 889 (1913).

² Normann, D. R. P. 141029 (Leprince и Sivecke (1902).

сосуд, где помещается чистое или растворенное в каком-нибудь растворе вещество, подлежащее гидрированию, катализатор и постоянно действующее механическое приспособление для перемешивания жидкости, катализатора и водорода. Этот последний может поступать или от бомбы или, если работа ведется при атмосферном давлении, из газометра.

1. Метод Пааля

544. Выше (68—71) был описан метод Пааля, приготовления коллоидальной платины и палладия. Применяемые для гидрирования количества этого металла составляют доли веса гидрируемого вещества и могут по Паалю быть уменьшены до 0,5—1%, в случае палладия, и до 1—2%, в случае платины.¹

Применение коллоидального палладия

545. Нитросоединения легко переходят в амины. Нитробензол особенно при 85°, восстанавливается в анилин.² Нитроацетофенон дает аминацетофенон.³ Хлор- и бромпроизводные при кипячении с обратным холодильником в присутствии коллоидального палладия при пропускании водорода легко замещают атом галлоида водородом. Бромбензол дает бензол. о-Бромбензойная кислота, о-хлоркоричная, хлоркотоновая, хлороффеин и т. д. восстанавливаются без всякого изменения самой молекулы.⁴

546. Двойная этиленовая связь легко насыщается. Этилен дает этан⁵, стирол-этилбензол⁶. Бромстирол одновременно гидрируется и превращается в этилбензол. 1-10-дифенил-1-9-декадиен дает 1-10-дифенилдекан⁷.

Окись мезитила, в щелочном растворе, в присутствии металла, приготовленного с помощью гуммиарабика, превращается в метилизобутилкетон.⁸ Таким же путем, при давлении 2 атмосфер, α-метил-β-этилпропенал дает главным образом насыщенный α-метилвалериановый альдегид и небольшое количество непредельного метилпентилового спирта.⁹

Кротоновая, изокротоновая и тетроловая кислоты превращаются в соответственные насыщенные кислоты.¹⁰ Фумаровая кислота превращается в янтарную в течение полутора часа, малеиновая—в течение 7 часов. В течение 43 минут олеиновая кислота дает 60% стеариновой. Коричная кислота дает фенилпропионовую,¹¹ коричный альдегид, растворенный в 20-кратном количестве спирта, гидрируется в фенилпропионовый альдегид^{9, 10}.

Изопропилиден-циклопентанон: $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} = \text{C} \begin{cases} \text{CO} - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{cases}$ дает изопропилциклопентанон.¹²

547. В непредельных соединениях, имеющих несколько двойных связей, в тех случаях где двойные связи лежат рядом, гидрирование их происходит

¹ Paal, D. R. P. 298, 193 (1913).

² Paal и Amberger, B. 33, 1406 (1903).

³ Skita и Meyer, B. 45, 3579 (1912).

⁴ Rosenmund и Zetzsche, B. 51, 579 (1918).

⁵ Paal и Hartmann, B. 48, 984 (1-11).

⁶ Borsche и Heimburger, B. 48, 452 (1915).

⁷ Borsche и Wollemann, B. 44, 3185 (1-11).

⁸ Wallach, Nachr. Ges. der Wiss. Göttingen, 1910, 517. — Skita, B. 48, 1486 (1915).

⁹ Skita, B. 43, 1486 (1915).

¹⁰ Boeseken van der Weide и Mom, R. 35, 260 (1915).

¹¹ Paal и Gerum, B. 41, 2273, 2277 (1908).

¹² Wallach, A. 304, 362 (1912).

одновременно. Если они разделены больше, чем одним атомом углерода, есть возможность их постепенного восстановления. Форон дает сначала дигидрофорон, затем валерон. Дибенилиденацетон: $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO \cdot CH = CH \cdot C_6H_5$ может сначала гидрироваться в бензилбенилиденацетон: $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ и затем в дибенилацетон.¹

548. Тройная ацетиленовая связь способна насыщаться в двух следующих друг за другом стадиях. Сам ацетилен дает главным образом этилен с выходом 80%.² Фенилацетилен, растворенный в уксусной кислоте, дает сначала стирол, и затем уже этилбензол.³ Из толана сначала образуется стильбен и затем уже дибензил. Из дифенилдиацетилена α, δ -дифенилбутадиеп и потом α, δ -дифенилбутан.⁴

Фенилпропиоловая кислота: $C_6H_5 - C \equiv C \cdot COOH$ дает с умеренным выходом, только коричную кислоту: $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot COOH$ и гидрирование дальше до фенилпропионовой кислоты не идет.⁵ 2-5-диметил-3-гексин-2-5-диол присоединяет только одну молекулу H_2 , и образующийся при том двуатомный спирт принадлежит к этиленовому ряду.

Так же ведет себя 1-4-дифенил-2-бутин-1-4-диол⁶ и диметилдиэтилбутиндиол,⁷ в то время как диметилдифенилбутиндиол дает последовательно не насыщенный и насыщенный гликоли.⁸ Напротив 2-метил-4-фенил-3-бутин-2-ол, $(CH_3)_2 \cdot CON \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5$ сразу присоединяет 4 атома водорода и дает спирт с предельной цепью.⁹

Диметилбутиндиол
$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot CH_2 \\ \diagdown \\ \text{CON} \cdot C \equiv C \cdot \text{CON} \\ \diagup \\ CH_3 \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_3 \\ \diagup \\ \text{CON} \cdot C \equiv C \cdot \text{CON} \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array}$$
 при гидрировании в спиртовом растворе присоединяет H_2 и дает диметилбутендиол.¹⁰

При гидрировании только что указанных гликолей с тройными связями скорость реакции вообще пропорциональна применяемому количеству катализатора, но иногда против всяких ожиданий совершенно от него не зависит.

549. Превращение альдегидов и кетонов в спирты удается, но с большим трудом. Бензойный альдегид частично восстанавливается в бензиловый спирт.¹¹ Фенилацетальдегид дает соответствующий алкоголь. Форон в атмосфере водорода при обыкновенном давлении переходит в диизобутилкарбинол. При давлении, уменьшенном до $1/2$ атмосферы, гидрирование останавливается на валероне. Окись мезитила в уксуснокислом растворе дает метилизобутилкарбинол, в спиртовом растворе гидрирование останавливается раньше, как это было указано выше.¹² Но если работать при давлении 5 атмосфер, то и здесь можно добиться получения насыщенного спирта.

550. Оксиметиленпроизводные, имеющие группу $\text{>C} \cdot \text{C} \equiv \text{N}$, превращаются в мегилпроизводные: $\text{>CH} \cdot \text{CH}_2$.¹³

¹ Paal, B. 45, 2221 [1912].

² Paal и Hohenegger, B. 48, 275 (1915). — Paal и Schwarz, B. 48, 1202 (1915).

³ Kelber и Schwarz, B. 45, 1966 (1912).

⁴ Kelber и Schwarz, B. 45, 1966 (1912).

⁵ Paal и Schwarz, B. 51, 640 (1918).

⁶ Залькинд, 45, 187 [1914].

⁷ Залькинд и Маркарьян, Ж. 43, 538 (1916).

⁸ Залькинд и Квапишевский, Ж. 47, 688 (1915).

⁹ Залькинд Ж. 47, 2045 (1915).

¹⁰ Залькинд, Ж. 43, 538 (1918).

¹¹ Skita и Ritter, B. 43, 3393 (1910).

¹² Skita, B. 48, 1486 (1915).

¹³ Kötze и Schäffer, J. pr. 88, 604 (1913).

551. Бензойная кислота дает гексагидробензойную кислоту.¹

552. Карвон превращается в тетрагидрокарвон. Пинен при гидрировании под давлением 2 атмосфер присоединяет водород по двойной связи и дает пинан; камфен в тех же условиях превращается в камфан ст. пл. 53°². В этих же условиях ейкарвон, α-и β-терпинеолы, туйон, изотуйон, метилгептенон, циклогексенон³ и т. д. ведут себя так же.

Пулегон превращается в ментон.

553. Из нафталина образуется декагидронафталин.⁴

554. Азобензол в спиртовом растворе под давлением 2 атмосфер, в течение 5 минут превращается в гидразобензол и затем через 4¹/₂ часа в анилин. Оранжев. III в тех же условиях мгновенно обесцвечивается.⁴

α- и β-ионон сначала превращаются в лишенные запаха дигидро- и затем тетрагидросоединения.⁵

555. Хинидин дает дигидрохинидин; т. пл. 165°. Цинхонидин присоединяет два атома водорода и дает плавящийся при 229° дигидрюр⁶.

Цинхонин присоединяет два атома водорода и дает цинхотин.⁷ Пиридин превращается в пиперидин, хинолин в декагидрохинолин. Диацетилморфин дает дигидрюр, пиперин — тетрагидропиперин.

Стрихнин, растворенный в разбавленной азотной кислоте, под давлением 2 атмосфер водорода дает дигидрюр и при 3 атмосферах тетрагидрюр.

Бруцин всегда дает дигидрюр.⁸

Колхицин дает тетрагидроколхицин.⁹

Лецитин из яичного белка дает в спиртовом растворе гидролецитин.¹⁰

Применение коллоидальной платины

556. Платина, приготовленная по одному из методов, описанных во второй главе (68—72), может применяться вместо палладия; однако она дает немного колеблющиеся результаты. Согласно Раал и Гергит ее активность меньше, чем палладия,¹¹ но по Фокину, наоборот, в три раза больше, и кроме того платина годится для гидрирования ароматического ядра.¹² Скорость гидрирования быстро возрастает с увеличением количества применяемого металла.¹³

557. Нитропроизводные, как-то нитробензол, нитроацетофенон легко переходят в амины¹⁴.

558. Водород легко присоединяется по месту двойной и тройной связи. Этилен превращается в этан, правда, с меньшей активностью, чем в присутствии коллоидального палладия. Действие платины пропорционально ее количеству.¹⁵ Амилен превращается в пентан, олеиновая кислота и льняная в стеариновую, кротоновая, малеиновая, аконитовая, сорбитовая, цитраконовая, итаконовая кислота в соответственные насыщенные кислоты. Аллиловый спирт превращается в пропиловый.¹⁶

¹ Skita и Meyer, В. 45, 3587 (1912).

² Skita и Meyer, В. 45, 3579 (1912).

³ Wallach, А. 336, 37.

⁴ Skita, В. 45, 3312 (1912).

⁵ Skita, Meyer и Bergen, В. 45, 3312 (1912).

⁶ Skita и Nord, В. 45, 3312 (1912).

⁷ Raal, D. R. P. 223 413.

⁸ Герм. пат. 230 724.

⁹ Герм. пат. 279 999.

¹⁰ Raal, и Oehme, В. 46, 1297 (1913).

¹¹ Raal и Гергит, В. 49, 2209 (1907) — В. 41, 2273 (1908).

¹² Фокин, Ж. 40, 276, (1908).

¹³ Фокин, Z. а. Ch. 22, 1492 (1909).

¹⁴ Skita и Meyer, В. 45, 3579 (1912).

¹⁵ Raal и Hartmann, В. 48, 994 (1915).

¹⁶ Фокин, Ж. 40, 276 (1908).

Из ацетиленов образуется смесь этилена и этана.¹

559. В присутствии коллоидальной платины, приготовленной по „зародышевому методу“, гептиловый альдегид превращается в гептиловый спирт.² α -метил- β -этилпропенал при гидрировании в уксуснокислом растворе количественно переходит в метилпентанол.

Окись мезитила дает в водном растворе метилпентанон, в уксуснокислом растворе — метилпентанол.³

560. Ароматическое ядро гидрируется с различной активностью. Металл, приготовленный по „зародышевому методу“ переводит бензол в циклогексан. Толуол, растворенный в уксусной кислоте, переходит при 2 атм. давления в метилциклогексан и бензойная кислота в гексагидробензойную.⁴

Коричный альдегид при обыкновенной температуре превращается в фенилпропионовый альдегид; растворенный в уксусной кислоте — в фенилпропиловый спирт и небольшое количество пропилбензола; с большим количеством катализатора и при давлении 3 атм. его можно превратить в циклогексилпропиловый спирт. В тех же условиях растворенный в уксусной кислоте бензиланилин дает гексагидробензиланилин наряду с циклогексиламином и метилциклогексаном.⁵

Фенилуксусный альдегид дает соответственный спирт в сопровождении этил-бензола, циклогексанола, циклогексанона и циклогексана.

Бензальдегид дает кроме спирта толуол и метилциклогексан.

Из бензофенона при 60° получается дициклогексилметан.

α - и β - ионы, растворенные в уксусной кислоте, дают триметилгидроксибутилциклогексан.⁶

Кариофиллен $C_{15}H_{24}$, растворенный в метиловом спирте, превращается в дигидропроизводное.⁷

561. Коллоидальная платина, приготовленная на гуммиарабике, превращает пиридин в пиперидин.⁸ Также можно добиться присоединения 6 атомов водорода ко всем гомологам придина, при гидрировании в уксуснокислой среде под давлением 2—3 атм.⁹

Пиридин-карбоновые кислоты превращаются в пиперидиновые кислоты.¹⁰ Из хинолина постепенно образуется тетрагидрохинолин и затем декагидрохинолин.⁸

Диацетилморфин присоединяет два атома водорода; цинхонин образует гексагидроцинхонин.¹¹

2. Метод Willstätter'a

562. Вещество, подлежащее гидрированию растворяется в подходящем растворителе и непрерывным встряхиванием хорошо перемешивается с платиновой и палладиевой чернью. Одновременно через раствор пропускается ток водорода или поверхность раствора соприкасается с атмосферой водорода. Этот метод был впервые применен Ф о к и н ы м,¹² превратившим таким путем олеиновую кислоту (растворенную в эфире) током водорода, при

¹ Paal и Schwarz, B. 48, 1202 (1915).

² Skita и Meyer, B. 45, 3589 (1912).

³ Skita, B. 48, 1486 [1915].

⁴ Skita и Meyer, B. 45, 3589 (1912).

⁵ Skita, B. 48, 1685 (1915).

⁶ Skita, B. 48, 1486 (1915).

⁷ Deussen, A. 388, 136 (1912).

⁸ Skita и Meyer, B. 45, 3589 (1912).

⁹ Skita и Brunner, B. 49, 1597 (1916).

¹⁰ Hess и Leibbrandt, B. 50, 385 (1917).

¹¹ Skita и Brunner, B. 49, 1604 (1916).

¹² Фокин, Ж. 39, 607 (1907).

обыкновенной температуре в стеариновую. Но обобщение этого метода составляет однако заслугу Willstätter'a.

Как катализатор в этом случае лучше всего годится платиновая чернь, приготовленная по Loew'у (63).

Можно применять также палладиевую чернь; последнюю готовят восстановлением хлористого палладия формальдегидом в щелочном растворе.¹ Однако она менее удобна для применения, чем платиновая чернь. Обычная методика этого способа такова: вещество растворяется в эфире или в каком-нибудь другом индифферентном растворителе; прибавляется платиновая чернь (в количестве 1/30—1/3 веса) и все встряхивается на трясушке, при чем склянка, содержащая гидрируемое вещество, присоединяется к газометру с водородом.

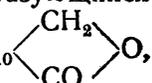
Применение растворителя не всегда безусловно необходимо.

Применение платиновой черни

563. Willstätter'ом было сделано замечательное наблюдение, что в некоторых случаях гидрирование приводит к цели только в присутствии платиновой черни, насыщенной предварительно кислородом.

Для большинства случаев безразлично, применять ли платиновую чернь, насыщенную кислородом или не насыщенную, например, при гидрировании бензола в циклогексан. В то время как некоторые реакции, например гидрирование пиrolа, идут только в присутствии платиновой черни, полностью освобожденной от воздуха, наоборот, такая реакция как разложение гидразинов требует присутствия предварительно пропитанной воздухом черни. Такое же насыщение кислородом совершенно необходимо при гидрировании² фталевого ангидрида и ангидрида нафталиновой кислоты.

Эти случаи гидрирования не могут быть доведены до конца, если время от времени не раскрывать прибор для доступа воздуха к платиновой черни. Повидимому, кислород играет важную роль в этих реакциях. Важность присутствия кислорода вытекает из рассмотрения состава образующихся

продуктов. Фталевый ангидрид дает гексагидрафталид C_6H_{10} 

гексагидротолуоловую кислоту и гексагидрофталевую; из ангидрида нафталиновой кислоты получают тетрагидронафталид, гексагидронафталид, гексагидроаценафтен и тетрагидрометилнафталинкарбоновая кислота. Это влияние ангидридов проявляется при гидрировании всех двуосновных ароматических кислот.

Их следы прекращают реакцию, если она ведется в присутствии платины, не насыщенной воздухом.

Мета-фталевая кислота, обычно содержащая следы ангидрида, гидрируется только такой, насыщенной воздухом, платиной.³

564. Нитросоединения. Нитро- и нитрозосоединения легко восстанавливаются при применении 0,01 г платиновой черни на каждый грамм вещества, растворенного в эфире или ацетоне. Для реакции требуется всего несколько минут. Пара-нитротолуол переходит в пара-толуидин, 1-нитрозо-2-нафтол — в аминафтол. Однако нитрозотерпены количественно превращаются в соответственные гидросиламины.⁴

¹ Breteau, Diverses méthodes d'hydrogénation appliquées aux Phenanthrène, Paris 1911, 25.

² Purgotti и Zanighelli, G. 34, 57 (1904).

³ Willstätter и Jaquet, B. 51, 767 (1918).

⁴ Gusmano, Lincei, 26, (2), 87 (1917).

565. Соединения с двойной этиленовой связью. Этиленовые соединения легко присоединяют водород. Амилен превращается в пентан.

Нитрофистрол, растворенный в абсолютном спирте или в ледяной уксусной кислоте, присоединяет только один атом водорода, и, удваивая молекулу, дает соединение:



. Олеиновый спирт легко пре-



вращается в октодециловый. Фитен $\text{C}_{20}\text{H}_{40}$ дает фитан $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$, Фитол $\text{C}_{20}\text{H}_{39} \cdot \text{OH}$ медленно, но с хорошим выходом дает дигидрофитол, $\text{C}_{20}\text{H}_{41} \cdot \text{OH}$. Гераниол (417) гидрируется очень медленно и только после многих дней дает соответственный спирт.²

Линалол дает 2-6-диметилоктанол.³

Сафрол и изосафрол в течение 3 часов превращаются в дигидро-сафрол.⁴ Ейгенол и изоейгенол дают пропилгваякол. Пипероналкетон и дипипероналкетон гидрируются в насыщенные кетоны⁵. Холестерин, растворенный в эфире, в присутствии плагиновой черни в количестве одной трети его веса, в течение двух дней превращается в дигидрохолестерин.⁶

Олеиновая кислота превращается в стеариновую и этилолеат в этил-стеарат.⁷

566. Тройные связи. Гликоли ацетиленового ряда, общей формулы $\text{RR}' \cdot \text{COH} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{COH} \cdot \text{RR}'$, дают отвечающие им насыщенные гликоли, наряду с известным количеством спиртов: $\text{RR}'\text{COH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{RR}'$. Так 2-5-диметил-3-гексин-2-5-диол дает соответственный предельный гликол.⁸

Диметилдиэтилбутиндиол, присоединяющий в присутствии коллоидального палладия только два атома водорода (548), в присутствии платиновой черни присоединяет четыре атома водорода.⁹

Диметилдифенилбутиндиол присоединяет последовательно сперва два, а затем четыре атома водорода.¹⁰

1-8-октадин-диол, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ при гидрировании при 70° в спиртовом растворе дает смесь 1-8-октандиола и 1-октанола.¹¹

Октандионовая двуосновная кислота



растворенная в смеси эфира и спирта, в течение 4 дней превращается в пробковую кислоту.¹²

567. Альдегиды и кетоны. Альдегиды и кетоны легко превращаются в соответственные спирты. Кротоновый альдегид, растворенный в безводном эфире, превращается в течение 11 часов в смесь 70% масляного альдегида и 30% бутилового спирта.¹³

¹ Sonn и Schellenberg, В. 50, 1913 (1917).

² Willstätter и Mayer, В. 41, 1475 (1908).

³ Barbier и Locquin, С. г. 158, 1555 (1914).

⁴ Fournier, Bl. (4) 7, 23 (1914).

⁵ Vavon и Faillebin, С. г. 169, 65 (1919).

⁶ Willstätter и Mayer, В. 41, 2199 (1908)

⁷ Dupont, С. г. 156, 1623 (1913).

⁸ Залькинд, Ж. 45, 1875 (1914).

⁹ Залькинд и Маркаръян, Ж. 48, 538 (1916).

¹⁰ Залькинд и Квапишевский, Ж. 47, 688 (1915).

¹¹ Lespiau, С. г. 158, 1187 (1914).

¹² Lespiau и Vavon, С. г. 148, 1335 (1909).

¹³ Fournier, Bl. (4) 7, 23 (1910).

Ацетон в водном растворе превращается в изопропиловый спирт, метилэтилкетон в течение 12 час. в метилэтилкарбинол, диэтилкетон и дипропилкетон превращаются также в соответственные спирты.

Для циклопентанона (растворенного в 5 объемах эфира), циклогексанона и метилциклогексанона превращение в спирт протекает еще легче.

Форон дает в эфирном растворе диизобутилкетон, в уксуснокислом—диизобутилкарбинол.

Цитраль в растворе эфира превращается в смесь 2-6-диметил октана и 2-6-диметил-8-октанола.¹

Ментон дает ментол, пулегон-пулегоментол.² Карвон, в присутствии платиновой черни в количестве одной пятой своего веса, последовательно присоединяя 2, 4 и 6 атомов водорода, дает карвотанкетон, тетрагидрокарвон и наконец, значительно медленнее карвоментол.³

568. Ароматические альдегиды почти количественно превращаются в спирты. Это имеет большое значение, так как все другие методы приводят в данном случае к образованию углеводов (389).

В присутствии 10 г черни через несколько часов можно прогидрировать грамм-молекулу альдегида. Таким способом удастся прогидрировать бензойный альдегид, метилсалициловый, бензоилсалициловый, анисовый альдегид, ванилин и его метил-этил-ацетил-, и бензоилпроизводные.

Пиперонал дает спирт, плавящийся при 54°, коричный альдегид—фенилпропиловый спирт.⁴

Анисовый альдегид превращается в спирт при 70° при 97° уже начинается его полимеризация.

Напротив, ацетофенон сразу присоединяет 10 атомов водорода и превращается в этилциклогексан.⁵

569. Ароматическое ядро. Ароматические соединения превращаются в циклогексановые производные при условии, если они совершенно чисты. Мелайшие следы загрязнений особенно веществами, содержащими серу, прекращают реакцию.⁶

Толуол и ксилол гидрируются легче, чем бензол, а более высокие гомологи еще легче. Начиная от бутилбензола, весь ряд до пентадецилбензола в уксуснокислом растворе превращается в циклогексановые углеводороды.⁷ Дурол дает гексагидродурол. Стирол — этилциклогексан.⁸ Ейгенол связывает восемь атомов водорода и превращается в пропил-оксиметил циклогексанол.⁹

Из анилина главным образом получается дициклогексилламин и только 10% циклогексилamina.

Хлортолуол дает сначала гексагидрохлортолуол, который затем отщепляет хлористый водород. Реакция после этого скоро прекращается.¹⁰

Бензойная кислота в эфирном растворе медленно восстанавливается в гексагидробензойную кислоту,¹¹ не образуя промежуточных ступеней гидрирования.

п-Аминобензойная кислота в уксуснокислом растворе количественно

¹ Vavon, A. ch. (9) 1, 144 (1914).

² Vavon, C. r. 155, 286 (1912).

³ Vavon, C. r. 153, 68 (1911).

⁴ Vavon, C. r. 154, 359 (1912).

⁵ Vavon, C. r. 155, 286 (1912).

⁶ Willstätter и Hatt, B. 45, 1471 (1912).

⁷ Halse, J. pr. 92. 40 (1915).

⁸ Willstätter и King, B. 46, 547 (1913).

⁹ Madinaveitia и Sureda Blanev, Sos. Esp. Fis. Quím. 10, 381 (1913).

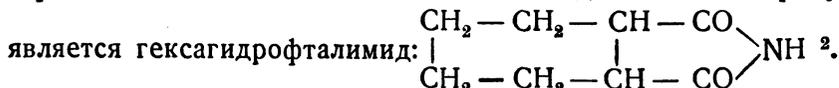
¹⁰ Willstätter и Hatt, B. 45, 1471 (1912).

¹¹ Willstätter и Mayer, B. 41, 1475 (1908).

превращается в *p*-аминоциклогексанкарбоновую кислоту. Оксibenзойная кислота гидрируется таким же образом.¹

Выше уже было указано, что фталевый ангидрид гидрируется только в присутствии платиновой черни, время от времени обрабатываемой воздухом.

То же самое требуется и для фталимида, но кроме того и платиновая чернь должна быть особенно активной. Единственным продуктом реакции



570. Терпены. 35 г лимонена, растворенные в эфире, в присутствии 9 г платины, в течение 30 минут присоединяют 2 атома водорода и дают карвоментен, кипящий при 175°; через 65 минут они присоединяют 4 атома водорода и образуют ментан.³

Пинен (15 г платиновой черни на 500 г пинена) быстро поглощает водород, вначале до 60 литров в час, и через 24 часа нацело превращается в дигидрюр с темп. к. 166° (477), камфен дает твердый гидрюр с темп. плавл. 87°.⁴ *α*-Туйен, C₁₀H₁₆, превращается при обработке по методу Sabatier и Senderens'а в ментан (478), в присутствии же платиновой черни, под давлением 25—50 атм. водорода, за время максимум в два дня, полностью переходит в туйан: C₁₀H₁₈, т. к. 157°, при чем внутренняя связь в кольце сохраняется.

β-Туйен и сабинен ведут себя так же.⁵ Изоамил-карвеол присоединяет 4 атома водорода и дает соответственный предельный спирт.⁶

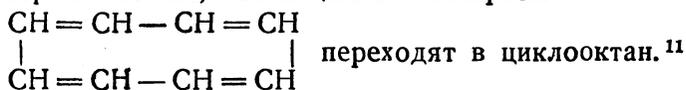
Сесквитерпены: C₁₅H₂₄, так же как их кетоны и спирты, присоединяют четыре или шесть атомов водорода. Изоцингиберин,⁷ евдесмен,⁸ ферулен⁹ дают тетрагидропроизводные.

Доремон, C₁₅H₂₆O, переходит в тетрагидродоремон, не теряя кетонного характера. Доремол присоединяет также четыре атома углерода и дает предельный спирт.

Фарнезол, C₁₅H₂₆O, присоединяет шесть водородных атомов.⁹ Бетуллол, C₁₅H₂₄O, при гидрировании в растворе абсолютного эфира, присоединяет 4 атома водорода и образует спирт C₁₅H₂₈O.¹⁰

571. Циклооктенон, в присутствии 1/10 своего веса платиновой черни, превращается в циклооктанон.

Циклооктатриен так же, как и циклооктатетраен:



В этом последнем случае первые три молекулы водорода присоединяются с одинаковой скоростью, последняя молекула в два с половиной раза медленнее.¹²

Нафталин переходит в декагидронафталин.¹³

¹ Houben и Pfam, В. 49, 2294 (1916).

² Willstätter и Jaquet, В. 51, 767 (1918).

³ Vavon, Bl. (4) 15, 282 (1914).

⁴ Vavon, С. г. 149, 997 (1909) и 152, 1675 (1911).

⁵ Чугаев и Фомин, С. г. 151 1058 (1910).

⁶ Semmler, Jonas и Oelsner, В. 50 1838, (1917).

⁷ Semmler и Becker, В. 46, 1814 (1913).

⁸ Semmler и Risse, В. 46, 2303 (1913).

⁹ Semmler, Jonas и Rönisch, В. 50, 1823 (1917).

¹⁰ Semmler, Jonas и Richter, В. 51, 417 (1918).

¹¹ Willstätter и Waser, В. 44, 3434 и 35 (1911).

¹² Willstätter и Heidelbergер, В. 46, 517 (1913).

¹³ Willstätter и Hatt, В. 45, 1471 (1912). — Willstätter и King, В. 46, 527 (1913).

Фенантрен в эфирном растворе при обыкновенной температуре в течение двух дней, при температуре кипения эфира в 8 часов, превращается в дигидрур, плавящийся при 94°. ¹ В присутствии циклогексана, как растворителя, Breteau не удалось добиться гидрирования. ²

Сантонин, растворенный в ледяной уксусной кислоте, присоединяет 4 атома водорода и дает тетрагидросангонин. ³ Натрий сантонат претерпевает такое-же превращение и дает тетрагидросантонат. ⁴

Пиррол, присоединяя четыре атома водорода, превращается в пирролидин. ⁵

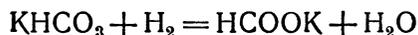
Индол, растворенный в ледяной уксусной кислоте, дает октогидроиндол, масло со щелочной реакцией, неприятного запаха, с т. к. 182°, и немного дигидроиндола. ⁶

572. Хининсульфат, растворенный в разбавленной серной кислоте при незначительно повышенном давлении водорода, полностью превращается в дигидрохинин сульфат, если гидрирование продолжать до тех пор, пока жидкость не перестанет обесцвечивать перманганат. ⁷ Таким же путем можно добиться получения дигидропроизводных морфина и кодеина. ⁸

Применение палладиевой черни

573. Применение палладиевой черни вместо платиновой при гидрировании в жидкой среде вообще имеет меньше преимуществ, но однако нужно отметить некоторые достижения и в этом случае, например, превращение карбонатов в формиаты.

574. Синтез формиатов восстановлением бикарбонатов:



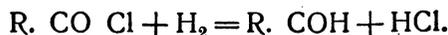
требует высокого давления и температуры около 70°.

Водород накачивается до 60 атм. в бомбу, посеребренную внутри. В бомбе находятся 10 г. двууглекислого калия, 200 г. воды и 1,5 г. палладиевой черни. После 23 часов нагревания при 70° 74,7% соли превращаются в формиат. Без катализатора реакция идет так же, но с такой медленностью, что через 24 часа образуется не более 0,6% формиата.

Вместо бикарбоната калия можно применять буру. Тогда в бомбу накачивается до 60 атм. равных количеств водорода и углекислоты. ⁹

Реакция протекает так же и со свободной углекислотой. В бомбу, содержащую воду и платиновую чернь, накачивают до 110 атм. при 20°, смесь углекислоты и водорода. Удаётся получить в растворе до 1% муравьиной кислоты. ¹⁰

575. Восстановление хлорангидридов кислот



Хлорангидриды кислот гидрируются в растворе углеводов в присутствии палладия, осажденного на сульфате бария. Из хлористого бензоила получается бензойный альдегид с выходом 97%.

¹ Schmidt и Fischer, В. 41 4225 (1908).

² Breteau, Meth. d' hydrog. app. au Phénantrène, Paris, 1911, 20.

³ Yasuhiko Asahina, В. 46, 1775 (1913).

⁴ Cusmano, R. A. L. 22. 507 (915).

⁵ Willstätter и Hatt, В. 45, 1471 (1912).

⁶ Willstätter и Jaquet, В. 51, 767 (1918).

⁷ Англ. пат. 3948 (1912).

⁸ Oldenberg, Герм. пат. 260233.

⁹ Bredig и Garter, В. 47, 541 (1914).

¹⁰ Англ. пат. 9762 (1915).

Хлористый бутирил дает 50% бутанала; хлорангидрид стеариновой кислоты дает стеариновый альдегид.¹

576. Нитропроизводные. В присутствии платиновой черни нитропроизводные с большим трудом превращаются в амины. Однако, нитробензол в спиртовом растворе при продолжительном соприкосновении с избытком водорода может восстанавливаться в анилин.²

577. Двойные и тройные углеродные связи. Олеиновая кислота в спиртовом растворе при обыкновенной температуре превращается в стеариновую кислоту. При нагревании и при повышении давления водорода реакция протекает быстрее. Эфиры олеиновой кислоты ведут себя так же. На этом основывается промышленное применение платиновой черни для отверждения жиров (946).

Винилтриметилен $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH} \begin{matrix} \diagup \text{CH}_2 \\ | \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{matrix}$ при обыкновенной температуре в присутствии хлористого палладия и под давлением водорода 35 атм. превращается в этилтриметилен.³

Ацетиленовые гликоли общего состава:



превращаются главным образом в насыщенные углеводороды:⁴



Ейгенол ограничивается присоединением двух атомов водорода и образованием пропилметоксифенола.⁵ Ядро при этом не гидрируется, в противоположность гидрированию в присутствии платиновой черни (569).

578. Ароматическое ядро. Палладий вообще не способен гидрировать ароматическое ядро. Однако надо отметить превращение гексаоксибензола при гидрировании при 50—55° в инозит, плавящийся аналогично натуральному при 218°.⁶

579. Фенантрен в присутствии 5 г. черни на 10 г. углеводорода, растворенного в циклогексане, переходит в тетрагидрофенантрен.⁷

Применение других металлов платиновой группы.

580. Рутениевая чернь. Рутениевая чернь, приготовленная восстановлением хлористого рутения формальдегидом, имеет меньшую каталитическую активность, чем платиновая.⁸

0,05 г. ее, прибавленные к 0,5 коричной кислоты, растворенной в 2 см³ ледяной уксусной кислоты, вызывают в течение восьми часов полное превращение ее в фенилпропионовую кислоту, не затрагивая ядра. При двухчасовом действии на толуол, растворенный в уксусной кислоте, не заметно было никакого гидрирования.⁸

581. Родиевая чернь. Эта чернь активнее, чем рутениевая. В тех же условиях, как указано выше, в присутствии родиевой черни гидрирование коричной кислоты в фенилпропионовую достигается в течение одного часа и дальнейшее превращение в циклогексил-пропионовую в течение пятнадцати часов. В присутствии 0,1 г родиевой черни на каждый 1 г. толуола, последний гидрируется в метил-циклогексан в течение 12 часов⁸.

¹ Rosenmund, B. 51, 585 (1918).

² Geum, Jnaug. Dissert. Erlangen 1908.

³ Филиппов, Ж. 44, 469 (1912).

⁴ Dupont, C. r. 156, 1623 (1913).

⁵ Madinaveitia и Sureda Blanco, Soc. Espan. Fis. Quim. 10, 381 (1913).

⁶ Wieland и Wishart, B. 47, 2082 (1914).

⁷ Breteau, Div. meth. d'hydrog. appl. au phénanthrène. 1911, 26.

⁸ Madinaveitia, Soc. Espan. Fis. Quim. 11, 328 (1913).

582. Ирридиевая чернь. Эта чернь, полученная из хлорида восстановлением муравьино-кислым натром, обладает точно такой-же активностью, как и рутениевая чернь (580).

583. Осмиевая чернь. Осмиевая чернь, приготовленная из ангидрида восстановлением муравьиной кислотой, в течение пяти часов не оказала никакого действия на коричную кислоту.

Считается, что двуокись осмия, применяемая в пропорции от 0,5% до 1%, может гидрировать жидкие масла,¹ но более вероятным кажется, что каталитические свойства при этом зависят от металлического осмия, образовавшегося во время гидрирования.²

3. Метод Ипатьева

584. Вещество, подвергаемое гидрированию, нагревается в прочном стальном автоклаве под давлением водорода по меньшей мере 100 атм. в присутствии определенного количества никкеля или окиси никкеля. Скорость реакции больше при применении окиси, чем при применении металлического никкеля и Ипатьев рассматривает окись, как самостоятельный катализатор. Как мы указывали (81), эта роль принадлежит исключительно металлу, и окись никкеля при температурах, главным образом, выше 250° частично восстанавливается в металл. Этот металл вероятно активнее, чем никкель, приготовленный заранее, так как последний, при введении в реакционный сосуд, самопроизвольно раскаляется, благодаря чему уплотняется и теряет в каталитической силе. Часто никкель заменяется медью, окисью меди, железом, палладием и даже цинковой пылью.

585. Аппаратура. Употребляемый прибор состоит из трубки мягкой стали объемом 250—275 см³, покрытой внутри медью и могущей выдержать при 600° давление в 600 атмосфер.³

Он нагревается электрическим током с помощью никкелевой спирали. Манометр указывает давление внутри прибора.

Если аппарат наполнен водородом до определенного давления, и в нем не имеют места ни выделения газов, ни их абсорбция, то давление правильно возрастает с повышением температуры, если при этом водород не присоединяется. В обратном случае это увеличение давления отстает от температуры. Если, благодаря разложению обрабатываемого вещества, в приборе происходит выделение газов, то увеличение давления ускоряется. Эти явления могут служить мерилем скорости протекающих реакций. Металл, из которого приготовлен прибор, не всегда остается без влияния на течение реакции.⁴

Применение никкеля

Для проведения гидрирования в бомбу вносят около 25 г. обрабатываемого вещества и 2—3 г. окиси никкеля (NiO или Ni₂O₃) и накачивают туда водорода до давления 100 атмосфер. При таком давлении количество водорода, наполняющего бомбу, отсечает приблизительно одной грамм-молекуле. Затем нагревают до 400 и даже 600°, и вследствие этого давление возрастает в 2½ и даже 3 раза и достигает по меньшей мере 250—300 атмосфер.

Этo требует дорогой и опасной в работе аппаратуры и не может служить для широкого распространения метода Ипатьева, применяемого предпочтительно перед методом Sabatier и Sendergens'a лишь в тех

¹ Lehmann Ar. 251, 152 (1913).

² Normann и Schick, Ar. 252, 208 (1914).

³ Ипатьев, В. 37, 2931 (1904). — Ж. 36, 786, 813 (1904).

⁴ Ипатьев, Ж. 42, 1557 (1910).

случаях, где только увеличение давления делает гидрирование практически возможным. Большинство же органических соединений при гидрировании как по тому, так и по другому методу дают одинаковые результаты.

586. Образование метана. При не очень сильных давлениях, в присутствии никкеля, окиси никкеля или смеси никкеля и окиси алюминия, прямое присоединение водорода к углероду при температуре ниже 600° не имеет места. При очень высоких давлениях уже при 500° образуется метан, и количества его увеличиваются при повышении температуры. Гидрирование углекислоты в метан, протекающее не полностью при 450° и при обыкновенном давлении, также и при высоком давлении и в присутствии избытка водорода, не будет полным.¹

587. Этиленовая связь. Гидрирование соединений этиленового ряда протекает очень легко.

Олеиновая кислота при продолжительном нагревании над мелко раздробленным никкелем до 100° под давлением 25 атмосфер водорода не поддается гидрированию, однако под давлением 60 атм. она в течение 12 часов превращается в стеариновую кислоту. Также и жидкие масла в тех же условиях восстанавливаются в твердые жиры.² 50 г. масла хлопковых семян при нагревании до 220° — 230° в течение 4 часов с 3 г. окиси никкеля при 60 атм. давления превращаются в жир, с иодным числом не выше 11 (938).

При обыкновенном же давлении такой-же результат может быть получен только при применении температур выше 255° .³

Диметилаллилкарбинол при такой же обработке превращается в диметилпропилкарбинол.

Окись мезитила дает при 140 — 150° метилизобутилкетон, наряду с небольшим количеством отвечающего ему спирта.

Циклогексен превращается в циклогексан.

588. Альдегиды и кетоны по этому методу могут переводиться в спирты, но результат ограничивается возникающей (особенно выше 200° — 250°) обратной реакцией дегидрирования.

Изомасляный альдегид при 250° и 100 атмосферах частично дает соответственный спирт: изовалериановый альдегид ведет себя так же. Ацетон при 250° количественно превращается в изопропиловый спирт и такое же отношение показывают все остальные алифатические кетоны при температурах 200° . Однако при 280° возникает обратная реакция, все увеличивающаяся при повышении температуры. При 300° — 325° ацетон не дает больше спирта, так как изопропиловый спирт при этой температуре разлагается на воду, пропан и низшие предельные углеводы (особенно метан).⁴ При давлении 100 атм. и при 130° левулоза превращается в маннит, глюкоза в сорбит и галактоза в дульцит.

589. Ароматическое ядро гидрируется во всех случаях. Бензол (2 г. окиси на каждые 25 г.) при 250° в течение $1\frac{1}{2}$ часов полностью превращается в циклогексан. В этом случае полуторная окись никкеля активнее, чем одноокись. При 300° циклогексан не устойчив и распадается на бензол, метан и углерод.⁵

При 250° дифенил превращается в дициклогексил, дибензил в дициклогексилэтан.

Фенол при 245° в течение четырех часов переходит в циклогексанол

¹ Ипатьев, Ж. 87, 479 [1913].

² Фокин, Ж. 38, 419 и 855 (1906),

³ Ипатьев, Ж. 46, 302 (1914).

⁴ Ипатьев, Ж. 33, 75 (1906) и 39, 681 (1907). — В. 40, 1270 (1907).

⁵ Ипатьев, Ж. 39, 681—93 [1907].

и циклогексан. Гидрохинон при 200° дает хинит (смесь cis- и trans-хинита).¹ Выход плохой, вследствие большого смоления.²

Дифениловый эфир при 230° и 100 атм. через 12 часов дает дициклогексильный эфир, циклогексанол и циклогексан.³

Анизол $C_6H_5-OCH_3$ при обработке в течение 24 часов при 240° и 100 атм. превращается в гексагидроанизол с выходом 40%, в сопровождении циклогексанола и циклогексана.

Гваякол $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OCH_3 \end{matrix}$ через 12 или 15 часов при 220°—240° и 100 атм.

переходит в гексагидрогваякол, наряду с циклогексанолом и небольшим количеством циклогексана.⁴

590. Для фенолов с насыщенными боковыми цепями гидрирование протекает в двух стадиях. При 95° и 30—50 атм. давления гидрирование затрагивает только боковую цепь, при последующем повышении температуры до 185—200° гидрируется ядро. Анетол в присутствии $1/10$ своего веса окиси никкеля при 95° и 50 атм. полностью превращается в течение четырех часов в метоксипропилбензол и после дальнейшей двадцатичасовой обработки дает пропициклогексанол.

Так же эйгенол: $C_6H_3 \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH : CH_2 \\ \diagdown OH \\ \diagdown OCH_3 \end{matrix}$ как и изоэйгенол:

$C_6H_3 \begin{matrix} \diagup CH : CH - CH_3 \\ \diagdown OH \\ \diagdown OCH_3 \end{matrix}$ в течение 2-3 часов при 92° переходят в метоксипропилфенол.

При 195° фенольная группа восстанавливается и главным продуктом реакции будет метоксипропилциклогексан $C_6H_{10} \begin{matrix} \diagup OCH_3 \\ \diagdown C_3H_7 \end{matrix}$.

Метильный эфир эйгенаола при 95° присоединяет два атома водорода и при дальнейшем нагревании при 210° в течение 2 часов подвергается такому же превращению как и эйгенол.

Сафрол и изосафрол при 140° до 160° при обыкновенном давлении не гидрируются даже при 5-часовой обработке; напротив при 50 атм. и 93° достаточно двух часов, чтобы превратить их в дигидросафрол, кипящий при 228°. При нагревании до 180° в течение десяти-двенадцати часов получается продукт, кипящий при 207°, возможно метоксипропилциклогексан.⁵

При 50-часовом нагревании до 220° и 115 атмосферах из анилина образуется 40—50% циклогексилamina, около 10% дициклогексилamina и циклогексиланилин.⁶

Дифениламин дает дициклогексиламин⁷

¹ Ипатьев, Ж. 38, 75 (1906) и В. 40, 1281 (1907).

² Ипатьев и Луговой, Ж. 46, 70 (191).

³ Ипатьев и Филиппов Ж. 40, 501 (1908).—В. 41, 993 (1908).

⁴ Ипатьев и Луговой, Ж. 43, 470 (1914)

⁵ Ипатьев, В. 46, 3589 (1913).

⁶ Ипатьев, В. 41, 993—1001 (1908).

⁷ Ипатьев, Ж. 40, 491 (1908).

Бензойный альдегид дает при 200° толуол и метилциклогексан. ¹ При 280° в течение 12 часов образуется толуол, дибензил и продукты осмоления. Ароматические кетоны ведут себя так же, как и при гидрировании по методу Sabatier (390) и дают углеводороды. Бензофенон дает дифенилметан, бензоин дает дибензил. ²

Метод Ипатьева очень удобен для гидрирования ароматических кислот, при этом нельзя исходить ни из свободных кислот, действующих на никкель, ни из эфиров, дающих очень плохой выход, но только из солей кислот. Бензоат калия в течение 9 часов при 280° дает 40% гексагидробензоата, натрий бензоат гидрируется еще легче.

Фталат калия при 300° дает с хорошим выходом гексагидрофталат. ³

Корично-кислый натр при 300° и 100 атм. дает циклогексилпропионовокислый натр. ⁴

591. Терпены. Вещества этого класса реагируют очень просто. ⁵

Лимонен при 300°—320° и 120 атм. превращается в дигидрид и затем в ментан.

Пинен дает при 265° пинан, при 300° ментан.

Карвон при 120—130 атм. и 280° превращается в карвоментон. Камфен при 240°, в течение 12—15 часов дает изокамфан, с т. пл. 57°, т. кип. 162°,5.

Пулегон дает при 220° ментон, при 280° частично превращается в ментан.

Камфора при 350° полностью превращается в борнеол.

592. Нафталин при 250° и 120 атм. последовательно образует тетра- и декагидронафталин.

α - и β -нафтолы превращаются в α - и β -декагидронафтолы, плавящиеся при 57° и 94°. ⁶

Антрацен при повторной обработке при 100—125 атмосферах и 260° и 270° в течение 16 часов дает последовательно тетра- и декагидроантрацен (т. пл. 73°) и окончательно пергидроантрацен (т. пл. 88°), при чем наступает частичное разложение.

Фенантрен при 400° дает хорошие результаты, сначала образуются ди- и тетрагидрофенантрены и затем после повторной обработки окто- и пергидрофенантрен, пахнущий каучуком. ⁷

Хинолин сначала дает тетрагидрохинолин, переходящий затем количественно в декагидрохинолин. ⁸

Применение железа

593. При 350°—400° железо превращает алифатические альдегиды и кетоны в спирты. Из ацетона при 400° и 103 атм. в течение 20 часов образуется 25% изопропилового спирта. Изомасляный альдегид при 350° дает 75% отвечающего ему спирта.

Уксусный альдегид частично осмоляется, частично разлагается на метан и воду.

Ароматическое ядро даже при 420° не гидрируется, наоборот циклогексан отщеплением водорода обратно переводится в бензол. ⁹

¹ Ипатьев, Ж. 38, 75 (1906).

² Ипатьев, Ж. 38, 75 (1906).—39, 693 (1907).

³ Ипатьев и Филиппов, Ж. 40, 501 (1908).—Ипатьев, В. 41, 993 (1908).

⁴ Ипатьев, Ж. 41, 1414 (1909).

⁵ Ипатьев, В. 43, 3546 (1910).—Ипатьев и Матов, В. 45, 3205 (1912).

⁶ Ипатьев, Ж. 39, 693 (1907).—В. 40, 1281 (1907).

⁷ Ипатьев, Яковлев и Ракитин, В. 41, 936 (1908).

⁸ Ипатьев, Ж. 40, 491 (1908).

⁹ Ипатьев, Ж. 38, 75 (1906) и 39, 681 (1907)

Бензойный альдегид при 280° и бензиловый спирт при 350° и 96 атм. дают смесь толуола и дибензила. ¹

Применение меди

594. Медь или окись меди (вероятно превращающаяся во время опыта в металл) при 300°—350° и 100—200 атм. водорода легко гидрирует этиленовую двойную связь, но применяемая одна не оказывает влияния на ароматическое ядро. ²

Коричнокислый натр переходит в фенолпропионат. ³

У фенолов, имеющих боковые непредельные цепи, при 270—300° они насыщаются водородом, а ядро остается не затронутым. ⁴

При 280—300° ацетон дает 65% изопропилового спирта. Пинен дает пинан, камфен — два продукта гидрирования — твердый с т. пл. 66° и жидкий, кипящий при 162°. ⁵

Натриевые соли обоих нафталиновых кислот при гидрировании над медью при 300° и под давлением 100 атмосфер ведут себя различно.

β -кислота сначала переходит в тетрагидронафталиновую кислоту и затем в тетрагидронафталин, α -кислота дает сразу тетрагидронафталин.

Применение других металлов

595. Цинковый порошок вызывает превращение ацетона в изопропиловый спирт с выходом 50%. Палладий, восстановленный из хлора муравьино-кислыми солями, применяемый в количестве 1 г на 30 г гидрируемого вещества, под давлением 110 атм. при нагревании до 110° в течение 2-х или 3 дней превращает метилэтилакролеин в метилпентанол.

Окись мезитила при нагревании в течение 2 дней при 110° превращается в метилизобутилкетон.

Цитраль при продолжительном встряхивании при 110° дает деканол и немного декана. Гераниол превращается точно так же.

Ацетилацетон при 116 атм. и около 109° превращается через 6 часов в пентандиол.

Углеводы, растворенные в разбавленном спирте, под давлением 100 атм. и при 110° превращаются в соответственные гекситы.

Левулоза дает маннит, глюкоза — сорбит, галактоза — дульцит. ⁶

4. Гидрирование над никкелем при низких давлениях в жидких системах

596. Гидрирование в присутствии неблагородных металлов, особенно никкеля, в жидкой среде при слегка повышенном давлении вошло в применение в широкораспространенном способе обработки жидких жиров, содержащих этиленовую связь. Исчерпывающее описание применяемых установок и полученных результатов содержится в последней главе этой книги.

Однако способ может быть обобщен и применен в большом числе других случаев. Основным условием хороших результатов является непрерывное сильное перемешивание вещества с водородом. Полезно повышение

¹ Ипатьев, Ж. 40, 489 (1908).

² Ипатьев, В. 43, 3387 (1910).

³ Ипатьев, Ж. 41, 1414 (1909).

⁴ Ипатьев, В. 46, 3589 (1913).

⁵ Ипатьев и Драхусов, Ж. 42, 1563 (1911).

⁶ Ипатьев, Ж. 44, 1002 (1912). — В. 45, 1710 и 3218 (1912).

давления на несколько атмосфер, но не обязательно. Гидрирование даже может протекать при уменьшенном давлении. Но простого пропускания водорода через жидкость не достаточно.

Условия производства этих опытов точно исследованы Броше.¹

597. Аппаратура. Аппараты устраиваются различно в зависимости от рода реакции и высоты применяемого давления, достигающего иногда 50 атмосфер. Чаще всего применяются 10—15 атмосфер.

Можно пользоваться медным автоклавом, объемом 1 200 куб. см, в который помещается 700—800 куб. см жидкости.

Точно пригнанная бронзовая крышка прокладывается свинцовым кольцом и плотно привинчивается винтами. В ней имеется гильза для термометра, погруженная в жидкость, манометр и кран для введения водорода. Нагревание электрическое с помощью железо-никкелевой спирали, изолированной асбестом.

После внесения гидрируемого вещества, одного или в соответственном растворителе, и добавления катализатора, автоклав плотно закрывается и, соединенный с водородным баллоном, ставится на трясучку.

После окончания реакции содержимое автоклава фильтруется, катализатор отделяется и часто может служить непосредственно для нового гидрирования.

Brochet пользуется также стеклянным цилиндром объемом 500 куб. см, который посредством газовых часов соединен с водородной бомбой. Газовые часы помогают измерять количество поглощенного водорода и тем самым судить о ходе реакции.

598. Катализаторы. Применяемый никкель готовится восстановлением водородом при 300° из окиси, полученной прокаливанием карбоната, нитрата или оксалата. После охлаждения в токе водорода необходимо катализатор возможно быстро и без соприкосновения с воздухом вносить в гидрируемое вещество.

Никкель может применяться сам по себе в виде металлического порошка или будучи осажденным на инертное вещество, вроде инфузорной земли, пемзы или угля (127). Никкель с подобными примесями, даже восстановленный около 450°, активнее, чем полученный при 310°, но без добавок. Разница еще больше по отношению к металлу, приготовленному при 450°. ² Чувствительность к ядам у металла, распределенного на каком-нибудь субстрате, меньше, чем у применяемого в свободном виде.

Вредное количество сероводорода на каждый грамм свободного катализатора 0,02—0,05, для распределенного на инертном носителе ощущается только при 0,1 г. ³

В отделе (584) было уже указано, что Ипатьев, нашел, что в его методе вместо металлического никкеля можно применять окислы NiO или Ni₂O₃ и этим окислам он приписывает большую активность. Это применение окиси было также предложено и для гидрирования жирных масел (943), благодаря большей активности и меньшей чувствительности к ядам, особенно к сере. ⁴

Активность окиси в этих случаях следует приписывать ее частичному восстановлению в металл. Происходя внутри жидкой среды, это восстановление совершается более равномерно. По мнению Броше присутствие свободных металлов необходимо для гидрирования, при чем сопутствующим

¹ Brochet, Bl. (4), 13, 197 (1913), 15, 554 (1914).

² Kelber, B. 49, 55 (1916).

³ Kelber, B. 49, 1868 (1916).

⁴ Bedford и Erdmann, J. pr. Ch. 87, 415 (1913).

щие металлу такие вещества, как окиси или соли, а также другие металлы, действуют на него активизирующим образом.¹

Эрдман оспаривает присутствие металлического никкеля в окислах, применяемых при гидрировании жидких масел, обосновывая это соображение недостаточной проводимостью освобожденных от жиров каталитических масс.

Однако точно установлено, что при температурах, обычных для гидрирования жидких масел, окись никкеля переходит в недоокись Ni_2O , а эта последняя при той же температуре медленно восст навливается в металл. Присутствие его доказывается образованием никкель карбонила при действии окиси углерода ниже 100° .² Meigen и Bartels,³ Normann и Pungs,⁴ затем Frerichs обнаружили в окисной массе, служившей для гидрирования, весьма заметную проводимость.⁵ Это привело их к тому же взгляду, что окись никкеля не способна вызывать гидрирование и что такое действие можно приписать только металлу.

Несмотря на это Erdmann утверждает, что самым активным фактором гидрирования была бы недоокись, как Ni_2O , образующая с водородом

неустойчивый гидрид $O \begin{matrix} \swarrow NiH \\ \searrow NiH \end{matrix}$, который и переносит водород к гидрируемой молекуле.

Это особенное свойство недоокиси признается и Senderens и Aboulenc.

По их мнению ацетон при 30 атм. давления и 110° может гидрироваться только в присутствии недоокиси, но не металла.⁶

Количество применяемого катализатора составляет не больше, чем 0,5 на 100 обрабатываемой жидкости; но для скорейшего окончания реакции лучше брать большие дозы.

599. Условия работы. Рекомендуется вести реакцию градусов на 20 ниже температуры кипения жидкого растворителя для того, чтобы водород не слишком разбавлялся парами. При обработке вещества без растворителя температура держится при $100-150^\circ$, иногда $150-200^\circ$.

Обычными растворителями являются более или менее разбавленные спирты и уксусная кислота. Бензол, ацетон, простой эфир, уксусный эфир не так удобны.

Хлороформ вреден.⁷ Течение реакции наблюдается по показаниям манометра, указывающего уменьшение первоначального давления, или количество затрачиваемого водорода учитывается газовым счетчиком. Таким образом легко установить требуемую для реакции температуру.

600. Полученные результаты. Нитропроизводные легко превращаются в соответственные амины. Азо- и гидразотела расщепляются и дакт амины; в присутствии окиси натрия, ослабляющей действие катализатора, ароматические нитропроизводные превращаются последовательно в азокси, азо- и гидразосоединения и наконец в амины.⁸

601. Этиленовая двойная связь. Этиленовая двойная связь легко насыщается при низких, даже при комнатной температуре, с выделением тепла. Смесь этилена с избытком водорода превращается в этан

¹ Brochet, Bl. (4), 15, 770 (1914).

² Sabatier и Espil, С. г. 158, 674 (1914).

³ Meigen и Bartels, J. pr. 89, 290 (1914).

⁴ Normann и Pungs, Chem. Zeit. 1915, 29.

⁵ Frerichs, Av. 253, 512 (1915).

⁶ Senderens и Aboulenc, Bl. (4), 17, 14 (1915).

⁷ Kelber, B. 49, 55 (1916).

⁸ Brochet, Bl. (4), 15, 554 (1914).

уже при однократном пропускании через предельный углеводород со взмученным восстановленным никкелем при атмосферном давлении и 180°. ¹ 1-октен в спиртовом растворе под давлением 15 атм. при обыкновенной температуре в присутствии 20% активного никкеля полностью превращается в октан.

Реакция может идти и при обыкновенном давлении, но только очень медленно. ² Олеиновая кислота гидрируется при 250° в стеариновую кислоту со скоростями, пропорциональными давлению. ³ Эфиры олеиновой кислоты превращаются в эфиры стеариновой кислоты. Соль, получаемая при нагревании олеиновой кислоты с анилином, быстро гидрируется в твердое хрупкое тело, плавящееся при 76°. ⁴

Коричная кислота (100 ч. в 200 ч. амилового спирта) при обработке под давлением 15 атм. при 100° в присутствии 10% никкеля в течение трех четвертей часа полностью превращается в фенилпропионовую кислоту. То, что кислота действует на никкель, повидимому, на ход реакции влияния не оказывает. Но все-таки лучше применять натриевую соль коричной кислоты (100 г в 400 г воды), благодаря чему реакция идет уже при обыкновенной температуре.

Растворенный в метиловом спирте метиловый эфир коричной кислоты при обыкновенной температуре при 15 атм. превращается в течение трех часов в фенилпропионовый эфир. ⁵ При обыкновенном давлении реакция протекает медленнее. Такое же превращение этилового эфира происходит при 70° в течение семи часов. ⁶

Анетол $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_3$ при обработке без растворителя при 60—80° под давлением 15 атм. в присутствии 10% никкеля быстро превращается в метоксипропилбензол.

Изосафрол, растворенный в 3-кратном по весу количестве спирта, в присутствии 10% никкеля присоединяет при обыкновенном давлении при 65° в течение часа два атома водорода.

Гераниол и линалоол также насыщаются по двойной связи. Метод не удается в случае аллилового спирта при 70° и 15 атм. и аллилтиоцианата.

Пиперонилакриловая кислота на холоду при 15 атм. дает пиперонилпропионовую кислоту. ⁷

Тройные ацетиленовые связи насыщаются без всяких затруднений.

602. Альдегиды и кетоны при обыкновенном давлении заметно не гидрируются. Алликетоны, растворенные в пятикратном количестве спирта, при 60°, при обыкновенном давлении, через несколько часов превращаются в предельные кетоны, но кетонная группа не затрагивается. ⁸

При работе под давлением достигается превращение альдегидов в соответственные спирты. ⁹

603. Гидрирование ароматического и подобных ему ядер осуществляется гораздо труднее и иногда не достижимо для соединений этой группы, за исключением простого фенола и его близких гомологов.

У фенола присоединение протекает медленно около 50°, но быстро между 100° и 150° при 15 атм. и приводит к почти количественному образованию циклогексанола, свободного от циклогексанона.

¹ Rather и Reid, Am. Soc. 37, 2115 (1915).

² Brochet и Bauer, Bl. (4), 17, 50 (1915). C. r. 159, 190 (1914).

³ Shaw, J. Soc. chem. ind. 33, 771 (1914).

⁴ Carleton Ellis и Rabinowitz, J. ind. Eng. Chem. 8, 1105 (1916).

⁵ Brochet и Bauer, loc. cit.

⁶ Brochet и Cabaret, C. r. 159, 326 (1914).

⁷ Brochet и Bauer, Bl. (4) 17, 50 (1915).

⁸ Cornubert, C. r. 159, 78 (1914).

⁹ Brochet и Cabaret, C. r. 159, 326 (1914).

Для гидрирования α - и β -нафтола достаточно нагревания в течение немногих часов до 150° и давления 15 атм.

Ейгенол: $C_6H_5 \begin{matrix} /CH_2 \cdot CH=CH_2 \\ -OH \\ \backslash OCH_3 \end{matrix}$ при 60° и 15 атм. быстро присоединяет 2 атома водорода и превращается в пропилметоксифенол. Гидрирование ядра начинается только при 150°.

Индиго тин. Индиго, взмученный в разбавленном едком натре (10 г на 250 г щелочи), в присутствии 5 г никкеля при 70° через 40 мин. обесцвечивается. Реакция удаётся и для тиоиндиго и для малахитовой зелени, также восстанавливающихся в лейкосоединения. ¹

Гидрирование водородом в момент выделения в жидкой среде в присутствии металлов

604. При каталитическом разложении муравьиной кислоты в присутствии металлов платиновой группы выделяется водород (824). Он может быть применен для гидрирования в том же растворе, где он образовался. Оказалось возможным в присутствии губчатого или коллоидального палладия превратить коричную кислоту в фенилпропионовую и хинин в гидрохинин ².

Примечание редакции (к разделу III главы VIII — Метод Ипатьева).
Соображения Сабатье, изложенные в указанном разделе, к настоящему времени (1931 г.) по крайней мере, отчасти являются уже сильно устаревшими. Прежде всего следует отметить, что Сабатье не дооценил возможности гидрогенизационного катализа, что, положим, можно усмотреть даже из изложенного им самим далее фактического материала. Кроме того расцвет современной химической техники высоких давлений с полной очевидностью показал Сабатье плохим пророком в оценке метода Ипатьева. На деле более „дорогой и опасный“ метод высоких давлений завоевал себе прочное положение в самых жизненных отраслях химической промышленности (синтез аммиака, метанола, гидрирование нефтяных остатков, угля и т. д.). В то же время метод гидрирования под атмосферным давлением имеет лишь ограниченное применение в технике и распространяется преимущественно на область тонкого химического синтеза в научных лабораториях. Помимо того следует отметить ряд фактических неточностей при изложении методики работы под давлением и описании применяющейся здесь аппаратуры. Так например, Ипатьев никогда не пользовался бомбами, одетыми внутри медью и не оперировал под давлением 600 атмосфер при 600°.

¹ Brochet, С. г. 159, 78 (1914).

² Герм. пат. 267 306 (1914).

Г Л А В А IX

Различные молекулярные расщепления

§ 1. Отщепление галоида

605. Классический способ отщепления галоида от хлористых, бромистых и иодистых производных состоит в обработке этих последних металлическим натрием. ¹

Присутствие бензола и петролейного эфира в значительной мере замедляет эту реакцию, в то время как в большинстве случаев обыкновенный эфир или уксусно-этиловый эфир способствует ее ускорению. ²

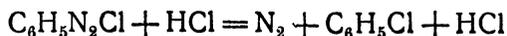
Добавление весьма малых количеств метилцианида облегчает ее протекание. Так например, металлический натрий при обыкновенной температуре не действует на иодистый метил, но достаточного прибавления 1—2 капель метилцианида, чтобы тотчас вызвать обильное выделение этана. Подобное действие проявляется также в случае иодистых этила, пропила, изопропила, аллила, затем триметилден-бромиды и хлористого бензила. Таким же катализатором может служить этилцианид; пропилцианид менее активен. Фенил, бензилцианид совершенно недействительны. ³

§ 2. Отщепление азота

606. Диазосоединения. Ароматические диазосоединения способны к весьма важным реакциям, благодаря возможности отщепления содержащегося в них азота. Соли меди являются для этих расщеплений прекрасным и необходимым катализатором. Порошок меди проявляет такое же влияние, без сомнения, благодаря образованию какого-нибудь медного соединения.

Диазобензол-гидрат $C_6H_5N=NOH$ при соприкосновении с медью тотчас разлагается, даже при 0°, с выделением азота и превращается в фенол. Применяемая здесь медь приготавливается восстановлением насыщенного раствора сульфата меди цинковой пылью и дальнейшим промыванием водой и, наконец, очень сильно разбавленной соляной кислотой. Эта медь сохраняется влажной, без доступа воздуха. ⁴

607. Соляная кислота при нагревании до кипения с хлоридами диазонию в присутствии медного порошка или хлористой меди дает соответственное ароматическое хлор-производное. ⁵



¹ Wurtz, A. ch. (3) 44, 275 (1855).

² Elbs, Synth. Darst. d. Kohlenstoffv. 1889, 2, 59.

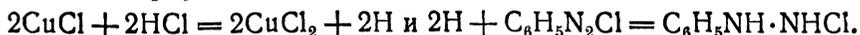
³ Michael, Am. 25, 419 (1901).

⁴ Gattermann, B. 23, 1220 (1890).

⁵ Sandmeyer, B. 17, 1635 (1884).

Хлористая медь применяется в соляно-кислом растворе.

Эту реакцию пытались объяснить предположением, что хлористая медь в присутствии соляной кислоты действует гидрирующим образом и сама переходит в хлорную медь



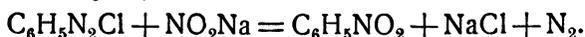
Образующийся гидразин восстанавливает затем хлорную медь обратно в хлористую:



а эта последняя снова может начинать свое каталитическое действие.

608. Бромистый водород в присутствии бромистой меди таким же образом действует на диазобромиды. Бромюр готовится внесением 20 г стружек меди в раствор 12,5 г сульфата меди и 36 г бромистого калия в 80 г воды и 11 г серной кислоты и нагреванием до их растворения и полного обесцвечивания жидкости. ¹

609. При нагревании в водном растворе с азотистокислым натрием и порошком меди или влажной закисью меди диазосоли переходят в нитросоединения (Sandmeyer):



610. В присутствии медного порошка обработанные изоцианатом калия соли диазония дают арилизоцианаты: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$ ².

611. Производные гидразина. Фенилгидразин в присутствии хлористой, бромистой или иодистой меди разлагается при 150° на анилин, азот и аммиак:

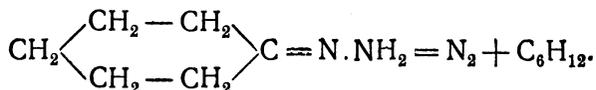


Хлорюр действует быстрее, чем бромюр, и значительно в большей мере, чем иодюр.

При прибавлении больше чем 1% хлористой меди разложение становится бурным и протекает почти со взрывом.

Было выделено кристаллическое соединение состава: $\text{CuI} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$, образование которого и составляет исходный момент для каталитической реакции. ³

Гидразоны, образованные соединением алициклических кетонов с гидразинами, при соприкосновении с кусочком сухого едкого кали разлагаются с выделением азота. Циклогексилиден-гидразин бурно разлагается таким путем и дает циклогексан:



Таким образом из кетонов, замещая группу CO на CH_2 , можно получить исходный углеводород.

Гидразоны метилциклогексанона дают метилциклогексан. Из гидразона камфоры получается камфан с т. пл. 158°; из гидразона фенхона — фенхан, т. пл. 151°. ⁴

612. 3-5-дифенилпиразолин, нагреваемый с кусочком едкого кали и пористым платинированным фарфором, распадается на азот и дифенилциклопропан. ⁵

¹ Sandmeyer, В. 17. 2652 (1884).

² Gattermann, В. 23. 1220 (1890).

³ Арбузов и Тихвинский В. 43, 2295 [1910]; Ж. 45, 69 (1913)

⁴ Кижнер, Ж. 43, 582 (1911).

⁵ Кижнер, Ж. 47, 1102 (1915).

§ 3. Отщепление свободного углерода

613. Многие реакции дегидрирования углеводородов приводят исключительно к выделению свободного углерода. В главе XV будет указано, что тонко раздробленные металлы во многих случаях могут вызвать подобное разложение. Однако здесь нельзя оставить неупомянутой весьма важную реакцию выделения углерода из окиси углерода в присутствии катализаторов.

614. Уже давно наблюдалось, что при восстановлении окисей железа, никкеля и кобальта окисью углерода выше 400° выделяется углерод, а именно за счет окиси углерода:

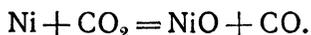


По Mond'у это разложение в случае никкеля происходит между 350° и 450°. ¹ Sabatier и Senderens нашли, что реакция для восстановленного никкеля начинается выше 230° и ускоряется с повышением температуры. При применении слоя никкеля 35 см. длины и скорости газового потока 25 см³ в минуту количество углекислоты, образующееся из каждых 100 см³ окиси углерода, было таково:

при 230°	1,2 см
" 250°	3,8 " "
" 275°	17,9 " "
" 285°	23,2 " "
" 300°	40,5 " "
" 320°	49,0 " "
" 349° и	
выше	50,0 (полное разложение).

Реакция, как это видно, может протекать нацело, так как обратное образование окиси углерода из углекислоты и угля начинается при температуре не ниже 400°.

Не замечается реакций по схеме $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$, так же как и



Но при более высокой температуре, напр. 600° или 800°, все явление протекает совершенно иначе. ²

615. Присутствие восстановленного кобальта дает тот же результат. Тонко раздробленное железо при 445° превращает окись углерода в течение многих часов полностью в углекислоту с выделением углерода. ³ Тонко раздробленная платина, восстановленная медь, тонко раздробленное серебро ниже 450° подобного действия не проявляют.

616. Выделение углерода может быть объяснено временным образованием никкель—или кобальт—карбонила, распадающихся при более высокой температуре на металл, углерод и углекислоту. ⁴ Но это явление можно объяснить также, рассматривая отношение к нему железа. Железо более способно при низких температурах разлагать окись углерода с образованием закиси железа:



¹ Mond, Langer и Quincke, Chem. News, 62, 95 (1890).

² Sabatier и Senderens, Bl. (3) 29, 294 (1903).

³ Boudouard, A. ch. (7) 24, 5 (1901).

⁴ Berthelot, A. ch. (6) 26, 560 (1892).

но при более высоких температурах восстанавливающейся обратно в железо одновременно с выделением углекислоты:



Восстановленное таким образом железо может затем снова производить первое превращение и т. д.

Такая же реакция имеет место и с никкелем и кобальтом; в этом случае не удастся только заметить образования промежуточной степени — окисла, так как восстановление ее окисью углерода протекает при более низкой температуре, чем восстановление газа металлом.

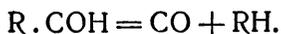
Вследствие этого окись металла присутствует в малых количествах, не поддающихся наблюдению и становится понятным, почему реакция с никкелем протекает энергичнее, чем с железом, так как значительная часть этого последнего всегда превращена в окись. ¹

617. За окись марганца, проявляющая по отношению к спиртам такое же дегидрирующее действие как металлы и здесь вызывает разложение окиси углерода на углерод и углекислоту, однако очень незначительное при 350°. ²

§ 4. Отщепление окиси углерода

618. Под влиянием тонко раздробленных металлов или безводных, активных при высокой температуре, окисей, происходит разложение альдегидов и кетонов с выделением окиси углерода.

Для альдегидов реакция протекает легче, при чем получается:



619. Восстановленный никкель действует энергично выше 200°. При 235° пропионовый альдегид быстро разлагается на окись углерода и этан.

Бензойный альдегид при 220° энергично расщепляется на бензол и окись углерода. ³

Фурфурол над никкелем при 270° превращается в фурфуран. ⁴

620. Для кетонов подобная реакция достигается с большим трудом. В случае кетона $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}^1$ можно было бы ожидать образования известного количества углеводорода RR^1 , но получают только производные обоих радикалов R и R^1 . ⁵

Ацетон разлагается над никкелем медленно при 240°, быстро при 270, при этом получается окись углерода и метан, образовавшийся из остатка CN_3 вместе с небольшими количествами этана и этилена, водорода и угля. ³

621. Восстановленная медь менее активна. При 310° она совершенно не действует на пропионовый альдегид. Только начиная с 350° и главным образом при 400° образуются окись углерода, этан, водород и бутан. ⁵ Более энергично она действует на формальдегид, превращающийся почти полностью в окись углерода и водород. ⁶

Если в систему ввести едкий натр, то выделяющаяся окись углерода будет с ним связываться, образуя муравьино-кислый натр. ⁷

Ниже 400° медь совершенно не разлагает кетона.

622. Губчатая платина и особенно платиновая чернь разрушают альдегиды.

¹ Sabatier и Senderens, A. ch. (8) 4, 485 (1905).

² Sabatier и Mailhe, A. ch. (8), 20, 315 (1910).

³ Sabatier и Senderens, A. ch. (8) 4, 474 (1905).

⁴ Padoa и Ponti, Lincei. 15, (2) 610 (1906).

⁵ Sabatier и Senderens, A. ch. (8) 4, 474 (1905).

⁶ Sabatier и Mailhe, A. ch. (8) 20, 315 (1910).

⁷ Loew, B. 20. 145 (1887).

Пропионовый альдегид подвергается ее действию, начиная с 225°, и при 275° происходит стремительное выделение газообразных продуктов, тех же, что и при действии меди.¹

С кетонами реакция не так интенсивна.

623. Платиновая чернь при 300° полностью разлагает формальдегид на окись углерода и водород со следами углекислоты и метана.

Также и уксусный, пропионовый, масляный, бензойный и толуиловый альдегиды при 300° в большей или меньшей степени расщепляются на окись углерода и соответственный углеводород.

624. С разложением муравьиной кислоты на окись углерода и воду, вызываемую многими окислами: окисью титана, голубой окисью вольфрама, глиноземом, кремнекислотой, окисью циркония, которое можно рассматривать как отщепление окиси углерода, мы встретимся в дальнейшем (825), так же как и с разложением эфиров муравьиной кислоты (866), протекающим, главным образом, по следующей схеме:



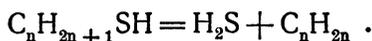
625. Безводный хлористый алюминий разлагает хлорангидриды кислот с выделением окиси углерода. Так происходит, например, в случае хлористого дихлорацетила, CHCl_2COCl , распадающегося на окись углерода и хлороформ с побочным образованием гептахлорпропана благодаря действию хлороформа на исходный материал.²

§ 5. Отщепление сероводорода

626. Меркаптаны. Меркаптаны в присутствии сульфида кадмия разлагаются в двух идущих друг за другом реакциях. Эти реакции совершенно аналогичны реакциям отщепления воды от первичных спиртов с образованием простых эфиров, а также этиленовых углеводородов (701). При умеренном нагревании происходит следующее:



При более высокой температуре происходит быстрое распадение на сероводород и этиленовый углеводород:



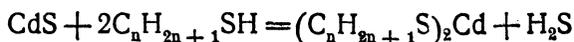
Так, из этилмеркаптан: $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ получается в присутствии сульфида кадмия при 320° почти количественно нейтральный этилсульфид $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$, затем при 380° он полностью расщепляется на сероводород и этилен.

Изоамил-меркаптан при 360° превращается в амилсульфид, выше 400° образуется только амилен.

Это действие сернистого кадмия на первичные алифатические меркаптаны при умеренной температуре может служить хорошим методом приготовления первичных диалкилсульфидов.

627. Во всем остальном эту реакцию разложения можно сравнивать с аналогичной реакцией для спиртов (170). Можно принять, что сначала меркаптан и сульфид кадмия дают меркаптид кадмия, который в зависимости от температуры или отщепляет нейтральный сульфид или этиленовый углеводород, и регенированный сульфид кадмия может снова проводить ту же реакцию, действуя на катализатор.

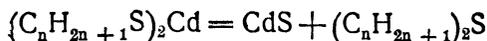
Сначала мы имеем:



¹ Sabatier и Senderens, A. ch. (8) 4, 474 (1905).

² Prins, J. pr. 89, 414 (1914).

и затем:



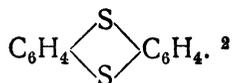
или при более высокой температуре:



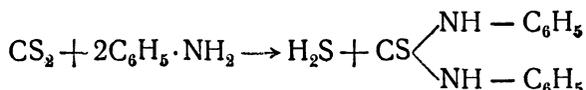
Промежуточное образование меркаптида кадмия доказывается прежде всего изменением окраски сульфида, принимающей оранжевый оттенок, весьма отличный от ярко-желтого тона первоначального сульфида; этот оттенок сохраняется после охлаждения, вследствие остающихся некоторых количеств меркаптида.

628. Вторичные меркаптаны обладают заметно большей склонностью к образованию олефинов, но могут между тем давать и диалкилсульфиды. Циклогексилмеркаптан при 300° образует от 12% до 15% дициклогексилсульфида, в то время как большая часть разлагается в циклогексан, а при 350° он полностью превращается в циклогексен.¹

629. Тиофенолы. Тиофенол, растворенный в петролейном эфире, при нагревании с хлористым алюминием, переходит в дифенилсульфид с выделением сероводорода. Одновременно образуется, вследствие отщепления воды, известное количество тиантрена:



630. Образование тиомочевин. При действии первичных ароматических аминов на сероуглерод в присутствии свободной серы в качестве катализатора, образуются тиомочевины. При нагревании анилина, растворенного в равном по весу количестве спирта с равным же весовым количеством сероуглерода и 1/200 кристаллической серы, получается через несколько часов симметричная дифенилтиомочевина:



Орто- и пара-толуидины, нафтиламины и даже парааминофенол дают такую же реакцию.³

§ 6. Отщепление аммиака

631. Восстановленный никкель действует на первичные, вторичные и третичные амины различным образом, но часто также и с выделением аммиака.⁴

Очень гладко протекает эта реакция для жирных аминов с количеством углеродных атомов меньше 5, при температуре выше 300°. Так, этиламин расщепляется на аммиак и этилен, а этот последний при температуре реакции разлагается дальше, образуя углерод, метан, водород и этан (910):



Жирные амины, имеющие количество углеродных атомов не меньше пяти, например, а м и л а м и н, разлагаются указанным путем и одновременно де-

¹ Sabatier и Mailhe, С. г. 150, 1570 (1910).

² Deuss, R. 27, 145 (1908).

³ Hegershoff, В. 32, 2245 (1899).

⁴ Sabatier и Gaudion, С. г. 165, 309 (1917).

гидрируются в нитрилы. Такое же отношение показывает и бензиламин. Ароматические амины, анилин, толуидин, более устойчивы и при 350° никкель на них не действует. Около 500° наступает выделение аммиака, сопровождаемое полным разложением молекулы.¹

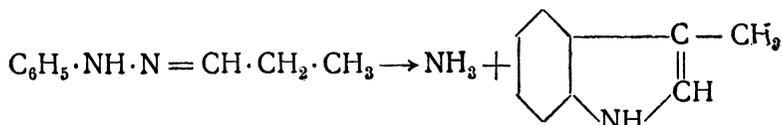
632. α -Нафтиламин при нагревании в течение 8 часов до 230° с 1 молекулой анилина в присутствии незначительных количеств иода (меньше чем 1%) выделяет аммиак и переходит на 85% в фенилнафтиламин. С помощью незначительных количеств иода можно получить соответственные вторичные амины из α -нафтиламина и 3 толуидинов, орто-и пара-анизидинов, пара-и мета-хлоранилинов, с выходами лучше, чем при обычных методах приготовления. β -Нафтиламин при нагревании меньше чем с 1% иода в течение 4 часов на водяной бане почти количественно превращается в β -динафтиламин.

Также и пара-амидофенол после пятичасового нагревания с 0,25% иода уже при 200° выделяет аммиак и переходит в парадоксидафениламин с выходом в 70%.²

633. Хлористая и бромистая медь, так же как хлористый цинк, действуют как расщепляющие катализаторы на фенилгидразоны кетонов и альдегидов с низким числом углеродных атомов, выделяя из них аммиак и образуя замещенные индолы.

Так, фенилгидразон метил-этилкетона с 0,2% хлористой меди при 180° выделяет аммиак и в течение двух часов приводит к образованию 2-3-диметилиндола. Фенилгидразон пропионового альдегида таким же путем дает 3-метилиндол (скатол). Выход с хлористой медью — 60%, с хлористым цинком — 73%. В случае альдегидов наряду с этой реакцией происходит также образование нитрилов с одновременным отщеплением анилина (635).

Образование индола может быть выражено следующим уравнением:



Фенилгидразон ацетонилацетона таким же путем, дает диметиламинофенилпиррол.³ У фенилгидразонов высших жирных альдегидов эта реакция незначительна, здесь преобладает образование нитрилов (635).

§ 7. Отщепление анилина

634. Часто упомянутая выше устойчивость анилина в присутствии восстановленного никкеля позволяет предвидеть, что действие никкеля на замещенный анилин выразится в отщеплении анилина, совсем так же, как выделение аммиака из жирных аминов.

Для метиланилина это имеет место около 250°. Анилин регенерируется, отщепляя группу CH_3 , распадающуюся на углерод и метан. Реакция может быть приблизительно выражена следующим уравнением:



То же самое происходит и в случае этиланилина:



¹ Sabatier et Gaudion, C. r. 165, 226 (1917).

² Knoevenagel, J. pr. (2) 89, 20 (1914).

³ Арбузов и Тихвинский, Ж. 45, 73 (1913). — Арбузов и Фриауф, Ж. 45, 694 (1913). — Арбузов и Хруцкий, Ж. 45, 699 (1913).

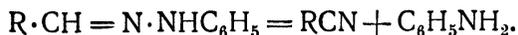
Выделяющийся этилен также и здесь разлагается полностью от присутствия никкеля на метан, этан, водород и углерод (912).

Выделяющийся водород при применяемых обычно температурах действует на анилин и дает немного бензола и аммиака.

Диметил- и диэтиланилин ведут себя аналогично.¹

635. Фенилгидразоны высших алифатических альдегидов разлагаются хлористой медью, хлористым цинком и платиновой чернью на нитрилы и анилин.

Так ведут себя изомасляный, изовалериановый и изогептиловый альдегиды:



Одновременное образование индола (633) весьма незначительно.²

— — —

¹ Sabatier и Gaudlon, С. г. 165, 309 (1917).

² Арбузов, Ж. 45, 74 (1913).

ГЛАВА X

Отнятие водорода (дегидрогенизация)

636. Мы объяснили возможность гидрирования над тонко раздробленными металлами предположением образования гидридов металлов. Эти гидриды отдают обратно водород так же быстро, как и присоединяют. Если это предположение верно, то из него можно вывести очень важное заключение. Катализаторы-металлы: никкель, медь, платина и т. д. могут не только связывать свободный водород, но и отнимать его от веществ, способных его отщепить. Следовательно, они могут действовать и как дегидрирующие катализаторы. Правильность такого взгляда самым широким образом подтверждается опытом.

637. Так, явления дегидрирования в отдельных случаях наблюдались довольно давно. Уже с 1829 года известно, что железо, медь, золото, серебро, платина усиливают разложение аммиака, заметно при этом не изменяясь и что разложение в их присутствии идет при более низкой температуре, чем в их отсутствии.¹

В 1843 г. Reiset и Millon наблюдали, что пары спирта, пропускаемые через трубку, набитую фарфоровыми черепками, даже при 300° не испытывают заметного разложения, но оно наступает уже при 220°, в присутствии губчатой платины.²

В 1866 г. Berthelot нашел, что присутствие железа усиливает разложение ацетилена³ при красном калении, и, немного позднее, Schützenberger указал, что губчатая платина, нагретая в струе ацетилена, разлагает его, раскаляясь, и вызывая образование объемистой массы угля, обволакивающей металл.⁴

В 1896 году Moissan и Moureu снова наблюдали это бурное разложение ацетилена и твердо установили, что его может вызвать, кроме железа, также кобальт и свежее-восстановленный никкель.⁵ Подобного разложения этилена Sabatier и Senderens⁶ добились в 1897 г. с теми же металлами при 300°. Они объяснили его, предполагая временное образование гидридов металлов, и пришли к возможности применения этих металлов как для реакций присоединения, так и отнятия водорода.

638. Как дегидрирующие катализаторы прежде всего имеют значение металлы, в меньшей степени безводные окислы металлов, различные их соли, уголь и особенно безводный хлористый алюминий.

¹ Dutong и Thenard, A. ch. (2) 23, 420 (1823).

² Reiset и Millon, A. ch. (3) 8, 280 (1843).

³ Berthelot, C. r. 62, 1906 (1866).

⁴ Schützenberger, Traité de chimie, I, 724.

⁵ Moissan и Moureu, C. r. 132, 1241 (1896).

⁶ Sabatier и Senderens, C. r. 124, 616 (1897).

Реакции, вызываемые этими катализаторами, могут быть собраны в следующие группы:

1. Дегидрирование алифатических углеводородов.
2. Обратное превращение циклопарафинов в циклические углеводороды с многократными связями.
3. Превращение первичных спиртов в альдегиды и вторичных в кетоны.
4. Дегидрирование многоатомных спиртов.
5. Дегидрирование аминов в нитрилы.
6. Синтез аминов из углеводородов.
7. Замыкание кольца отнятием водорода.

§ 1. Дегидрирование алифатических углеводородов

639. Тонко раздробленные металлы проявляют дегидрирующее действие на углеводороды, усиливающееся с повышением температуры. Эти реакции отщепления водорода приводят всегда к разложению самой молекулы и следующему за ним образованию новых сложных углеводородов. Мы вернемся еще к этим разложениям и новым образованиям молекулы в специально посвященной этому вопросу XV главе. В следующем же параграфе остановимся на правильном превращении гидроциклических углеводородов в циклические с ненасыщенными связями.

§ 2. Дегидрирование гидроароматических углеводородов

640. Вещества, полученные гидрированием устойчивых кольчатых систем, легко отдают водород и превращаются в первоначальную форму в присутствии тонко раздробленных металлов при действии температур более высоких, чем температуры их получения.

Наиболее активным из металлов в данном случае является восстановленный никкель. Дегидрирование может полностью протекать и в присутствии избытка водорода, и часто оказывается, что этот избыток очень далек от того, чтобы вредить реакции, а на самом деле регулирует ее, делая более устойчивой циклическую структуру молекулы и препятствуя ее стремлению распадаться на осколки (664).

641. Циклогексан выше 300° не может быть приготовлен над никкелем гидрированием бензола (447). Он претерпевает при этой температуре частичное дегидрирование в бензол, некоторая доля которого под действием отщепляющегося водорода превращается в метан. ¹



Присутствие тока водорода в известной мере стабилизирует молекулу и она даже при 350° распадается только в незначительных количествах.

При 400°—30% всего пропускаемого вместе с водородом над никкелевым слоем циклогексана превращается в бензол. ²

При обработке метилциклогексана одного самого по себе, разложение начинается около 240°, протекает быстро при 275° и выделяющиеся газы содержат 78 объемных частей метана и 22 части водорода. Сконденсированный жидкий перегон содержит много толуола.

Этилциклогексан подвергается разложению при 280—300°. Выделяющийся газ содержит 83% метана и 17% водорода. В конденсате собирается смесь толуола и этилбензола.

¹ Sabatier и Mailhe, С. г. 137, 240 (1903).

² Sabatier и Gaudion, С. г. 168, 670 (1919).

1-3-диметилциклогексан ведет себя так же. Так же как циклогексан, он становится более устойчивым в присутствии избытка водорода. При 400° превращение его в м-ксилол не превышает одной четвертой части.¹

Восстановленная медь действует таким же образом, только слабее и не ниже, чем при 300°.

642. Производные циклогексановых углеводов, содержащих гидроксильную или аминную группу, дегидрируются еще легче, и при 350° этому не может воспрепятствовать даже избыток водорода.

Циклогексанол и его гомологи в присутствии никкеля при 350° дают обратно фенол.

Реакция начинается при более низких температурах. Если пропускать циклогексанол вместе с водородом над никкелем при 230°, то в результате получается циклогексанол с 25% фенола.² При 360° в токе водорода образование фенола будет почти количественным. Еще более сильно проявляется это действие для полиспиртов и amino-производных.

Циклогексиламин превращается в анилин и дициклогексиламин обратно в дифениламин и циклогексиланилин.

Гидронафталины дают такие же результаты.

Высшие гидрুরы в присутствии никкеля при 200° превращаются обратно в тетрагидронафталин, а этот последний при 300° в нафталин.

В большинстве случаев выделяющийся водород разбивает часть углеводородной молекулы, как и в случае циклогексана, на предельные осколки различной величины.

Додекагидрофенантрен при 200° превращается в более низкие формы гидрирования и различные насыщенные углеводороды, в то время как гексагидрофенантрен при 220° правильно дегидрируется в тетрагидрофенантрен, при 280° превращающийся в фенантрен.

Пергидроантрацен при 300—330° над никкелем дает тетрагидроантрацен и обломки его распавшейся молекулы.

Декагидрофлуорен при 250° дает снова флуорен.

643. Ненасыщенные циклические углеводороды, циклогексен и циклогексадиен, так же как терпены и их различные продукты замещения, дегидрируются над никкелем еще легче, даже в присутствии тока водорода.

Циклогексен C_6H_{10} при 250° дает над никкелем почти количественно бензол,³ то же самое при 300° в присутствии водорода.⁴

Циклогексадиен C_6H_8 при пропускании вместе с водородом над тонко раздробленной платиной при 180° дает бензол, но в сопровождении устойчивого при этой температуре циклогексана, образовавшегося при действии отщепляющегося водорода.⁵

644. Лимонен в токе водорода при 280—300° превращается над никкелем почти количественно в цимол, в присутствии некоторого количества кумола и более простых ароматических углеводов.

Ментен, пропускаемый с водородом над никкелем при 360°, дает 80% цимола.

В тех же условиях пинен и камфен дегидрируются в ароматические углеводороды формулы $C_{10}H_{14}$ и более низкие⁶.

¹ Sabatier и Gaudion, неопубликов. сообщение.

² Skita и Ritter, В. 44, 968 (1911).

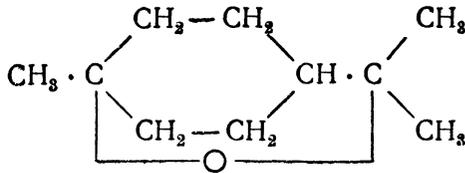
³ Padoa и Ponti, R. A. L. 17 (1), 111 и 125 (1908).

⁴ Sabatier и Gaudion, С. г. 168, 670 (1919).

⁵ Boeseken, R. 37, 255 (1918).

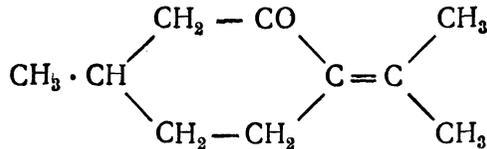
⁶ Sabatier и Gaudion, С. г. 168, 670 (1919).

645. Ейкалиптол:



при пропускании с водородом над никкелем при 360° одновременно восстанавливается и дегидрируется и в большей своей части превращается в цимол. Терпинеол проявляет такое же отношение.

Пулегон:



в присутствии водорода над никкелем при 360° превращается в смесь тимола и крезола, при чем боковая цепь отщепляется в форме метана.

646. Додекагидротрифенилен над медью при 450—500° полностью дегидрируется в трифенилен (т. пл. 198°).¹

647. Пиперидин над никкелем между 180° и 250° даже в присутствии водорода нацело переходит в пиридин.²

Тетрагидрохинолин дает над никкелем при 180° главным образом скатол, вместе с некоторым количеством хинолина.³

648. При гидрировании веществ, содержащих промежуточное количество водорода между наивысшим и наимизшим его содержанием, может случиться, что водород, отделившийся от одной части его будет в присутствии катализатора гидрировать другую его часть.

Подобным случаем будет действие губчатой платины на метиловый эфир тетрагидротерефталевой кислоты, при чем образуются 1 часть эфира терефталевой кислоты и 2 части эфира гексагидротерефталевой кислоты.⁴

649. Палладиевая чернь является очень сильным дегидрирующим катализатором для гексаметиленовых углеводов.

Ее действие начинается при 170°, становится энергичным при 200°, достигает maximum'a при 300° и дает в качестве продуктов только водород и бензол или его гомологи.

При 100—110° имеет место обратная реакция: бензол снова гидрируется, но при 200° она прекращается, даже если водород присутствует в избытке.

Гексагидробензойная кислота превращается в бензойную и эфиры ее в эфиры бензойной кислоты.⁵

Метилциклопентан-карбоновая кислота не изменяется.⁶

Циклопентан, метилциклопентан,⁷ циклогептан⁸ не отдают водород ниже 300°.

Платиновая чернь действует подобно палладиевой, но слабее.

¹ Mannich, В. 40, 159 (1906).

² Ciamician, R. A. L. 16, 808 (1907).

³ Padoa и Scagliarini, R. A. L. 17 (1) 728 (1908).

⁴ Зелинский и Глинка, В. 44, 2305 (1911).

⁵ Зелинский и Уклонская, В. 45, 2677 (1912).

⁶ Зелинский и Уклонская, Ж. 46, 56 (1913).

⁷ Зелинский, Ж. 43, 1220 (1911); В. 45, 3678 (1912).

⁸ Зелинский и Герценштейн Ж. 44, 275 (1912).

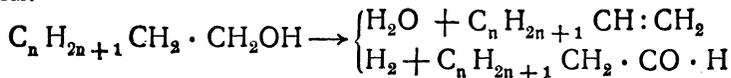
§ 3. Дегидрирование спиртов

650. Berthelot давно уже показал, что пары этилового спирта, пропускаемые через стеклянную трубку, постепенно нагреваемую, начинают разлагаться около 500°, т. е. вблизи темнокрасного каления по двум одновременно идущим реакциям: отщепления воды с образованием этилена и дегидрирования с образованием альдегида.

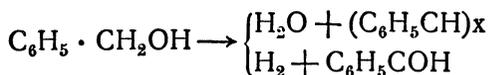
Явление это еще более усложняется тем, что при такой высокой температуре этилен, так же как и альдегид, разлагаются дальше, особенно последний, превращающийся частично в окись углерода и метан.¹

Другие первичные спирты ведут себя так же и дают одновременно продукты дегидрирования и отщепления воды.

Так имеем:



а также



Ниже 400° подобное действие у первичных спиртов не проявляется.

Вторичные спирты однако подвергаются ему легко. Они дают благодаря отщеплению воды углеводороды и благодаря дегидрированию кетоны. В зависимости от обстоятельств преобладает та или другая реакция.

Для алифатических вторичных спиртов образование углеводородов идет впереди образования кетонов, напротив бензгидрол дает бензофенон уже при 290°.²

651. В присутствии катализатора описываемая реакция начинается при более низкой температуре и протекает скорее.

Дегидрирующие катализаторы ускоряют главным образом превращение спиртов в альдегиды и кетоны. Отщепляющие воду катализаторы вызывают разложение на углеводород и воду.

Металлы: медь, кобальт, никкель, железо, платина, палладий, особенно в мелко раздробленном состоянии, являются дегидрирующими катализаторами. К ним можно прибавить небольшое число безводных окислов, напр. закись марганца, но обладающих меньшей активностью. Другие окислы металлов ведут себя по отношению к спиртам исключительно как водоотнимающие катализаторы. К ним принадлежат окиси тория и алюминия и голубая окись вольфрама.

Большое число других веществ, окислов и солей могут действовать сразу в обоих направлениях и могут вызвать одновременно в различной степени как дегидрирование, так и отнятие воды от алкоголей.

Окись бериллия, окись цинка действуют по обоим направлениям совершенно одинаково.

Можно найти все промежуточные ступени между обоими крайними типами катализаторов.³

652. Восстановленная медь из всех дегидрирующих катализаторов является наиболее активной для превращения первичных и вторичных спиртов в альдегиды и кетоны. Можно применять имеющийся в продаже медный порошок, употребляемый для золочения. Меньше преимуществ имеют кобальт, железо, платина, и самым плохим в этом случае будет никкель.⁴

¹ Berthelot и Jungfleisch, *Traité élem. de Chimie Org.*, I, 2. изд. Paris 1886, 256.

² Knövenagel и Heckel, *B.* 33, 2816 (1903).

³ Sabatier и Mailhe, *A. ch.* (8) 20, 289, 341 (1910).

⁴ Sabatter и Senderens *C. r.* 136, 738, 921, 983 (1903).

Применение меди

653. Первичные спирты. Первичные жирные спирты, находящиеся в паробразном состоянии при $250—300^{\circ}$ над восстановленной медью распадаются на альдегид и водород. Полученный конденсат содержит, кроме неизмененного спирта и небольшой примеси ацетала, только альдегид. Практически получается 50% альдегида, 5% высших продуктов и 45% неизмененного спирта, легко отделяемого фракционной перегонкой и могущего снова идти в употребление.

Этот способ очень удобен для приготовления алифатических альдегидов, особенно таких, у которых малая летучесть затрудняет обычный метод осторожного окисления спиртов. Даже при применении большого слоя меди реакция никогда до конца не доходит, так как выделяющийся при реакции водород при 200° в присутствии меди снова присоединяется к альдегиду. Реакция приходит к состоянию равновесия. Но условия все-таки более благоприятны для направления в сторону расщепления, так как водород присутствует в весьма незначительных концентрациях.

Работа под уменьшенным давлением дает сразу два преимущества: облегчает испарение спирта и уменьшает действие выделяющегося водорода, благодаря чему выход увеличивается.

654. Прибор, примененный для этой реакции Sabatier и Senderens'ом был тот же, что и для гидрирования, только без вводной трубки для водорода.¹

Bouveault пользовался вертикально-расположенной трубкой с катализатором, диаметром от 25—30 мм и различной длины, достигающей 1 метра. Нижний конец трубки, суженный до 10 мм, насажен посредством пробки на колбу, в которой находится испаряемый спирт. Трубка наполнена гидратом окиси меди, завернутым в медную сетку в форме сигары. Нагрев ведется с помощью никкелевой спирали, через которую проходит легко регулируемый электрический ток.

Наполняющий трубку гидрат окиси меди восстанавливается водородом очень медленно, чтобы получить связную массу меди.

Силу электрического тока устанавливают в зависимости от желаемой температуры.

Пары спирта поднимаются из колбы в вертикальную трубку с катализатором, проходят находящуюся на верхнем ее конце ректификационную колонну, при чем наиболее летучая часть, именно альдегид переходит в приемник, а остальная стекает обратно в колбу.

Имея трубку с катализатором длиной 1 м, можно в течение дня получить 500 г альдегида.² Само собой понятно, что аппаратура может меняться и для работы под уменьшенным давлением.

655. Если температура поднимается выше определенного предела, то образовавшийся альдегид при соприкосновении с металлом будет разлагаться, выделяя окись углерода: $RCHO = CO + RH$.

Но это разложение незначительно при температурах ниже 300° , исключая формальдегид и ароматические альдегиды. Чем активнее катализатор, тем сильнее это разложение. Легкая фиолетовая медь, полученная медленным восстановлением осажденной окиси, дает при 350° с метиловым спиртом быстрое выделение газа, почти точно состоящего из 2 объемов водорода и 1 объема окиси углерода. Образующийся из метилового спирта формальдегид почти нацело разлагается, и в конденсате можно обнаружить только следы его.

¹ Sabatier и Senderens, A. ch. (8), 4, 332 (1905).

² Bouveault, Bl. (4) 3, 50 и 119 (1908).

Наоборот, при применении оранжево-красной плотной меди, восстановленной при темнокрасном калении, выделение газа уменьшается почти в 12 раз, и этот газ состоит почти из чистого водорода; формальдегид остается неизменным.¹

656. Метиловый спирт распадается начиная с 200° и очень быстро при 280—300°.

С помощью каталитического расщепления над медью можно открыть присутствие метилового спирта в этиловом, так как образующийся формальдегид может быть определен по фиолетовой окраске с морфином и концентрированной серной кислотой.²

Разложение формальдегида заметно уже при 240—260°. Образуются водород и окись углерода, наряду с небольшим количеством метилформиата (225).³

Это разложение быстро возрастает с температурой; при 400° распадаются по крайней мере три четверти всего формальдегида. Этиловый спирт при 250—300° без всяких помех превращается в уксусный альдегид.

При 420° шестая часть альдегида распадается и получается смесь 1 объема метана, 1 объема окиси углерода и 6 объемов водорода.⁴

Пропиловый спирт реагирует гладко при 230—300°, при 420° четвертая часть альдегида распадается.

Нормальный первичный бутиловый спирт дает легко при 220—280° масляный альдегид, при 370° разложение альдегида достигает только седьмой части всего продукта.

Изобутиловый спирт при 240—300° легко превращается в альдегид, но при 400° половина его разлагается.

Изоамиловый спирт при 240—300° без всяких осложнений превращается в альдегид. При 370° разложение затрагивает лишь одну седьмую часть продукта, при 430° почти одну четверть.⁴

Bouveault превращал в альдегид совершенно гладко в своем аппарате над медью, под уменьшенным давлением, спирт с 10 атомами углерода.⁵

Ни в одном случае не наблюдалось налета угля на меди, и неизменяющаяся медь беспрепятственно остается способной непрерывно продолжать реакцию.

657. Бензиловый спирт реагирует не так легко как алифатические спирты. Расщепление начинается при 300° и довольно удовлетворительно. При 380° реакция усложняется и дает кроме бензойного альдегида небольшие количества толуола и бензола. Выделяющиеся газы содержат наряду с водородом окись углерода и углекислоту. Из 18 частей спирта получаются только 13 частей альдегида, остальные 5 частей приходятся на долю толуола и бензола.

Фенилэтиловый спирт: $C_6H_5CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ дает легко, особенно под уменьшенным давлением фенилуксусный альдегид. Одновременно благодаря частичному разложению альдегида образуются толуол и окись углерода, и стирол — вследствие отщепления воды от спирта.

Этот последний снова над медью гидрируется в этилбензол или полимеризуется в трудно-летучий метастирол, отлагающийся на металле, тем самым уменьшающий его каталитическую активность.

¹ Sabatier и Mailhe, A. ch (8) 20,344 (1910).

² Mannich и Geilmann, Ar. 254,50 (1916).

³ Mannich и Geilmann, B.49, 585 (1916).

⁴ Sabatier и Senderens, A. ch. (8), 4, 463 (1905).

⁵ Bouveault, Bl. (4) 3, 50 и 119 (1908).

658. Аллиловый спирт над медью при 180—300° выделяет очень мало водорода и превращается в пропионовый альдегид с небольшим количеством акролеина.

Водород, освобождающийся при дегидрировании спирта, идет на насыщение двойной связи в образовавшемся альдегиде (433). Такая же реакция имеет место и с ундециленовым спиртом:



из которого получается только насыщенный альдегид ундеканал.

В противоположность этому гераниол (417) под уменьшенным давлением при 250° дает почти количественно цитраль.

659. Вторичные спирты. Превращение вторичных спиртов в кетоны путем отщепления молекулы водорода идет над тонко раздробленной медью еще легче, чем для первичных спиртов. Кетоны более устойчивы, чем альдегиды, поэтому реакцию можно вести в более широком температурном интервале.

Даже вблизи 400° не наблюдается значительных осложнений. Выделяющийся газ — чистый водород. Непосредственный выход кетона может превысить 75%.

Так же как и в случае альдегидов реакция не может протекать нацело.

Выделяющийся водород в присутствии меди при температуре выше 200° способен обратно гидрировать кетон в спирт. Однако гидрирующие свойства меди слабее ее способности расщеплять спирты, и поэтому перевес берет реакция образования кетона.¹

Изопропиловый спирт медленно расщепляется начиная с 150°. При 250—430° превращение в ацетон идет очень быстро и без выделения пропилена. Вторичный бутиловый спирт дает начиная с 260° и легко при 300° метилэтилкетон, без образования бутилена.

2-октанол гладко дает при 250—300° 2-октанон. Только при 400° удается заметить разложение на окись углерода и углеводород.

660. Циклогексанол при 300° над медью гладко распадается на водород и циклогексанон.²

Орто-метилциклогексанол при 300° превращается в орто метилциклогексанон, с одновременным образованием небольшого количества воды, орто-метилциклогексена и о-крезола, которые могут быть легко отделены.

Также удовлетворительны результаты с мета-метилциклогексанолом и пара-метилциклогексанолом. Этот метод с такой же легкостью применим к различным диметилциклогексанолам.³

661. Борнеол в присутствии меди при 300° очень легко и почти нацело превращается в камфору.⁴

662. Бензгидрол: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ в парообразном состоянии над медью при 350° дает бензофенон. Большая часть выделяющегося при этом водорода однако превращает бензофенон в дифенилметан и симметричный тетрафенилэтан (720).

663. Ацилоины, вторичные кетонспирты формулы: $\text{R}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CO}\cdot\text{R}'$ легко дают над медью отвечающие им α -дикетоны.⁵

Эфиры β -оксикислот в тех же условиях превращаются в эфиры кетонкислот.

¹ Sabatier и Senderens, A. ch. 4, 467 (1905).

² Sabatier и Senderens, A. ch. (8), 4, 467 (1905).

³ Sabatier и Mailhe, A. ch. (8), 10, 550, 554, 557, 568 (1907).

⁴ Goldsmidt, Англ. пат. 17573 (1906). Aloy и Brustier, Bl. (4) 9, 733 (1911).

⁵ Bouveault и Locouin, Bl. (3) 35, 650 (1906).

Этиловый эфир β -изобутил- β -оксипропионовой кислоты $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}\cdot\text{NOH}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ дает эфир изовалероилуксусной кислоты.¹

Применение других металлов

664. Никкель. Восстановленный никкель действует на спирты более энергично, чем медь, и дегидрирование первичных и вторичных спиртов всегда сопровождается более или менее сильным разложением альдегидов и кетонов с выделением окиси углерода. Эта окись углерода со своей стороны испытывает воздействие никкеля: часть ее гидрируется в метан водородом, отщепившимся от спирта, другая часть превращается в углекислоту (614). Обычно выделение углекислоты начинается одновременно с разложением спирта.²

Метиловый спирт начинает реагировать при 180°, но уже и при этой температуре две трети образовавшегося формальдегида разлагаются. При 250° реакция идет очень быстро, но при этом разлагаются уже девять десятых альдегида; выделяющийся газ содержит не больше 45% водорода наряду с метаном и окисью углерода.

При 350° альдегид, а также и окись углерода исчезают, и газ представляет смесь метана и углекислоты.

Этиловый спирт начинает реагировать при 150°, и выше 230° реакция идет очень быстро.

При 180° разлагается около одной трети образовавшегося альдегида.

При 330° разложение будет полным.

Такой же результат получается и с пропиловым спиртом, при чем разложение пропионового альдегида уже при 260° достигает 75%. В случае нормального первичного спирта при 250° разлагаются 12 тринадцатых альдегида. Подобное отношение показывает и первичный изобутиловый спирт. Для обыкновенного изоамилового спирта разложение альдегида уже при 210° достигает 50%.

Гептиловый спирт при 220° дает очень мало альдегида. В качестве главного продукта получается гексан вследствие расщепления альдегида и выделения окиси углерода.³

665. Изопропиловый спирт, начиная со 150°, медленно распадается на ацетон и водород. При 210° реакция становится оживленной, однако при этом около одной трети спирта распадается на воду, метан и этан.

Вторичный изобутиловый спирт реагирует при 200° довольно правильно, но все-таки разложение достигает пятой части образовавшегося продукта, а при 310° распадение достигает четырех пятых.

2-октанол отчетливо реагирует при 250°, но выделяющийся октанон в большей своей части распадается на окись углерода, метан и гексан, и остается неразрушенной только одна треть.

666. Кобальт. Действие восстановленного кобальта на первичные и вторичные спирты занимает промежуточное место между никкелем и медью.⁴

667. Железо. Действие восстановленного железа близко к таковому у кобальта. Применяемое при высокой температуре около 600—700° оно вызывает очень быстрое разложение. Железная трубка, безразлично наполненная железными стружками или пустая, бурно разлагает при 700° этиловый спирт и дает выход около 30% альдегида. Кроме того выделяются около 7% его в виде угля.⁵

¹ Bouveault, loc cit.

² Sabatier и Senderens, A. ch. (8) 4, 469 (1905).

³ Voeseken и van Senden, R. 32, 23 (19 3).

⁴ Sabatier и Senderens, A. ch. (8) 4, 473 (1905).

⁵ Ипатьев, В. 35, 1047 (1902).

668. Платина. Губчатая платина действует на спирты так же, как никкель, но только начиная с 250°. Однако разложение альдегида здесь не отделимо от его образования.

Метиловый спирт при 250° гладко распадается на водород и окись углерода, со следами альдегида, но без образования метана.

Этиловый спирт подвергается реакции при 270°; при 370° действие очень быстрое, при чем $\frac{3}{4}$ альдегида распадается на метан и окись углерода.

Пропиловый спирт расщепляется при 280°; при 310° образовавшийся альдегид полностью распадается на этан и окись углерода.

Со вторичными спиртами получаются лучшие результаты, так как кетоны много устойчивее альдегидов.

Изопропиловый спирт при 320° легко превращается в ацетон без всяких ощутимых затруднений. При 400° количество разложившегося ацетона достигает только тридцатой части образовавшегося продукта. ¹

669. Палладий. Значительное сродство этого металла к водороду требует, чтоб этот металл был отмечен как способный дегидрировать спирты.

Укажем здесь лишь на бензгидрол, который в присутствии губчатого палладия очень быстро превращается в бензофенон. ²

670. Цинк. Этот металл при 650° интенсивно расщепляет спирты. Этиловый спирт дает около 60% альдегида, в сопровождении этилена, окиси углерода и метана.

Изобутиловый спирт дает 75% альдегида и газы, состоящие по большей части из бутилена.

Латушь при 600° действует таким же образом. ³

Применение других веществ

671. Применение других веществ для дегидрирования спиртов не имеет никаких преимуществ, так как они действуют гораздо слабее, чем металлы и требуют более высоких температур, при которых альдегиды частично распадаются на окись углерода и углеводороды.

672. Закись марганца. Она начинает действовать около 320°. При 360° дает она для метилового спирта разложение в шесть раз меньшее, чем восстановленная плотная медь оранжево-красного цвета; большая часть формальдегида не изменяется и выделяющийся водород почти совсем чист.

Для этилового спирта расщепление при 360° в сорок раз меньше, чем в присутствии легкой меди, и уже часть альдегида разлагается на метан, окись углерода и даже углекислоту. Эта последняя образуется из окиси углерода с выделением соответственного количества угля.

Так же реакция протекает и для пропилового, изоамилового и бензилового спиртов. ⁴

673. Закись олова действует на спирты при температуре выше 300° подобно металлам как дегидрирующий катализатор. В это время оно очень медленно восстанавливается в металлическое олово, легко замечаемое среди закиси.

Это тонко раздробленное олово повидимому служит таким же катализатором, как и закись, так как смесь их долгое время продолжает расщеплять спирты на альдегиды и водород. Но если температура реакции поднимется выше 220°, температуры плавления олова, сливаются вместе

¹ Sabatier и Senderens, A. ch. (8) 4, 473 (1905).

² Knövenagel и Heckel, B. 36, 2816 (1903).

³ Ипатьев, B. 34, 3579 (1901) и 37, 2961 и 2986 (1904).

⁴ Sabatier и Mailhe, A. ch. (8) 20, 313 (1910).

маленькие капли металла в большие, и активность катализатора уменьшается.

Оранжево-коричневая закись олова, приготовленная быстрым восстановлением окиси с помощью паров спирта, начинает действовать на этиловый спирт около 260°. При 350° скорость расщепления достигает почти той величины, которую может дать такой же объем очень легкой меди. Выделяющийся водород почти чист; уксусный альдегид остается почти не затронутым. Через четыре часа скорость реакции уменьшается почти на половину.

Амиловый спирт превращается в альдегид при 340°.

Метиловый спирт испытывает воздействие выше 260°.

Образующийся формальдегид при 350° распадается в большей части на окись углерода и водород.¹

674. Окись кадмия ведет себя подобно закиси олова. С одной стороны она действует как дегидрирующий катализатор, с другой в то же самое время постепенно восстанавливается в металл, обладающий такой же каталитической силой как и окись. При 350° скорость разложения этилового спирта достигает одной десятой скорости, вызываемой таким же объемом очень активной меди и держится на этом уровне, несмотря на все увеличивающееся восстановление в металл.

Бензилиловый спирт ведет себя так же. При 350° начинается восстановление в металл и одновременно расщепление спирта на бензойный альдегид и водород. При 380° бензальдегид распадается на бензол и окись углерода.

Полное отсутствие смолистых продуктов (714) показывает, что отщепление воды совершенно не имеет места.

Расщепление метилового спирта начинается около 250° и протекает очень быстро выше 300°.

Образуется формальдегид, частично распадающийся на окись углерода и водород.²

675. Другие окислы. Большинство не восстанавливающихся окислов металлов действует на первичные спирты в двойном смысле, вызывая одновременно отщепление воды и дегидрирование.

Для

окиси урана,
синей окиси молибдена,
окиси ванадия V_2O_5 ,
окиси цинка,
преобладает реакция дегидрирования,

Для:

окиси бериллия,
окиси циркония,
окиси хрома, прокаленной выше 500°,
обе реакции почти одинаковы.

Для:

окиси хрома, не прокаленной,
окиси титана,
кремнекислоты,
берет верх реакция отщепления воды.

676. Эта классификация неприменима в отношении метилового спирта, так как для него отщепление воды может привести только к образованию метилового эфира. Кроме глинозема, который при 300° действует только

¹ Sabatier и Mailhe, A. ch. (8) 20 309, (1910).

² Sabatier и Mailhe, A. ch. (8) 20, 302 (1910).

водоотнимающим образом, и некоторых других окислов (тория, голубого вольфрама, хрома и выше 350° глинозема), действующих в обоих направлениях, все остальные окислы металлов ведут себя по отношению к метиловому спирту как дегидрирующие катализаторы: они вызывают образование формальдегида, более или менее сильно распадающегося на окись углерода и водород. Нижеследующая таблица показывает объем газа, выделяющегося из метилового спирта при 350° в одних и тех же условиях в присутствии различных катализаторов, взятых в равных объемах:

а) формальдегид получается почти неизменным; газ близок к совершенно чистому водороду

Окислы	Количество газа в см ³ в минуту
BeO	почти незаметно
SiO ₂	0,3
TiO ₂	1,2
ZnO	1,5
ZrO ₂	1,8
MnO	2,0
Al ₂ O ₃	6,0

б) формальдегид частично разлагается

Водород смешан с окисью углерода.

PbO *	45 (вначале)
Mo ₂ O ₃	54
CdO *	57 (вначале)

с) формальдегид разлагается нацело

Состав газа близок к CO + 2H₂

Fe ₂ O ₃ *	106 (вначале,
V ₂ O ₃	140
SnO *	160 (вначале)
легкая медь	152.

677. Единственно возможное объяснение дегидрирующего действия окислов может быть в предположении образования неустойчивых соединений окислов с альдегидами.¹

678. Цинковая пыль. Тесная смесь тонко измельченного металлического цинка и окиси цинка, обычно содержащая известное количество кадмия и окиси кадмия; действует благодаря этим различным составным частям, как довольно хороший дегидрирующий катализатор, особенно на метиловый спирт; получающийся при этом формальдегид в большой части распадается на водород и окись углерода. Jahn давно уже нашел, что цинковая пыль при красном калении превращает метиловый спирт в газ, содержащий 30% окиси углерода и 70% водорода.²

679. Уголь действует на спирты одновременно и дегидрирующим и водоотнимающим образом. При 375—385° этиловый спирт над углем реагирует довольно сложным образом, так как образующийся альдегид почти полностью превращается в метан и окись углерода.

Изопропиловый спирт подвергается только отщеплению воды.³

* Указанные объемы газа получены после поглощения образовавшейся углекислоты.

¹ Sabatier и Mailhe, A. ch. (8) 20, 340—46 (1910).

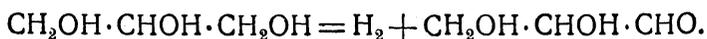
² Jahn, B. 13, 983 (1880).

³ Lemoine, Bl. (4) 3, 851 и 935 (1906).

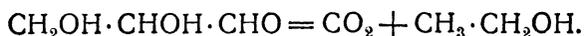
§ 4. Дегидрирование многоатомных спиртов

680. Единственным многоатомным спиртом, подвергавшимся дегидрированию, был глицерин. Если пары его пропускать при 330° над очень легкой восстановленной медью, полученной восстановлением карбоната меди при очень низкой температуре, появляется быстрое выделение водорода в смеси с метаном, окисью углерода и углекислотой.

Углекислота составляет приблизительно одну треть всего объема. Действие меди прежде всего заключается в дегидрировании и превращении глицерина в глицериновый альдегид



В момент своего образования этот альдегид распадается на этиловый спирт и углекислоту:¹

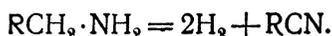


Часть этого спирта собирается в конденсате; другая часть дегидрируется медью и превращается в альдегид, который со своей стороны распадается на метан и окись углерода и тем полнее, чем выше температура.

Часть глицерина при температуре реакции отщепляет воду и превращается в акролеин, который действительно обнаружен в конденсате вместе с водой и спиртом. Часть акролеина медью гидрируется и пропионовый альдегид, аллиловый и пропиловый спирты. Кроме того обнаружены и более высокие продукты конденсации. Главная масса жидкого конденсата состоит из этилового спирта.²

§ 5. Дегидрирование аминов

681. Первичные амины. Как уже было выше сказано никкель при 200° легко вызывает прямое присоединение водорода к нитрилам, с образованием первичных аминов (427). Отсюда можно заключить, что при более высокой температуре будет происходить обратная реакция и возможно от первичных аминов, родственных первичным спиртам, отнять водород и превратить их обратно в нитрилы



Это удается для бензиламина и других алифатических аминов по меньшей мере с пятью атомами водорода.³

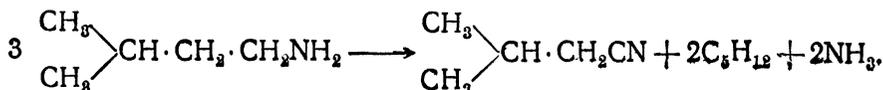
Пары чистого бензиламина над никкелем при 300 — 350° дают бензонитрил $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$.

Однако выделяющийся водород действует на амин и восстанавливает его, расщепляя на толуол и аммиак (496), так что остается свободным весьма немного водорода. Всю реакцию можно выразить так:



Выход бензонитрила составляет приблизительно одну треть теоретического.

Изоамиламин около 300° дает изобутилцианид:



¹ Grimaux, Bl. 49, 251 (1888).

² Sabatier и Gaudion, C. r. 166, 1037 (1913).

³ Sabatier и Gaudion, C. r. 165, 224 (1917).

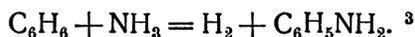
Полученный изопентан разлагается с выделением углерода и водорода и образованием низших углеводородов. С аминами первичных спиртов с количеством углеродных атомов меньше пяти эта реакция удается плохо, т. к. эти амины распадаются над никкелем на свободный аммиак и этиленовый углеводород (631).¹

Медь между 300—400° приводит к образованию более сложных продуктов, чем никкель, которые во многих отношениях напоминают продукты, получаемые при гидрировании алифатических нитропроизводных (510).

682. Вторичные и третичные амины. Вторичные и третичные амины дают при 320—350° над никкелем нитрилы, выделяя одновременно водород и этиленовые углеводороды. Так получается из диизоамиламина и триизоамиламина изобутилцианид.²

§ 6. Синтез аминов

683. При нагревании смеси аммиака и паров бензол без катализатора при 550° можно обнаружить в смеси присутствие анилина. Реакция такова:



В присутствии никкеля анилин при температуре выше 350° обратной реакцией снова превращается водородом в бензол и аммиак (496).⁴

Можно было бы ожидать, что присутствие металлических катализаторов при 500—700° ускорит реакцию образования анилина из бензола и аммиака. Однако найдено, что восстановленные никкель, медь и железо не дают никакого успеха, получаются лишь следы анилина.

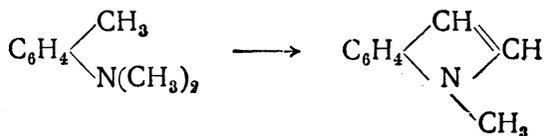
Также и толуол дает лишь следы толуидина. В лучшем случае в железной трубке с никкелевым асбестом можно получить из 200 г бензола 0,11 г анилина.⁵

§ 7. Замыкание кольца вследствие отнятия водорода

684. Никкель. Метилортолуидин в присутствии водорода около 300—330° над восстановленным никкелем образует, благодаря дегидрированию, новое кольцо и дает около 6% индола вместе с метаном и о-толуидином⁶



Диметил-о-толуидин дает при 300° с выходом 24% метилиндола вместе с метаном, толуидином и метил-толуидином:⁷



¹ Sabatier и Gaudion, С. г. 165, 310 (1917).

³ Mailhe и de Godon, С. г. 165, 557 (1917). Mailhe, С. г. 166, 996 (1918).

² Meyer и Tauzen, Bl. (4) 16, (4) (1914).

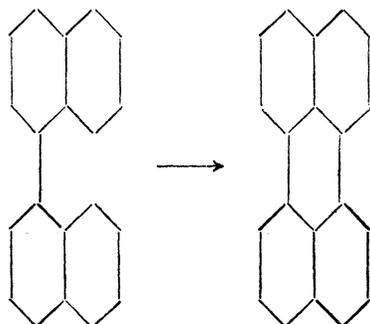
⁴ Sabatier и Senderens, A. ch. (8) 4, 415 (1905).

⁵ Viebaut, В. 50, 541 (1917).

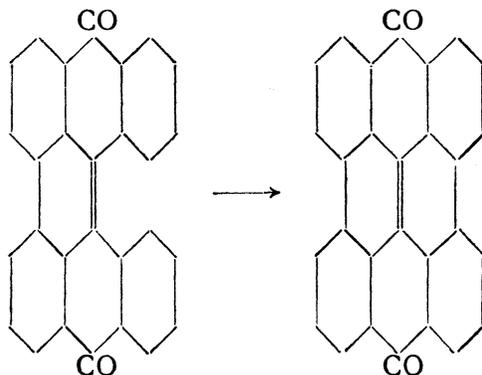
⁶ Carrasco и Padoa, R. A. L. 15 (2) 699 (1906).

⁷ Carrasco и Padoa, G. 37 (2), 49 (1907).

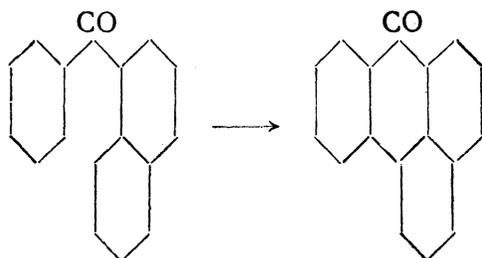
685. Хлористый алюминий. С безводным хлористым алюминием уже при весьма невысокой температуре между 80° и 140° можно вызвать отщепление водорода и образование нового кольца. *α*-Динафтил дает перилен¹



Мезо-бензо-диантрон дает при 140° количественно мезонафтодиантрон²



Фенил-*α*-нафтилкетон дает при 140° с хорошим выходом бензантрон



и эта реакция представляет типичный пример других многочисленных реакций, осуществляемых тем же способом.³

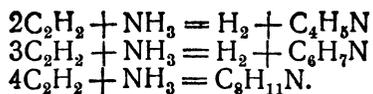
686. Окиси металлов. Различные безводные окислы металлов: глинозем, окись железа, окиси хрома, тория, титана при 300° вызывают отщепление водорода и образование кольца из ацетилена с различными другими молекулами.

С аммиаком оно бразует пиррол, пиколин, коллидин, из которых последний получается простым замыканием кольца без отнятия водорода:

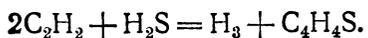
¹ Scholl, Seer и Weitzenboeck, B. 43, 2203 (1910).

² Scholl и Mansfield, B. 48, 1737 (1910).

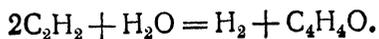
³ Scholl и Seer, Akad. Wien, 120, 11, B. 925 (1911). A. 394, 111 (1912).



Окись железа дает преимущественно пиррол. Применяя вместо ацетилена этилен, можно получить те же вещества, но только при более высокой температуре и с отщеплением большего количества водорода. Сероводород дает тиофен:



Пары воды при 400—425° дают фурфуран: ¹



¹ Чичибабин, Ж. 47, 703 (1915).

ГЛАВА XI

Отщепление воды

687. Огромное количество органических реакций протекает с выделением воды. Многие из этих реакций вызываются или ускоряются присутствием катализаторов. Так как эти реакции весьма разнообразны, то и к числу катализаторов, отщепляющих воду, принадлежит большое количество самых различных веществ: элементы (фосфор, углерод, тонко раздробленные металлы), сильные минеральные кислоты (серная, соляная, фосфорная и т. д., концентрированные или разбавленные), ангидриды кислот (фосфорной и борной), безводные хлориды (алюминия, цинка, железа), различные соли (соли аммония, бисульфат калия, сульфат кальция, сульфат, алюминия, фосфаты и т. д.), органические кислоты (уксусная и ее соли; калий- и натрий ацетаты).

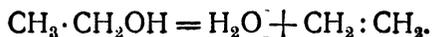
§ 1. Спирты

688. Отщепление воды от первичных спиртов может протекать в двух последовательных стадиях. Сначала образуется эфир, затем углеводород, обычно этиленового ряда.

Этиловый спирт дает:



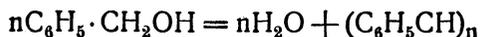
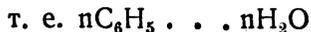
или



Бензиловый спирт дает:



или



Метилловый спирт может дать только метилловый эфир.

Для вторичных спиртов отщепление воды протекает легче, но только в исключительных случаях они образуют эфиры (напр. бензгидрол), а обычно при этом получают углеводороды.

Что касается третичных спиртов, то эфиры для них не получают, а превращение в этиленовые углеводороды обычно совершается с большой легкостью.

689. Это отщепление воды может быть вызвано большим числом водоотнимающих веществ, если они применяются в избытке относительно разлагаемого спирта. В случае, если образующийся гидрат водоотнимающего вещества неустойчив при температуре реакции, то он регенерируется,

вода улетучивается, и вещество снова может реагировать с дальнейшими порциями спирта.

Такое отношение показывают хлористый цинк и серная кислота. Малого количества их достаточно, чтобы отнять воду от больших масс спирта. Выше (160) было уже изложено действие концентрированной серной кислоты, превращающей, в зависимости от температуры, этиловый спирт в этилен или этиловый эфир. Ее каталитическое действие удерживается очень долгое время, но постепенно уменьшаясь, так как серная кислота медленно окисляет спирт с образованием углистой массы и с выделением углекислоты, и сама восстанавливается в сернистую кислоту.

Сиропообразная фосфорная кислота проявляет такое же водоотнимающее действие, и так как она труднее восстанавливается, то ее каталитическая активность сохраняется дольше. ¹

Образование простых эфиров

690. Образование простых эфиров прямым отнятием воды удается только в немногих случаях и исключительно для первичных спиртов.

Для метилового спирта впрочем это единственная форма отщепления воды. Многочисленные катализаторы могут расщеплять его в газообразный метиловый эфир и воду, но число их гораздо меньше, чем количество катализаторов, способных превращать остальные спирты в углеводороды.

691. Образование эфира в жидкой среде. Обычно для переведения метилового спирта в метиловый эфир применяется концентрированная серная кислота. ²

Безводный хлористый цинк не годится для этой реакции. Он образует, благодаря очень сложной реакции, газообразные продукты, среди которых встречается также гексаметилбензол. ³ Этиловый эфир практически готовится с серной кислотой при 140°. Из 5 частей 90% спирта и 9 частей концентрированной серной кислоты готовится смесь, кипящая около 140°. Как только она достигнет этой температуры, начинает отгоняться эфир. Затем к общей массе прибавляют все время спирт, так чтобы температура кипения не повышалась, и таким путем можно превратить в эфир большие количества спирта. Полученный объем эфира может раз в 160 превышать объем примененной серной кислоты. ⁴ Теоретически количество полученного эфира должно быть безгранично велико, но однако выход его постепенно уменьшается, благодаря образованию углистых выделений, достигающих одной двадцатой веса серной кислоты, сопровождаемому довольно сильным выделением сернистого газа.

Лучший выход эфира получается при температуре между 140 и 145°; при более высокой температуре он уменьшается вследствие усиливающегося образования этилена. ⁵

Серная кислота в этом способе может быть заменена фосфорной или мышьяковой; ⁶ применим также и безводный хлористый цинк. ⁷

При 135° концентрированная серная кислота с пропиловым спиртом дает пропиловый эфир; выход однако посредственный, так как образуется много пропилена.

¹ Sabatier и Mailhe, Bl. (4) 1, 524 (1907).

² Dumas и Peligot, A. ch. (2) 58, 19 (1835).

³ Lebel и Greene, J. 1878, 388.

⁴ Evans и Sutton, Am. Soc. 35, 795 (1913).

⁵ Norton и Prescott, Am. 6, 243 (1884).

⁶ Boullay, Gilberts Ann. 44, 270 (1813).

⁷ Massen, A. 31, 63 (1839).

Спирты, более богатые углеродом, как например изобутиловый, не образуют при действии серной кислоты эфиров, но только этиленовые углеводороды.¹ Между тем изоамиловый эфир может быть (696) приготовлен этим способом. С концентрированной серной кислотой можно иногда получить смешанные эфиры, если смесь различных спиртов нагревать до 140°. Из смеси метилового и этилового спиртов получается смешанный метил-этиловый эфир вместе с обоими простыми. Можно приготовить также и этил-пропиловый,¹ но только не этил-изобутиловый эфиры.

Этил-изоамиловый эфир, как уже отмечалось, получается этим способом² в виде исключения вместе с некоторым количеством этилового и амилового эфира, если применять 85% серную кислоту при 135—140°.³

Смешанный эфир этилового и третичного бутилового спирта получается при 5-часовом нагревании до 100° в запаянной трубке 50 объемов смеси, 2 молекул этилового спирта и 1 молекулы триметилкарбинола с 1 объемом серной кислоты.⁴

692. Бензгидрол, хотя и является вторичным спиртом



однако легко превращается в эфир при нагревании до 180° с разбавленной серной кислотой (1 объем на 5 объемов воды).⁵

Этот эфир можно также получить, нагревая бензгидрол с тонко раздробленной медью до 210—220°.⁶

693. Образование эфиров в газообразной среде. Среди безводных окислов только осажденная и высушенная при низкой температуре окись алюминия способна превращать метиловый спирт в эфир. Реакция начинается при 250°, протекает быстро при 300° и дает эфир, нацело поглощаемый серной кислотой.

При 350° появляется незначительное образование альдегида, однако тотчас распадающегося на окись углерода и водород.

Окись тория, голубая окись вольфрама и окись хрома превращают выше 230° метиловый спирт в эфир, но с одновременным дегидрированием в формальдегид и продукты его разложения. Эта последняя реакция еще сильнее выражена для окиси титана, а для таких катализаторов, как окиси циркония, молибдена, ванадия, почти исключительно идет только дегидрирование.⁷

694. Среди окислов металлов глинозем единственный, могущий вызвать превращение этилового спирта в эфир. Реакция протекает при 240°, при чем часть спирта превращается в этилен. Для этого способа можно применить 90% спирт.

С пропиловым спиртом глинозем дает мало эфира, а главным образом пропилен. Приготовлять другие эфиры он уже не способен.⁸

В бомбе Ипатьева под высоким давлением глинозем превращает этиловый спирт в эфир при 250°, однако реакция не доходит до конца и останавливается на известном состоянии равновесия.

При более высокой температуре получается только этилен.⁹ При 380°

¹ Norton и Prescott, Am. 6, 244 (1884).

² Guthrie, A. 105, 37 [1858].—Norton и Prescott, Am. 6, 246 (1884).

³ Peter, B. 32, 1419 (1899).

⁴ Мамонтов, Ж. 20, 234 (1897).

⁵ Загуменный, Ж. 12, 431 (1880).

⁶ Klövenagel и Hessel, B. 36, 2823 (1903).

⁷ Sabatier и Mailhe, A. ch. (8) 20, 345 (1910).

⁸ Senderens, A. ch. (8) 25, 449 (1912).

⁹ Ипатьев, В. 37, 2961. (1904).

этиловый эфир в присутствии глинозема количественно превращается в воду и этилен.¹

Образование углеводородов отщеплением воды

695. Отщепление воды от одной молекулы спирта приводит к образованию этиленового углеводорода. Это нормальный ход реакции для спиртов и простых эфиров. Реакция легко выполнима в присутствии нелетучих минеральных кислот и безводного хлористого цинка.

696. Концентрированная серная кислота в небольших дозах и при подходящей температуре удобна для получения низших газообразных углеводородов, этилена, пропилена, бутилена. Для приготовления этилена смесь 25 частей спирта с 150 частями серной кислоты нагревается до 160—170°, при чем в нее по каплям вносят такую же смесь спирта с кислотой.²

Для облегчения выделения газа прибавляют к смеси немного кварцевого песку, который по Senderens'у действует в этом случае как настоящий катализатор.

По этому же автору результат будет еще лучше, если к смеси спирта и кислоты прибавить около 5% безводного сульфата алюминия. При этом скорость выделения этилена при 157° увеличивается почти в три раза. Пропилен вместо 145° получается при 130°, а изобутиловый спирт разлагается около 125°.³

Смесь 1500 см³ изоамилового спирта и 100 см³ серной кислоты, кипящая в колбе с обратным холодильником, дает в течение 8 часов 250 г смеси трех изомерных амиленов. В колбе остаются 400 г изоамилового эфира и неизменный спирт.⁴ Серная кислота в этой реакции может быть заменена фосфорной.

697. Такому же каталитическому отщеплению воды подвергаются и те спирты, у которых кроме гидроксильной, существуют и другие активные группы. Диацетоналкоголь $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$ при нагревании со следами серной кислоты — 6 капель на 200 г спирта — дает при перегонке окись мезитила $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCOCH}_3$ с очень хорошим выходом (190 г).⁵

698. Хлористый цинк. Безводный, плавленный хлористый цинк часто применяется для превращения спиртов в этиленовые углеводороды, правда, в количествах, больших даже, чем это было бы нужно для связывания всей выделяющейся при реакции воды. Для спиртов с высокой температурой кипения, например циклогексанового ряда, реакция протекает в присутствии малых количеств этого хлорида, действующего каталитически, так как выделяющаяся вода отгоняется одновременно с образующимся углеводородом и безводный хлорид все время регенерируется.

699. Иод. В исключительных случаях иод может вызвать отщепление воды из соединений со спиртовой гидроксильной группой.

Диацетоновый спирт, при простой перегонке частично распадающийся на две молекулы ацетона в присутствии иода, так же как и серной кислоты (697), превращается в окись мезитила.⁶

700. Отщепление воды от спиртов в газообразной системе. Это расщепление вызывается большим числом твердых катализаторов, из которых главные: глинозем, глина, окись тория, голубая окись вольфрама.

¹ Engelder, J. phys. Chem. 21, 676 (1917).

² Erlenmeyer и Bunte, A. 192, 244 (1878).

³ Senderens, C. r. 151, 392 (1910).

⁴ Adams, Камп и Marvel, Am. Soc. 40, 1950 (1918).

⁵ Коhn, M. 34, 779 (1913).

⁶ Hilbert, Am. Soc. 27, 1748 (1915).

Элементы. Промытый соляной кислотой животный уголь является довольно плохим катализатором. С этиловым спиртом при 350° он дает этилен, смешанный с метаном, окисью углерода и водородом. Эти примеси происходят вследствие образования и последующего разложения уксусного альдегида. Пропиловый спирт дает выше 300° газ с 87% пропилена наряду с этиленом и другими газами. ¹

Красный фосфор активнее и действует при более низких температурах. Своей активностью он вероятно обязан небольшим количествам присутствующей в нем фосфорной или фосфористой кислоты. Из этилового спирта в его присутствии можно получить при 240° быстрое выделение этилена, но загрязненного 5% фосфористого водорода. Такой же результат дает пропиловый спирт.

Для нормального первичного бутилового спирта и первичного изобутилового примесь фосфористого водорода меньше. Для изопропилового спирта, распадающегося уже при 150°, эта примесь почти незаметна.

Присутствие в углеводородах трудно удаляемого фосфористого водорода лишает всякого значения эту каталитическую реакцию.

701. Тонко раздробленные металлы на первичные и вторичные спирты действуют как сильные дегидрирующие катализаторы (651); на третичные же — при слегка повышенной температуре, в направлении быстрого расщепления с образованием этиленовых углеводородов. Восстановленный никкель действует в этом направлении без всяких осложнений при 220—300°, восстановленная медь от 280—300°. ²

Действие меди на спирты при 300° является прекрасным средством для распознавания природы жирного спирта. Первичный спирт дает альдегид, вторичный — кетон, третичный — только воду и этиленовый углеводород. ³

702. Безводные окислы металлов. Григорьев в 1901 г. указал, что окислы металлов обладают особенной способностью отщеплять воду от спиртов. Он нашел, что окись алюминия при 300° на 90% превращает этиловый и пропиловый спирты в углеводороды. ⁴ Это свойство глинозема было проверено Ипатьевым и было им также обнаружено при применении в качестве катализатора кусков графитовых тиглей, состоящих из графита и глины. Другие окислы (цинка, железа, олова, хрома и т. д.) были также отмечены, как катализаторы, отщепляющие водород. ⁵ Sabatier и Mailhe проверили каталитические свойства различных окислов и установили, что окись тория и голубая окись вольфрама также обладают дегидратирующими свойствами. ⁶

Уже было сказано выше, что окиси, не восстанавливаемые спиртом, по их способности разлагать спирты, отщепляя воду или водород, или действовать одновременно по обоим направлениям, могут быть расположены по группам.

Направление и сила активности различных окислов очень хорошо может быть выражена сравнением количеств и состава газов, выделяющихся из равных количеств этилового спирта при одной и той же температуре 340—350°. Все окиси, приведенные в следующей таблице, были приготовлены при температуре ниже 350°. ⁷

¹ Senderens, С. г. 144, 381 (1907).

² Sabatier и Senderens, А. (8) 4, 467 и 473 (1905).

³ Sabatier и Senderens Bl. (3) 33, 263 (1905).

⁴ Григорьев, Ж. 33, 173 (1901).

⁵ Ипатьев, В. 34, 596 (1901). — 35, 1047 (1902). — 36, 1990 (1903).

⁶ Sabatier и Mailhe, Bl. (4), 1, 107, 341, 524, 733 (1907). — С. г. 146, 1376 (1908).

147, 16 и 106 (1909). — 148, 1734 (1909). — А. ch. (8) 20, 289 (1910).

⁷ Sabatier и Mailhe, А. ch. (8) 20, 341 (1910).

	Объем выделяющегося газа в см ³ в 1 мин.	100 см ³ содержат Этилена Водорода.
Воду отщепляющие катализаторы	{ ThO ₂ 31	100 следы
	{ Al ₂ O ₃ 21	98,5 1,5
	{ W ₂ O ₅ 57	98,5 1,5
	{ Cr ₂ O ₃ 4,2	91 9
	{ SiO ₂ 0,9	84 16
	{ TiO ₂ 7,0	63 37
	{ BeO 1,0	45 55
Катализаторы смешанного действия	{ ZrO ₂ 1,0	45 55
	{ UO ₂ 14	24 76
	{ Mo ₂ O ₅ 5	23 77
	{ Fe ₂ O ₃ 32	14 86
	{ V ₂ O ₃ 14	9 91
	{ ZnO 6	5 95
	{ MnO 3,5	0 100
Дегидрирующие катализаторы	{ MgO следы	0 100

703. В разделе (77) было уже указано, что физическое состояние окисла и способ его приготовления имеют огромное влияние на его активность и даже на направление его действия.

Подобное различие показывают и различные виды окиси хрома, из которых только окись, полученная высушиванием осажденного голубого гидрата ниже 350°, может вызвать дегидратацию спиртов.

704. Окись титана TiO₂, приготовленная прокаливанием при красном калении, обладает минимальной активностью. Необходимо применять окись, полученную осаждением аммиаком хлористого титана и высушенную при температуре ниже 350°. ¹

705. Кристаллическая кремнекислота ниже 400° почти совсем не действует на первичные спирты. Кремнекислота, полученная разложением водой фтористого кремния, хорошо промытая водой и высушенная ниже 300°, также мало активна. Наиболее деятельной будет кремнекислота, выделенная разбавленной соляной кислотой из раствора силиката натрия и высушенная после тщательного промывания.

706. Наиболее активная окись алюминия готовится осаждением ниграта алюминия аммиаком и обезвоживанием хорошо промытого, осадка при 300°. Окись, полученная прокаливанием докрасна чистых аммониевых квасцов, также дает хорошие результаты. Образующийся при прокаливании до темнокрасного каления сульфата алюминия основной сульфат будет очень активным катализатором. Наоборот подвергнутая долгому прокаливанию докрасна окись алюминия почти неактивна. Даже при 420° она не дает заметного выделения газа из этилового спирта. ²

Боксит, гидрат глинозема в соединении с кремнекислотой и окисью железа является катализатором средней силы; при 400° он только отнимает водород.

Реакционная способность катализатора стоит в прямой зависимости от свойств окисей и до известной степени связана с их растворимостью в кислотах ³.

707. Окись тория не обладает этим недостатком. Ее каталитическая активность заметно не уменьшается при прокаливании докрасна. Возможно, что ее тяжелая молекула не подвергается молекулярным конденсациям, как это бывает при прокаливании докрасна глинозема.

708. Также наблюдается большое различие и в продолжительности каталитического действия окислов. Обычно оно постепенно

¹ Sabatier и Mailhe, A. ch. (8) 20, 325 (1910).

² Sabatier и Mailhe, A. ch. (8) 20, 300 (1910).

³ Ипатьев, В. 37, 2986 (1934).

уменьшается, так как поверхность окисла современем покрывается небольшими количествами смолистых или углистых веществ, которые мешают обмену газов, а также и потому что без сомнения, даже при температуре ниже 400°, медленно наступает молекулярное уплотнение окиси.

Из трех хороших катализаторов: окиси алюминия, окиси тория и голубой окиси вольфрама—первая, имеющая наименьший молекулярный вес—102 ослабевает скорее всего. Активный препарат, дающий из этилового спирта вначале при 340° 14 см³ этилена в минуту, после 3-часового употребления дает только 7 см³.¹

Многие наблюдатели однако и после 5-часовой работы не замечали никакого уменьшения активности.²

Голубая окись вольфрама более устойчива. Вызываемое ею выделение газа может поддерживаться много часов, без заметного уменьшения. Так же ведет себя и окись тория, имеющая к тому же очень большое преимущество—ее легко регенерировать, если после долгого употребления она окажется загрязненной. Достаточно на мгновение довести ее до красного каления, чтобы она стала совершенно белой и приобрела прежнюю активность.

709. Для одного и того же катализатора повышение температуры ускоряет реакцию.

Если работать в постоянных условиях с этиловым спиртом и окисью вольфрама, можно отметить, что выделение газа начинается при 250° и все увеличивается по мере повышения температуры.

В одну минуту образуется газа:

температура	куб. см.
260°	5
300°	11,5
310°	27
330°	48,5
340°	57,5
370°	73

Не следует однако забывать, что для каждого окисла повышение температуры вызывает и постепенно усиливает реакцию отщепления водорода. Окись титана при 320° с этиловым спиртом дает чистый этилен; при 340° скорость реакции увеличивается и в газе присутствует уже немного водорода, а при 360° на долю водорода приходится третья часть.³

Выше 400° кроме водорода газ может содержать немного этана.⁴

710. Присутствие воды в спирте, вредное для реакций отщепления воды, не мешает заметно дегидрированию. Спирт, разбавленный равным объемом воды, дает в присутствии глинозема газ, содержащий в два раза больше водорода, чем полученный из абсолютного спирта.

711. Давление мешает дегидратации спирта или вернее сказать повышает температуру, при которой она возникает.

Повышение давления усиливает промежуточное образование эфиров для первичных спиртов; образование углеводов задерживается давлением.⁵

712. Вызываемая окислами и другими катализаторами дегидратация более высоких спиртов, следующих за пропиловым спиртом, приводит вообще

¹ Sabatier и Mailhe, A. ch. (8), 20, 299 (1910)

² Engelder, J. Phys. Chem, 21, 676 (1917).

³ Sabatier и Mailhe, A. ch. (8) 20, 325 (1910).

⁴ Engelder, J. Phys. Ch. 21, 676 (1917).

⁵ Илатьев, Ж. Ф. Х. О. 36, 786 и 819 (1904). — 38, 63 и 92 (1906).

к образованию различных изомерных углеводородов и вызывает в известной мере даже их полимеризацию (212).

713. Глинозем. Лучшие результаты получаются с окисью алюминия, осажденной из нитрата аммиаком, хорошо промытой и обезвоженной при 300°.

Дегидратация метилового спирта начинается около 250°; она быстро протекает при температуре выше 300° и дает исключительно метиловый эфир, поглощаемый серной кислотой. При 350° наряду с эфиром появляется незначительное количество альдегида. Кроме того конденсируется немного формальдегида и выделяются образовавшиеся от его частичного разложения водород и окись углерода.

Этиловый спирт при 240° образует этиловый эфир; при 290° начинается правильное выделение чистого этилена, становящееся быстрым при 340°.

Нельзя переходить границу 360°, так как этилен выше этой температуры начинает разлагаться и кроме того выход быстро уменьшается, вследствие ослабления катализатора. ¹

Пропиловый спирт начиная с 300° дает правильное выделение пропилена без всяких следов эфира.

Нормальный бутиловый и изобутиловый спирты оба выделяют около 320° ровный ток нацело поглощаемых серной кислотой углеводородов: по Sendergens' у смеси изомеров общего состава C₄H₈. ²

Напротив, Ипатьев получил из изобутилового спирта чистый изобутилен. ³ Дегидратация изоамилового спирта протекает легко. Лучший выход получается между 500 и 540°. Полученный продукт содержит многочисленные изомерные углеводороды состава C₅H₁₀, однако находящееся в них количество изопропилэтилена больше, чем при дегидратации с серной кислотой. ⁴

Вторичный бутиловый спирт дает при 450° чистый бутилен, третичный бутиловый спирт риметилкарбинол превращается исключительно в изобутилен. ⁵

Аллиловый спирт при темнокрасном калии дает довольно чистый пропилен, наряду с соответственным количеством ацетилена. ⁶

714. Бензиловый спирт легко отщепляет воду. Выше 300° он дает смолообразный углеводород (C₇H₈)_x без газообразных побочных продуктов. ⁷ Остальные первичные, вторичные и третичные ароматические спирты легко отщепляют воду над глиноземом ниже 350° и дают соответственные этиленовые углеводороды.

Фенилбензилкарбинол C₆H₅ · СНОН · СН₂ · С₆H₅ дает количественно стильбен: C₆H₅ · СН = СН · С₆H₅. ⁸

Борнеол превращается в ментан; различные спирты циклогексанового ряда, вторичные или третичные легко превращаются в соответственные циклогексеновые углеводороды.

Циклогексанол нацело переходит в циклогексен.

1-2 - диметил-циклогексанол дает 1-2-диметил-циклогексен. ⁹

Декагидронафтол дает над глиноземом при 350° и под 30—40 атм. давления октогидронафталин: C₁₀H₁₆, кипящий при 197°. ¹⁰

715. Голубая окись вольфрама. Триокись вольфрама легко восстанавливается выше 250° парами спирта и превращается в голубую окись;

¹ Sprent, J. Soc. Chem. Ind. 32, 171 (1913).

² Sendergens, Bl. (4) 1, 692 (1907).

³ Ипатьев и Щитовецкий В. 40, 1827 (1907).

⁴ Adams, Камт и Marvei, Am. Soc. 40, 1950 (1918).

⁵ Ипатьев и Щитовецкий, В. 40, 1827 (1907).

⁶ Крестинский и Никитин, Ж. 44, 471 (1912).

⁷ Sabatier и Mailhe, A. ch. (8) 20, 298 (1910).

⁸ Sabatier и Murat, A. ch. (9) 4, 284 (1915).

⁹ Ипатьев и Рутала, В. 45, 2305 (1912).

¹⁰ Ипатьев, В. 43, 3383 (1910).

состав ее представляет среднее между WO_3 и WO_2 и приближается постепенно к формуле W_2O_5 . Выставленная после охлаждения на воздух, она самопроизвольно быстрее или медленнее окисляется обратно в первоначальную желтую окись.

Окись вольфрама по отношению к метиловому спирту является посредственным катализатором и действует только начиная с 350° , одновременно отщепляя воду и вызывая дегидрирование. Для других спиртов эта окись наоборот очень сильный, правильно действующий, водоотнимающий катализатор. ¹

При 340° со слоем голубой окиси 51 см. длины, испаряя в час 17 г этилового спирта, можно получить равное выделение 101 см^3 этилена в минуту, содержащего лишь 1—2% водорода. 5,1 г спирта при этом остаются неизменными.

При удваивании пропускаемого количества этилового спирта объем выделяющегося газа увеличивается до 140 см^3 в минуту.

Пропиловый, изобутиловый и изоамиловый спирты дают при 320° также хороший выход этиленовых углеводородов.

Бензиловый спирт очень скоро выделяет желтую корку упомянутого уже углеводорода (714).

716. Окись тория. Для всех спиртов, кроме метилового, эта окись представляет правильно действующий катализатор. Свойства ее были уже приведены выше (708).

С этиловым спиртом реакция начинается около 280° и ускоряется с повышением температуры. С 4,7 г окиси, помещенной в лодочке при 325° можно в минуту получить 11 см^3 ; при 350° — 31 см^3 почти чистого этилена.

Такие же хорошие результаты получаются с пропиловым и изобутиловым и с другими, упомянутыми при окиси алюминия, спиртами. Вторичный изопропиловый спирт начинает выделять пропилен при 260° .

717. Соли. Глина, т. е. водный силикат алюминия, особенно его белая разновидность, каолин, значительно действует на спирты. С обломками графитовых тиглей, состоящих из смеси графита и глины Ипатьев получил этиленовые углеводороды из спиртов ².

В 1906 Bouveault отметил особенную активность глины и построил прибор для дегидратации спиртов, аналогичный тому, который он применил для дегидрирования в присутствии меди (654). Катализатор состоит из глиняных шариков, объемом около 1 см^3 , высушенных при 300° в токе сухого воздуха. Достаточно наполненной ими трубки, в 1 м. длиной, чтобы при 300° в течение дня переработать 1 килограмм спирта. Этиловый, пропиловый, изобутиловый спирты и циклогексанол легко дегидратируются этим катализатором.

Изоамиловый спирт дает изомерные углеводороды такие же как при применении глинозема или хлористого цинка. ³

Все основные соли алюминия в большей или меньшей степени обладают каталитическими свойствами глинозема.

Основной сульфат алюминия, полученный из нейтрального сульфата прокаливанием при темнокрасном калении, имеет те же свойства, ⁴ и это относится также и к смеси, полученной прокаливанием натриевых или калиевых квасцов.

718. Сульфат кальция довольно умеренный катализатор. Приготовленный обезвоживанием гипса при слегка повышенной температуре, он

¹ Sabatier и Mailhe, A. ch. (8) 20, 328 (1910).

² Ипатьев, В. 36, 1990 (1903).

³ Bouveault, Bl. (4) 3, 117 (1908).

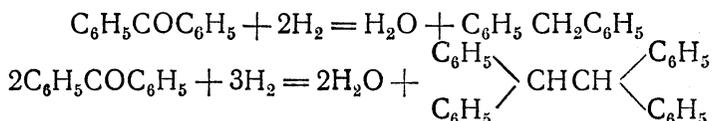
⁴ Sabatier и Mailhe, A. ch. (8) 20, 300 (1910).

дает при 420° из этилового спирта этилен с 6% водорода. Полученный прокаливанием докрасна, только при 460° он дает, притом весьма медленно, водород с 14% этилена.¹

719. Фосфат алюминия рекомендуется Senderens'ом как очень хороший дегидратирующий катализатор.² Этиловый спирт разлагается при 330° и очень быстро при 380°. Распадение пропилового спирта начинается при 300° и идет быстро при 340°, распадение бутилового спирта становится сильным при 330° и пропилового — выше 300°. Изопропиловый спирт начинает распадаться уже при 250° и быстро реагирует при 300°.

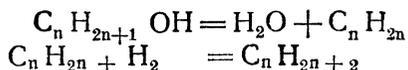
Распадение триметилкарбинола начинается при 140°.³

720. Бензгидрол. Выше (692) было указано, что бензгидрол $C_6H_5 \cdot C_6H_5 \cdot C_6H_5$ при нагревании с порошком меди до 210° вместо дегидрирования в бензофенон $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$ дает эфир: $(C_6H_5)_2 C_6H_5 \cdot C_6H_5$ с выходом 75%. При 290° медь вызывает медленное выделение водорода и образование бензофенона вместе с небольшими количествами эфира и дифенилметана.⁴ Здесь действительно имеет место дегидрирование спирта в бензофенон и выделяющийся свободный водород идет в большей части на образование дифенилметана и особенно симметричного тетрафенилэтана: $C_6H_5 \cdot C_6H_5 \cdot C_6H_5 \cdot C_6H_5 = H_2 + C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$



Катализатор, отщепляющий воду, приводит к тем же результатам, как и медь. Пропуская пары бензгидрола при 400° над окисью бария, можно получить, без всякого выделения водорода, смесь бензофенона, дифенилметана и симметричного тетрафенилэтана.⁵

721. Каталитическое превращение спирта в соответственный предельный углеводород. Это превращение легко протекает в двух стадиях: 1. Дегидратация спирта над глиноземом или окисью тория в углеводород; 2. Гидрирование этого последнего с помощью более или менее активного никкеля, при 200—250°:



Sabatier и Murat произвели большое количество подобных синтезов. Этим путем можно перейти, напр. от дифенилэтанола $(C_6H_5)_2 C_6H_5 \cdot C_6H_5$ к несимметричному дифенилэтану: $(C_6H_5)_2 C_6H_5 \cdot C_6H_5$.

722. Можно обе эти реакции соединить вместе, при чем спирт подвергается одновременному действию и глинозема и никкеля. Существенным условием является возможность протекания обеих реакций при одной и той же температуре. Кроме того эта реакция вообще без повышения давления не удается. Она легко осуществляется в бомбе Ипатьева. Напр., 40 г фенхилового спирта со смесью 1,5 г глинозема и 2,5 г окиси никкеля под давлением 110 атм. водорода в течение двенадцати-четырнадцати часов при 230° в большей своей части превращаются в фенхан, кипящий при 162°.

¹ Senderens, Bl. (4) 3, 633 (1908)

² Senderens, Bl. (4) 1, 690 (1907)

³ Senderens, C. r. 144, 1109 (1907)

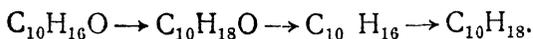
⁴ Knövenagel и Haesckel, B. 36, 2816 (1903).

⁵ Sabatier и Murat, A. ch. (9) 4, 282 (1915)

⁶ Sabatier и Murat, A. ch. (9) 4, 254 (1915).

Из карвоментола получается ментан.

При такой же обработке камфора при 220° превращается в камфан с т. пл. 63°. Вероятно реакция протекает по следующей схеме: ¹



Каталитическая дегидратация многоатомных спиртов

723. Многоатомные спирты только в исключительных случаях, отщепляя воду, дают углеводороды; по большей же части они превращаются в альдегиды и кетоны.

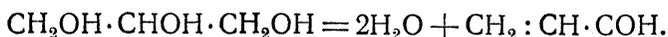
Относительно 2-метилбутан-1-3-диола: $CH_2OH-CH(CH_3)-CH_2OH$ указывает, что над каолином при температуре выше 400° он переходит в изопрен. ²

Хинит: $C_8H_{10}(OH)_2$ превращается над глиноземом при 350° и 30—40 атм. давления в дигидробензол: C_8H_8 в присутствии тетрагидрофенола C_6H_9OH , образовавшегося вследствие отщепления одной молекулы воды. ³

724. Гликоль: CH_2OH-CH_2OH при нагревании до 400° над глиноземом переходит в альдегид, конденсирующийся в большей части в паральдегид.

Пинакон $(CH_3)_2C(OH)-C(OH)(CH_3)_2$ при 300—320° превращается так же как и при действии разбавленной серной кислоты в пинаколины. ⁴

725. Глицерин, обработанный в жидком состоянии небольшим количеством глинозема или сульфатом алюминия или бисульфатом калия, превращается при 110° в акролеин:



На 100 частей глицерина применяются 4 части безводного или 8 частей водного алюминий-сульфата, выход акролеина 17—19%, следовательно меньше, чем при обычном способе с 227% бисульфата. ⁵ Этот метод имеет недостаток в образовании побочных продуктов — уксусного альдегида и сернистой кислоты. То же самое будет, если в качестве катализатора применять сульфаты железа или меди.

С безводным сульфатом магния получаются лучшие результаты. При 330—340° выход достигает больше половины теоретического, при чем образование побочных продуктов незначительно. При 360° появляется уксусный альдегид. ⁶

726. Отщепление воды в газообразной системе. Пары глицерина, пропускаемые при 360° над глиноземом, расщепляются на воду и акролеин. Этот последний, с одной стороны, распадается на этилен и окись углерода, с другой — превращается в более сложные вещества альдегидного характера, конденсирующиеся вместе с водой и акролеином. ⁷ Если глинозем заменить черной окисью урана, действующей на спирты одновременно и водотнимающим и дегидрирующим образом, при чем вторая реакция преобладает (675), то получаемый результат занимает положение среднее между глиноземом и медью (680).

В присутствии каолина при 380—400° и с фосфатом алюминия при 450° 1-3-бутандиол переходит в бутадиев, а 2-4 пентандиол в пиперилен. Присутствие малого количества бромистого водорода или бромистого анилина увеличивает выход, и в случае пиперилена доводит его до 50%.

¹ Ипатьев и Матов, В. 45, 3205 (1912).

² Амер. пат. 1094222, 1094223, 1106290.

³ Ипатьев, В. 43, 3383 (1910). — Ж. 42, 1552 (1911).

⁴ Ипатьев, Ж. 38, 92 (1906).

⁵ Senderens, Bl. (4) 3, 828 (1908). — С. г. 151, 530 (1910).

⁶ Wohl и Milo, В. 45, 2046 (1912). — Witzemann, Am. Soc. 36, 1766 (1914).

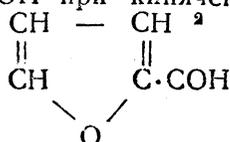
⁷ Sabatier и Gaudion, С. г. 166, 1034 (1918).

Пинакон, при пропускании его паров при 400—500° над тонко раздробленной медью распадается на воду и диметилбутадиен. В присутствии бромистого водорода выход увеличивается до 70%.¹

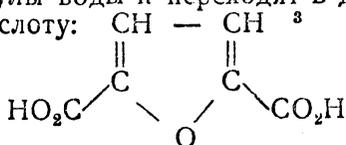
727. Замыкание кольца у многоатомных спиртов, сопровождаемое отщеплением воды.

Молекулы с длинными цепями, имеющие несколько гидроксильных групп, могут вследствие каталитического отщепления воды замкнуться в фурурановое кольцо.

Арабиноза $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{COH}$ при кипячении с разбавленной серной кислотой дает фурфурол:



Слизевая и сахарная кислота: $\text{CO}_2\text{H}(\text{CHOH}_4)\text{CO}_2\text{H}$, при нагревании с соляной кислотой, отдают две молекулы воды и переходят в дегидрослизевую или фурурандикарбоновую кислоту:

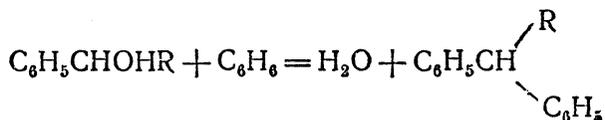


§ 2. Совместная дегидратация спиртов и углеводов

728. Применение безводного хлористого алюминия дает возможность соединять в жидкой среде ароматические спирты с ароматическими углеводородами.

Так, например, бензиловый спирт дает с бензолом дифенил-метан, в сопровождении некоторого количества п- и о-дибензилбензола и других углеводородов, среди которых находится также и антрацен.⁴

Вторичные ароматические спирты ведут себя так же, они дают третичные углеводороды. С бензолом получается следующее:



Выход всегда лучше, если R ароматический остаток, а не метил или этил.

При применении слишком больших количеств хлористого алюминия может, особенно при высокой температуре, отщепляться фенильная группа или алифатический остаток R.⁵

Если хлористый алюминий вносить в смесь 1-фенил-1-этанола $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHOHCH}_3$ и бензола и держать смесь при 25—35°, образуется 20% дифенилэтана вместе с этилбензолом, дифенилметаном и антраценом, образовавшимися от дальнейшего воздействия хлорида.

Работая при 10° с 5 мол. бензола и пол-молекулой хлористого алюминия, можно получить выход дифенилэтана в 65%.

В таких же условиях фенилэтилкарбинол с бензолом дает дифенилпропан с выходом в 40%.

¹ Kyriakides, *Am. Soc.* 36, 980 (1914).

² Stone и Tollens, *A.* 249, 237 (1889).

³ Yoder и Tollens, *B.* 34, 3446 (1901).

⁴ Huston и Friedemann, *Am. Soc.* 38, 2527 (1916).

⁵ Huston и Friedemann, *Am. Soc.* 40, 785 (1913).

Бензгидрол дает при 35—40° с 5 мол. бензола и одной молекулой хлористого алюминия 40% трифенилметана, наряду с дифенилметаном. При температуре около 70° выход трифенилметана достигает 65—70%.¹

§ 3. Каталитическое отщепление воды от спиртов в присутствии аммиака или аминов

Реакции в жидкой среде

729. Первичные алифатические спирты при обработке в автоклаве при 220° в течение нескольких часов с анилином и весьма малым количеством иода дают с хорошим выходом соответственные алкилированные анилины.²

При нагревании равного молекулярного количества анилина и метилового спирта с 1% иода в течение 9 часов до 230° получается метиланилин с выходом 73%.

При употреблении 2 молекул метилового спирта на 1 мол. анилина через семь часов образуется 86% диметиланилина.

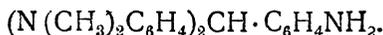
10-часовым нагреванием 1 мол. анилина с 4 мол. этилового спирта и 0,5 г иода можно приготовить 95% диэтиланилина.

В тех же условиях бензиловый спирт и анилин дают бензил—или дибензиланилин, а изоамиловый спирт—изоамил или диизоамиланилин; аналогичные результаты со спиртами и небольшим количеством иода дают α- и β-нафтиламины.

730. Ароматические спирты при умеренном нагревании с разбавленной соляной кислотой соединяются с анилином или его гомологами.³ Тетраметилдиаминобензгидрол:



дает с анилином, выделяя молекулу воды тетраметиллейканилин.



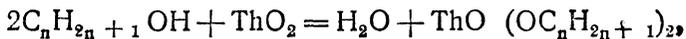
Реакции в газообразной среде

731. Было уже упомянуто выше, что каталитическая дегидратация, вызываемая многочисленными безводными окислами согласно Sabatier и Mailhe, объясняется образованием неустойчивых сложных эфиров, например, алкилаторов, в которых гидрат, соответствующий окиси, играет роль как бы кислоты (603). В классической реакции Hofmann'a аммиак реагирует с эфирами минеральных кислот и дает амины.

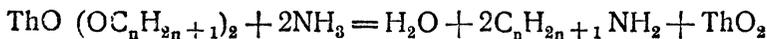
Sabatier и Mailhe предположили, что неустойчивые, образованные окисями эфиры будут вести себя так же.

Можно было ожидать, что аммиак настолько быстро будет реагировать с неустойчивыми эфирами окисей, что выделение из них углеводорода не успеет произойти.⁴

Опыт полностью подтвердил это предположение. С окисью тория и каким-нибудь алифатическим спиртом мы имеем:



откуда:



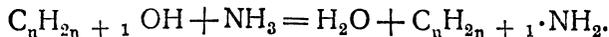
¹ Huston и Friedemann, Am. Soc. 40, 785 (1918).

² Knövenagel, J. pr (2), 89, 30 (1914).

³ Герм. пат. 27032.

⁴ Sabatier и Mailhe, C. r. 150, 823 (1910).

Эти реакции, следующие одна за другой, можно выразить одним равенством:



732. Без катализатора эта реакция не идет; но она протекает легко в присутствии окиси тория при 300—350°.

Углеводороды этиленового ряда появляются только как продукты побочной реакции.

Этиловый спирт сам по себе один очень быстро расщепляется в этилен окисью тория при 350°; но если вводить одновременно аммиак, то это расщепление почти полностью прекращается и начинается образование этиламина.

Остальные водутщепляющие катализаторы: глинозем, голубая окись вольфрама и катализаторы смешанного действия, как окись титана, окись хрома, синяя окись молибдена, окись циркона, действуют так же. Образование аминов направляет деятельность катализаторов в желаемую для этого сторону. Распадение спиртов на альдегид и водород, также как и на воду и углеводород доходит до минимума; главенствующей реакцией является образование аминов.

Выделяющийся амин в присутствии катализатора в свою очередь реагирует подобно аммиаку и дает вторичные амины:



Образование третичных аминов объясняется действием вторичных аминов на спирт.

733. Действие газообразного аммиака на спирты является общим методом приготовления аминов. В трубку, содержащую несколько грамм окиси тория, нагретую ниже 350° (в зависимости от случая от 250—350°), пропускают одновременно аммиак и пары спирта.

Жидкость, конденсирующаяся при выходе из трубки, представляет смесь водного раствора аммиака, первичного и вторичного амина (со следами третичного) и неизмененного спирта, содержащего немного растворенного непредельного углеводорода.

Эти побочные продукты легко отделяются от аминов фракционной перегонкой.¹

Таким способом из соответственных спиртов можно получить пропили- и дипропиламин, изоамил- и диизоамиламин.

734. Бензиловый спирт, подвергнутый действию аммиака в присутствии окиси тория при 300—350°, дает место образованию только весьма малого количества смолистого углеводорода (C₇H₆)_x, а главным образом бензил- и дибензиламина, с весьма незначительной примесью трибензиламина, выкристаллизовывающегося при охлаждении в последних порциях перегона.

При 330° бензиламин будет главным продуктом реакции. При 370—380° преобладает дибензиламин, но при этом наступает значительное расщепление спирта на водород и альдегид, при чем бензойный альдегид в свою очередь превращается в бензол и окись углерода.²

735. Изопропиловый спирт при 250° над окисью тория один не испытывает заметной дегидратации, но в присутствии аммиака при этой температуре он дает около 20% изопропиламина и немного диизопропиламина. При 350° начинается довольно сильное выделение пропилена. Конденсат приблизительно на одну треть состоит из изопропиламина и почти

¹ Sabatier и Mailhe, С. г. 143, 898 (1909).

² Sabatier и Mailhe, С. г. 153, 160 (1911).

такого-же количества вторичного амина, остальное приходится на долю воды и неизмененного спирта. ¹

Диэтилкарбинол и дипропилкарбинол дают смесь соответственных первичных и вторичных аминов. ²

736. Метод менее применим в случае бензгидрола. Хотя пары его, пропускаемые с избытком аммиака над торием при 280°, и дают частично бензгидроламин, но большая часть его превращается в тетрафенилэтилен.

737. Вторичные спирты циклогексанового ряда, циклогексанола и его гомологи расщепляются над окисью тория при 300—350°.

В присутствии аммиака при 290—320° реакция направляется большей частью в сторону образования аминов, при чем одновременное образование непредельных углеводородов, в зависимости от условий, не превышает 30—40%.

Этим способом из циклогексанола получается циклогексиламин, содержащий немного дициклогексиламина и из трех метилциклогексанолов соответственные первичные амины наряду с малыми количествами вторичных аминов. ³

738. Описанная выше реакция может протекать вместо аммиака с алифатическими аминами и представляет из себя удобный метод приготовления вторичных смешанных аминов с хорошим выходом. Для этого достаточно пропустить над торием при 320° парообразную смесь равных молекулярных количеств первичного амина и алифатического, ароматического или алициклического спирта. Из жирных спиртов метиловый спирт дает самые плохие результаты.

Смесь этилового спирта и изоамиламина дает этилизоамиламин с т. к. 126°. Так же получают и пропилизоамиламин, т. к. 145° и изобутилизоамиламин, т. к. 158°. ⁴

739. Соединяя циклогексиламин с различными жирными спиртами, с бензиловым спиртом, с циклогексанола и его гомологами, можно получить большое число вторичных смешанных алициклических аминов. ⁵

Метиловый спирт дает метилциклогексиламин, т. к. 145°; этиловый спирт и другие первичные спирты дают с лучшим выходом соответственные смешанные амины. Изопропиловый спирт дает вторичный смешанный амин. ⁶

Бензиловый спирт дает бензилциклогексиламин.

Циклогексанола дает дициклогексиламин, идентичный с приготовленным гидрированием анилина (467).

Три метилциклогексанола дают циклогексилметилциклогексиламин. ⁷

740. Ароматические амины реагируют при более высоких температурах. Смесь паров анилина и метилового спирта, этого последнего в избытке, при 400—430° образует метиланилин, и затем, при дальнейшем действии метилового спирта, диметиланилин.

Также и о-толуидин в присутствии метилового спирта над глиноземом при 350—400° полностью превращается в метил-о-толуидин, затем в диметил-о-толуидин. Тот же результат дают о- и п-толуидины.

Однократное пропускание над катализатором дает почти равные количества вторичного и третичного амина, при вторичном пропускании нацело

¹ Sabatier и Mailhe, С. г. 153, 1204 (1911).

² Mailhe, Bl. (4) 15, 327 (1914).

³ Sabatier и Mailhe, С. г. 153, 1204 (1911).

⁴ Sabatier и Mailhe, С. г. 148, 900 (1909).

⁵ Sabatier и Mailhe, С. г. 153, 1207 (1911).

⁶ Mailhe и Amouroux, Bl. (4) 15, 777 (1914).

⁷ Sabatier и Mailhe, С. г. 153, 1207 (1911).

превращающиеся в третичный амин. ¹ Если аммиак пропускать со смесью паров двух различных спиртов, то одновременно с обоими первичными аминами получается некоторая часть смешанного вторичного амина.

Таким образом реагирует смесь пропилового и изоамилового спиртов над окисью тория при 330°.

741. Алкилпиперидины. Этот же способ может быть применен к пиперидину. Над окисью тория при 350° с различными спиртами получаются хорошие результаты. Пропиловый спирт дает пропилпиперидин, т. к. 149°, очень мало разлагаясь в пропилен, и изоамиловый спирт дает изоамилпиперидин, т. к. 186°.

С циклогексанолом выход менее удачен, образуется много циклогексена и мало циклогексилпиперидина, т. к. 216°. ²

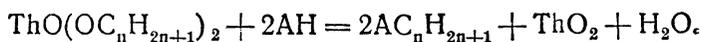
742. Пиррол. Подобную реакцию для смеси этилового спирта и пиррола можно вызвать цинковой пылью, при чем образуется α-этилпиррол ³.

§ 4. Отщепление воды от спиртов в присутствии сероводорода

Синтезы меркаптанов

743. Если действительно алкоголи при действии на окиси, например окись тория, дают род неустойчивых эфиров, то следует ожидать, что более сильная кислота в большей или меньшей степени будет вытеснять гидрат окиси и образовывать соответственный новый эфир.

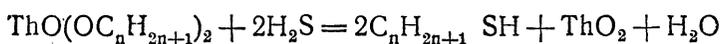
Следовательно, будет:



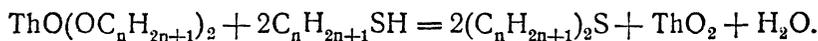
Если окись тория не дает с кислотой АН устойчивой соли, она регенерируется и, снова, действуя на спирт, повторяет ту же реакцию.

Sabatier и Mailhe пришли к мысли, что так как сероводород не действует ни на окись тория, ни на окись алюминия, то он может реагировать в указанном выше направлении, особенно потому, что сероводород более сильная кислота, чем гидрат окиси тория.

Легко будет протекать такая реакция:



и затем труднее, благодаря кислотным свойствам меркаптана, вторая реакция:



Регенерированная окись тория будет снова реагировать со спиртом и если продолжать пропускание сероводорода, она действует как катализатор для получения меркаптанов и диалкилсульфидов, предполагая, что реакция действия кислоты на торат протекает быстрее, чем его расщепление на неопределенный углеводород, воду и окись тория.

744. Опыт показал, что это на самом деле так. Мы имеем, следовательно, прямой метод приготовления меркаптанов из спиртов. Над слоем окиси тория при 300—350° пропускают смесь сероводорода и паров обрабатываемого спирта и конденсируют освобождающуюся воду вместе с меркаптаном и небольшим количеством нейтрального сульфида. Часть спирта подвергается дегидратации в неопределенный углеводород, однако

¹ Mailhe и Godon, С. г. 166, 467 и 564 (1918).

² Gaudion, Bl. (4) 9, 417 (1911).

³ Deunstedt, В. 23, 2563 (1890). — Zinetti, G. 21 (2), 167 (1891).

количество его для первичных спиртов весьма незначительно, если только температура реакции не слишком высока. Вторичные спирты дают уже большие количества углеводорода, так как их дегидратация идет скорее, чем у первичных спиртов. Этим путем были получены метил-,этил-, пропи-, первичный изобутил- и изоамилмеркаптаны с выходом больше, чем 75%.

Аллиловый спирт дает еще больший выход аллилмеркаптана.

Бензиловый спирт дает значительное количество бензилмеркаптана вместе с небольшим количеством сульфида.¹

745. Вторичные спирты дают меньший выход, не больше, чем одну треть указанного выше. Были приготовлены: изопропил-меркаптан, 3-пентантиол, 5-гептантиол, 2-4-диметилпентантиол, циклогексантиол, три метилциклогексантиола,² и также тиол бензгидрола: $C_6H_5CHSHC_6H_5$. т. к. 278°.³

746. Некоторые другие катализаторы-окислы в противоположность окиси тория стоят ниже в способности образовывать меркаптаны: Для изоамилового спирта выход меркаптана при 370—380° на 100 частей разложенного спирта будет:

с окисью тория	70
„ „ циркония	44
„ закисью урана	30
„ голубой окисью вольфрама	22
„ синей окисью молибдена	17
„ окисью хрома	18
„ окисью алюминия	10.

Окись алюминия главным образом дает амилен.⁴

§ 5. Отщепление воды от спиртов в присутствии кислот

Образование сложных эфиров

747. Как известно этерификация спиртов с органическими кислотами идет при обыкновенной температуре очень медленно.

Кроме того превращение никогда не бывает полным, так как обратная реакция между образовавшейся водой и эфиром создает условия равновесия.

Чтобы достичь этого равновесия требуется много лет. Повышение температуры в сильной степени ускоряет образование эфира, однако при 110° требуется несколько дней, при 156° несколько часов, чтобы достигнуть равновесия. Также и в газообразном состоянии даже при температуре выше 250° этерификация сама по себе идет очень медленно.

Если равные молекулярные количества спирта и уксусной кислоты пропускать в парообразном состоянии через трубку, нагретую выше 250°, то образующиеся при этом количества эфира почти незаметны. Однако как в жидком, так и в парообразном состоянии реакционной смеси, достаточно присутствия очень малых количеств катализатора, чтобы сильно ускорить образование эфиров и в короткое время достигнуть состояния равновесия.

¹ Sabatier и Mailhe, С. г. 150, 1217 (1911).

² Mailhe, Bl. (4) 15, 327 (1914).

³ Sabatier и Mailhe, Bl. (4), 11, 99 (1912).

⁴ Sabatier и Mailhe, С. г. 150, 1569 (1911).

Каталитическое образование эфиров в жидком состоянии

748. Катализаторами, вызывающими образование эфиров в жидкой среде, будут главным образом минеральные кислоты: соляная, серная, и кроме них некоторые соли: соли аммония, бисульфаты щелочей, хлористый цинк и ацетат-натрия.

749. Катализ минеральными кислотами. Смесь равных молекулярных количеств спирта и уксусной кислоты при перегонке образует не больше 1% уксусного эфира.

Berthelot однако давно уже нашел, что достаточно к этой смеси перед перегонкой прибавить одну сотую часть серной или соляной кислоты, чтоб вызвать обильное образование эфира.¹ Далее он говорит, что достаточно только следов серной кислоты для приготовления уксусно-этилового эфира. Это относится и ко всем аналогичным эфирам, уксусным, бензойным и т. д..²

750. Если к равномолекулярной смеси этилового спирта и уксусной кислоты (вместе 106 г) прибавить немного хлористого водорода, а именно: 1) $\frac{1}{60}$ мол. = 0,7 г, 2) $\frac{1}{8}$ мол. = 4,77 г, 3) $\frac{1}{3}$ мол. = 11,84 г, то количество образовавшегося при обыкновенной температуре эфира сразу после смешивания будет в 1) — 9,6%, при 2) — 58,7%, в 3) — 72,9%; через шесть часов в 1) — 9,6%, во 2) — 73,6%, в 3) — 75,8%.

Граница образования эфира без прибавления хлористого водорода была бы 66,6%, с прибавлением его она поднимается кверху. Для двух последних смесей через 6 часов равновесие практически достигнуто. Без кислоты его достижение при обыкновенной температуре продолжалось бы много лет.

Образования этилхлорида обычно не заметно.

751. Аналогичные результаты получаются с серной кислотой. Если смесь 1 мол. уксусной кислоты и 1 мол. спирта с $\frac{1}{2}$ мол. воды обработать $\frac{1}{50}$ мол., т. е. 2 г серной кислоты, то при обыкновенной температуре через 24 часа этерифицируется 59,6%.

При 100° через 2 часа достигается 60,6%, т. е. уже состояние равновесия.³

При кипячении с обратным холодильником 25 см³ пропионовой кислоты с 25 см³ пропилового спирта и 50 см³ воды с 5% серной кислоты выход эфира будет через полчаса 45,1%, через час 51,8%, через 2 часа 56,9%, через 3 часа 58,3%.

752. Влияние серной кислоты можно объяснить предположением образования промежуточной этилсерной кислоты, которая дает с уксусной кислотой эфир, регенерируя серную кислоту.

Что касается соляной кислоты, то Berthelot считает, что в этом случае происходит соединение спирта с этой кислотой.

Другое объяснение было предложено Bodroux.⁴ Согласно ему минеральная кислота дает промежуточное соединение с органической кислотой, которое можно рассматривать как ангидрид орто-кислоты.

753. Между тем большинство химиков остается при убеждении, что выгоднее при этерификации применять большие количества минеральных кислот и остается общей привычка употреблять для этерификации насыщенные спиртовые растворы хлористого водорода. Повидимому, забывают,

¹ Berthelot, Bl. (2) 31, 342 (1879).

² Berthelot и Jungfleisch, *Traité de Chimie Org.*, 3 изд. I, 268. (1886).

³ Berthelot, Bl. (2) 31, 342 (1879).

⁴ Bodroux, С. г. 157, 939 (1913).

что тот же результат может быть получен, применяя малые количества кислот.

В 1895 Emil Fischer и Speier привели точные данные об этом обстоятельстве и твердо установили, что небольшие количества минеральных кислот очень удобны в работе и дают хороший выход. ¹

754. Для приготовления бензойноэтилового эфира существовало старое правило, что спиртовой раствор бензойной кислоты (1 ч. кислоты на 4 части спирта) должен быть насыщен хлористым водородом.

Выход не превышает 73%. Erdmann рекомендует нагревать раствор на водяной бане при частом встряхивании в течение 10—12 часов. Раствор приготавливается из 1 части кислоты, 0,8 ч. спирта и 0,4 частей концентрированной кислоты. Выход должен достигать 75%.

Fischer с 3% хлористого водорода в смеси 2 частей спирта и 1 части кислоты получил выход эфира 76%. С 1% хлористого водорода при той же продолжительности нагревания он получил 64%.

755. Применение серной кислоты более выгодно. 1 ч. бензойной кислоты с 2 частями спирта и $\frac{1}{5}$ ч. серной кислоты при нагревании в течение 3 часов с обратным холодильником дают 90% эфира.

Принимая во внимание потери при промывании эфира, можно считать, что реакция протекает почти количественно. Так как избыток применяемого спирта почти без потерь возвращается назад, то этот способ можно считать самым экономным.

756. Согласно Emil Fischer'у этот метод можно с уверенностью применять не только к простым кислотам жирного ряда и к бензойной кислоте, как это утверждал Berthelot, но и к большому числу кислот различных типов жирного и ароматического ряда: одноосновные кислоты: нафталиновая и фенилуксусная кислота; ненасыщенные кислоты: кротоновая, коричная; двуосновные насыщенные: янтарная, фталевая и ненасыщенные: фумаровая; оксикислоты: гликолевая, фенилгликолевая; фенолокислоты: салициловая; кетонокислоты: левулиновая; многоосновные оксикислоты: яблочная, лимонная, винная и слизевая.

Получаемые выходы вообще очень удовлетворительны. Здесь ниже приведены результаты четырехчасового нагревания смеси 1 части кислоты с 3—4 частями этилового спирта.

Кислота	Катализатор %	Эфир %
α -нафталиновая	2,2 HCl	74,8
фенилуксусная	2,2 H ₂ SO ₄	87,0
коричная	0,7 HCl	78,8
”	7,5 H ₂ SO ₄	89,7
кротоновая	7,5 H ₂ SO ₄	54,3
фенилгликолевая	2,2 HCl	67,6
левулиновая	0,7 HCl	76,5
янтарная	0,8 HCl	73,9
”	8,0 H ₂ SO ₄	73,9
фумаровая	0,8 HCl	68,2
винная	0,8 HCl	72,8
яблочная	0,8 HCl	70,5.

757. Для приготовления трудно растворимых эфиров Bodroux обрабатывает смесь органической кислоты и спирта таким же весовым количеством чистой продажной соляной кислоты, разбавленной равным объемом воды.

¹ Emil Fischer и Speier, В. 28, 3252 (1895).

При обыкновенной температуре жидкость начинает мутнеть по истечении нескольких часов и в заключение дает 60—90% эфира. Этот способ также с успехом может быть применен для этерификации фенилуксусной кислоты с различными алифатическими спиртами; менее успешно для бензойной, салициловой и коричной кислоты.¹

Выхода незначительны и не превышают 50% для аллилового спирта и вторичных спиртов — изопропилового, циклогексанола; еще хуже для диметилэтилкарбинола, глицерина и маннита.²

758. Senderens и Aboulenc³ отмечают разницу между течением реакции для жирных кислот и таких ароматических как фенилуксусная, полученных замещением уксусной, и между теми ароматическими кислотами, у которых карбоксильная группа присоединена непосредственно к ядру, как например, бензойная или толуиловая кислота.

По их мнению для первого типа кислот величина и скорость этерификации не зависит от количества прибавленной серной кислоты, в то время как для бензойной кислоты они увеличиваются вместе с количеством серной кислоты. „Здесь она уже не действует как катализатор“. Такое определение не может быть допустимо. Как твердый катализатор действует пропорционально своей поверхности, так жидкий катализатор — пропорционально своей концентрации. Приведенные выше результаты образования уксусноэтилового эфира в присутствии малых количеств соляной кислоты показывают, что при обыкновенной температуре скорость этерификации почти пропорциональна количеству катализатора.

Разница между жирными кислотами и их гомологами и между бензойной кислотой объясняется тем, что ускорение этерификации прибавляемыми кислотами для первого типа кислот сильнее, чем для второго.

Чтобы получить такой же выход для бензойной кислоты необходимо прибавление большего количества катализатора.

Щавелевая кислота реагирует нормально, как и янтарная.

Практически выход эфира тем больше, чем выше молекулярный вес спирта, так как эфиры высоких спиртов менее растворимы в воде, и для них меньше потери при промывании водой и углекислыми щелочами.

759. По мнению тех же авторов, серная кислота может быть заменена двойным количеством безводного сульфата алюминия или бисульфата калия.⁴

760. 1 мол. глицерина, смешанная с 3 мол. уксусной кислоты при кипячении в течение 1 часа с обратным холодильником этерифицирует $\frac{2}{5}$ мол. кислоты. После прибавления 5% калий-бисульфата этерификация достигает 1,2 мол.; с 2% безводного алюминий-сульфата 1,5 мол. и с 1% серной кислоты 1,5 мол.

Если же применять на 1 мол. глицерина 12 мол. уксусной кислоты, то после часового кипячения в присутствии 2% безводного сульфата алюминия этерифицируются 2 мол., с серной кислотой 3 молекулы. В последнем случае образуется триацетин. Применять большие количества катализатора не представляет никакой выгоды.⁵

761. Этерификация с уксусным ангидридом. Часто применяемый способ этерификации одно- и многоатомных спиртов состоит в кипячении с уксусным ангидридом. Этим способом удается этерифицировать всевозможные гидроксильные группы.

Прибавление небольших количеств уксуснокислого натрия ускоряет реакцию. Еще лучшие результаты получаются, если к смеси спирта с четы-

¹ Bodroux, С. г. 157, 939 (1913).

² Bodroux, С. г. 157, 1428 (1913).

³ Senderens и Aboulenc, С. г. 152, 1671 (1855). — 153, 881 (1911).

⁴ Senderens и Aboulenc. С. г. 153, 581 (1914).

⁵ Sabatier и Mailhe, С. г. 150, 823 (1910).

рехкратным количеством ангидрида прибавить кусочек плавленного хлористого цинка, сильно способствующего реакции. С глицерином наступает в этом случае форменный взрыв. Для маннита реакция протекает спокойно и дает через несколько минут гексаацетилманнит, с т. пл. 120°. ¹

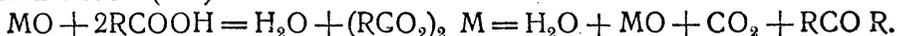
Каталитическая этерификация в газообразной системе

762. Теория образования неустойчивых соединений спиртов с окисьюми позволила предугадать многие реакции, подтвердившиеся в дальнейшем на опыте, например, образование аминов и меркаптанов.

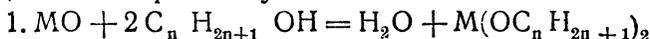
Sabatier и Mailhe совершенно правильно пришли к выводу, что эти промежуточные соединения, играющие такую же роль, как этилосерная кислота, могут быть применены для реакции этерификации. ²

763. Было уже упомянуто, что количество эфира, образующегося при однократном пропускании смеси паров спирта и органической кислоты через трубку 60 см. длины, нагретую до 300—360°, совершенно незначительно. Но в присутствии какой-нибудь каталитической окиси дело идет иначе. Предположим, что в трубке находится окись металла MO, приготовленная из гидрата M(OH)₂, реакция тогда может идти по трем направлениям:

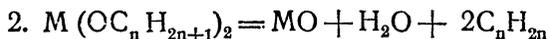
1. Кислота соединяется с каталитически действующей окисью в неустойчивую соль, затем распадающуюся обратно в окись, воду и симметричный кетон (837):



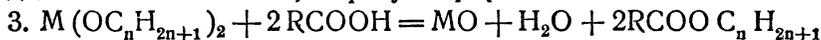
2. Окись дает со спиртом неустойчивое соединение:



Это неустойчивое соединение может подвергнуться распаду по двум направлениям, или одно, само по себе с образованием этиленового углеводорода: ³



или под действием кислоты, образуя эфир:



В обоих случаях окись регенерируется.

Образующаяся при реакции 3 вода может действовать на соединение M(OC_nH_{2n+1}) и отщеплять обратно спирт. Благодаря этому этерификация могла бы остановиться в некотором состоянии равновесия. Но так как вся реакция протекает очень быстро, то и предел этерификации достигается быстро, и окись действует в этом случае как губчатая платина при соединении иода с водородом (19).

764. Мы имеем одновременно образование кетона, выделение этиленового углеводорода и эфира, и все это действительно наблюдается при пропускании смеси паров этилового спирта и уксусной кислоты над глинорозом или окисью тория при 400°. Если условия таковы, что реакции 1 и 2 существовать не могут, то реакция 3 протекает одна и мы имеем прекрасный метод каталитического приготовления сложных эфиров.

Для этого температура реакции должна быть достаточно низка, чтобы не могло происходить разложения кислот и не было бы слишком велико выделение этиленовых углеводородов.

765. Окись тория, самый активный катализатор для разложения кислот и водоотнимающий для спиртов, не так удобна для реакций этерификации,

¹ Franchimont, В. 12, 2059 (1879).

² Sabatier и Mailhe, С. г. 150, 823 (1910).

³ Метилловый спирт дает метилловый эфир.

как окись титана, обладающая обоими указанными свойствами в меньшей степени.

766. Ароматические кислоты, как бензойная и ее гомологи, у которых карбоксил присоединен непосредственно к ядру, даже в присутствии окиси тория при 450° не испытывает заметного расщепления. Поэтому можно предвидеть, что с ними реакция 1 не будет иметь места. Опыт это подтверждает, а также показывает, что при 350° и реакция 2 идет очень слабо по сравнению с реакцией 3, протекающей очень быстро. При пропускании над окисью тория при 350° паров насыщенного спиртового раствора бензойной кислоты (по меньшей мере 12 молекул спирта на 1 мол. кислоты) выделение этиленового углеводорода незначительно; бензойная кислота этерифицируется почти нацело. Этим способом могут быть получены метиловый, этиловый, пропиловый, бутиловый, изобутиловый и алиловый эфиры бензойной кислоты.

Несмотря на склонность к образованию этиленовых углеводородов вторичные спирты с бензойной кислотой дают удовлетворительные выходы эфиров.

Для изопропилового спирта образование пропилена совсем незначительно.

Циклогексанол, легко распадающийся, все-таки дает хороший выход бензоата.

Такие же результаты получаются с тремя толуиловыми кислотами, этерификация которых легко протекает над окисью тория при $350-380^{\circ}$, но этот способ для них не имеет практического значения, так как толуиловые кислоты очень плохо растворимы в спиртах. Это касается особенно пара-кислоты, так как мета-кислота растворяется лучше.¹

767. Этерификация различных кислот может быть практически осуществлена и с помощью титановой кислоты. При $280-300^{\circ}$ пары смеси равных молекулярных количеств первичного спирта и жирной кислоты — кроме муравьиной — быстро этерифицируются, хотя только до состояния равновесия, лежащего немного выше определенного Berthelot и Меншуткиным для прямой этерификации. При этом выделения газов почти не наблюдается.

768. Известно, что в обратимых реакциях присутствие катализатора не изменяет границ равновесия, обычно катализаторы лишь уменьшают время их достижения.

Что касается до образования эфиров, то Berthelot твердо установил, что повышение температуры очень мало меняет положение равновесия. Для равного количества молекул уксусной кислоты и спирта он дает следующее время для достижения равновесия:

При обыкновенной температуре	10 лет	65,2%
100°	200 часов	65,6%
170°	42 часа	66,5%
200°	24 часа	67,3%

Эти цифры показывают, что абсолютной границы реакции не существует, но она постепенно передвигается с повышением температуры.

Для температур $280-300^{\circ}$ нужно ожидать еще больших величин.

769. Меншуткин нашел для равномолекулярных количеств различных спиртов и кислот следующие величины равновесия:²

¹ Sabatier и Mailhe, C. r. 152, 358 (1911).

² Меншуткин, A. ch. (5) 20, 289 и 23, 64 (1880).

уксусная к.	+	метиловый спирт	69,6 ⁰ / ₀
"	+	этиловый "	66,6 ⁰ / ₀
"	+	пропиловый "	66,9 ⁰ / ₀
"	+	бутиловый "	67,3 ⁰ / ₀
"	+	изобутиловый "	67,4 ⁰ / ₀
пропионовая к-та	+	изобутиловый спирт	68,7 ⁰ / ₀
масляная к-та	+	"	69,5 ⁰ / ₀
изомаляная к-та	+	"	69,5 ⁰ / ₀

Sabatier и Mailhe над окисью титана при 280—300° нашли следующие величины:

уксусная к-та	+	изобутиловый спирт	69,5 ⁰ / ₀
пропионовая "	+	изоамиловый спирт	72,0 ⁰ / ₀
пропионовая "	+	метиловый спирт	72,9 ⁰ / ₀
масляная "	+	этиловый спирт	71,7 ⁰ / ₀
масляная "	+	изоамиловый спирт	72,7 ⁰ / ₀
изомаляная "	+	этиловый спирт	71,0 ⁰ / ₀

Эти числа немного больше, чем полученные в соответственных случаях при низшей температуре.

770. Избыток одного из вступающих в реакцию веществ увеличивает количество другого вещества, входящего в соединение на самом деле, так, одна молекула изомаляной кислоты дает с 1,2 и 4 молекулами этилового спирта 71,0⁰/₀, 83,5⁰/₀ и 91⁰/₀ эфира. С 10 молекулами спирта этерификация кислоты протекает почти нацело, и обратно при избытке кислоты затрачивается почти весь спирт.

771. Sabatier и Mailhe легко приготовили таким путем эфиры спиртов метилового, этилового, пропилового, изобутилового, изоамилового с кислотами уксусной, пропионовой, масляной, изомаляной, изовалериановой, капроновой, пеларгоновой, кротоновой и т. д.

Бензиловый спирт также дает хорошие результаты со всеми этими кислотами.

Дегидратация его в смолистый углеводород (C₇ H₈)_x так легко вызываемая катализаторами окислами, почти совсем исчезает в присутствии паров кислоты.¹

772. Затем Sabatier и Mailhe обнаружили, что совсем не обязательно поднимать температуру до 280°, обычно дающей лучшие результаты. Активность катализатора, несмотря на постепенное ослабление, сохраняется и при низких температурах. И здесь окись титана выделяется своим превосходством над окисью тория.

Применяя равные молекулярные количества этилового спирта и уксусной кислоты над слоем 50 см длины, и при пропускании в час $\frac{1}{5}$ мол. = $\frac{106}{5}$ г, получаемые количества эфира будут в процентах:

- с окисью тория при 150°—11; при 170°—26; при 230°—45;
- с окисью титана при 150°—20; при 230°—60.

Активность окиси титана сохраняется долгое время. После 20-дневных опытов с различными количествами спиртов и кислот она почти не уменьшилась.

773. При этих температурах могут быть получены эфиры муравьиной кислоты.

Пропуская над титановой кислотой равномолекулярную смесь муравьиной кислоты и этилового спирта и при том очень быстро, можно получить

¹ Sabatier и Mailhe, С. г. 152, 494 (1911).

при 120°—47% и 150°—65% эфиров. При этой последней температуре разложение кислоты почти незаметно и в то же время достигается почти граница равновесия образования эфира.

Практически эфиры муравьиной кислоты приготавливаются пропусканием ее с избытком спирта над окисью титана при 150°.

Этим путем могут быть получены форматы всех упомянутых уже выше спиртов.

774. Сравнение всех полученных результатов привело Sabatier и Mailhe к заключению, что скорость этерификации первичных спиртов жирными кислотами в присутствии катализаторов стоит в прямом отношении к кинетической скорости реагирующих молекул; она тем больше, чем молекулы легче.

775. Изопропиловый спирт с изомасляной кислотой над окисью титана при 300° не дает пропилена. Количество, подвергшееся этерификации при 235°, было 16,5%, при 256°—21%; при 292°—37%.

Для первичного пропилового спирта выход при 235° был 50%, при 292°—72%.

776. Триметилкарбинол (третичный бутиловый спирт) с масляной кислотой в тех же условиях не дает углеводорода. Этерифицируются при этом 6%. Изомерный первичный изобутиловый спирт дает 22%. Только около 225° начинается отщепление бутилена, становящееся очень сильным при 265°. Благодаря разложению спирта количество кислоты увеличивается в смеси вместо того, чтобы уменьшаться от образования эфира.

777. Такое соотношение вытекает из меньшей реакционной способности вторичных и особенно третичных спиртов.

Скорость каталитической этерификации в равной мере зависит от скорости газового обмена, как следствия величины молекулы и от легкости, с какой спирт образует промежуточные соединения с катализатором.¹

778. Как катализатор этерификации, применяется также окись бериллия. При 310° можно получить выхода, превышающие 70%. Окись регенерируется как катализатор при красном калении. С ней можно приготовить даже эфиры третичных спиртов и высокомолекулярных кислот.²

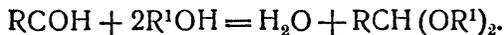
§ 6. Отщепление воды от спиртов в смеси с альдегидами и кетонами

779. Соединение спиртов с альдегидами и кетонами с выделением воды может протекать в различных направлениях.

Один способ, который до известной степени можно сравнивать с этерификацией, приводит к образованию ацеталей и осуществим только в жидкой системе. Другой, более редкий, дает углеводороды и применяется только в газообразной системе.

I. Образование ацеталей

780. Альдегиды соединяются с алкоголями прямо в ацетали:



Реакция без применения соответственного катализатора протекает плохо. Лучшие результаты можно получить, если в сильно охлажденную смесь альдегида и спирта пропускать ток не самовоспламеняющегося фосфористого водорода. Этим способом были получены ацетали уксусного альдегида и спиртов: этилового, пропилового и изобутилового.³

¹ Sabatier и Mailhe, С. r. 152, 1044 (1911).

² Hauser и Klotz, Ch. Z. 37, 146 (1913).

³ Engel и Girard, J. 694, (1880).

Соединение спиртов с альдегидами значительно ускоряется прибавлением небольших количеств ледяной уксусной кислоты. ¹

781. Триоксиметилен легко дает с метиловым спиртом ацеталь — метилал: $\text{HCN}(\text{OCH}_3)_2$, при нагревании смеси обоих веществ с 3% хлорного железа в течение 10 часов на водяной бане. ²

782. Хорошим средством для приготовления ацеталей будет пропускание 1% газообразного хлористого водорода в смесь спирта и альдегида и затем 18—24-часовое нагревание. ³

Выход обычно очень хороший. ³

Было предложено готовить ацетали различных спиртов и альдегидов следующим способом: 40 г уксусного альдегида растворяются в 60 г спирта, в смесь прибавляют 1 см³ концентрированной соляной кислоты и настаивают 24 часа с 20 см³ насыщенного раствора поваренной соли и 10 г ее в твердом виде. ⁴

783. При действии этилового эфира орто-муравьиной кислоты на альдегиды и кетоны возможно получить их этилацетали, но реакция имеет место только в присутствии катализаторов различного рода, а именно: сильные минеральные кислоты, хлорное железо, хлористый аммоний, этил-, ди- и три-этил аммоний хлориды, калий- и аммоний-сульфаты или нитраты. Достаточно нагреть смесь в течение нескольких минут, чтобы вызвать образование ацеталей. Для приготовления ацетала из этилового спирта и бензойного альдегида смешивают мол. этого последнего с $\frac{1}{10}$ мол. этилформиата, растворяют все в 3 мол. спирта и пропускают хлористый водород. После 10-минутного кипячения образуется соединение: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ с выходом 99%. В присутствии 2 г хлористого аммония получается 97%. ⁵

Этилацеталь ацетона получается с выходом 66%.

При слишком долгом кипячении выход уменьшается, это показывает, что катализатор имеет склонность к разложению образовавшегося ацетала. ⁵

II. Образование углеводов в газообразной системе

784. Водоотнимающие катализаторы — окислы, напр. глинозем, могут при действии на смесь паров спирта и альдегида отнять весь кислород в виде воды с образованием углеводов с двумя ненасыщенными связями.

Такая реакция происходит, например, при действии смеси этилового спирта и уксусного альдегида при 360—400° на глинозем, полученный прокаливанием аммонийных квасцов. При этом образуется эритрен: $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$. В присутствии чистого глинозема одновременно происходит выделение метилаллена: $\text{CH}_3\text{CH}:\text{C}:\text{CH}_2$.

Эта реакция с последующей полимеризацией полученных углеводов может с успехом для синтеза искусственного каучука (214).

100 г алкогольно-альдегидной смеси дают 25 г сырых углеводов. Из них можно выделить 16—18 г чистых углеводов, нацело превращающихся в каучук. ⁶

Уксусный альдегид с изопропиловым или пропиловым спиртом дает пиперилен: $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$, кипящий при 42°.

¹ Geuther, A. 126, 125 (1863).

² Trillat и Gambier, Bl. (3) 2, 817 (1914).

³ Emil Fischer и Giebe, B. 30, 3053 (1897).

⁴ King и Mason, Англ. п. 101428 и J. Soc. Ch. Ind. 35, 1131 (1916).

⁵ Claisen, B. 40, 3903 (1907).

⁶ Остромысленский и Келбасинский, Ж. 47, 1509 (1915).

§ 7. Отщепление воды от фенолов

785. При сухой перегонке фенолятов алюминия образуются их простые эфиры. Этот способ успешно применяется для дифенилового эфира и для о- и п- дикрезиловых эфиров.¹

Этот способ образования приводит к предположению, что эфиры фенолов могут быть приготовлены каталитически, при действии окисей, например, окиси тория, на пары фенола при соответствующей температуре. Механизм этой реакции опирается, так же как и для спиртов, на образование торатов, разлагающихся с обратным выделением окиси. Это предположение оказалось правильным. Sabatier и Mailhe, основываясь на нем, предложили метод приготовления ароматических эфиров.²

786. Простые дифениловые эфиры. Пары фенола пропускаются над слоем окиси тория при 400—500°. Если фенол жидкий, то он вводится прямо через капиллярную трубку (182), если он твердый, то принимают его раствор в бензоле.

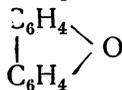
Продукт реакции встряхивается с раствором щелочи для растворения непрореагировавшего фенола и оставшийся эфир с помощью ректификации выделяется в совершенно чистом виде.

Таким путем получается дифениловый эфир, весьма чистый и с выходом, превышающим 50%, также и эфиры м- и п- крезола, труднее для о- крезола и 1-3-4-ксиленола.³

Карвакрол дает посредственный результат.⁴

787. Дифениленовые эфиры. Этим способом могут быть также получены дифениленовые эфиры, флуоресцирующие соединения, менее летучие, чем дифениловые эфиры, из которых они получают потерей H₂.

Обыкновенный фенол дает при 175° кроме плавящегося при 28° дифенилового эфира, довольно много дифениленоксида:



с температурой плавления 85° и температурой кипения 287°. Он может быть получен сухой перегонкой фенолята кальция.⁵ Крезолы, ксиленолы, нафтолы дают подобные соединения⁶.

788. Смешанные дифениловые эфиры. При пропускании над окисью тория двух различных фенолов, кроме обоих симметричных эфиров и дифениленоксидов, получается обычно достаточное количество смешанного эфира, легко выделяемого фракционированной перегонкой.

Sabatier и Mailhe приготовили следующие смешанные эфиры: фенил-ортокрезил-оксид, фенил-α-нафтил-оксид, фенил-β-нафтил-оксид, фенил-карвакрилоксид, п-крезилкарвакрилоксид и фенилен-нафтилен-оксид.⁷

§ 8. Отщепление воды от фенолов в смеси со спиртами. Синтез смешанных эфиров

789. Sabatier и Mailhe показали, что окислы-катализаторы, как например, окись тория, позволяют легко осуществить совместную дегидратацию спиртов и фенолов и приготовить смешанный эфир.⁸

¹ Gladstone и Tribe, Soc. 41, 9 (1882) и 49, 20 (1886).

² Sabatier и Mailhe, C. r. 151, 492 (1910).

³ Sabatier и Mailhe, Bl. (4) 11, 843 (1912).

⁴ Sabatier и Mailhe, C. r. 158, 608 (1914).

⁵ v. Niederhäuser, B. 15, 1120 (1882).

⁶ Sabatier и Mailhe, C. r. 151, 494 (1910).

⁷ Sabatier и Mailhe, C. r. 155, 260 (1912) и 158, 608 (1914).

⁸ Sabatier и Mailhe. C. r. 151, 359 (1910).

Этот метод очень удобен. Пары фенола с избытком паров спирта пропускаются над окисью тория при 390—420°. Особенно удачны результаты в случае метилового спирта, самостоятельно отщепляющего воду над окисью тория очень медленно. После фракционированной перегонки полученного конденсата, высококипящие части встряхиваются со щелочью, для удаления непрореагировавшего фенола, и после одной ректификации смешанный эфир получается в чистом виде. Этим способом получены метиловые эфиры фенола, трех крезолов, 1-3-4-ксиленола, тимола, карвакрола и обоих нафтолов.

Вместе с ними всегда образуются большие или меньшие количества дифениловых и дифениленовых эфиров.

Другие спирты, несмотря на свойственную им легкость разложения над окисью тория, легко дают смешанные эфиры при обработке фенола с избытком спирта при 420°. Часть спирта при этом превращается в этиленовый углеводород.

Этим способом получены этиловый, пропиловый, изоамиловый эфиры фенола.

§ 9. Отщепление воды от фенолов в смеси с аминами

790. Пропускание смеси паров фенола с аммиаком над каталитическими окисями при 400° не приводит к практическим результатам. Образование ароматического амина едва заметно. Как пример подобной каталитической реакции мы можем привести только действие обоих нафтолов на анилин, толуидины и другие ароматические амины. Эта реакция протекает при 200° при нагревании составных частей в течение 7 часов в присутствии 1% иода. С хорошими выходами получают соответственные вторичные амины.¹

§ 10. Отщепление воды от фенолов в присутствии сероводорода

791. Смесь паров фенола и сероводорода дает над окисью тория при 480°, как это нашли Sabatier и Mailhe, тиофенол: C_6H_5SH . Выход однако гораздо меньше, чем в случае спиртов (744). В лучших случаях он не превышает 10%.

При 500° он уменьшается еще больше, так как при этой температуре наступает значительное разложение сероводорода. Способ имеет лишь теоретический интерес и никакой практической ценности.²

С другими катализаторами выхода еще меньше

Для фенола при 450° получаются: ³ над глиноземом 4%, окисью циркония 1,5%, синей окисью молибдена 1,8%, голубой окисью вольфрама 1,5%, окисью хрома 2,5%, окисью урана 3,8% и над окисью тория 8,0%.

§ 11. Конденсация фенолов с альдегидами

792. Уже много лет в технике известно вещество под названием бакелит, смолообразная, устойчивая к удару и давлению масса, обладающая высокими изолирующими свойствами. Он получается конденсацией фенола или крезола с формальдегидом под действием различных катализаторов, обладающих щелочной реакцией.⁴ Bakeland, по имени которого назван продукт, считает, что этот материал, называемый бакелитом или

¹ Knövenagel, J. pr. (2) 89, 16 (1914).

² Sabatier и Mailhe, C. r. 150, 1220 (1910).

³ Sabatier и Mailhe, C. r. 150, 1570 (1910).

⁴ Lebach, J. Soc. Chem. Ind. 32, 359 (1913).

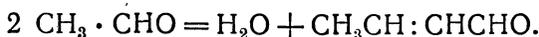
резитом, составлен из 6 молекул фенола и 7 молекул формальдегида. Формальдегид может быть заменен метилалем, триоксиметиленом или гексаметилентетрамином. Получаемые продукты сильно разнятся в зависимости от способа получения и могут быть приготовлены из жидких или твердых промежуточных веществ, подвергающихся дальнейшей конденсации уже в присутствии кислых катализаторов, например, соляной кислоты.

§ 12. Образование фенол-гликозидов

793. Малые количества хинолина вызывают реакцию между фенолом и ацетобромгликозой. (образуется ацетилированный фенолгликозид. 50 г ацетобромгликозы с 160 г фенола и 19 г хинолина при нагревании в течение часа дают тетраацетилфенолгликозид. Омылением баритовой водой из него можно выделить фенолгликозид.¹

§ 13. Отщепление воды от альдегидов и кетонов

794. Присутствие некоторых веществ вызывает конденсацию нескольких молекул альдегида или кетона с отщеплением воды в одну новую молекулу, обладающую попрежнему альдегидной или кетонной группой, и имеющей двойную этиленовую связь:



Эта реакция может происходить и между двумя молекулами различных альдегидов и кетонов.

Типичным явлением этого рода будет образование кротонового альдегида из уксусного.

Конденсация в жидкой среде

795. Катализаторы, вызывающие конденсацию альдегидов и кетонов в жидкой среде, очень разнообразны. Действуют они вообще очень медленно. Среди них можно назвать: едкие натр и кали, соляную кислоту, хлористый цинк, известь, хлористый алюминий, уксуснокислый натрий. Для прерывания уксусного альдегида в кротоновый его нагревают до 94° в течение 36 часов с $\frac{1}{5}$ его веса годным раствором натрияацетата² и в 48 часов до 100° с раствором 0,7% хлористого цинка.³ Паральдегид дает с серной кислотой тот же кротоновый альдегид.⁴ Пропионовый и масляный альдегиды при нагревании с водным раствором едкого натра конденсируются в гомологи кротонового альдегида.⁵

Для изомаляного альдегида⁶ применяется сухой хлористый водород⁷ или уксуснокислый натрий.⁸

Хлористый цинк и спиртовое едкое кали соединяют две и даже четыре молекулы гептилового альдегида.⁹ Изовалериановый альдегид конденсируется в присутствии цинковых стружек, так же как едкого натра, едкого кали или соляной кислоты.¹⁰

¹ E. Fischer и v. Mechel, В. 49, 2813 (1916).

² Lieben, М. 13, 513 (1892).

³ Müller, В. 6, 796 (1863).

⁴ Delepine, А. сн. (8) 16, 136 (1909) и 20, 389 (1910)

⁵ Hoppe, М. 9, 637 (1888).

⁶ Raupenstrauch, М. 8, 112 (1887).

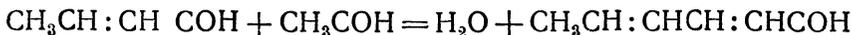
⁷ Oekonomides, В. (2) 36, 209 (1881).

⁸ Fossek, М. 2, 616 (1881).

⁹ Perkin, В. 15, 2834 (1882).

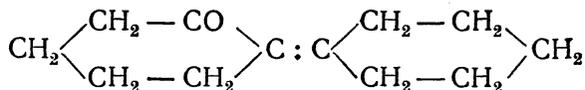
¹⁰ Ribau, В. 18, 64 (1872) и Kekule, В. 3, 135 (1870). Бородин, В. 6, 983 (1873).

796. Кротоновый альдегид в присутствии хлористого цинка при 100° еще раз присоединяет уксусный альдегид и дает гексадиенал (температура к. около 172°).¹



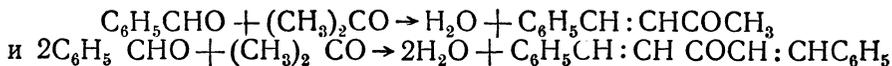
797. Ацетон при перемешивании с известью² или хлористым алюминием³ дает окись мезитила $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CO}\text{CH}_3$, переходящую далее в форон $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{COCH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

В присутствии этилата натрия или соляной кислоты циклогексанон подвергается такой же конденсации. Получается маслянистое вещество: циклогексилиден - циклогексанон.⁴

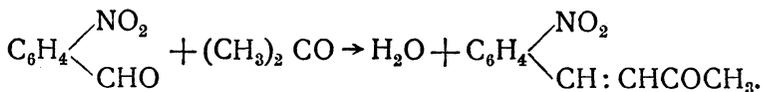


798. Этим же путем можно конденсировать молекулы различного рода, например молекулу ацетона и одну или две молекулы уксусного альдегида. Такие реакции обычно вызываются водным или спиртовым раствором едкого натра, при этом выделяется одна или две молекулы воды и получается соединение, сохраняющее кетонную группу и имеющее одну или две двойных связи. Подобные соединения легко получаются для бензойного альдегида.

При продолжительном перемешивании с натриевой щелочью дает он с ацетоном последовательно бензилиден-ацетон и дибензилиденацетон.⁵

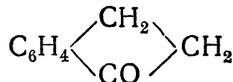


о-нитробензойный альдегид в присутствии разбавленной щелочи дает с ацетоном о-нитробензилиденацетон⁶

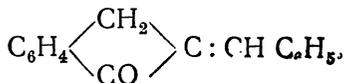


799. Бензойный альдегид в присутствии хлористого водорода⁷ или небольшого чи ла см³ раствора едкого натра в метиловом спирте⁸ дает с ацетофеноном бензальацетофенон: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCO}\text{C}_6\text{H}_5$.

В присутствии спиртового едкого кали этот же альдегид с инданом⁹



дает бензилиден-гидриндон:



¹ Kekule, A. 162, 105 (1872)

² Fittig, A. 10, 32 (1859).

³ Louise, Bl. (2) 522 (1833).

⁴ Wallach, C. 1897 (I) 222.

⁵ Claisen и Ponder, A. 223, 139 (1884).

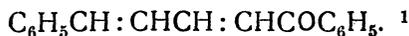
⁶ Baeyer и Drewsen, B. 15, 2865 (1882).

⁷ Claisen и Claparède, B. 14, 2463 (1881).

⁸ Claisen, B. 2, 657 (188).

⁹ Kipping, Soc. 65, 498 (1894).

Коричный альдегид дает дифенил-пентадиенон:



800. Цитраль с 4% баритовой водой (1 литр с 50 см цитраля и 65 см³ ацетона) при встряхивании в течение нескольких часов дает псевдоионон.²

Конденсация в газообразной системе

801. Пары альдегидов и кетонов в присутствии водоотнимающих окисных катализаторов подвергаются конденсации по типу образования кротонового альдегида.

При 260° уксусный альдегид, так же как и паральдегид над окисью тория, кроме углеводов, образовавшихся от разложения альдегида, дают жидкий продукт, состоящий из воды, кротонового альдегида, гексадиенала, вместе с малым количеством октодиенала.

При осторожном гидрировании над никкелем эти продукты реакции дают нормальные первичные бутиловый и гексиловый спирты.³

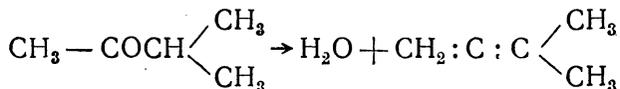
Пары ацетона над окисью тория при 410—420° дают окись мезитила.⁴

§ 14. Внутримолекулярное отщепление воды от кетонов

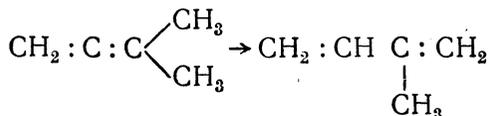
(Отщепление воды от одной молекулы кетона)

802. В разделах (309) и (311) было указано, что некоторые катализаторы вызывают присоединение молекулы воды к непредельным углеводородам ацетиленового или алленового ряда, с образованием кетонов. Точно так же осуществима и обратная реакция, т. е. образование непредельных углеводородов отнятием молекулы воды от кетона.

Метилизопропилкетон при пропускании под уменьшенным давлением между 400 и 600° над каолином дает изопрен, вероятно вследствие изомеризации первоначально образовавшегося диметилаллена⁵



и затем



Конденсация альдегидов и кетонов с различными другими органическими молекулами

803. Альдегиды и кетоны также подвергаются конденсации, сопровождаемой отщеплением воды, и с другими веществами различного строения например с нитропроизводными, фенолами, эфирами, пирроленами и т. д. Эти реакции обычно протекают в присутствии катализаторов, отнимающих воду в жидкой среде, как-то серная кислота, соляная, хлористый цинк и т. д. или в присутствии аммиака, аминов и хлористого алюминия. Обычно образуются соединения непредельного характера, не сохраняющие альдегидную и кетонную группу.

¹ Scholtz, В. 28, 1720 (1895).

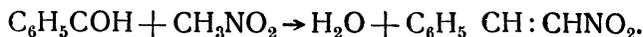
² Tiemann и Krüger, В. 26, 2691 (1893).

³ Sabatier и Gaudion, С. г. 166, 632 (1918).

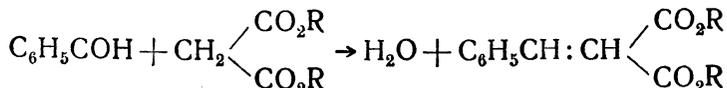
⁴ Maithé и Godon, Bl. (4) 21, 63 (1917).

⁵ Hood Rubber, Амер. п. 1. 106 290. — J. Soc. Ch. Ind. 33, 942 (1914).

Бензойный альдегид в присутствии малого количества хлористого цинка дает с нитрометаном фенилнитроэтилен ¹



804. Этот же альдегид, при нагревании с малоновой кислотой или ее эфирами в спиртовом растворе аммиака или с соляной кислотой, дает бензилиденмалоновую кислоту ².



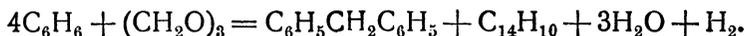
Если бензойный альдегид и кислота взяты в равных молекулярных количествах и нагреваются в 8⁰/₀-спиртовом аммиаке 1½ часа до 55°, то выход достигает 60⁰/₀.

Вместо аммиака может применяться этиламин или пиперидин. ³

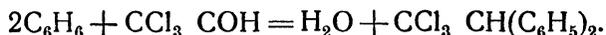
805. В присутствии нескольких капель соляной кислоты ацетон соединяется с пирролом в кристаллический продукт, вероятно очень большого молекулярного веса.

14 г пиррола и столько же ацетона в 80 г спирта при нагревании с 1 см³ соляной кислоты дают выход 95⁰/₀. ⁴

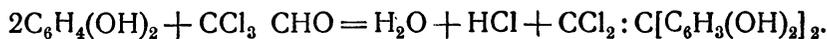
806. Триоксиметилен с бензолом и его гомологами в присутствии хлористого алюминия отщепляет воду и дает одновременно дифенилметан или его гомологи и атрацен. ⁵



Хлораль и бромаль в присутствии хлористого алюминия реагируют с различными ароматическими соединениями, выделяя воду и теряя свой альдегидный характер



С резорцином в растворе сероуглерода он подвергается такой же реакции, однако с выделением хлористого водорода. ⁶

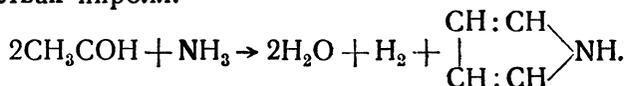


Анизол дает с хлоралем соединение: $CCl_3CH(C_6H_4OCH_3)_2$. ⁷

Нафталин, антрацен, фенантрен реагируют в присутствии $AlCl_3$ с хлоралем и бромалем таким же образом, но с выделением хлористого водорода. Нафталин дает соединение: $CCl_2:C(C_{10}H_5)_2$. ⁸

Отщепление воды от кетонов и альдегидов в смеси с аммиаком

807. Пары уксусного альдегида и аммиака над глиноземом при 300°, вследствие одновременного отщепления воды и водорода, дают в ограниченных количествах пиролл. ⁹



¹ Prieb, A. 225, 321 (1884).

² Claisen, B. 14, 348 (1881).

³ Knoevenagel, Герм. пат. 97 735, 94 132, 164 296.

⁴ Челинцев и Тронов, Ж. 48, 105 (1916).

⁵ Frankforter и Kritchewski, Am. Soc. 36, 1529 (1914).

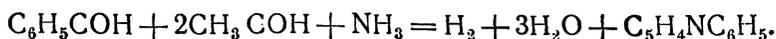
⁶ Frankforter и Kritchewski, Am. Soc. 36, 1511 (1914).

⁷ Те же, там же, 37, 2560 (1915).

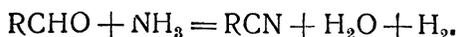
⁸ Те же, там же, 37, 385 (1915).

⁹ Чичибабин, Ж. 47, 703 (1915).

Пары уксусного и бензойного альдегида с газообразным аммиаком дают над глиноземом при 300° фенилпиридин:

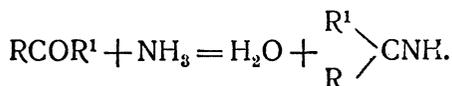


808. Смесь альдегидов и газообразного аммиака над окисью тория при 420°—450° дает довольно хороший выход нитрилов:



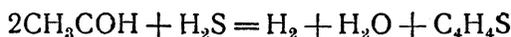
Изовалериановый альдегид дает 90% нитрила. Также и изомасляный, пропионовый, бензойный и анисовый альдегиды дают удовлетворительные результаты. ¹

809. Кетоны с аммиаком при 300—400° над окисью тория дают кетимины; для бензофенона почти теоретическое количество. ²



§ 15. Отщепление воды от альдегидов и кетонов в смеси с сероводородом

810. Уксусный альдегид в смеси с сероводородом дает над глиноземом ниже 300° тиофен ³:



§ 16. Отщепление воды от амидов

811. Амиды кислот при каталитическом отщеплении воды дают нитрилы. Амиды, нагреваемые в колбе с обратным холодильником в течение 4 часов с 4-х кратным по весу количеством катализатора, дают следующие результаты: ацетамид с глиноземом 68%, с сажой 68%, с пемзой 65%, с толченым стеклом 65%, с песком 75% ацетонитрила ⁴

Лучшие результаты получаются при пропускании паров амидов вместе с током воздуха над нагретым до 420° катализатором. Пемза дает 91,5%, глинозем 82%, песок 86%, графит 75%.

812. Этот же способ можно применить и к амидам в момент их образования, пропуская аммиак в избытке с парами кислоты при 500° над глиноземом или окисью тория. Глинозем предпочтительнее.

Для уксусной кислоты получается 85% нитрила. Присутствие воды в кислоте уменьшает выход, так как способствует обратной реакции. ⁵

813. На этой реакции амидов и нитрилов основывается действие аммиака на хлорангидриды кислот в присутствии каталитических окисей. Образующийся сначала амид мгновенно теряет воду и переходит в нитрил. При 490—500° над глиноземом происходит с выделением воды и хлористого водорода следующая реакция:



Этим способом получают высокие выходы нитрилов для хлорангидридов пропионовой, изомасляной, изовалериановой и бензойной кислот. ⁶

¹ Mailhe и de Godon, С. г. 166, 215 (1918).

² Mignonas, С. г. 169, 237 (1919).

³ Чичибабин, Ж. 47, 703 (1915).

⁴ Böhrer и Andrews, Am. Soc. 38, 2503 (1916).—Те же, 38, loc. cit., 2505 (1916).

⁵ Van Erps и Reid, Am. Soc. 38, 2128 (1916).

⁶ Mailhe и Godon, Bl. (4) 23, 380 (1918).

§ 17. Отщепление воды от оксимов

814. Изомерные с амидами альдоксимы при пропускании в парообразном состоянии над глиноземом или окисью тория также превращаются в нитрилы.

Оксим изовалерианового альдегида дает изобутилцианид, оксим энантала дает гексилцианид. Под действием тех же катализаторов кетоксимы испытывают более сложную реакцию, при которой кроме нитрилов образуется немного углеводов ¹.

§ 18. Сульфурование ароматических соединений

815. Сульфурование ароматических соединений концентрированной серной кислотой сопровождается выделением воды. Многие катализаторы облегчают эту реакцию и в то же время видоизменяют ее. Прибавление 1 весовой части иода к 240 частям бензола, нагреваемого с 510 частями серной кислоты, приводит к полному сульфурованию через 5 часов. Иод легко может быть получен обратно. ²

816. Наиболее удачно здесь применение сернокислой ртути. Бензойная кислота, нагреваемая с одной серной кислотой, дает только м-и п-сульфокислоты. При добавлении сульфата ртути получается и орто-производное. ³

Антрахинон с одной серной кислотой дает β-мөнэсульфокислоту; с большими количествами дымящей кислоты 2-6 и 2-7-дисульфокислоты. С 0,5 частями ртути, 110 частями серной кислоты и 29 частями ангидрида при 130° образуется α-сульфокислота. При 160° с 1 частью ртути, 200 частями H₂SO₄ и 40 частями ангидрида образуются 1-5, 1-6, 1-7 и 1-8-дисульфокислоты. ⁴

Для облегчения сульфурования пиридина предложен сульфат алюминия.

§ 19. Конденсация с выделением спирта

817. Обычно эта реакция протекает в присутствии безводного хлористого алюминия.

Этиловый эфир в присутствии AlCl₃ дает с бензолом, выделяя этиловый спирт, этилбензол. ⁵

818. Хлорпроизводные метиловых эфиров и бензол дают в тех же условиях хлористый бензил и эфир C₆H₅CH₂OR (889). ⁶

819. Этилнитрат и бензол в присутствии хлористого алюминия дают быструю реакцию образования нитробензола и выделение этилового спирта ⁷.

¹ Mailhe и Godon, Bl. (4) 23, 18 (1918).

² Heinemann, Англ. пат. 12 260 (1915).

³ Dimroth и von Schmædel, B. 40, 2411 (1907).

⁴ Ильинский, B. 36, 4194 (1904).

⁵ Jannasch и Bartels, B. 31, 1716 (1898).

⁶ Sommelet, C. r. 157, 1443 (1913).

⁷ Eyvind Böttker, Bl. (4), 3, 726 (1908).

ГЛАВА XII.

Разложение кислот

820. Жирные кислоты весьма устойчивы при нагревании; исключение представляет только муравьиная кислота, разлагающаяся при нагревании в различных направлениях.

Мы рассмотрим отдельно каталитическое расщепление муравьиной кислоты, затем жирных и ароматических кислот в присутствии металлов и их окисей. Действие этих последних на кислоты привело к их применению для приготовления простых и смешанных кетонов и альдегидов.

Разложение муравьиной кислоты

821. При высоких температурах муравьиная кислота отщепляет или углекислоту (1), или воду (2), или одновременно и воду и углекислоту (3), при чем реагируют друг с другом две молекулы



Если реакции 1 и 3 идут одновременно, то в зависимости от условий водород может действовать на формальдегид и образовать метиловый спирт

- (1) $\text{HCOOH} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$
- (2) $\text{HCOOH} = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
- (3) $2 \text{HCOOH} = \text{H}_2\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- (4) $3 \text{HCOOH} = \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}.$

Присутствие определенного катализатора направляет реакцию в одном каком-нибудь, а иногда одновременно в нескольких направлениях, и кроме того понижает ее температуру.

822. Реакция (1), представляющая собой дегидрирование, вызывается при обыкновенной температуре родиевой¹ или палладиевой чернью.² Реакция (2) дегидратации протекает в присутствии водоотнимающих веществ, например, серной кислоты, действующей ниже 100°, щавелевой — выше 105° и безводных муравьинокислых калия или натрия — выше 150°.³

823. Sabatier и Mailhe исследовали разложение муравьиной кислоты в присутствии различных катализаторов.⁴ Условия во всех опытах сохранялись по возможности одинаковыми. Количество затрачиваемой

¹ Berthelot, A. ch. (3) 18, 42 (1869). — Sainte-Claire-Deville и Debray, C. r. 78, 1782 (1874).

² Зелинский и Глинка, В. 44, 2305 (1911).

³ Lorin, J. 1876, 575.

⁴ Sabatier и Mailhe, C. r. 152, 1212 (1911).

муравьиной кислоты было около 0,27 г в минуту. Порошок катализатора, слоем в 50 см длины, помещался в трубку иенского стекла и держался при определенной температуре. Пустая трубка ниже 300° не давала почти никакого разложения; при 340° в минуту можно было собрать 2,6 см³ газа, содержащего смесь водорода и углекислоты (реакция 1) с несколькими сотыми долями окиси углерода (реакция 2).

824. Изученные катализаторы можно расположить в три группы:

1. Катализаторы, отщепляющие водород. Это те, которые вызывают почти исключительно реакцию (1), без сомнения потому, что могут давать промежуточные соединения с одним из продуктов реакции — водородом или углекислотой. Реакция (1) вызывается присутствием металлов. Губчатый палладий начинает действовать при 110° и при 245° доводит муравьиную кислоту до полного разложения. Губчатая платина действует, начиная с 120°, разложение полное при 215°.

Восстановленная медь (фиолетовая, рыхлая) при 190° выделяет в минуту 278 см³ газа, состоящего из равных частей водорода и углекислоты.

Восстановленный никкель при 280° выделяет в минуту 290 см³ газа, лишь со следами окиси углерода.

Мелко раздробленный, восстановленный из окиси кадмий, дает при 280° 325 см³ газа в минуту. Закись олова начинает действовать выше 150°, при 235° она выделяет 172 см³ газа в минуту и сама медленно восстанавливается в металлические шарики, продолжающие каталитическое действие. Газ содержит небольшой избыток углекислоты вследствие возникновения реакции (3).

Такой же результат получается и с окисью цинка. В этом случае причиной реакции без сомнения является временное образование карбоната: окись цинка начинает действовать около 190°; при 230° выделяется 172 см³ газа, содержащих в 100 объемах 51 об. углекислоты и 49 об. водорода.

Формальдегида образуется около $\frac{1}{5}$.¹

При 245° его содержание может достигнуть 12% — (реакция (3)).²

825. 2. Водородные катализаторы. Окись титана выше 170° вызывает исключительно реакцию (2). При 320° в минуту выделяется 180 см³ чистой окиси углерода.

Голубая окись вольфрама (715) ведет себя также. При 270° она выделяет в минуту 195 см³ чистой окиси углерода (768).

В присутствии глинозема, кремнекислоты, окиси циркония и окиси урана UO₂ реакция идет в том же направлении, но с некоторым вмешательством реакции (3), т. е. образованием формальдегида, в присутствии углекислоты и без выделения водорода.

С глиноземом реакция начинается при 234°, выделяется окись углерода с 6% углекислоты. Господствует реакция (2), только $\frac{1}{10}$ всего количества следует реакции (3), дающей формальдегид. При 340° выделение газа достигает 192 см³ в минуту, но, благодаря частичному разложению формальдегида, он содержит немного водорода. Кремнекислота менее активна, чем глинозем и дает только $\frac{1}{30}$ реакции (3).

Окись циркония дает при 340° 144 см³ газа с 5% углекислоты, реакция (3) достигает только $\frac{1}{10}$ всего количества.

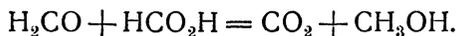
С окисью урана реакция (3) почти так же сильна, как и реакция (2).

826. 3. Катализаторы, действующие по двум направлениям. Это самые многочисленные катализаторы, вызывающие одновременно реакции (1) и (2) обычно в сопровождении реакции (3). К таким принадлежит окись тория. Разложение, которое можно определить по

¹ Sabatier и Mailhe, С. г. 152, 1212 (1911).

² Hofmann и Schibsted, В. 51, 1398 (1918),

выделению газа, начинается около 230°. При 250° оно еще очень медленно и дает газ, содержащий 75% окиси углерода, 15% углекислоты и 10% водорода. В конденсате присутствует формальдегид. Из указанных чисел видно, что из 100 молекул 79 распадаются по реакции (2) и из остальных 21 половина по реакции (1) и половина по реакции (3). Повышение температуры ускоряет реакцию. При 320° выделяется 120 см³ газа с 45% углекислоты. В конденсате собирается значительное количество метилового спирта вследствие реакции (4). Эту реакцию можно рассматривать как восстановление муравьиной кислоты формальдегидом



Образование метилового спирта еще больше увеличивается выше 350°, и тогда часть метилового спирта в свою очередь разлагается на окись углерода и водород. Количества этих последних увеличиваются, в то время как количество углекислоты уменьшается.

При 375° в минуту выделяется 144 см³ газа с 33% углекислоты и в конденсате метиловый спирт.

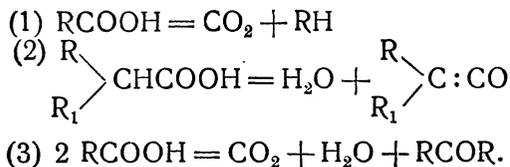
827. Для некоторых, разносторонне действующих, катализаторов все-таки главной является реакция (1). Это имеет место в случае синей окиси молибдена Mo₂O₅, получаемой восстановлением окиси молибдена при 340° муравьиной кислотой. Реакция начинается при 105° и дает при 340° 325 см³ газа только с 5% окиси углерода.

Из 12 молекул кислоты реакции (1) подвергаются 9, реакции (3) 2 и реакции (2) 1. Закись железа очень сильный катализатор.

Известь и толченое иенское стекло обладают средней активностью, главным образом в направлении (1).

828. Присутствие порошка стекла при 240° вызывает в одинаковой степени обе реакции (1) и (2).

Для большого числа катализаторов реакция отщепления воды (2) является, напротив, господствующей, как это можно видеть из того, что количество углекислоты всегда остается ниже 33%



Разложение одноосновных органических кислот

829. Разложение одноосновных органических кислот при высоких температурах может быть распределено на три группы:

1. Отщепление углекислоты.

2. Выделение воды.

3. Одновременное выделение воды и углекислоты из двух молекул кислоты и образование симметричных кетонов.

Реакция (2) наблюдается только при действии раскаленной платиновой спирали на уксусный ангидрид, но не на кислоту.

При этом образуется кетен: CH₂CO.¹ Наоборот, реакция (1) и (3) имеют огромное значение.

830. Без катализатора обе эти реакции протекают при темнокрасном калении, но при этом распадаются выделяющиеся углеводород и кетон, остается только сложная, частично обугленная масса. Присутствие ката-

¹) Wilsmore, Soc. 91, 1938 (1901).

лизатора, тонко раздробленного металла или окиси дает определенное направление реакции и снижает ее температуру.

Для жирных кислот более трудна реакция (1). Она идет в присутствии тонко раздробленных металлов.

Наоборот, реакция (3) легко идет в присутствии катализаторов окисей и представляет прекрасный метод приготовления симметричных кетон. в.

Для ароматических и других, имеющих кольца, кислот, идет легче реакция (1) и для них в этом случае катализатор является даже излишним.

Присутствие надлежаще выбранного катализатора однако может ускорить ее или частично вытеснить реакцией (3), которая без его присутствия даже бы не появилась.

Среди ароматических кислот необходимо различать те, у которых карбоксил связан непосредственно с ядром, от тех, у которых он отделяется от ядра по меньшей мере одним атомом углерода.

Для этих последних, напр. для фенилуксусной кислоты $C_6H_5CH_2CO_2H$ реакция (3) идет также легко над каталитическими окисями, как и для жирных кислот. Наоборот, для первого типа, например, бензойной или толуиловой, обычно наступает реакция (1), реакция (3) достигается только с трудом.

Выделение углекислоты

831. Для жирных кислот выделение углекислоты может быть вызвано действием тонко раздробленных металлов. Тонко раздробленная медь разлагает пары уксусной кислоты при 260° .

Сначала появляется медленное выделение газа, усиливающееся при $390—410^\circ$; газ состоит из смеси 7 объемов углекислоты и 1 объема метана. Одновременно можно отметить образование ацетона. Мы имеем здесь обе реакции (1) и (3) и на основании состава газа можно заключить, что из 13 молекул кислоты только одна подвергается реакции (1), в то время как остальные 12 молекул превращаются в ацетон.

832. Восстановленный никкель дает такое же разложение, медленное ниже 240° и быстрое выше 320° .

Выделяющийся газ содержит около 50% метана. Кажется, что почти исключительно существует реакция (1), однако некоторая часть кислоты разлагается с выделением на металле углистой массы.¹

833. Остальные жирные кислоты дают такие же результаты. Тонко раздробленная медь действует медленнее, чем никкель.

Пропионовая кислота при 230° распадается на угольную кислоту и этан, по большей части разлагающийся в метан, уголь и водород. Кетон при этом не образуется, но часть кислоты восстанавливается в альдегид.² Масляная, изомасляная и капроновая кислоты дают при 250° такие же результаты.

834. Ароматические кислоты обычно легко распадаются на углекислоту и углеводород. Пары бензойной кислоты, протягиваемые над восстановленной медью при 550° с помощью тока углекислоты, распадаются полностью на бензол и угольную кислоту. Над никкелем или над его легко восстановляющейся при этой температуре окисью, бензол почти нацело обугливается, выделяя водород и метан.

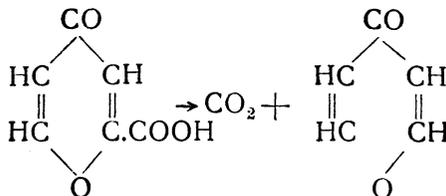
В присутствии железа в тех же условиях образуется частично разлагающийся бензол и дифенил³.

¹ Sabatier и Senderens, A. ch. (8) 4, 467 (1905).

² Mailhe, Bl. (4) 5, 616 (1909).

³ Sabatier и Mailhe, C. r. 159. 217 (1914).

835. Хелидоновая кислота над медью превращается в пирон¹.



836. Присутствие алкалоидов ускоряет при 70° расщепление камфорной кислоты в углекислоту и камфору.

С неактивным алкалоидом и правая и левая модификация распадаются с одинаковой скоростью, в присутствии активного алкалоида скорости различны. Для хинина наблюдаемая разница составляет 46%².

Условия распада в присутствии хинолина, пиридина, пиперидина и аминов: бензил, - аллил - и изоамиламина в различных растворителях при 80° исследованы достаточно точно, и возможно, что образование соединения амина с кислотой и является причиной этой каталитической реакции.³

Одновременное отщепление воды и углекислоты

1. Получение симметричных кетонов

837. В основе этого способа лежит старый метод приготовления симметричных кетонов прокаливанием кальциевых или бариевых солей одноосновных органических кислот.

Squibb изменил этот способ в каталитическую реакцию.

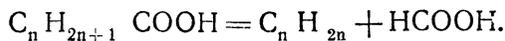
При пропускании паров уксусной кислоты над карбонатом бария при 500° получается спокойное, могущее бесконечно долго продолжаться, расщепление их в ацетон, углекислоту и воду. Этот способ, дающий выход ацетона 90%⁴, имеет техническое применение. Можно употреблять карбонаты всех тех металлов, ацетаты которых при прокаливании дают ацетон⁴ (162).

838. По Ипатьеву в качестве катализаторов могут применяться окись цинка или его карбонат и карбонаты щелочно-земельных металлов. Из уксусной кислоты получается ацетон, из пропионовой диэтилкетон.⁵

839. Для уксусной кислоты лучший катализатор углекислый кальций. Достаточно короткого слоя его, чтоб при 450° нацело превращать уксусную кислоту в ацетон с выделением исключительно чистой углекислоты.

С пропионовой кислотой результаты также удовлетворительны, однако образуется немного пропионового альдегида и в газах можно открыть присутствие этилена.

Образование альдегида увеличивается по мере усложнения молекулы и, повидимому, стоит в связи с образованием непредельных углеводородов. Реакция может быть выражена ур-ием:



Образующаяся муравьиная кислота может далее распадаться на $CO_2 + H_2$ или $CO + H_2O$ (821)

¹ Willstätter и Pummerer, В. 37, 3745 (1908).

² Fajans, Ph. Ch. 73, 25 (1910).

³ Bredig и Joynе, Z. El. Ch. 24, 285 (1918).

⁴ Squibb, J. Soc. Chem. Ind. 14, 506 (1895) и 15, 612 (1896).

⁵ Ипатьев и Шильман, Ж. 36, 764 (19'4).

или восстанавливать обрабатываемую кислоту в альдегид (851). Эта вторичная реакция, еще не заметная в случае масляной кислоты, проявляется очень сильно для изомасляной и изовалериановой кислот. Применяемый карбонат кальция чернеет от выделения угля, но сохраняет по прежнему свою активность и в большей своей части остается неизменным.¹

Бензойная кислота с трудом подвергается воздействию при 550° и распадается главным образом на бензол и углекислоту. Бензофенона образуется очень мало и вместе со следами антрахинона.² Таким образом реагируют и все ароматические кислоты, у которых карбоксил связан непосредственно с ядром, как например, толуиловые и нафталиновые кислоты.

Ароматические же кислоты, образовавшиеся замещением уксусной: фенилуксусная и фенилпропионовая, наоборот, между 430 и 470° превращаются с успехом в соответственные симметричные кетоны.

840. Из окисей металлов самые активные для получения кетонов окись тория и закись марганца. Чтобы приготовить кетон достаточно пары кислоты пропустить над слоем одной из этих окисей при температуре не свыше 450°.

Глинозем дает с уксусной кислотой очень хорошие результаты, хуже с пропионовой и совсем плохие с изомасляной.³

Бензойная кислота дает только бензол.

Окись хрома действует подобно глинозему.

Окиси урана и цинка вначале дают хорошие результаты, но активность их быстро падает.

Известь ведет себя как карбонат кальция. Если с ней работать при 400°, то легко можно обнаружить присутствие промежуточной соли из которой, после ее распада, образуется ацетон, так как ацетат распадается выше 420°, бутират при 460°.

При этих температурах уже начинается разложение получаемого кетона.

841. Окись цинка вызывает распад ацетата при 280° и действует очень сильно при 340°, поэтому получение ацетона протекает в ее присутствии очень легко. Чем выше молекула кислоты, тем труднее образование кетона, что зависит в известной мере от летучести цинковых солей.

Бензойная кислота начинает реагировать при 500° и дает только бензол.

842. Окись кадмия медленно восстанавливается парами кислоты, но выделяющийся металл, частично оседающий по трубке, ни в какой мере не вредит активности катализатора.

При 400—450° в ее присутствии легко образуются кетоны из кислот уксусной, пропионовой, масляной и валериановой.

Кислоты с разветвленными цепями дают худшие результаты. Они не выделяют чистой углекислоты, но довольно много этиленовых углеводородов, окись углерода и водород.⁴

Окись кадмия действует на бензойную кислоту умеренно при 450° и сильно при 500, выделяет свободный бензол. Ее медленное восстановление не мешает каталитической активности.⁵

843. Закись железа. Закись железа, приготовленная прокаливанием оксалата, также как и окись железа, быстро переходящая в закись, дают с жирными кислотами при 450—490° хорошие результаты. Для уксусной

¹ Sabatier и Mailhe, Bl. (4) 13, 319 (1910) и С. г. 156, 1730 (1913).

² Sabatier и Mailhe, С. г. 159, 217 (1914).

³ Senderens, Bl. (4) 3, 824 (1908).

⁴ Mailhe, Bl. (4) 13, 666 (1913).

⁵ Sabatier и Mailhe, С. г. 159, 217 (1914).

и пропионовой кислоты выход превосходен, для каприловой хороший, но уже для изомасляной и изовалериановой посредственный.¹

Получение кетонов при нагревании кислот с железными стружками в количестве одной десятой их веса основывается на образовании промежуточных железных солей. Этот способ может применяться для кислот от лауриновой до мелиссиновой. Стеариновая кислота дает 80% стеарона.

Для олеиновой и брассидиновой кислот выход не так хорош и совсем плох для низших кислот—уксусной, масляной и т. д., так же как для фенилуксусной, бензойной, пробковой и себациновой.²

По отношению к бензойной кислоте закись железа при 550° ведет себя как металлическое железо (834). В результате восстановления закиси железа часть бензола окисляется в фенол.³

844. Окись тория (исключительно постоянная активность ее и легкое обратное получение уже упоминалось выше) (708)) дает со многими одноосновными жирными кислотами превосходные результаты. В ее присутствии получают ацетон, диэтилкетон, дипропилкетон, диизопропилкетон, диизобутилкетон, бутилкетон и т. д.

Она вызывает образование кетонов для тех ароматических кислот, у которых карбоксил присоединен не прямо к ядру, например, для фенилуксусной, β-фенилпропионовой и т. д.⁴

Бензойная же кислота поддается ее действию с большим трудом даже при 550°; она медленно распадается на бензол и углекислоту.⁵

845. Закись марганца, приготовленная из осажденного карбоната в парах метилового спирта, в виду дешевой цены и высокой активности является очень выгодным катализатором для приготовления кетонов при 400—450°. Осаждение угля для нее очень незначительно. Один и тот же препарат может служить для 22 последовательных опытов. Если работа ведется с трудно летучими кислотами, то пары их протягиваются с помощью тока углекислоты. Выход кетонов очень высок и не только для уксусной, пропионовой и валериановой кислот, но также и для изомасляной, она дает при 400°—410° выход 70%, для капроновой, энантовой, нониловой и фенилуксусной. Бензойная кислота дает при 550° главным образом бензол и очень мало бензофенона.⁶

846. Углекислый литий лучший катализатор для приготовления бензофенона из бензойной кислоты, однако при этом получается немного антрахинона. Выделение бензола и в этом случае очень велико.⁷

847. Образование кетона в жидкой среде. Для одноосновных кислот, температура кипения которых лежит выше 300° эта реакция осуществляется нагреванием их вместе с катализатором немного выше 300°.

Катализаторы могут быть те же, упомянутые выше, но кроме них кремнекислота, силикаты и тонко раздробленные металлы. Стеариновая кислота в течение 3 часов дает стеарон.⁸

¹ Mailhe, C. r. 157, 219 (1913)

² Easterfield и Taylor, Soc. 99, 2908 (1911)

³ Sabatier и Mailhe, C. r. 159, 217 (1914)

⁴ Senderens, A. ch. (18) 18, 243 (1913)

⁵ Sabatier и Mailhe, C. r. 159, 217 (1914)

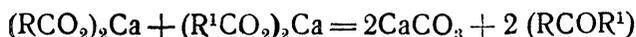
⁶ Sabatier и Mailhe, C. r. 158, 830 (1914)

⁷ Sabatier и Mailhe, C. r. 158, 830 (1914)

⁸ Schicht и Grün, Герм. пат. 295 657, 296 677.

II. Приготовление кетонов с двумя различными радикалами

848. Давно уже Williamson'ом было найдено, что при сухой перегонке смеси кальциевых солей двух различных жирных кислот получаются кетоны с различными радикалами.¹



Можно было ожидать, что и каталитическое расщепление над окисями смеси двух кислот не будет давать симметричных кетонов, но только такие, в которых содержатся оба радикала. Senderens подтвердил это предположение:



Чтобы получить подобный кетон достаточно пропустить пары смеси двух кислот при 400° над окисью тория. При этом необходимо, чтобы хотя одна кислота была бы способна подвергаться каталитическому действию окиси тория. Можно применять или две жирные кислоты вместе или смесь жирной с бензойной или толуиловой. Реакция направляется главным образом в сторону смешанных кетонов, но параллельно идет и образование обоих симметричных кетонов. Одновременно получают 3 кетона, если исходить из 2 жирных кислот или одной жирной и фенилуксусной, и только два в случае смеси жирной кислоты с бензойной или толуиловой или нафталиновой. Полученную смесь легко разделить фракционированной перегонкой. Этот способ дает возможность готовить всевозможные смешанные кетоны.

849. Зеленая окись урана обладает меньшей активностью, но может заменять окись тория; окись циркония действует так же, хуже только в случае гомологов бензойной кислоты.

Известь, окись цинка, глинозем, окись хрома дают легко ацетофенон, но действие их уменьшается по мере увеличения молекулы кислоты.

Окись титана, окись олова, окись церия дают только продукты разложения.²

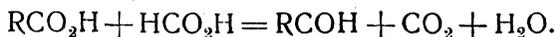
Окись кадмия, закись и окись железа,³ углекислый кальций³ с успехом применяются для приготовления смешанных кетонов⁴.

850. Закись марганца при 400—450° также активна, как и окись тория. В ее присутствии были приготовлены кетоны из бензойной кислоты и кислот муравьиной, миристиновой, стеариновой и фенилуксусной.⁵

Каталитическое приготовление альдегидов

851. Если в способе Williamson'a в качестве одной составной части смеси солей употребить муравьинокислый кальций, то продуктом реакции будет альдегид⁶, в сопровождении продуктов разложения обеих солей, симметричного кетона, формальдегида, метилового спирта и газов, образовавшихся вследствие разложения формиата.

Отсюда уже видно, что из смеси муравьиной кислоты с какой нибудь одноосновной кислотой в присутствии окиси металла можно получить альдегид, соответствующий этой последней кислоте:



¹ Williamson, A. 81, 886 (1852).

² Senderens, A. ch. (8) 18, 243 (1913).

³ Mailhe, C. r. 157, 219 (1913).

⁴ Sabatier и Mailhe, C. r. 156, 1732 (1913).

⁵ Sabatier и Mailhe, C. r. 158, 830 (1914).

⁶ Limpricht, A. 97, 368 (1856). — Piria, A. ch. (3) 48, 113 (1856).

852. Sabatier и Mailhe удалось добиться таких же результатов, применяя как катализатор окись титана, и тем самым предложить удобный способ приготовления альдегидов из кислот. Достаточно для этого пропустить пары кислоты с избытком муравьиной кислоты над нагретой до 300° окисью титана. При этом выделяется окись углерода, как продукт разложения муравьиной кислоты, и углекислота, как продукт требуемой реакции. Конденсирующаяся в жидкость часть продуктов представляет из себя смесь воды, альдегида и оставшейся неизменной кислоты. Из этой смеси легко можно выделить альдегид. Этим способом были приготовлены с выходом не меньше 40% и достигающим иногда 90% альдегиды различных жирных кислот, вплоть до содержащих 9 атомов углерода в молекуле. Нониловая или пеларгоновая кислота дает нонилаль (нониловый альдегид). В случае кислот с числом углеродных атомов больше 5 среди продуктов реакции находится небольшая примесь кетонов. Кротоновая кислота дает кротоновый альдегид.

Бензойная кислота дает плохие результаты, напротив фенилуксусная, имеющая строение близкое к жирным кислотам, дает 70% альдегида. ¹

853. Закись марганца может применяться вместо окиси титана. Она имеет преимущество в легкости приготовления и большой продолжительности действия, так как осаждает очень мало угля. Подходящая температура 300—350°. Выход из окиси марганца нового альдегида достигает 50%.

С закисью марганца получены альдегиды, имеющие от 6 до 9-ти углеродных атомов.

854. Окись тория имеет меньше преимуществ. Она требует более высоких температур и легче образует кетоны. При 270—300° выход альдегидов достигает 20—30%, иногда немного выше. ²

Расщепление двусосновых кислот

855. Щавелевая кислота в смеси с глиноземом уже при 100° разлагается на воду, окись углерода и углекислоту. ³ Внесенная в глицерин кристаллическая щавелевая кислота дает при 100—110° муравьиную и угольную кислоты: $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CO}_2\text{H} = \text{CO}_2 + \text{HCOOH}$. По израсходовании щавелевой кислоты, можно в глицерин внести ее новую порцию, и глицерин будет бесконечно долго вызывать ту же реакцию. Он играет следовательно роль катализатора. Сначала образуется монооксалат глицерина:

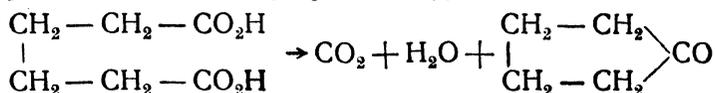


теряющий при 100—110° CO_2 и дающий моноформат: $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHON} \cdot \text{CH}_2\text{OCHO}$, который омыляется образовавшейся водой.

Муравьиная кислота освобождается, а регенерированный глицерин повторяет реакцию.

856. С закисью марганца могут быть получены циклопентан-кетоны из двусосновых жирных, ϵ -дикарбоновых кислот.

При пропускании паров алипиновой кислоты в токе углекислоты над закисью марганца при 350° образуется 85% циклопентанона:



β -Метиладипиновая кислота дает β -метилциклопентанон. ⁴

¹ Sabatier и Mailhe, С. г. 154, 561 (1912).

² Sabatier и Mailhe, С. г. 158, 985 (1914).

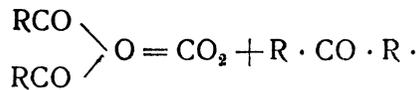
³ Senderens, Bl. (4) 3, 828 (1908).

⁴ Sabatier и Mailhe, С. г. 158, 985 (1914).

Пробковая кислота, у которой группы CO отделены шестью атомами углерода дает только немного суберона и осаждается в виде смолистой массы на катализаторе.¹

Каталитическое разложение ангидридов кислот

857. Ангидриды кислот дают кетоны простым отщеплением углекислоты



Для ангидридов уксусной, пропионовой, изовалериановой кислот и т. д. хорошими катализаторами будут окись тория и осажденный углекислый кальций. Смесь ангидрида с какой-нибудь другой кислотой дает кетон с различными радикалами и кроме того симметричные кетоны обеих кислот.²



¹ Gochot и Taboury, Bl. (4) 25, 352 (1919).

² Sabatier и Mailhe, Bl. (4) 13, 320 (1913). — С. г. 156, 1733 (1913).

ГЛАВА XIII.

Разложение эфиров органических кислот

1. Эфиры одноосновных кислот

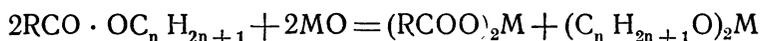
858. Добиться расщепления эфиров одноосновных кислот одним нагреванием без присутствия катализаторов очень трудно. Оно протекает медленно и часто необходимо применять настолько высокую температуру, что молекула совершенно разрушается. Необходимо упомянуть, что этилбензоат в запаянной трубке выше 300° медленно разлагается на этилен и бензойную кислоту. Colson, сделавший это наблюдение и указавший на еще более медленное разложение этилстеарата, считал, что стремление к расщеплению на кислоту и этиленовый углерод является общим для всех сложных эфиров.¹

Присутствие катализатора, действующего как на спирт, так и на кислоту, очевидно, должно облегчать это расщепление. При этом должны получаться уже упомянутые этиленовые углеводороды и продукты разложения кислоты, именно вода, углекислота и симметричный кетон.

Опыты над действием глинозема на этилацетат, пропионат и бутират подтвердили это предположение. Окись тория дает с этими эфирами сложные еще не выясненные реакции разложения.² Sabatier и Mailhe был предпринят ряд исследований относительно влияния различных каталитических окисей на целый ряд разнообразных эфиров.³ Им удалось выяснить общие условия, управляющие этими реакциями.

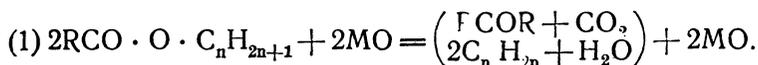
Эфиры муравьиной кислоты будут рассмотрены особо.

859. Предположим, что мы имеем эфир одноосновной кислоты (исключая муравьиную) и п. едельного спирта в присутствии катализатора MO, приготовленного из гидрата M(OH)₂. Сначала возникает следующая реакция:



И соль (RCOO)₂M и алкоголят (C_nH_{2n+1}O)₂M неустойчивы в том случае, если применяемая окись является при температуре реакции катализатором для кислоты и спирта.

860. Первый случай. Если неустойчивость обоих соединений одного порядка, они разлагаются одновременно, образуя:



В результате реакции получается симметричный кетон и этиленовый углеводород, который, если он газообразен, занимает объем в два раза больший, чем выделившаяся углекислота.

¹ Golson, C. r. 147, 1054 (1908).

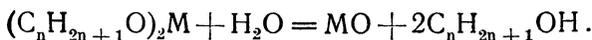
² Senderens, Bl. (4) 5, 482 (1909).

³ Sabatier и Mailhe, C. r. 152, 669 (1911) — C. r. 154, 49 и 175 (1912).

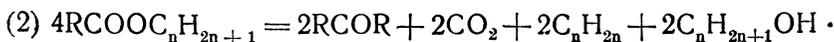
Подобный случай мы имеем при применении глинозема. Это было уже указано выше (858).

Если это эфир метилового спирта, отщепления воды не происходит. Образуется метиловый простой эфир: $(\text{CH}_3)_2\text{O}$.

861. Вторым случаем. Если катализатор активнее по отношению к кислотам, чем к спиртам, то распад соединения $(\text{RCOO})_2\text{M}$ происходит скорее, чем алкоголята. Образующаяся при реакции (1) вода будет действовать на эквивалентное количество алкоголята и разлагать его с обратным выделением спирта:



Результатом обеих реакций будет:

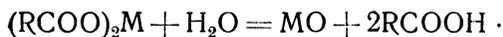


Вместе образуются кетон, спирт и равные объемы углекислоты и углеводорода, в случае если он газообразный. Это обычное течение реакции в присутствии окиси тория для этилацетата при 310° , для пропилацетата, пропилапропианата, изобутилацетата и этилкарбоната.

862. Повышение температуры ускоряет распад промежуточных соединений и приводит к реакциям по формуле (1). Это происходит с изобутилацетатом над окисью тория выше 350° и с этилкарбонатом при 360° .

Если температура поднялась достаточно высоко, то выделяющийся спирт подвергается более или менее сильному разложению на водород и альдегид, а этот последний далее распадается на окись углерода и углеводород.

863. Третьим случаем. Если катализатор менее активен по отношению к кислотам, чем к спиртам, то соединение $(\text{RCOO})_2\text{M}$ будет разлагаться медленнее. Выделяющаяся при образовании алкоголята вода действует на это соединение и освобождает кислоту:

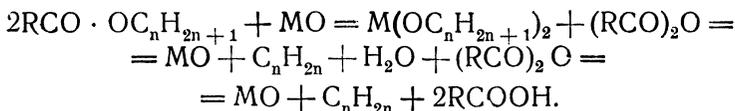


В этом случае образование кетонов и выделение углекислоты почти незаметно, образуются лишь углеводород и свободная кислота.

Такая реакция наблюдается при действии окиси титана на эфиры уксусной, пропионовой, масляной, валериановой и т. д. кислот, разлагающихся медленнее, чем спирт.

864. Четвертым случаем. Особенный случай описанной реакции наступает тогда, когда окись металла активна по отношению к спирту, но совершенно не действует на кислоту. Окись тория и титана не действует, напр., на бензойную и толуиловую кислоты.

Аналогично ведет себя и борный ангидрид, дающий промежуточные соединения только со спиртами. В этих случаях реакция протекает следующим образом:



Следовательно кислота регенируется в сопровождении только одного этиленового углеводорода.

Действительно обнаружено, что при пропускании этилбензоата над окисью тория при температуре выше 400° он распадается на бензойную кислоту и этилен. Точно так же и этиловый эфир валериановой кислоты дает только этилен и валериановую кислоту.

865. Сложные эфиры метилового спирта, могущие образовать только простой метиловый эфир, разлагаются с большим трудом.

Реакция при очень высокой температуре дает исключительно углекислоту, метиловый эфир и кетон, по большей части разлагающийся, и воду, превращающую часть эфира в кислоту и метиловый спирт.

Каталитическое разложение муравьинокислых эфиров

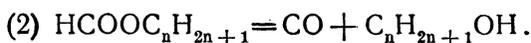
866. При отсутствии катализаторов муравьинокислые эфиры очень устойчивы. При пропускании паров этилформиата при 400° через пустую стеклянную трубку разложения не заметно. Наоборот в присутствии различных катализаторов, действующих на муравьиную кислоту, наступает исключительно быстрое разложение и хотя при температурах более низких, чем для эфиров других жирных кислот, но выше, чем для свободной муравьиной кислоты.

По Sabatier и Mailhe разложение идет одновременно по направлениям двух реакций, из которых одна соответствует расщеплению, как правило существующему для эфиров других жирных кислот:



причем простой эфир устойчив только для метилового эфира, в остальных случаях наступает распадение на $\text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_n\text{H}_{2n}$.

Вторая реакция, всегда более сильная и более свойственная муравьинокислым эфирам, будет:



Часть спирта при температурах реакции разлагается или на альдегид и водород (в присутствии металлов или закиси марганца), или в углеводород и воду (в присутствии окиси тория или глинозема), или в обоих направлениях сразу (в присутствии окислов, имеющих двойственное влияние). Вода, выделяющаяся при реакции (1) или отщепившаяся от спирта в реакции (2), может действовать на эфир, образуя кислоту и спирт. Кислота далее разлагается, как указано в (821).¹

867. Металлы. Тонко раздробленные металлы легко действуют на муравьинокислые эфиры: никкель при 220° , платина при 270° , медь при 350° . Более сильной будет реакция (2). Она дает окись углерода и спирт, в присутствии металлов дегидрирующийся в альдегид. При умеренных температурах и в присутствии никкеля или меди этот альдегид далее не изменяется. Платина же, а при высоких температурах и никкель по большей части (681) разлагают и его.

868. Окись титана. Реакция протекает почти исключительно по правилу (2). Для метилформиата имеем образование метанола и метилового эфира, вследствие частичной дегидратации. Газ, собранный над водой, представляет из себя почти чистую окись углерода, без угольной кислоты, так как разложение свободной муравьиной кислоты дает в этом случае только окись углерода и воду (825).

869. Окись цинка. И в этом случае также преобладает реакция (2), выделяющаяся свободная муравьиная кислота разлагается под действием катализатора на угольную кислоту и воду, которые и сопровождают окись углерода.

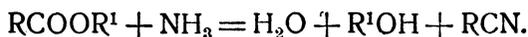
870. Окись тория. Реакция (2), — все таки преобладающая, сопровождается реакцией (1), дающей некоторое количество формальдегида, уменьшающееся по мере увеличения температуры.

¹ Sabatier и Mailhe, С. г. 154, 49 (1912).

2. Разложение эфиров в присутствии аммиака

871. При пропускании паров эфира какой-нибудь органической кислоты в токе аммиака при 480—490° над окисью тория или над глиноземом вследствие отщепления воды и спирта образуется нитрил и продукты его разложения. Метилвые эфиры дают метиловый спирт, в свою очередь расщепляющийся на метиловый простой эфир и воду или водород и формальдегид.

Эфиры других алифатических спиртов дают этиленовые углеводороды, а эфиры фенолов — свободные, по большей части неизменные фенолы:



Этилацетат дает ацетонитрил и этилен. Изоамилацетат дает ацетонитрил и амилен. Фенилацетат дает тот же самый нитрил и фенол. Аналогичные результаты получаются для эфиров пропионовой, масляной, изовалериановой, нониловой и капроновой кислот.

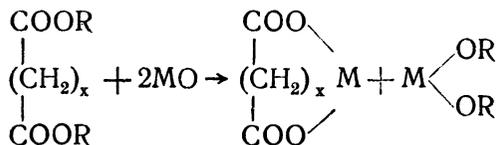
Метилбензоат дает больше 80% бензонитрила вместе с метиловым спиртом и формальдегидом. Этилбензоат и изопропилбензоат дают тот же нитрил. Так же ведут себя и три толуиловые кислоты.

Этиловые эфиры α -и β -нафтойных кислот дают почти количественный выход α -и β -нафтонитрилов.

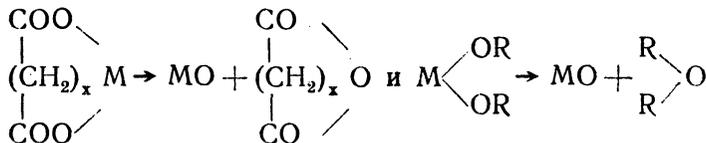
Этиловый эфир фенилуксусной кислоты дает бензилцианид.¹

3. Эфиры двуосновных кислот

872. Расщепление эфиров двуосновных кислот исследовано до сих пор еще очень мало. Оно возникает очень легко в присутствии катализаторов — окислов, окиси тория, глинозема. Если применить данное выше объяснение роли катализатора при расщеплении эфиров также и к двуосновным кислотам, то это явление можно выразить следующим образом:



Если окись будет одновременно катализатором и для спирта, то оба соединения, будучи неустойчивыми, дадут:



Полностью регенированная окись может снова действовать как катализатор.

Как результат каталитической реакции получается ангидрид кислоты или, если он не стоек, то продукты его распада и простой эфир или продукты распада последнего — вода и непредельный углеводород.

873. Это предположение подтвердилось работами Sabatier и Mailhe над разложением эфиров щавелевой, малоновой и янтарной кислот в присутствии окиси тория.²

¹ Mailhe и de Godon, Bl. (4) 23, 232 (1918).

² Sabatier и Mailhe, Bl. (4), 11, 369 (1912).

Ангидрид щавелевой кислоты неизвестен. Вместо него получается $\text{CO}_2 + \text{CO}$.

Ангидрид малоновой кислоты также нестоек, он распадается на воду и на недоокись COSSO , полимеризующуюся в красноватое вещество и частично распадающуюся на окись углерода, углекислоту и уголь.

Ангидрид янтарной кислоты устойчив при не очень высоких температурах, и есть возможность получить его кристаллы, плавящиеся при 177° .

Около 350° он разлагается на окись углерода, углекислоту, этилен и продукты конденсации. Таков ход реакции для этиловых, пропиловых, изобутиловых, изоамиловых эфиров указанных трех кислот. Во всех случаях, кроме эфиров щавелевой кислоты выделяются продукты равложения их — спирт, вода и этиленовые углеводороды.¹ В случае же щавелевой кислоты возможно получить и простой эфир. Для щавелевых эфиров реакция начинается при невысокой температуре и идет очень интенсивно уже при 220° , малоновые эфиры требуют более высокой температуры и еще выше эфиры янтарной кислоты.

Этилоксалат над глиноземом при 200° дает этиловый эфир вместе с окисью углерода и углекислотой. при 360° вместо эфира — этилен.²

874. Над глиноземом при 400° , согласно Senderens, этиловый эфир янтарной кислоты должен был бы дать этилен и углекислоту и кроме того циклогексадион.³

Sabatier и Mailhe не получили ничего подобного, а только ангидрид янтарной кислоты вместе с этиленом и углекислотой, так же как и над глиноземом при 260° .

Этиловый эфир глютаровой кислоты дает при 270° над глиноземом только этилен и глютаровую кислоту.

Этиловый эфир адипиновой кислоты при 300° дает этилен и адипиновую кислоту.⁴

При более высоких температурах эта последняя превращается в циклопентанон (856).

¹ Sabatier и Mailhe, loc. cit. и неопублик. сообщение.

² Senderens, Bl. (4) 3, 826 (1908).

³ Senderens, Bl. (4) 5, 485 (1909).

⁴ Michiels, Bull. Soc. Ch. Belge. 27, 227 (1913).

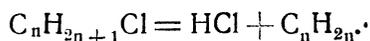
ГЛАВА XIV

Отщепление галоидоводорода и других подобных соединений

875. Отщепление хлористого, бромистого и иодистого водорода может происходить или от одной молекулы или сопровождается соединением двух или нескольких молекул. В качестве катализатора здесь применяются главным образом безводные хлориды.

§ 1. Отщепление галоидоводорода от одной молекулы

876. Пары какого-нибудь хлористого алкила при пропускании при температуре выше 260° над соответственным безводным хлористым металлом быстро распадаются на этиленовый углеводород и хлористый водород



Исключение составляет один только метилхлорид. В этой реакции в качестве катализатора могут применяться хлористые: барий, никкель, кобальт, свинец, кадмий и железо. Первичные хлоро-производные начинают расщепляться при 260° , при 300° разложение идет очень быстро. Еще легче разлагаются вторичные и третичные хлориды.

Алкилиодиды и бромиды ведут себя так же, но только требуют более высоких температур.¹ Освобождающийся галоидоводород до некоторой степени снова реагирует с этиленовым углеводородом или над катализатором в трубке или позади слоя катализатора и образует вторичные и третичные алкилхлориды.

Сухой хлористый барий дает хорошие результаты и долго сохраняет активность.

Если после долгого употребления его растворить в воде, то остается небольшой нерастворимый клейкий остаток, состоящий из продуктов конденсации углеводородов, имеющий запах нефти.

Хлориды одновалентных металлов: серебра, натрия, калия не действительны. Этот способ может быть применен и к однохлористым производным циклопентана и циклогексана, при этом получают циклопентен и циклогексен. Он дает результаты также с однохлорированными этиленовыми производными и галогенированными спиртами,² также с дихлорциклогексаном, дающим дигидробензол.³

877. Безводный хлористый алюминий действует очень сильно, однако обладает одним недостатком. В его присутствии образуются жид-

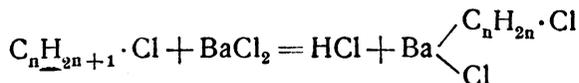
¹ Sabatier и Mailhe С. г. 141, 238 (1905).

² Герм. пат. 255. 519 (1913).

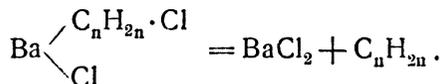
³ Франц. пат. 441 203.

кие продукты, вредящие его дальнейшему каталитическому действию. Он превращает хлористый пропилен в пропилен. ¹

878. Эти каталитические реакции могут быть объяснены образованием неустойчивого металлоорганического соединения:



распадающегося с выделением этиленового углеводорода:



Образование такого соединения может быть доказано для $AlCl_3$. При смешивании его с хлористым изобутилом при -10° не заметно явлений разложения. Но если смесь нагреть выше 0° , то выделяется HCl и изобутилен и жидкость окрашивается в темный цвет.

В присутствии хлорного железа при 300° выделяется хлористый водород, но образования изобутилена не происходит. Получаются лишь твердые высокомолекулярные соединения. Хлористый хром не оказывает никакого действия. ²

879. Как уже было сказано раньше (876) эти каталитические реакции осуществимы также и для многогалогидных соединений.

Гептахлорпропан $CCl_3 \cdot CCl_2 \cdot CHCl_2$ ниже 250° в присутствии хлористой меди превращается в гексахлорпропилен с выделением хлористого водорода. Одновременно, вследствие распада молекулы образуются хлороформ и тетрахлорэтилен.

Хлористый цинк и хлористый барий действуют очень слабо. ³ Хлористый алюминий действует гораздо сильнее и даже вызывает обратное соединение хлороформа и тетрахлорэтана.

880. Хлористый бензил в присутствии различных хлоридов, особенно хлоридов бария или никкеля, расщепляется на хлористый водород и смолистую массу общей формулы C_7H_6 .

Саннизаго нашел, что это вещество идентично получаемому отщеплением воды от б.нзилового спирта (747) ⁴ и вероятно является гексафенилциклогексаном $(C_6H_5CH)_6$.

881. Безводные окиси могут вызывать такое же разложение алкилхлоридов, вследствие образования известного количества соответственного хлористого металла. При пропускании паров хлористого изобутила немного выше 250° над глиноземом, достаточно того незначительного расщепления, которое появляется вследствие повышения температуры, чтоб превратить часть окиси в хлористый алюминий или его хлорокись, действующие каталитически, и количество которых все возрастает. На этом основывается каталитическое расщепление алифатических хлоридов в присутствии глинозема. ⁵

Окись тория также была предложена для каталитического превращения при 390° тетрахлорэтана в трихлорэтилен, но в ее присутствии образуется также C_6Cl_6 . ⁶

¹ Kerec, A. 231, 306 (1884).

² Sabatier и Mailhe, С. г. 141. 238 (1905).

³ Boeseken, van der Scheer и de Vogt, R. 34. 78 (1915).

⁴ Cannizaro, A. 92, 114 (1854).

⁵ Senderens, Bl. (4) 3, 823 (1908).

⁶ Герм. пат. 274 782.

882. Действие восстановленного никкеля на алкилхлориды также сводится к образованию хлористого никкеля. Отщепление хлористого водорода протекает легко при температуре 250°. ¹

§ 2. Соединение нескольких молекул, сопровождаемое отщеплением галоидоводорода

883. Безводный хлористый алюминий вызывает соединение ароматических углеводородов с различными хлористыми и бромистыми алкилами и с галоидопроизводными алициклических углеводородов, сопровождаемое выделением галоидоводорода, позволяет синтезировать огромное количество ароматических соединений. На этом основывается метод Friedel и Crafts'a. ²

1. Алкилирование ароматических углеводородов

884. Метод работы. Обычно применяемая аппаратура состоит из колбы, в которую на пробке вставлена широкая трубка для введения хлористого алюминия, закрывающаяся на своем верхнем конце также пробкой. Недалеко от верхнего края к ней припаян боковой тубус для присоединения обратного холодильника. Выделяющийся при реакции хлористый водород проходит через холодильник в взвешенный приемник с водой. Наблюдая по увеличению веса количество выделившегося хлористого водорода, можно иметь некоторое представление о ходе всей реакции.

В колбу помещают смесь галоидопропроизводного и десятикратное количество ароматического углеводорода, нагревают на водяной бане и вносят постепенно, по мере прекращения выделения хлористого водорода, порциями по 2—20 г, тонко измельченный хлористый алюминий.

Газообразные галоидопроизводные (хлористый метил или этил) пропускаются лишь после внесения в колбу известного количества хлористого алюминия.

После окончания реакции смесь охлаждается и к ней приливают избыток холодной, подкисленной соляной кислотой, воды. Всплывающий вверх продукт отделяется, промывается, высушивается и подвергается фракционировке.

Самый простой случай представляет реакция между бензолом и хлористым метилом $C_6H_6 + CH_3Cl = C_6H_5 \cdot CH_3 + HCl$.

885. Часто можно получить очень хороший выход, но главный продукт всегда загрязнен побочными, вследствие дальнейшего действия на полученное вещество. Так, например, хлористый метил действует на образующийся толуол и дает ксилол, который переходит дальше в триметилбензол (1, 2, 4 и 1, 3, 5) и при большой продолжительности реакции даже в тетра-пента-и иногда в гексаметилбензол.

Выход однозамещенных углеводородов сильно увеличивается, если на 100 весовых частей хлористого алкила применять 15—20 весовых частей хлористого алюминия.

Употребление в качестве растворителя сероуглерода облегчает реакцию. ³

Реакция протекает без всякого различия для хлористых, бромистых и иодистых производных. Только в этих двух последних случаях выделяется бромистый или иодистый водород.

¹ Sabatier и Mailhe, C. r. 138, 407 (1904).

² Friedel и Crafts, An. ch. (6). 1, 489 (1884).

³ Anschütz. A. 235, 207 (1886).

886. Вместо готового хлористого алюминия могут применяться алюминиевые стружки, хорошо промытые спиртом и эфиром, при чем в колбу пропускается хлористый водород ¹.

Также могут применяться смесь алюминиевых стружек с сулемой.

Последняя быстро разъедает алюминий и превращает его в хлорид. ²

Во многих случаях можно обратно прибавлять реагирующие вещества к хлористому алюминию, покрытому сероуглеродом или петролевым эфиром.

887. Обратная реакция. Хлористый алюминий вызывает также и обратную реакцию — расщепления алкилированных ароматических углеводородов.

При пропускании через полиалкилированный бензол, обработанный хлористым алюминием, тока хлористого водорода, происходит постепенное отщепление боковых цепей в форме хлоропроизводных. ³

Так, гексаметилбензол превращается в пентаметилбензол, затем в тетраметилбензол (1, 3, 4, 6 и 1, 3, 4, 5) и триметилбензол (1, 3, 4 и 1, 3, 5) в м и п — ксилолы и наконец в толуол и даже бензол.

888. Также может случиться, что боковая цепь, оторванная от одной углеводородной молекулы, присоединится к другой.

Если смесь полиэтилбензола и бензола обработать хлористым алюминием, особенно в токе хлористого водорода, уносящего хлористый этил, то они превращаются в этилбензол. ⁴

Этилбензол в присутствии хлористого алюминия превращается в бензол и диэтилбензол. При этом происходит также и изомеризация.

Отщепляющийся жирный остаток снова присоединяется к той же молекуле. Пара и метаксилолы взаимно превращаются друг в друга; псевдокумол (триметилбензол 1, 3, 4) дает мезитилен (1, 3, 5). ⁵

889. Полученные результаты. Реакция может осуществляться с различными ароматическими углеводородами, бензолом и его гомологами, также с нафталином и дифенилом. Гомологи бензола часто дают результаты лучшие, чем он сам.

Примененная вначале только к хлористым алкилам эта реакция с успехом идет и с однохлорированным производным циклогексана. Хлорциклогексан с бензолом дает фенилциклогексан. ⁶

Метод применим также и к хлорированным производным метиловых эфиров ROCH_2Cl , которые с ароматическим углеводородом дают эфир ROCH_2R .

Для бензола реакция хорошо протекает на холоду, но дает выход только 30%, вследствие одновременного образования хлористого бензила и отщепления спирта (818). ⁷

Ароматические углеводороды, хлорированные в цепи, как хлористый бензил $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ ⁸ и однохлористые и бромистые этиленовые производные также дают хорошие результаты. Монобромэтилен $\text{CH}_2:\text{CHBr}$ дает с бензолом стирол. ⁹

890. Дигалоидные производные тоже применяются в этой реакции. 1-2-дихлорэтан дает с бензолом симметричный дифенилэтан. ¹⁰ 1-1-дибромэтилен дает 1-1-дифенилэтилен, ¹¹ этилиденхлорид $\text{CH}_2:\text{CHCl}_2$ дает

¹ Gattermann и Stockhausen, B. 25, 3521 (1891).

² Radziewanowsky, B. 28, 1135 (1895).

³ Jacobsen, B. 18, 339 (1885).

⁴ Radziewanowski, B. 27, 3225 (1894). — Bödler и Halse, Bl. (4) 19, 444 (1916).

⁵ Anschütz и Jmmerdopf, Ber. 17, 2816 (1884) и 18, 657 (1885).

⁶ Koursanof, Bl. 28, 271 (1902).

⁷ Sommelet, C. r. 157, 1443 (1913).

⁸ Friedel и Crafts, Ann. ch. (6) 1, 478 (1884).

⁹ Anschütz, Ann. 235, 231 (1886).

¹⁰ Silva, C. r. 89, 606 (1879).

¹¹ Demole, B. 12, 2245 (1879).

1-1'-дифенилэтан $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ¹, но реакция в этом случае усложняется побочным образованием этилбензола ². Бензилиденхлорид $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$ с пятикратным по весу количеством бензола и небольшим количеством хлористого алюминия дает трифенил метан ³. Этот последний может быть также получен из хлороформа и бензола ⁴.

II. Синтезы кетонов

891. Реакция Friedel и Crafts еще более удобна для приготовления веществ кетонного характера. Для этого заставляют реагировать ароматические углеводороды с хлорокисью углерода или хлорангидридами жирных и ароматических кислот.

Хлорокись углерода дает с бензолом бензофенон



Хлористый ацетил дает с бензолом ацетофенон



892. Равные молекулярные количества углеводорода и хлорангидрида кислоты смешиваются при полном отсутствии влажности и обрабатываются таким количеством лигроина или нитробензола, чтобы получить совершенно прозрачный раствор. Этот раствор маленькими порциями вносится в другую колбу, заранее содержащую такой же объем растворителя и хлористый алюминий в количестве равном весу хлорангидрида. Нагревают медленно на водяной бане до тех пор, пока не перестанет выделяться хлористый водород. В качестве растворителя наиболее удобен нитробензол, так как он растворяет хлористый алюминий ⁵.

Можно работать и обратным путем, присыпая хлористый алюминий к указанной смеси реагентов.

893. Результаты. Хлористый ацетил дает с бензолом ацетофенон ⁶ $\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$, хлористый бензоил: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ дает с бензолом бензофенон ⁷ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$, который можно получить также конденсацией хлорокиси углерода с бензолом. Бромистый бензоил ведет себя с бензолом в присутствии хлористого алюминия таким же образом ⁸.

Нитрированные, хлорированные и бромированные в ядре ароматические хлорангидриды кислот могут применяться так же. Мета-нитро-бензоилхлорид

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \diagup \text{NO}_2 \\ \diagdown \text{COCl} \end{matrix}$ дает с бензолом мета-нитробензофенон $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ 1.3 ⁹.

То же самое и в случае хлористого ¹⁰ и бромистого ¹¹ производного. Хлорангидриды двусосновых кислот дают дикетоны. Хлорангидрид янтарной кислоты, растворенный в сероуглероде, дает с бензолом дифенил-

¹ Silva, Bull. 36, 66 (1880). — 41, 448 (1884).

² Genoressse, Bull. 49, 579 (1888).

³ Linebarger, Am. 13, 557 (1891).

⁴ Friedel и Crafts, Bull. (2) 37, 6 (1882) E. и O. Fischer, A. 194, 252 (1878); Allen и Kölliker, A. 227, 107 (1885).

⁵ Behn, Герм. пат. 95 901.

⁶ Friedel и Crafts, Ann. Ch. (6) 14, 455 (1888).

⁷ Friedel и Crafts, Ann. Ch. (6) 1, 510 — 518 (1884).

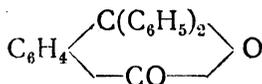
⁸ Olivier, R. 37, 205 (1918).

⁹ Geigy и Königs, B. 18, 2401 (1885).

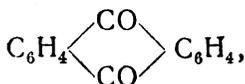
¹⁰ Ower-ton, B. 26, 29 (1893), Hantzsch, B. 24, 57 (1891). Demuth и Ditarich, B. 23, 309 (1890).

¹¹ Cathcart и Meyer, B. 25, 1498 (1892).

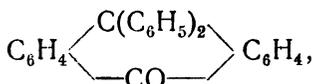
1-4-бутадион. ¹ Такое-же отношение показывают хлорангидриды малоновой и глутаровой кислот. ² о-Фталоил-хлорид, благодаря таутомерии, в зависимости от условий дает различные соединения. Можно получить дифенилфталид



вместе с антрахиноном ³



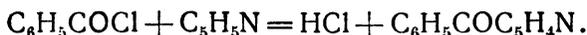
также и дифенилантрон ⁴



или бензоилбензойную кислоту ⁵ и другие продукты. ⁶

Хлорангидриды кислот в присутствии хлористого алюминия действуют также и на пиридин и на хинолин и дают кетоны, если присутствуют следы тионилхлорида.

Так из хлористого бензоила и пиридина образуется пиридинфенилкетон. ⁷



894. CSCl_2 дает с ароматическими углеводородами тиокетоны. С бензолом получается тиобензофенон: ⁸



III. Образование амидов

895. С хлормочевиной $\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$ ароматические углеводороды дают амиды. Из бензола получается бензамид: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$. ⁹

IV. Замыкание кольца

896. Хлористый метилен дает с дифенилом флуорен $\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_2$ ¹⁰.

897. Тетрабромэтан (1.1.2.2.) или ацетилентетрабромид дает с бензолом антрацен



Эта конденсация может быть произведена с двумя одинаковыми молекулами или даже одной.

¹ Claus, B. 20, 1375 (1887).

² Anger, A. ch. (6) 22, 349 (1891).

³ Friedel и Crafts, A. ch. (6) 1 523 (1884); Bayer, A. 202, 51 (1880).

⁴ Haller и Guyot, Bl. (3) 17, 873 (1897).

⁵ Scheiber, A. 389, 121 (1912).

⁶ Copisarow, Ch. Soc. Trans. 111, 10 (1917).

⁷ Wolfenstein и Hartwig, B. 48, 2043 (1915).

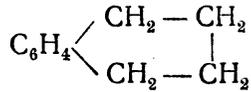
⁸ Bergren, B. 21, 341 (1888).

⁹ Gatterman, A. 244, 29 (1888).

¹⁰ Adam, A. ch. (6) 15, 253 (1888).

1-фенил-2-хлорэтан $C_6H_5CH_2CH_2Cl$, растворенный в сероуглероде или лигроине переходит быстро в нерастворимую смолу $(C_6H_4CH_2CH_2)_x$.¹

1-4-фенилхлорбутан $C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2Cl$, растворенный в шестикратном количестве лигроина и обработанный равным ему по весу количеством хлористого алюминия при нагревании на водяной бане дает с хорошим выходом тетрагидронафталин



1-фенил-5-хлорпентан дает в тех же условиях фенилциклопентан с т. к. 213° .²

898. Раньше было уже указано (174) каким образом Friedel и Crafts объясняют роль хлористого алюминия. Что он является катализатором, в этом не может быть сомнения, несмотря на то, что в некоторых случаях приходится применять его в количествах, больших чем количество углеводорода.

Это бывает в том случае, если продукты реакции дают соединение с хлористым алюминием и тем уменьшают его каталитическую активность.³

899. Другие катализаторы — хлориды.

В реакции Friedel'я и Crafts'а возможно вместо хлористого алюминия применять и другие безводные хлориды.

К таким хлоридам принадлежат: хлористый цинк, хлорное и хлористое железо, хлорное олово и пятихлористая сурьма.

Хлорное железо удобно применять для приготовления кетонов.⁴

Бензоилхлорид и бензол дают в его присутствии бензофенон.⁵

Действие его и других упомянутых хлоридов не так бурно, как у хлористого алюминия и поэтому уменьшается количество побочных продуктов. Выход для бензофенона будет с хлористым алюминием 70—71%, с хлорным железом 60—62% и с хлористым цинком 28—32%.⁶

Хлористый алюминий не годится при конденсации толуола с хлорированным метиловым эфиром (889). Лучшие результаты получаются в присутствии пятихлористой сурьмы или хлористого олова.⁷

Хлористый цинк и еще лучше металлический цинк, быстро образующий известное количество хлорида, рекомендуется для реакций с нафталином.⁸ В его присутствии из смеси нафталина с хлорангидридами α -и β -нафтойных кислот образуются динафтилкетоны.⁹

900. Природа получаемых изомеров меняется при замещении хлористого алюминия другими хлоридами. Хлористый изобутил дает с толуолом в присутствии хлорного железа пара-метилизобутилбензол, в присутствии хлористого алюминия мета-производное.¹⁰

Образование ароматических аминов с помощью реакции Гофмана

901. Следы иодистой меди вызывают соединение первичных аминов с бромбензолом с выделением бромистого водорода.

¹ An schütz, A. 235, 165 (1886).

² V. Braun и Deutsch, B. 45, 1267 (1912).

³ Heller и Schülke, B., 41, 3267 (1908).

⁴ Nencki, B. 30, 1766 (1897), — B. 32, 2414 (1909). — Meissel, B. 32, 2419 (1899).

⁵ Hamonet и Stöber, Bl. (3) 6, 151 (1891).

⁶ Gangloff и Hendresen, Am. Soc. 39, 1420 (1917).

⁷ Sommelet, C. r. 157, 1443 (1913).

⁸ Alexyeff, Meth. de transform. des comb. org. Paris 1891, 186.

⁹ Grugarewic и Merz, B. 6, 1242 (1877)

¹⁰ Bialobrzesky, B. 30, 1773 (1897).

Можно применять и ацетилированные амины. При кипячении в течение 15 часов 90 г бромбензола с 10 г ацетанилида, 6 г углекислого натрия и небольшого количества иодистой меди образуется ацетилдифениламин, легко превращающийся далее в дифениламин.

Вместо иодистой меди можно применять медь вместе с иодом или медь и иодистый калий.¹ Присутствие медного порошка усиливает при 170° под давлением превращение хлорнитробензола аммиаком в аминонитробензол.²

Медь также усиливает реакцию между анилином или его гомологами и о-хлорбензойной кислотой и 2-4-хлорнитробензойной кислотой, превращая их в аминокислоты.³

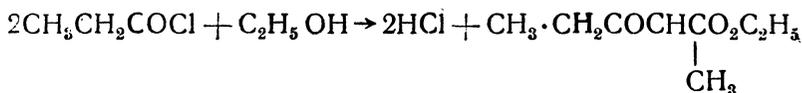
Пиридин, нагреваемый с хлористым бензилом и небольшим количеством медного порошка в течение семи часов до 250°, дает с хорошим выходом 2- и 4-бензилпиридин.

Пиридин и иодистый этил дают этилпиридин. Медь может быть заменена хлористой медью. Порошок алюминия и магния менее активен.⁴

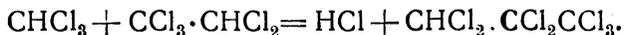
Конденсации, вызываемые безводными хлоридами в алифатическом ряду

902. Применение хлорного железа для каталитических реакций в жирном ряду дает хорошие результаты.

Две молекулы хлористого пропионила и одна молекула спирта дают эфир кетонокислоты.⁵



903. Хлороформ и пентахлорэтан соединяются в присутствии хлористого алюминия, водорода отщепляя хлористый и дают гептахлорпропан.



Отщепление молекулы хлористой, бромистой и иодистой щелочи

904. Ароматическое галоидопроизводные, хлор-, бром-, иод бензол дают со щелочными фенолятами фениловый эфир. Но практически это осуществляется с очень плохими выходами. Однако смесь этих веществ в присутствии медного порошка при 150—200° под давлением дает выход 25% для хлорида, 82% для бромиды и 78% для иодида. Этим способом можно также готовить эфиры многоатомных фенолов.⁷

¹ Goldberg, B. 40, 4541 (1907).

² D. R. P. 204 591.

³ Ullmann, A. 355, 312 (1907).

⁴ Чичибабин и Рюмшин, Ж. 47 1297 (1915).

⁵ Hammett, Bl. (3) 2, 334 (1839).

⁶ Prins, J. pr. 89, 414 (1914).

⁷ Ullmann и Spangiel, A. 360, 83 (1907).

ГЛАВА XV

Расщепление и конденсация углеводородов

905. При высоких температурах углеводороды распадаются. Водород отщепляется и одновременно происходит разложение молекулы на группы CH_3 , CH_2 , CH , которые в момент своего возникновения соединяются в новые молекулы. Этим путем образуется сложная смесь соединений различного строения, состояние — которое Berthelot обозначил как „пирогенетическое равновесие“ и которое по мере повышения температуры характеризуется, с одной стороны, увеличением выделения водорода и метана, а с другой — образованием богатых углеродом соединений и высокомолекулярных углеводородов.

906. Эта реакция разложения применена нефтяной промышленностью в форме так наз. крекинг-процесса. Он был случайно открыт в 1861 г. в Нью-Йорке (New Jersey) и состоит в том, что пары нефти подвергаются нагреванию до температур выше темнокрасного каления. При этом, кроме имеющих применение газов, получаются новые углеводороды, которые увеличивают содержание в нефти или тяжелых смазочных масел, или легкого бензина. Влияние нагревания можно заметить уже около 325° , но только при красном калении оно становится значительным. Присутствие катализаторов понижает температуру реакции и облегчает ее протекание. В этом смысле действуют тонко раздробленные металлы: медь, железо, кобальт, никкель, платина, магний, алюминий. Они могут быть заменены также и безводными окисями титана, цинка, глинозема и т. д. ¹

Возникает вопрос, какого рода будет пирогенетическое превращение углеводородов в отсутствие катализаторов.

Этот вопрос исследован, особенно для бензола, для нефти и смеси углеводородов так наз. сольвент-нафты.

907. Бензол ниже 500° не изменяется. С 500° начинается дегидрирование в дифенил, количество которого увеличивается по мере повышения температуры и достигает максимума при 750° . Кроме того образуется дифенилбензол. При этом выделяется уголь и освобождается водород. Ниже 800° ни ацетилен, ни нафталин не образуются. ²

908. Американская нефть при нагревании дает при 450 — 875° все возрастающие количества газа. Плотность перегоняющихся жидких продуктов уменьшается. Между 450 и 600° в них больше всего толуола, затем по количеству идет ксилол и последним бензол, но ни нафталина, ни антрацена не образуется. При 650° содержание бензола меньше, чем толуола, но уже превышает ксилол. При 700 — 850° содержание бензола превышает толуол и особенно ксилол. Образование нафталина начинается при 750°

¹ Зелинский, Ж. 47, 1808 (1915).

² Zanetti и Egloff, J. Ind. Eng. Chem. 9, 356 (1917).

и антрацена при 800°, и для обоих быстро возрастает с увеличением температуры. Из 100 частей нефти больше всего получается бензола, при 750° — 4,7 части, толуола 3,1 при 650° и больше всего ксилола, 1,9 ч. при 700°. При 800° найдены 2 ч. нафталина и 0,3 ч. антрацена. Кроме этих продуктов встречаются различные алифатические углеводороды.¹

909. Сольвент-нафта содержит значительные количества ароматических углеводородов большого молекулярного веса. В стальной бомбе под давлением 11 атм. и при температуре между 500—800° она дает большое количество низших ароматических углеводородов. Наибольшее содержание бензола получается при 800° и достигает 42,5%; наибольшее содержание толуола 39,9% при 750°. Но по мере повышения температуры выход жидких продуктов значительно уменьшается вследствие обильного выделения газа и образования твердых продуктов (углеводородов с конденсированными кольцами). Максимальные выходы на 100 ч. сольвент-нафты такие: бензола 15—9 ч. при 800° и толуола 20,6 при 750°.²

Терпентиное масло дает при красном калении большое число газообразных и жидких углеводородов, в которых были обнаружены бензол, толуол, метаксилол, нафталин, антрацен,³ метилантрацен и фенантрен.⁴ При едва заметном красном калении получают кроме терпена с высокой температурой кипения, изомерного пинену, изопрен, C₅H₈, бензол и его гомологи и политерпены.⁵

Действие катализаторов

910. Действие катализаторов в этих реакциях направляется главным образом в сторону понижения температуры разложения и тем самым способствует устойчивости легко разрушающихся продуктов реакции. Вообще очень сильно действуют никкель и железо. Они приводят к широкому дегидрированию и к обугливанью, увеличивающемуся с температурой.

911. Алифатические углеводороды. На метан никкель действует при 350° весьма умеренно; при 390° выделение угля становится уже заметным.⁶ При 910° разложение идет не очень быстро; выдержанный в пустой трубке при этой температуре в течение десяти минут метан дает только 10% свободного водорода. Присутствие кремнекислоты не увеличивает разложения. С известью образование водорода достигает 35%, с древесным углем 69% и в присутствии металлического железа 73%.⁷

Этан медленно разлагается при 325° с выделением угля, метана и свободного водорода.

Пентан подвергается такому же разложению. При 350—400° образуется метан и близкие углеводороды, сопровождаемые осаждением угля на никкеле.

Удлинение углеродной цепи способствует более легкому разложению,⁸ при чем жидкие углеводороды, входящие в состав пенсильванской нефти, начинают разлагаться только выше 550°, около 600°.

912. Этиленовые углеводороды.

При пропускании этилена выше 300° над восстановленным никкелем металл начинает медленно вспухать в черную объемистую массу, запол-

¹ Egloff и Twomley, J. Phys. Chem. 20, 121 (1916).

² Egloff и Moore, J. Ind. Eng. Chem. 9, 40 (1917).

³ Berthelot, A. ch. (3) 39, 5 (1858) и (4) 16, 165 (1869).

⁴ Schultz, B. 10, 114 (1877).

⁵ Filden, A. ch. (6) 5, 120 (1885).

⁶ Sabatier и Senderens, A. ch. (8) 4, 435 (1905).

⁷ Slater, Chem. Soc. Trans. 109, 160 (1916).

⁸ Sabatier и Senderens, A. ch. (8) 4, 435 (1905).

нящую и наконец закупоривающую трубку. Этилен нацело исчезает и превращается в газ, состоящий из этана и водорода. Чем выше температура, тем меньше содержание этана и при темнокрасном калении можно обнаружить лишь его следы.

Этилен в присутствии никкеля сначала распадается на углерод и водород, этот последний тотчас присоединяется к части этилена и образует этан, разлагающийся далее в метан и тем сильнее, чем выше температура.

Никкель остается распределенным среди выделившегося угля.¹

Пропилен разлагается таким же образом. Разложение однако протекает медленнее и наблюдается вспучивание металла. Разложение можно заметить при 210°, и при 350° оно уже значительно. Выделяющиеся газы состоят из пропилена, пропана, этилена, этана и водорода.² Все вообще этиленовые углеводороды показывают такое же отношение. Напр., триметилэтилен дает насыщенный углеводород вместе со смесью низших гомологов и с углем. Кобальт действует подобно никкелю, но менее энергично. При 360° и даже при 425° он вызывает для этилена только медленное обугливание, без быстрого вспучивания и оставляет много этилена неизменным.

Железо действует, начиная только с 350°, и еще медленнее, чем кобальт. Платиновая чернь и губчатая платина или восстановленная медь ниже 400° не проявляют никакого действия на этилен и пропилен³.

913. Ацетиленовые углеводороды. Аналогично, но гораздо сильнее протекает дегидрирование над тонко раздробленными металлами для ацетиленовых углеводородов и особенно для самого ацетилена, могущее идти по двум различным направлениям, иногда одновременно. Первый вид дегидрирования легко осуществляется платиной и железом, второй особенно медью. Никкель действует в обоих направлениях.

914. Первый вид реакции. Чистый ацетилен над платиновой чернью, нагретой выше 150°, быстро разлагается на углерод и водород. Выделяющееся при разложении тепло доводит платину до раскаливания. От этого усиливается разложение и образуется сильно вспученная углистая масса, и ацетилен, избежавший разложения, полимеризуется в бензол, стирол, гидрированный нафталин и антрацен. Moissan и Mourguet.⁴ наблюдая это явление, не заметили существования побочной реакции, позднее точно выясненной Sabatier и Senderens.⁵

Водород, отщепляющийся от одной части ацетилена, действует в присутствии платины на другую его часть и образует этан и этилен.

Количество жидкого продукта очень невелико и состоит главным образом из бензола. Здесь приводится состав получающегося газа:

ацетилена	66,2
паров бензола	2,8
этилена	25,4
этана	0,6
водорода	5,0

915. Действие восстановленного железа при 450° еще сильнее. Оно раскаляется уже при пропускании ацетилена при обыкновенной температуре. В трубке, наполненной железом, не подвергающейся нагреванию извне, вся реакция сосредоточивается в одном накаленном месте. Продуктами разложения будут черный объемистый уголь, обволакивающий железо и коричневатая жидкость, почти нацело состоящая из ароматических угле-

¹ Sabatier и Senderens, C. r. 124, 616 и 1358 (1897).

² Sabatier и Senderens, C. r. 134, 1128 (1902).

³ Sabatier и Senderens, A. ch. (8) 4, 433 (1905).

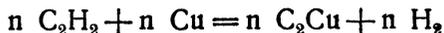
⁴ Moissan и Mourguet, C. r. 122, 1241 (1896).

⁵ Sabatier и Senderens, C. r. 131, 40—187—267 (1900).

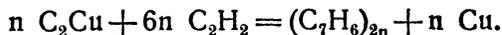
водородов. Газы состоят главным образом из ацетилена, ускользнувшего от дегидрирования и насыщенного парами бензола. Если трубка по всей длине нагрета до температуры выше 180°, то ацетилен дегидрируется и вне раскаленного места. Тогда выделяющийся газ содержит очень мало ацетилена, но главным образом водород, этилен, этан и пары высших углеводородов.

916. Второй вид реакции. Если ацетилен пропускать при температуре немного выше 180° над легкой, восстановленной при низкой температуре медью, то тотчас заметно, что медь становится коричневой, и давление в трубке падает вследствие быстрого уплотнения газов. Если начальная скорость пропускания газа была 20 см. в минуту, то проходит некоторый интервал, пока ток газа установится. Затем медь начинает быстро вспучиваться, ее коричневый цвет светлеет, трубка скоро закупоривается, и газ не может больше проходить. Жидкость, конденсирующаяся из выделяющихся газов, представляет собою смесь этиленовых и ароматических углеводородов (бензол, стирол и т. д.). Благодаря присутствию стирола она через некоторое время затвердевает. Выделяющееся из трубки скудное количество газа содержит ацетилен, водород, этан и главным образом этиленовые углеводороды: этилен, пропилен, бутулен и т. д., вместе составляющие почти $\frac{2}{3}$ газа. Медь распределяется по этой твердой коричневой массе. Если часть ее поместить в другую трубку и снова пропускать ацетилен при 180—250°, то опять наблюдается вспучивание и закупорка трубки. Если эту процедуру повторить несколько раз, то в конце концов получается масса, уже при нагревании на ацетилен не действующая. Это твердая, более или менее сильно окрашенная в темно-желтый цвет, масса под микроскопом выглядит, как войлок из очень тонких нитей. Она очень мягкая и легкая и может быть смята в массу, напоминающую трут. Это — углеводород общей формулы C_7H_8 и содержащий в себе немного меди (1,5%). Он носит название „купрен“¹ и имеет тот же² состав, как и углеводород, возможно гексафенилциклогексина $C_6H_6(C_6H_5)_6$, образующийся из хлористого бензила (880) или при дегидратации бензилового спирта (714).

Образование купрена без сомнения объясняется предварительным образованием неустойчивого ацетиленового производного меди, снова далее реагирующего с ацетиленом:



и далее



Регенированный металл может бесконечно продолжать реакцию. Освобождающийся водород дает с частью ацетилена этиленовые углеводороды. Плотная медь в листочках или в виде тонкой проволоки действует на ацетилен таким же образом. Она покрывается при этом коричневым слоем, изменяющим свой цвет в желтый по мере увеличения толщины.

917. Если через слой меди, нагретый выше 250°, пропускать быстрый ток ацетилена, она раскаляется и быстро вспучивается. Одновременно образуются купрен и уголь вследствие соединения обоих видов реакции.

918. Восстановленный никкель обыкновенно вызывает обе эти реакции одновременно. Восстановленный и освобожденный от адсорбированного водорода никкель самопроизвольно в присутствии ацетилена не раска-

¹ Sabatier и Senderens, Bl. 21, 530 (1899). — С. r. 130, 250 (1900). — Sabatier, 3 Congr. de l'Acetyl. Pafis. 1900, 345. — 4 Congr. Chim. App. Paris 1900, 3, 134.

² Sabatier и Mailhe, A. ch. (8) 20, 298 (1918).

ляется и не действует даже при 150°. Только при 180° начинается слабое действие без раскаливания и остающееся без изменения очень долго, если ток газа не слишком быстрый. Металл постепенно чернеет и вспучивается и обрастает твердой, коричневатой шелковистой, нитеобразной массой углеводорода, напоминающего купрен. Его образование происходит очень медленно и при попытке ускорить его нагреванием или более сильным пропусканием ацетилена никкель накаливается и вызывает разложение и обугливание.

Если же пропускать ацетилен над свежес восстановленным никкелем без предварительного удаления из него водорода, никкель тотчас раскаляется и вызывает обугливание и разложение с последующим гидрированием ацетилена и образованием ароматических углеводородов. Все эти явления указывают, что никкель при 180° проявляет тройное действие на ацетилен:

1. Быстрое разрушение на углерод и водород вместе с полимеризацией в ароматические углеводороды.

2. Медленную конденсацию ацетилена в твердый углеводород, без сомнения идентичный купрену.

3. Гидрирование ацетилена и ароматических углеводородов и образование насыщенных, ненасыщенных и алициклических углеводородов. В трубке, совсем не нагреваемой извне, раскаливание сохраняется в одном только месте и вызывает реакцию по первому типу, при чем большая скорость газового потока, совершенно уничтожает возможность последующего гидрирования.

В этих условиях работали Moissan и Mougeu.

919. При температурах ниже 350° с восстановленным кобальтом, свободным от никкеля, не наступает самопроизвольного раскаливания, но его легко добиться, если трубку нагревать в одной точке, а весь слой держать при 200°. Его отношение занимает среднее положение между никкелем и железом. Трубка покрывается черной углистой массой, обволакивающей кобальт. В ней можно обнаружить следы нитеобразного углеводорода, похожего на купрен.¹

920. В форме опилок никкель, железо, кобальт и медь действуют на жирные углеводороды не так интенсивно.

Порошок магния действует при 600° на метан, этан, этилен, ацетилен и вызывает почти 95% разложения.

Порошок алюминия вблизи своей температуры плавления вызывает жадное разложение.

Платина разлагает на 70—80%.²

Гексан в железной трубке под повышенным давлением при 650—750° в присутствии глинозема подвергается сильному разрушению.³

921. Циклические углеводороды. Как уже было упомянуто выше (640) циклические гидрированные углеводороды в присутствии тонко раздробленных металлов теряют водород и дают ароматические соединения; но эти последние, бензол, и его гомологи, нафталин, антрацен и т. д. в свою очередь подвергаются разложению, в сторону образования углерода и водорода, при чем сначала тем же путем, что и для жирных углеводородов, и в этом случае отделяются неустойчивые осколки: CH_2 и CH .

Такое же каталистическое разложение может быть вызвано и окислами металлов.

Тонко раздробленные никкель, железо, кобальт при температуре выше 400°, и особенно энергично при темнокрасном калении, действуют на гидри-

¹ Sabatier и Senderens, A. ch. (8) 4, 430 (1925).

² Кузнецов, В. 40, 2871 (1907).

³ Ипатьев и Дергелевич, Ж. 43, 1401 (1914).

розанные циклические углеводороды, включая терпены, и вызывают одновременно с дегидрированием, протекающим и при более низкой температуре (640), по мере увеличения нагревания, также разложение и все возрастающее выделение углерода. Медь вызывает меньшее обугливание.

Ароматические углеводороды, бензол и его гомологи сами по себе меньше способны к разложению тонко раздробленными металлами, но подвергаются ему легко в момент образования при дегидрировании циклогексановых или терпеновых углеводородов.

922. Пинен. Действие накаливаемой докрасна трубки на проходящие пары пинена было рассмотрено выше (906). Обычно пользуются железной трубкой, иногда наполненной фарфоровыми черепками. Вероятно эти вещества имеют влияние на направление разложения. Применяя легкую тонко раздробленную медь (60) в стеклянной трубке, при температуре 600—630° можно получить быстрое выделение газа с сильной светильной способностью, состоящего из водорода и низших углеводородов.

При очень медленном пропускании 100 объемов пинена они дают 81 объем жидкого конденсата со следующими температурами кипения:

13,3 об.	ниже	95°
27 "	при	95—150°
31,4 "	"	150—185°
9,3 "	выше	185°

После обработки серной кислотой, растворяющей все терпены, этиленовые и диэтиленовые углеводороды, объем жидкости уменьшается до 31,5 об. Эта оставшаяся часть нацело нитруется и состоит из 19 объемов цимолы и метилэтилбензола, 10 объемов метаксилола и толуола и небольшого количества бензола.

В самых летучих частях конденсата обнаружено не больше 2 объемов изопрена. Полученные при этом терпены почти неактивны в поляризованном свете.

923. Восстановленный никкель действует при 600° более интенсивно, чем медь и вызывает сильное обугливание вследствие разрушения этиленовых и диэтиленовых углеводородов (912). Выделяющиеся газы содержат много водорода, количество жидкого конденсата незначительно и большая часть его приходится на насыщенные углеводороды, образовавшиеся вследствие гидрирующего влияния металлов на непредельные углеводороды, что дает углеводороды, не подвергающиеся действию серной и азотной кислот.¹

Реакции, протекающие в присутствии водорода

924. Действие тонко раздробленных металлов на углеводороды прежде всего проявляется в отщеплении водорода, идущего далее на гидрирование образовавшихся обломков молекулы. Возможно, что прибавленный заранее к углеводороду водород будет этому способствовать и ускорять гидрирование отщепляющихся обломков.

Это действительно отмечено в случае циклогексановых углеводородов (640) и образующихся из терпенов ароматических углеводородов. Гидрирование, проводимое при высокой температуре, необходимой для разложения углеводородов, неизбежно должно приводить к продуктам, образующимся за счет присоединения водорода к осколкам.

925. Ацетилен. Уже раньше (424) было указано, что при гидрировании над никкелем при низкой температуре ацетилен кроме этана дает известное количество высших насыщенных газообразных и жидких угле-

¹ Sabatier, Mailhe и Gaudion, С. г. 168, 926 (1919).

водородов. Они образуются вследствие разрушения молекулы $\text{CN}:\text{CN}$, наступающего уже при обыкновенной температуре. Освобождающиеся группы CN гидрируются в CH_4 , CH_3 , CH_2 , и соединяются между собой различными способами, образуя более или менее сложные молекулы насыщенных углеводородов. После 28 часового непрерывного опыта над никкелем при 200° *Sabatier* и *Senderens* получили около 20 см^3 прозрачной желтой жидкости, с прекрасной флуоресценцией и запахом очищенной нефти. Она начала кипеть при 45° и перегонялась на половину до 150° . При 250° оставался небольшой остаток оранжево-желтой, сильно флуоресцирующей жидкости, вероятно содержавшей полициклические углеводороды. Вся жидкость вместе имела удельный вес при 0° 0,791. Смесь серной и азотной кислот действовала на нее очень слабо и удаляла очень мало ароматических углеводородов. Остаток имел удельный вес 0,753 при 0° и состоял почти исключительно из насыщенных углеводородов от пентана до ундекана и т. д., к которым в первоначальной жидкости было примешано немного ароматических углеводородов и олефиновых, легко удаляемых разбавленной серной кислотой.

Удельный вес, запах и флуоресценция делали эту жидкость похожей на пенсильванскую нефть.

926. Если через трубку, нагретую до 300° над восстановленным никкелем, пропускать свободный от водорода ацетилен, то вследствие разложения его на углерод и водород происходит энергичное накаливание (918). При этом часть ацетилена будет подвергаться действию высокой температуры и, как это нашел *Berthelot*, превратится тотчас в бензол и другие ароматические углеводороды.

Другая часть, распавшаяся на группы CN , вместе с ароматическим углеводородом задержавшаяся в частях катализатора, имеющих температуру $200\text{—}300^\circ$, будет подвергаться гидрированию. В охлажденном приемнике можно собрать значительное количество жидких углеводородов зеленых в отраженном свете и красноватых в проходящем, напоминающих сырую нефть. Если эту жидкость подвергнуть гидрированию над никкелем при 200° , получается бесцветная жидкость, не подвергающаяся действию азотно-серной кислоты, разделяющаяся при перегонке на целый ряд частей, удельные веса которых подходят к весам соответственных фракций кавказской нефти.

Главная масса состоит из алициклических углеводородов, полученных гидрированием ароматических, образовавшихся из ацетилена в раскаленных частях катализатора.

Как и в кавказской нефти здесь присутствует некоторая доля насыщенных углеводородов, появившихся вследствие гидрирования и соединения групп CN .

927. Если над раскаленным слоем пропускать смесь ацетилена с водородом, то содержание насыщенных метановых углеводородов увеличивается и уменьшается количество циклических.

Если гидрирование протекает около 300° , то циклогексановые углеводороды образуются лишь частично, наряду с известным количеством ароматических, и тогда мы имеем галицийскую нефть.

928. Аналогичные реакции могут быть проведены над тонко раздробленным кобальтом и даже в известной степени над железом. На основе этих ими установленных фактов *Sabatier* и *Senderens* высказали простую теорию возникновения природной нефти. В глубинах земной коры действительно находятся большие количества щелочных и щелочноземельных металлов, также как и карбидов. Через трещины и расщелины на земной поверхности проникает вода и, приходя в соприкосновение с ними, выделяет водород и ацетилен в меняющихся пропорциях. Если водород нахо-

дится в большом избытке, то газы, придя в соприкосновение с включенными в породы железом, никкелем и кобальтом ниже 200°, дадут американскую нефть с большими количествами горючих газов, в которых, как в Питсбургском природном газе, содержится много метана и свободного водорода. ¹

Применение безводного хлористого алюминия

929. Безводный хлористый алюминий при высокой температуре превращает алифатические углеводороды в более высокие и более низкие. Так, аминен дает метан и гексан и более высокие углеводороды. ²

930. Действие его на ароматические углеводороды сильнее и проявляется более правильно, как это было уже указано (887), частью в разложении молекулы, частью в конденсации их в более крупные молекулы. Этилбензол превращается, с одной стороны, в бензол, с другой — в диэтилбензол (888).

Ксилол, предпочтительнее *m*-ксилол, после 5-минутного кипячения с 2% хлористого алюминия дает 29% углеводородов, кипящих ниже 135°. Продолжительное кипячение увеличивает этот выход не больше как до 34%, не повышает выхода и увеличения количества катализатора. Получаются главным образом бензол и немного толуола. Даже под давлением 18 атм. не удастся повысить содержание этого последнего. ³

Цимол, нагреваемый с хлористым алюминием в количестве одной трети своего веса, дает смесь 2 частей бензола, 42 частей толуола и 7 частей большей частью *meta*-ксилола, с небольшой примесью диизопропил- и метилдиизопропилбензола. Увеличение количества катализатора повышает содержание бензола и понижает содержание толуола. ⁴

931. Нафталин при нагревании в автоклаве до 330° и 10 атм. давления в течение 20 мин. с 4% хлористого алюминия дает, кроме обугленной смолистой массы, около 32% жидких углеводородов, состоящих почти на половину из дигидронафталина. Он образовался в результате гидрирования за счет другой части нафталина. ⁵

Пинен с хлористым алюминием дает пентан и его гомологи и нафтенy. ⁶

Переработка нефти

932. С помощью подходящих катализаторов можно значительно улучшить процесс крэкинга, увеличивающий содержание легко летучих частей сырой нефти (906). В их присутствии сильно понижается температура реакции и тем сохраняются от разрушения продукты каталитического разложения. Если пары нефти, сырой или освобожденной от бензина, пропускать над тонко раздробленным железом или восстановленной медью при температуре между 400° и темнокрасным калением, то происходит частичное разложение ее составных частей на водород и газообразные и жидкие, частью кипящие ниже 150° углеводороды, отделяющиеся перегонкой.

Остающаяся высококипящая часть может вторично подвергнуться такой же обработке и снова дает газы и легко летучие масла, а остаток обрабатывается в третий раз и т. д.

¹ Sabatier и Senderens, A. ch. (8) 4, 445 (1905).

² Aschan, A. 324, 1 (1902).

³ F. Fischer и Niggemann, B. 49, 1475 (1916).

⁴ Schorger, Am. Soc. 39, 2671 (1917).

⁵ F. Fisher, B. 49, 252 (1916).

⁶ Steinkopf и Freund, B. 47, 411 (1914).

Обильно выделяющиеся газы представляют смесь насыщенных и ненасыщенных соединений и обладают высокой теплотворной и светильной способностью.

Железо имеет недостаток в отношении сильного выделения угля на своей поверхности. Медь выделяет угля меньше, но требует более высокой температуры, около 600°. Низкая температура менее действительна, а выше 800° получается много угля и уменьшается выход бензина. В случае американской нефти, не содержащей частей, кипящих ниже 150°, при однократном пропускании над медью при 600° получается из 1 литра 225 см³ бензина, кипящего ниже 150°.

Одновременно выделяется 120 литров газа, хорошо светящего и с теплотворной способностью около 15 000 кал. на куб. метр.

С течением времени медь, покрываясь обугленной массой, теряет свою каталитическую активность. Для ее регенерирования достаточно пропустить водяной пар, который с углем превращается в водяной газ, не нанося вреда самой меди. Этот водяной газ далее может быть использован для нагревания аппаратов.

Полученный этим способом бензин состоит частью из предельных и ароматических углеводородов, частью из углеводородов, имеющих одну или две двойных связи, могущих окисляться или полимеризоваться и имеющих неприятный запах. В произведенных опытах, количество их достигает 40%. Гидрированием над мелко раздробленными металлами, особенно над никелем при 150—300°, они превращаются в насыщенные соединения и теряют свой неприятный запах. Обе эти реакции можно соединить вместе для непрерывного получения бензина из сырой нефти. Таким образом можно получить до 75% бензина. ¹

933. Для этого способа имеется много патентов. Было также предложено работать при 600° под давлением 6 атм. ²

Один патент предлагает газы, выделяющиеся во время крекинг-процесса, смешивать с аммиаком и пропускать над восстанавливающимися окисями. Водород, освобождающийся при разложении аммиака, присоединяется к непредельным углеводородам и уменьшает выделение угля. Этим способом из мексиканской нефти, содержащей 5-6% серы, можно получить свободный от нее бензин. ³

934. Окислы титана, алюминия, цинка также применяются для этой реакции, особенно для получения ароматических углеводородов из русской нефти. Бакинский бензин (точ. кип. 98-102°) дает 30% ароматических углеводородов, по большей части толуола.

Железные реторты не могут применяться, вследствие сильного выделения угля и скорой изнашиваемости. ⁴

935. В присутствии хлористого алюминия все эти реакции протекают при более низкой температуре (929). Совершенно лишенная влажности нефть нагревается с безводным хлористым алюминием в течение 24-28 часов. Полученные продукты состоят только из насыщенных углеводородов и не нуждаются в обработке серной кислотой. Достаточно промыть едким натром и водой для удаления сероводорода. Хлористый алюминий очищается от угля с помощью хлора при красном калении. Нефть из Оклагомы, дающая при обыкновенном крекинге только 12,5% бензина, здесь дает до 34,8%. ⁵

¹ Sabatier, Фр. патент 400 141 (Май 1909)

² Англ. пат. 17 121 (1913).

³ Англ. пат. 20 470 (1913) и 2838 (1914).

⁴ Зелинский, Ж. 47, 1807 (1915).

⁵ Mack Affe, J. Ind. Eng. Chem. 7, 737 (1915)

936. Вместо хлористого алюминия иногда применяется менее активное хлорное железо. С русской нефтью, бедной бензином, оно дает углеводороды, перегоняющиеся от 40—140°, с 35% гексана и гептана, остальное циклопарафины с 7 и 8 атомами углерода.

Кроме того получают тяжелые углеводороды, напоминающие асфальт ¹

¹ Pietet и Larczynska, BL (4) 10 (1916).

ГЛАВА XVI

Гидрирование жидких жиров и масел

937. Жидкие жиры и масла различного происхождения содержат кроме нейтральных глицеридов насыщенных кислот: $C_n H_{2n} O_2$, пальмитиновой, маргариновой, стеариновой, арахидиновой и т. д. значительное количество эфиров глицерина и кислот этиленового ряда: $C_n H_{2n-2} O_2$: гипогеевой, олеиновой, элаидиновой, эруковой и т. д. или диэтиленового: $C_n H_{2n-4} O_2$, льняной или ненасыщенных оксикислот: $C_n H_{2n-2} O_3$ рицинолевой или еще более непредельных, как линоленовая: $C_{18} H_{30} O_2$ и клупанодоновая $C_{18} H_{28} O_2$. Эти ненасыщенные кислоты, так же как и их глицериды, имеют более низкую температуру плавления, чем соответственные насыщенные:

стеариновая кислота плавится	при 71°
олеиновая " "	14°
рицинолевая " "	26°
линоленовая " "	ниже 18°

Стеарин, тристеарат глицерина, плавится начиная с 71,5°, в то время как триолеат при обыкновенной температуре жидкий. Кроме того многие непредельные жиры обладают неприятным запахом. Отталкивающий запах рыбьего жира зависит от присутствия клупанодоновой кислоты.

938. В следующей таблице приведены средние величины иодных чисел различных жиров.

Масло какао	36	Масло земляных орехов	97
Овечье и бычье сало	35—47	Хлопковое масло	109
Свиной жир	44—70	Кунжутное масло	108
Оливковое масло	80	Маковое масло	133—158
Рапсовое масло	100	Китовая ворвань	127
Миндальное масло	98	Тресковый жир	140—180
Касторовое масло	84	Льняное масло	180
Гусиный жир	77	Клупанодоновая кислота	365—370

939. После присоединения водорода к ненасыщенным глицеридам и превращения непредельных кислот в предельные обычно исчезает их запах и повышается температура плавления.

Sabatier и Senderens в течение 1897—1902 г. установили, что водород в присутствии восстановленного никкеля легко присоединяется по двойной связи при температуре ниже 250°. Они попробовали применить этот метод для гидрирования жидких жиров. Действительно оказалось, что пары олеиновой кислоты при просасывании с помощью тока водорода над никкелем при 280° нацело превращаются в стеариновую кислоту. Восстановленная медь дает такие же результаты и даже при замене водорода водяным газом¹ по патенту Bedford'a² масло испа-

¹ Sabatier, Фр. пат. 394 597 (1907)

² Bedford, Англ. пат. 9112 (1908). Амер. пат. 949 954 (1910)

ряется под уменьшенным давлением в атмосфере водорода и держится при 200° в вертикальном цилиндре, наполненном покрытой никкелем пемзой.

940. Трудность испарения жидких жирных кислот и полная невозможность переведения в парообразное состояние самих жидких масел заставили отбросить этот метод и вместо него вести реакцию в жидком состоянии. В патенте *Nor mann*'а ¹ 1903 г. рассматривается гидрирование в жидком и парообразном состоянии. Гидрирование в жидкой среде вызвало появление многочисленных патентов. Больше чем 200 из них трактуют о выборе и приготовлении катализатора или об аппаратуре.

941. Катализаторы. Чаще всего применяется никкель или сам себе в том виде, в каком он получается при восстановлении окиси водородом, или осажденный на пористых инертных веществах, как пемза, ² кизельгур, ³ асбест ⁴ или древесный уголь. ⁵ Для наполнения этих веществ никкелем они пропитываются раствором никкельсульфата и затем переносятся в раствор углекислого натрия, при чем их поры заполняются осадком углекислого никкеля. Материал затем сушится, прокаливается и обрабатывается водородом при 350° для восстановления окиси в металл. ⁶

942. Были попытки также применять исключительно тонко раздробленный никкель, получаемый при нагревании никкелькарбонила.

Через взвешенный в масле тонко раздробленный никкель пропускается при 180° окись углерода или водяной газ, при этом образуется карбонил, тотчас распадающийся на углекислоту, углерод и металл высокой степени измельчения, вызывающий гидрирование при 220—240°. ⁷

Для гидрирования достаточно такого никкеля в количестве одной тысячной веса масла.

Было также предложено пропитывать никкелькарбонилем пемзу или кизельгур и затем нагревать, отчего металл распределяется по всем частям пористого материала. Такой катализатор, защищенный от доступа воздуха вводится в масло. ⁸

943. Также было предложено заменять никкель его окисью. Касающиеся этого патенты не имеют значения, так как окись начинает действовать только после восстановления в металл. Такая замена предложена *И патъ-вым* (584) и была проверена *Bedford*'ом и *Erd mann*'ом. Они держатся того взгляда, что недоокись Ni_2O ⁹ была бы наиболее активным катализатором. Гидрирование часто производится этим способом. ¹⁰

944. Были рекомендованы и различные соли никкеля. Предложенный *Schönfeld*'ом ¹¹ борат описывается другими химиками как совершенно недействительный. Даже при температуре выше 260° он не превращается в окись, и присутствие борной кислоты по видимому является вредным. ¹²

Органические соли никкеля, ацетат, лактат и особенно формиат, показали

¹ *Nor mann*, Англ. пат. 1515 (1903).

² Англ. пат. *Nor mann*, 1515 (1903).—Англ. пат. *Bedford*, 9142 (1908).—Герм. пат. *Erd mann*, 211 669 и 222 890 (1907).

³ Амер. пат. *Kayser*, 1004 035 и 1008 474 (1911).—Фр. пат. *Wilbuschewitsch*, 426 343 (1910).—Франц. пат. *Crossfield* и *Markel*, 435 249 (1911).

⁴ Герм. пат. *Schwerer*, 190 909 (1906).

⁵ Амер. пат. *Carleton Ellis*. (1912). *Iltner*, *Mat grasses*, 1918, 4964.

⁶ *Wilbuschewitsch*, Англ. пат. 15 439 (1911).

⁷ Жуков, Герм. пат. 241 823 (1910).

⁸ *Schicht*, *Mat. grasses*, 1916, 4634.

⁹ *Bedford* и *Erd mann*, *J. pr.* 87, 425 (1913).

¹⁰ *Bedford* и *Williams*, Фр. пат. 418 355 (1910).—436 259 (1911).—451 155 (1912).—Англ. пат. 29 612 (1912).—Амер. п. 1 026 399 (1912).

¹¹ *Schönfeld*, *Z. Ang.* 27, 601 (1914).

¹² *Erd mann* и *Hack*, *Z. Ang.* 28, 220 (1915).

себя как хорошие катализаторы. ¹ Рекомендуются также вещество, получаемое прокаливанием формиата в токе азота. ²

945. Другие, близко стоящие к никкелю металлы: железо, кобальт, медь применяются реже, хотя они наряду с никкелем играют роль в большом количестве патентов. ³

Платина также не имеет практического применения в виду большой стоимости и отсутствия какой-нибудь особенной, отвечающей этой цене активности.

946. Наоборот палладий, несмотря на большую цену, рекомендуется как катализатор для жиров в силу своей исключительной активности. ¹ Весовой части его достаточно для гидрирования при температуре ниже 100° 10000 весовых частей масла. Наиболее выгодно его применение при 80° под давлением 2-3 атм. водорода. ⁴ Употреблять его лучше всего в форме осадка на инертных веществах, окисях металлов или карбонатах, или на окиси магнезия, или никкеля, или на животном угле. Железо, свинец, цинк, алюминий для этой цели не годятся. ⁵

Наибольшим препятствием для применения палладия является его высокая стоимость. Потери его неизбежны и по расценке опытов составляют 1,60 франков на 100 кг масла.

947. Постоянство катализатора. Многие вещества уменьшают активность катализатора и в короткое время совершенно могут прекратить его действие, присутствуя в масле даже в очень небольших количествах (113). Самыми вредными являются вещества, содержащие серу.

Присутствие сероводорода в количестве одной сотой веса никкеля тотчас делает его неактивным. Так же действуют 2% измельченной серы. Такое же количество сернистого натра действует медленнее. Натрий-сульфат и нитрат, и хлористый никкель не оказывают вреда. Свободный хлор мгновенно убивает никкель. ⁶ В присутствии рыбьего жира и китовой ворвани никкель быстро отравляется. Яд осаждается на металле, так что вновь внесенная порция катализатора возобновляет гидрирование. Поэтому в практике для удаления всех вредных примесей можно встряхивать масло с уже истощенным катализатором.

948. Масло часто содержит свободные кислоты, что также вредно для катализатора. Поэтому лучше нейтрализовать их сначала измельченным мелом или холодным, разбавленным раствором соды. Такое обработанное масло для освобождения от других ядов подвергается нагреванию и перемешиванию с гидратом окиси меди. ⁷

949. Присутствие влаги в масле или водороде при высокой температуре гидрирования может вызвать омыление. Поэтому вся вода из масла должна быть удалена, и водород перед впуском в масло высушивается, напр., охлаждением до —20°. ⁸

950. Истощенные от долгого употребления катализаторы могут быть регенерированы. Для этого они обезжириваются, обрабатываются азотной кислотой и затем вся масса прокаливается.

951. Количество применяемого катализатора. В зависимости от назначения изменяется и количество применяемого катализатора. Скорость реакции почти пропорциональна количеству катализатора. Не

¹ Wimmer и Higgins, Фр. пат. 441 097 (1912).

² Higgins, Mat. grasses, 1917, 4760.

³ Англ. пат. Norman, 15 5 (1903).— Фр. п. Wilbouchewitsch, 426 343 (1910).

⁴ David Day. Амер. пат. 826 089 (1906).

⁵ Verein. Chem. Werke, Герм. пат. 236 488 (1910).— Фр. пат. 427 729 и 434 927 (1911).— Англ. пат. 18 642 (1911).

⁶ Moore, Richter, Arsdell, Mat. grasses, 1918, 5018.

⁷ Ellis и Wells, Mat. grasses, 1917, 4760

⁸ Фр. пат. 485 474 (1917).

следует его слишком уменьшать, так как необходимо по возможности сокращать время соприкосновения масла с катализатором.

Обычно на 100 ч. масла применяются 2-3 части никкеля или свободного или осажденного на инертных веществах. Палладий применяется в значительно меньших количествах.

952. Температура. При гидрировании над никкелем температуру лучше всего держать при 180°. Иногда ее спускают до 150°, а иногда, именно в случае применения окиси, поднимают до 200 и 250°. В присутствии палладия реакция протекает уже при 80—100°. Повышение температуры в большой степени усиливает скорость реакции. С никкелем при 140—180° скорость при повышении температуры на 10° увеличивается на 20%.¹

953. Водород. Водород для гидрирования может готовиться электролитическим путем. Еще лучше получать его пропусканием паров воды над раскаленным железом. Образующаяся окись железа может быть обратно восстановлена водяным газом при красном калении.

Присутствие 0,25—2% окиси углерода заметно уменьшает активность катализатора. Достаточно 6—8% ее, чтобы свести на нет все гидрирование. При этом или начинает выделяться уголь, покрывающий катализатор (614) или водород затрачивается на восстановление окиси углерода в метан.² Такое вредное влияние окиси углерода тем непонятнее, что никкель-карбонил, даже в больших количествах вводимый с водородом в масло, не оказывает влияния, и освобождающийся при его разложении никкель имеет большую каталитическую активность, чем обычный восстановленный никкель.³ Из этого следует, что водяной газ, состоящий из равных объемов окиси углерода и водорода и дающий в присутствии меди хорошие результаты, для гидрирования жиров с никкелем применяться не может.

954. Приготовление водорода из воды и железа может производиться по Bergius'у. Для этого вода обрабатывается железом под давлением при высокой температуре. При 300 атм. давления и 300—400° имеет место следующая реакция: $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$.

Она ускоряется одновременным присутствием хлористого натрия или хлористого железа и металлической меди. В одних и тех же условиях в час получают следующие количества водорода:

с железом и водой при 300°	230 см ³
с железом, водой и FeCl ₂ при 300°	1390 см ³
с железом, водой, FeCl ₂ и Cu при 300°	1930 см ³
с железом, водой, FeCl ₂ и Cu , 340°	3450 см ³

Аппарат вместимостью 45 литров может давать ежедневно 102 м³ водорода. Образующаяся окись представляет тонкий порошок и легко восстанавливается водяным газом. Полученный этим способом водород очень чист, так как карбиды и сульфиды железа жидкой водой не разлагаются. Полученный под давлением 300 атм. водород непосредственно собирается в стальные бомбы.⁴

955. Количество водорода, необходимого для гидрирования масел, зависит от их природы и от содержания непредельных кислот.

Олеиновая кислота требует на каждую тонну около 79 м³ водорода. линоленовая—в два раза больше, а клупанодоновая кислота в четыре.

¹ Moore, Richter и van Arsel, J. Ind. Eng. Ch. 9. 451 (1917).—Mat. grasses, 1918, 5018.

² Maxted, Trans. Farad. Soc. 13, 36 (1918).

³ Maxted, там же 13, 201 (1918).

⁴ Bergius, J. Soc. Ch. Ind. 32, 463 (1913).—Герм. пат. 254 593 и 268 961.

глицериды кислот потребляют водорода соответственно меньше, около 76 м^3 для олеина. Количество водорода потребляется маслом пропорционально его иодному числу.

Льняное масло на каждую тонну требует больше чем 150 м^3 водорода
956. Д а в л е н и е. Скорость гидрирования до известной границы пропорциональна давлению водорода. В практике применяются давления от 2 до 15 атм.

957. А п п а р а т у р а. Было предложено огромное количество аппаратов для гидрирования масел, при чем многие из них различались только в мелочах. В противоположность существующему мнению, энергичное перемешивание масла с катализатором и водородом не представляет больших выгод. Необходимо лишь по возможности быстро заменять прогидрированные части масла около катализатора новыми порциями. Все аппараты могут быть разделены на 4 группы.

958. П е р в а я г р у п п а. Масло вбрасывается на слой катализатора вместе с водородом. По этому принципу устроен аппарат Erdmann'а. Он состоит из вертикального никкелевого цилиндра, внутри которого в центре медленно вращается глиняный цилиндр, покрытый слоем никкелевого катализатора. На этот слой масло пульверизируется сжатым водородом. Аппарат нагревается до 180° , гидрируемое масло стекает вниз по цилиндру.¹

959. В аппарате Schweeger'а, предназначенном для гидрирования олеиновой кислоты, она выбрасывается с помощью сжатого водорода и перегретого до $250\text{--}270^\circ$ пара на винтообразную поверхность, покрытую никкелированным асбестом.²

960. А п п а р а т Schlink'а основан на таком же принципе. Он состоит из центрофуги, вращающейся на вертикальной оси внутри закрытого цилиндра, в который через масло пропускается сжатый водород. Внутренний барабан центрофуги наполнен катализатором — в данном случае палладием, в смеси с асбестом. Через этот катализатор быстро проходит масло, под влиянием вращения, и вследствие давления водород. Выделяющийся в верхней части аппарата неиспользованный водород снова сжимается и вместе с частично гидрированным маслом, вытекающим из нижней части аппарата, переводится во второй такой же аппарат. Смесь проходит целый ряд таких приборов и из последнего вытекает уже нацело гидрированное масло.³

961. В т о р а я г р у п п а. Масло, смешанное с катализатором, распыляется в атмосфере водорода. Сюда принадлежит аппарат Wilbouschewitsch'а, дающий повидимому хорошие результаты. Он состоит из вертикального длинного цилиндра, заканчивающегося внизу воронкой с углом в 60° , и нагретого до 160° . Масло, смешанное с тонко измельченным катализатором, распыляется в верхней части цилиндра и капли его встречаются с поднимающимся кверху водородом. Водород входит в цилиндр через отверстие в воронке, проникая через собирающееся внизу масло с катализатором. Затем он проходит через цилиндр, встречаясь с каплями масла в смеси с катализатором, и по выходе из цилиндра улавливается для вторичного применения. Масло, вытекающее из воронки вместе с катализатором, частично гидрированное, пропускается через ряд таких приборов, и из последнего вытекает уже в требуемом состоянии гидрирования.⁴

¹ Erdmann, Фр. пат. 425 749 (1910).

² Schweeger, Герм. пат. 190 909 (1911).

³ Schlink, Герм. пат. 252 320 (1911).

⁴ Wilbouschewitsch, Фр. пат. 426 343 (1910). Авт. пат. 30 014 (1910).

962. Третья группа. Водород под давлением проникает через масло с взвешенным в нем катализатором.

Такой аппарат сконструирован Carleton Ellis'ом. Он состоит из конического, вершиной вниз, вертикально поставленного котла, окруженного рубашкой, обогреваемой перегретым паром.

Котел наполняется на $\frac{2}{3}$ своей высоты. Через отверстие, расположенное наверху, вводится катализатор и после того, как верхняя часть котла будет наполнена водородом под давлением, пускается в ход насос, выкачивающий водород сверху и впускающий его через отверстие в вершине конуса снизу. Водород проходит через масло, перемешивает его и присоединяется под действием катализатора. Это просасывание водорода продолжается до достижения нужной степени гидрирования. Масло выпускается через фильтр, расположенный в нижней отверствии конуса и котел, в котором остается катализатор, снова наполняется новой порцией масла. ¹

963. Четвертая группа. Масло, катализатор и водород тщательно перемешиваются в одном сосуде. Аппарат состоит из автоклава, нагреваемого до 150—160°. Четвертая часть его наполнена маслом с тонко раздробленным катализатором, а остальной объем водородом под соответствующим давлением. Мешалка, расположенная по горизонтальной оси с шестью лопастями из металлической сетки, натянутой на металлическую раму, вращается с большой скоростью и перемешивает масло, катализатор и газ. ²

964. Предложенный Kimura аппарат имеет такое же расположение. ³ В аппарате, патентованном Woltman'ом, водород проходит через горизонтальные полые оси мешалки и выделяется в масло через полые же лопасти, пронизанные отверстиями. ⁴

965. Даже из дешевых жиров, как китовая ворвань можно получить жир без неприятного запаха, желаемой консистенции и с высокой температурой плавления.

Присоединение 1% водорода превращает хлопковое масло в жир консистенции свиного сала. При этом температуру можно держать очень низко, качество жира от этого не ухудшается. Такой же результат будет, если одну часть масла гидрировать нацело и смешивать с остальной, совершенно не обработанной.

966. В следующей таблице приведены температуры плавления полностью гидрированных масел и жиров. ⁵

	Температура застывания	
	гидрирован- ного масла	первоначаль- ного масла
Сливковое масло	70°	+ 6°
Миндальное масло	72°	-10°
Масло земляных орехов	64,5°	- 3°
Кунжутное масло	63,5°	- 5°
Гвоздичное масло	70,5°	-18°
Льняное	63°	-16°
Рыбий жир	68°	-10°
Масло какао	64°	+23°
Сало	62°	+35°
Свиной жир	64°	+28°

Иодное число во всех случаях очень низкое.

¹ Carleton Ellis, J. Soc. Ch. Ind. 31, 1155 (1912).

² Kayser, Амер. пат. 1 004 035, и 1 008 474 (1911).

³ Kimura, Фр. пат. 486 621 (1918).

⁴ Woltman n, Англ. пат. 112 293 (1916).

⁵ Mannich и Thiele, Mat. grasses, 4676. (1917).

967. Отвержденные жиры, встречающиеся в продаже, гидрированы не полностью. Они все обладают особым ароматическим, очень вязким запахом, исчезающим ни при омылении, ни при перегонке под уменьшенным давлением.

968. Касторовое масло, затвердевающее только ниже -18° , при тщательном гидрировании дает твердое, чисто белое вещество, плавящееся при 80° и применяющееся с успехом как электрический изолятор.

ГЛАВА XVII

Роль катализа в крэкинг-процессе ¹

Введение. В понятие крэкинг-процесса входит совокупность разнообразных реакций, сопровождающихся по крайней мере частичным изменением структуры или разрушением углеродного скелета исходных веществ. Однако распад молекулы или ее термическая диссоциация неизбежно сопровождается одновременно протекающими побочными реакциями полимеризации или конденсации, а также гидрирования двойных связей (или фиксации осколков), образующимся при пиролизе водородом и т. д. Первоначально крэкинг-процесс был предложен для целей получения легких бензиновых углеводородов из тяжелых фракций нефти, но в настоящее время он постепенно распространяется и на другие исходные материалы: первичный каменноугольный деготь, растительные масла, синтетическую нефть (напр., „синтол“ Ф. Фишер), представляющую собою смесь различных кислород-содержащих соединений.

Таким образом в главе о крэкинге приходится рассматривать пиролиз не только углеводородов (парафинового, олефинового, нафтенного и ароматического рядов), но и фенолов, кислот, кетонов, спиртов, а также некоторых азотистых и др. соединений, играющих впрочем, в процессах крэкинга уже второстепенную роль.

Большое значение в современной технике двигателей внутреннего сгорания, развитии автомобилизма, авиации, рост тракторного парка в сельском хозяйстве — все это обусловило совершенную недостаточность бензина прямой гонки даже для стран, располагающих богатыми ресурсами природной нефти. Дополнительное получение бензина на путях крэкинга стало настоятельной необходимостью и поэтому, начиная примерно с 1914 года, повсеместно мы видим увеличивающийся с каждым годом рост строительства крэкинговых установок.

Путем крэкинга, т. е. нагревания при высокой температуре высших фракций нефти или нефтяных остатков, можно получать не только бензин, но и ароматические углеводороды (представляющие большую ценность для военных целей), а также газ (т. н. „блаугаз“), имеющий разнообразное применение в городской практике.

Влияние температуры разложения на характер получающихся продуктов примерно таково: разложение между 400—500° наиболее благоприятствует максимальным выходам бензина. Выше 500° становится уже значительным образование газа; промышленное производство газа обычно проводится между 600—700°. Максимальный выход ароматических углеводородов отмечается около 900° (но оптимум для получения толуола лежит несколько ниже). И наконец выше 1000° главными продуктами разложения является метан, водород и уголь.

¹ Статья А. Д. Петрова.

Мы не располагаем по понятным причинам статистикой строительства крэкинг-установок для целей ароматизации нефти. О размахе же крэкинг-промышленности, получающей бензин, говорят следующие цифры. Если в 1909 г. из 100 литров перерабатываемой нефти получалось только 11 литров бензина, то в 1919 г. уже 25,5 л., в 1929 г. — 44 литра, и в 1930 г. — 47 литров. В стране с наиболее развитой крэкинг-промышленностью, в САСШ., в 1930 году работало 2000 крэкинг-установок с общей емкостью крэкируемой загрузки в 240.000 тонн в день. Кроме того в постройке на 1931 год находилось еще 48 новых установок общей емкостью в 12700 тонн. Около 30% общей годовой продукции бензина, а именно 29 миллиардов литров (или 145 миллионов бочек) приходится на долю бензина, получаемого крэкингом.

В промышленности крэкинг-процесс осуществляется на различных установках, работающих как под атмосферным, так и высоким давлением.

Из установок, работающих под атмосферным давлением, наиболее широкое распространение в настоящее время имеют установки: Hall, Rittman, James, Guго, Mac-Affee, из установок, работающих под давлением, — установки: Burton, Holmes-Manley, Cross, Dubbs и Winkler-Koch.

Катализаторы используются в установках Guго (окись железа), Mac-Affee (хлористый алюминий) и James (окись молибдена или урана). Не применяются катализаторы в установках жидкофазного крэкинга, за исключением Mac-Affee, перерабатывающих в настоящее время несравненно большие количества сырья, нежели установки парофазного крэкинга, так как жидкофазный крэкинг дает больший выход бензина и меньший газа.

Таким образом в современных промышленных установках по крэкингу катализаторы используются еще совершенно недостаточно и в размерах, далеко не соответствующих их роли и значению.¹ Роль катализаторов в процессах распада и конденсации углеводородов частично была уже освещена выше П. Сабатье в XV главе этой книги. В дальнейшем — в настоящем обзоре — мы имеем в виду дать некоторый дополнительный материал и иллюстрировать значение катализаторов на отдельных случаях крэкинг-процесса, используя для этого по преимуществу материал новейших исследований.

Пока же отметим, что роль катализаторов заключается конечно не только в том, что, снижая температуру, при которой происходит процесс распада, а также сокращая потребное для крэкинга время, они тем самым позволяют экономить на топливе. Однако уже и одно это обстоятельство имеет немаловажное значение. Опыты, например, каталитического крэкинга под давлением парафиновых масел J. Tichy,² показали, что добавление 3—4% катализатора ($AlCl_3$, SnO или $ZnCl_2$) сокращает время протекания крэкинга на 50%, увеличивая в то же время выход низкокипящих фракций. Значение катализаторов на самом деле много шире и разнообразнее. Чтобы понять это, достаточно вспомнить, что в крэкинг-процесс входят всевозможные реакции не только разложения, но и пирогенного синтеза, приводящие так или иначе к образованию искусственного жидкого топлива. Мы имеем, например, уже в настоящее время первые полужабоудские установки по получению бензина и смазочных масел — путем термической полимеризации и конденсации газов крэкинга.³ На этих установках с успехом используются в качестве катализаторов: фтористый бор, хлори-

¹ Некоторое исключение отчасти составляет только $AlCl_3$, который расходуется в количестве около 4000 т в день. G. Sava, Petroleum XXVII, 8, 129 (1931).

² Poliva и Torpenil. 85—9, 100—2 (1929) Chem. Abs. 4925 (1930).

³ Ind. Eng. Ch. Mai (1931)

стый цинк и хлористый алюминий, и сомнительно, чтобы этот процесс было целесообразно (хотя это и возможно) проводить без участия катализаторов.

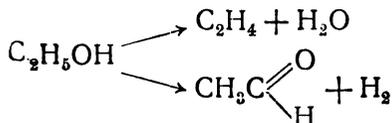
Таким образом мы имеем здесь уже расширение области применения катализаторов, совершенно неизбежное при желании рационализировать крекинг-процесс и полнее и целесообразнее использовать газы крекинга.¹ Точно также проблема рационального использования громадных ресурсов метана — в природном газе, в газах крекинг-установок, в коксовальних газах и т. д. — вряд ли разрешима без обращения его термическим путем в ацетилен и далее в искусственное жидкое топливо, для чего опять-таки неизбежно использование катализаторов.

Отметим наконец, что превращение первичного каменноугольного дегтя путем крекинга в бензин также осуществляется в настоящее время исключительно при помощи катализаторов. Для этого используют или парофазный крекинг по системе Гуго² или крекинг, соединенный с гидрированием (под атмосферным давлением) по системе Риддонн или Семо.³

Причина все же еще недостаточного использования катализаторов лежит отчасти в известной сложности их применения в больших промышленных установках по крекингу, отчасти же в некоторой недооценке роли катализаторов в основной реакции крекинг-процесса, а именно при распаде сложных органических молекул. Еще Stieglitz⁴ отметил трудность различения здесь истинно каталитического действия, незаметно переходящего в действие не каталитическое. Влияние стенок аппарата также казалось ранее проблематичным и значительно переоцененным „энтузиастами катализа“. В настоящее время, после исследований Wilsop⁵ и Bahlke⁵ (отметивших полезное влияние на крекинг — труб из хромовой стали или алюминия и вредное — из меди и бронзы), Fischer⁶ и Zerbe⁶ (выполнивших ряд интересных пирогенетических экспериментов в стальных трубах, покрытых внутри оловом или сернистым железом) и др. исследований становится уже трудным отрицать возможность влияния катализаторов на характер получающегося пиролизата. Если характер и степень влияния катализаторов на возможность распада отдельных углеводородов по различным направлениям, зачастую еще остается проблематичной, то едва ли это объясняется чем либо иным, кроме отсутствия еще здесь достаточно полных и систематических исследований.

В отношении же, например, спиртов вопрос этот уже вполне ясен.

Как известно без катализаторов, под действием одного нагревания этиловый спирт способен разлагаться одновременно по двум направлениям:



¹ Термическая конденсация газов крекинга в жидкие продукты имеет место в любой установке по парофазному и жидкофазному крекингу — в качестве побочной реакции. Поэтому мы не имеем оснований этот процесс, взятый отдельно, выключать из области крекинг-процесса, тем более, что он сопровождается здесь уже в свою очередь побочной реакцией распада образовавшихся высокомолекулярных продуктов конденсации.

² Petroleum News.

³ Chim. et Ind. V. 21, 6 (1929).

⁴ Am. Ch. Soc. 39, 427 (1908).

⁵ Ind. Eng. Ch. 17, 355 (1925).

⁶ Brennstoffchemie 4, 309 (1923).

Применяя же катализаторы мы в состоянии заставить этот процесс протекать в любой степени по каждому из 2-х возможных направлений.

Данные разложения, напр., этилового спирта в присутствии различных катализаторов, позволяющих получать в любом количественном соотношении и альдегид и этилен,—представляет таблица, приведенная выше в разделе 702.

Таким образом катализаторы наряду с использованием высокой температуры — в парофазном крекинге, или давления — в жидкофазном, являются мощным орудием того или иного направления реакции в сторону образования пиролизата желаемого строения и качества.

Они могут и при работе на разном исходном сырье приводить к образованию однородной и при том высококачественной продукции крекинга.

В самом деле возможность решения на путях крекинга не только количественных, но и качественных проблем бензинового производства, составляет одно из основных преимуществ процесса и так же, как и требования количественного порядка, в немалой степени, со своей стороны, способствовала росту промышленности крекинга.

Дело в том, что современные тенденции конструктивного развития двигателей внутреннего сгорания направляются все более в сторону использования, как более эффективных, моторов с высокой степенью сжатия.

Но эти моторы, как оказалось, не безразличны к химическому составу топлива. Было установлено, что парафиновые углеводороды допускают наименьшее сжатие, а нафтеновые углеводороды, олефины, ароматические углеводороды и алкоголи соответственно большее. Но это только в первом приближении. Как оказалось при ближайшем рассмотрении, степени сжатия сильно меняются и внутри каждого данного ряда — в соответствии с структурой соединения и местом его в гомологическом ряду. Так, например, в парафиновом ряду: пентан допускает степень сжатия 1:6,85, гептан 1:3,75 и изоктан 2: 44, триметилпентан 1:8. Влияние структуры соединения вполне очевидно также из примера двух изомерных соединений: бутилового спирта и диэтилового эфира. В то время как спирт допускает весьма большую степень сжатия без детонации, эфир обладает весьма значительными детонационными свойствами.

Весьма интересные данные показало также изучение в указанном отношении олефинов с различной степенью ветвления боковых цепей и различным положением двойной связи в молекуле.

В недавней работе Wheeler G. Lovell, John. M. Campbell и T. Boyd¹ исследованы детонационные характеристики (в анилиновых эквивалентах) 21 олефинов различной структуры, представленные в табл. (см. стр. 246).

Таким образом олефины с прямой цепью детонируют тем меньше, чем ближе к центру цепи расположена двойная связь. Олефины изо-строения детонируют слабее нежели соответственные представители олефинов с прямой цепью. Тенденция к стучанию здесь уменьшается кроме того по мере увеличения числа боковых цепей и передвижения двойной связи к центру молекулы.

Интересно кстати отметить, что применение катализаторов, повидимому, представляет известные возможности для целесообразного передвижения двойных связей в желательном направлении. Так, например, при разложении нормального бутилового спирта над кислой японской глиной получается смесь 1 и 2 бутиленов, при чем выхода 2 бутилена (получающегося вследствие изомеризации) превышает выход 1 бутилена в 2–6 раз².

¹ Ind. Eng. Ch. 23, 555 (1931).

² Kozo Kashima, Bu'l. Chem. Soc. Japan № 8, 3. 177—90 (1929).

Таблица № 1

Углеводород	Структура	Анилиновый эквивалент
1-пентен	$C=C-C-C-C$	10
2-пентен	$C-C=C-C-C$	16
1-гексен	$C=C-C-C-C-C$	8
2-гексен	$C-C=C-C-C-C$	12
1-гептен	$C=C-C-C-C-C-C$	0
3-гептен	$C-C-C=C-C-C-C$	12
1-октен	$C=C-C-C-C-C-C-C$	8
2-октен	$C-C=C-C-C-C-C-C$	0
3-октен	$C-C-C=C-C-C-C-C$	6
4-октен	$C-C-C-C=C-C-C-C$	12
2-метил-2-бутилен	$\begin{array}{c} C \\ \\ C-C=C-C \end{array}$	23
3-метил-2-пентен	$\begin{array}{c} C \\ \\ C-C=C-C-C \end{array}$	14
2-3-диметил-2-пентен	$\begin{array}{c} C \quad C \\ \quad \\ C-C=C-C-C \end{array}$	21
2-4-диметил-2-пентен	$\begin{array}{c} C \quad \quad C \\ \quad \quad \\ C-C=C-C-C \end{array}$	20
2-2-диметил-4-пентен	$\begin{array}{c} C \\ \\ C-C-C-C=C \\ \\ C \end{array}$	27
2-2-3-триметил-3-бутен	$\begin{array}{c} C \quad C \\ \quad \\ C-C-C=C \\ \\ C \end{array}$	23
3-этил-2-пентен	$\begin{array}{c} C \\ \\ C-C=C-C \\ \\ C \end{array}$	20
2-метил-5-гексен	$\begin{array}{c} C \\ \\ C-C-C-C-C=C \end{array}$	8
3-метил-5-гексен	$\begin{array}{c} C \\ \\ C-C-C-C-C=C \end{array}$	9
2-2-4-триметил-4-пентен	$\begin{array}{c} C \quad \quad C \\ \quad \quad \\ C-C-C-C=C \\ \\ C \end{array}$	32
2-2-4-триметил-3-пентен	$\begin{array}{c} C \quad \quad C \\ \quad \quad \\ C-C-C=C-C \\ \\ C \end{array}$	30

Бензины крэкинга отличаются от бензинов прямой гонки как раз высоким содержанием олефинов (от 20 до 50 %) и примесью небольших количеств диолефинов и циклических олефинов.¹ Весьма вероятно, что бензины крэкинга характеризуются высоким содержанием не только олефиновых, но и парафиновых углеводородов изо-строения.²

Опыт работы на моторах во всяком случае показал, что бензины крэкинга позволяют осуществлять без детонации более высокие степени сжатия, нежели бензин прямой гонки.

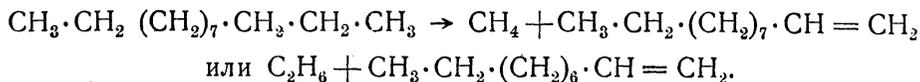
Мы еще не имеем сравнительной и детализированной оценки в отношении химической структуры углеводородов и в детонационном отношении бензинов парофазного и жидкофазного крэкинга, получаемых из различных видов исходного сырья. Несомненно, однако, что необходимость изучения химического состава бензина и структуры составляющих его углеводородов уже прочно вошла в сознание практических работников бензиновой промышленности.³ Точно также несомненно, что к а т а л и з у принадлежит в будущем почетная роль в деле получения стандартной по свойствам и высококачественной бензиновой продукции из любых видов исходного сырья. Если в прошлом технология крэкинг-процесса развивалась преимущественно по линии решения простейшим путем задач количественного характера, то теперь перед ней стоит главным образом проблема решения задач качественного порядка. На очереди и внесение корректив в процесс крэкинга в соответствии с индивидуальными особенностями и свойствами перерабатываемых видов сырья. Изложенными выше общими замечаниями и соображениями вполне оправдывается интерес к изучению крэкинга индивидуальных соединений, в отсутствие и в присутствии катализаторов под атмосферным и высоким давлением.

Изучение крэкинга индивидуальных соединений кроме того дает возможность судить о превращениях в зоне крэкинга промежуточных, первичных продуктов крэкинга, образующихся при распаде высоко-молекулярных соединений нефти, структура которых еще недостаточно изучена.

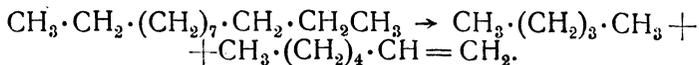
Углеводороды парафинового ряда

Механизм разложения парафинов впервые был установлен еще Thorpe и Joung'ом⁴ позднее он был подтвержден Nabeg'ом⁵ и мн. др. исследователями.

Согласно Nabeg'у парафины нормального строения распадаются в зоне газообразования (между 600—800°) преимущественно с образованием парафиновых углеводородов малого молекулярного веса и олефинов большого молекулярного веса



При более низкой температуре образуются молекулы парафиновых и олефиновых углеводородов, примерно равного молекулярного веса.



¹ Faradger Gruse, Garner, Ind. Eng. Chem. 13, 1044 (1921); Stevens и Marley, Ind. Eng. Chem. 19, 228 (1927); Brooks, Ind. Eng. Chem. 18, 522 (1926) и др.

² А. Петров, Бер. 64, 1827 (1931).

³ См. труды конференции по крэкингу 20—26/IV 1931 г. в г. Грозном.

⁴ Ann. 165, 1 (1873).

⁵ Ber. 29, 2691 (1896).

Недавнее исследование Gault'a и Hessel'я¹—разложения индивидуального углеводорода — гексадекана — привело к аналогичным же выводам. Разложение началось только при температуре 470° и при этой температуре гексадекан распадался на парафины и олефины — примерно равного молекулярного веса.

При более высокой температуре образовались парафины малого молекулярного веса. Очень небольшое образование водорода отмечено при 470° и более значительное при 540°. По предположению авторов, образование водорода происходит по нижеследующему уравнению:



Разумеется об указанной выше закономерности: передвижения места разрыва цепи к ее концу при повышении температуры крэкинга — можно говорить лишь в первом приближении.

Как установлено Gault и Sigwalt, в отсутствии катализаторов цепь гексадекана рвется в общем почти одинаково и одновременно в любом ее звене.

Интересно изменение с температурой характера углеводородов в газовой фазе пиролизата, при высокой температуре (600—800) преобладают предельные углеводороды. При низкой температуре (470—570°), наоборот, — непредельные углеводороды (этилен).

Gault и Hessel считают, что при 470° главной реакцией является распад на этилен и жидкие парафиновые углеводороды, подчиненной — распад на метан и жидкие олефины. Количественно разложение в этих условиях однако еще весьма невелико.

Подыскание катализаторов, которые бы позволили до известной степени управлять разложением парафиновой цепи, представляет разумеется значительный не только теоретический, но и практический интерес.

Проведенными недавно весьма интересными опытами Conant'a² установлено, что *n*-октан значительно более стоек нежели его изомер — гексаметил этан. Для разложения наполовину гексаметилэтана (при пропускании его через метровую кварцевую трубку) необходима температура 525°, для разложения нормального октана — уже 580°. Повидимому, более легкое термическое разложение разветвленных парафиновых углеводородов по сравнению с их изомерами нормального строения, находится в тесной связи с антидетонационными свойствами этих углеводородов.

В отношении крэкинга *n*-гексана, — в литературе имеются данные по его разложению как под атмосферным, так и высоким давлением (в присутствии и в отсутствии катализаторов).

В то время, как по опытам Haber'a³ — при кратковременном нагревании (при пропускании через трубку) — гексан при 518° не изменяется, при нагревании под давлением при этой температуре он разлагается почти со взрывом, как то показали опыты Ипатьева и Довгелевича.⁴ Еще легче (при более низкой температуре и в большем относительном количестве) *n*-гексан разлагается в присутствии в качестве катализатора окиси алюминия, как об том свидетельствуют ниже приводимые данные В. Ипатьева.

¹ Ann. chim. 10, 11, 319 (1924).

² Ch. Hurd The Pyrolysis of org. comp. 73 N. J. (1929).

³ Ber. 29, 2694 (1896).

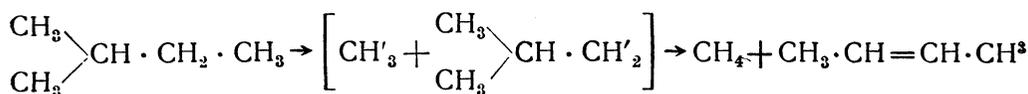
⁴ Ber. 44, 2987 (1911).

	Вес исходн. продукта в гр.	Темпер.	Время нагрев.	Выход газа	Выход жидкого пиролизата
			в часах	в гр	в гр
Гексан	90	710°	2	17	67
Гексан + Al ₂ O ₃	100	660°	2,5	34	46

Данные по пиролизу пентана и изопенатана недавно опубликованы Calingaert'ом.¹ Пиролиз автор проводил при 600°. Столь высокая температура разложения представляет интерес не столько для крекинга (по крайней мере жидкофазного), сколько для процесса получения из нефти газа. По данным анализа газа крекинга, механизм реакции разложения пентана представляется выражающимся следующими уравнениями (относительная значимость каждого направления разложения выражена в процентах):



В случае изо-пентана результаты оказались примерно такими же. Вероятно, механизм разложения выражается нижеследующим уравнением:



или $CH_2 = CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ и т. д.

Исследованию разложения индивидуальных бутана, изобутана, пропана и этана посвящены работы: Pease, Frey и Smith, Hurdi Spence.²

Наиболее трудно из всех углеводородов данного рода разлагается метан. Он не изменяется при нагревании до 480° в течение 6 дней. Весьма слабое разложение отмечается и при 700°.

Разложение метана (по уравнению $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$) при различных температуре и длительности нагревания, — представляет нижеследующая таблица.

Темпер. в °С.	Длительн. нагрев. в минутах	Количество образов. во- дорода в %	Количество оставш. ме- тана в %.
985°	1	8,8	90,4
1015°	60	51,2	48,2
1150—60°	60	77,7	22,3
1150—60°	180	90,85	9,15

Сходные результаты с вышеуказанными наблюдениями Bone и Coward³ показала также недавно выполненная работа по разложению метана F.Fischer'а и Н. Tropsh'а.⁴

В присутствии никкеля в качестве катализатора разложение метана начинается при 390°. Это обстоятельство уже отмечено выше в XV гл. и потому мы на нем здесь не останавливаемся.

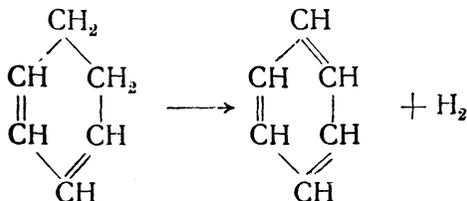
¹ J. Amer. Chem. Soc 45, 130 (1923).

² Ch. D. Hurdi, The Pyrolysis of org. comp. N. J. (1929).

³ J. Ch. Soc. 93, 1206 (1908).

⁴ Brennstoffchemie 9, 309—316 (1928).

или



При более низких температурах даже под атмосферным давлением и без катализаторов имеет место полимеризация этилена в жидкие углеводороды бензинового типа. В присутствии катализаторов и под давлением процесс полимеризации может идти и дальше до образования высоковязких смазочных масел. В САСШ этот метод в настоящее время используется уже и на заводских установках.¹

Под атмосферным давлением по Pease² — в 1-ую фазу реакции идет образование бутилена (При пропускании этилена через нагретую кварцевую трубку объем уменьшился вдвое). К сожалению, строение бутилена автором установлено не было. Под давлением и в присутствии ZnCl_2 этилен, как установлено А. Петровым и И. Ивановым,³ конденсируется по схеме: этилен — изобутилен — диизобутилен.

Пирогенный синтез из газов крекинга жидких бензиновых углеводородов, в основном представляющих олефины изо-строения, весьма интересен как метод получения бензина с высокими антидетонационными свойствами.

Изучение оптимального для конденсации в этом направлении температурного режима, а также роли катализаторов при проведении синтеза под атмосферным и высоким давлением, представляет поэтому благодарную задачу для изучения.

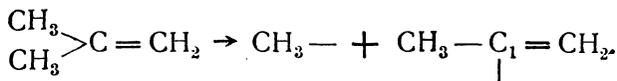
Распад изобутилена интересен в том отношении, что этот последний частично разлагается также и по уравнению:



с образованием метана и аллена:

Термическое разложение изобутилена по Noue'sy⁴ характеризуется также значительной тенденцией к образованию ароматических углеводородов (бензола и толуола). Разложение изобутилена изучено Ипатьевым⁵ также и в присутствии катализаторов.

Недавние исследования Hurd и Spence⁶ показали, что изобутилен более стоек в термическом отношении, чем изобутан. Таким образом двойная связь между углеродными атомами обладает большей прочностью, чем ординарная. Термический распад, повидимому, идет в 1-ую фазу по уравнению:



Gault и Altchidjan⁷ изучали термическое разложение (под атмосферным давлением) высокомолекулярного олефина нормального строения —

¹ Ind. Eng. Ch. (1931)

² J. Am. Ch. Soc. 1158 (1930).

³ Ж. Р. Ф. Х. О. 62, 1489 (1930).

⁴ Technology Quarterly 1, 278—281 (1888).

⁵ Ber. 36, 2003 (1930); 37, 2961 (1904).

⁶ The Pyrolysis of org. comp. (1929).

⁷ An. chim. (10) 2, 209—268.

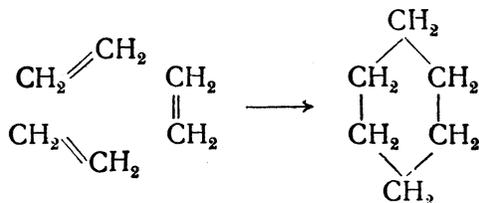
атмосферах. При 450° и 12 атм. был отмечен также и максимальный выход жидких продуктов пиролиза и максимальное суммарное содержание ароматики (3,2% бензола, 5% толуола и 5,9% ксилола). Не исключена таким образом вероятность образования ароматики из олефинов крэкинга и в условиях Egloff'a по указанному мною выше пути с той разницей, что исходные октилен и нонилен образуются не в результате распада более высокомолекулярных олефинов, а в результате полимеризации газообразных олефинов.

Таков же вероятно путь образования ароматических углеводородов в указанных выше опытах по крэкингу изобутилена Noues'a. Хотя более высокая температура распада и наличие здесь в газовой фазе пиролизата этилена не исключают уже возможности образования ароматики также и по схеме Davidson'a.

Что касается бензола, то он повидимому возникает преимущественно вследствие вторичных пирогенетических реакций из ксилола и толуола. При крэкинге олефинов под атмосферным давлением — нафтенy если и образуются, то в весьма ничтожном количестве, в то время как под давлением они составляют едва ли не главный продукт термических превращений олефинов. По крайней мере нафтенy могут быть таковыми при достаточно длительном нагревании под давлением. Влияние давления, как фактора изменяющего характер пиролизата, прослежено в ряде работ Engler'a и Rutala, Engler'a и Severini, Ипатьева и Петрова и др. исследователей.¹

Однако строение нафтенов крэкинга все еще не может считаться установленным с полной определенностью.

Ипатьев, проводя полимеризацию этилена и др. олефинов под давлением, предположил, что нафтенy возникают по нижеследующей схеме:



Недавние исследования Грозненского нефтяного института² нафтенов крэкинга, возникающих при пиролизе парафиновых углеводородов, показали, что эти нафтенy не дегидрогенизуются при пропускании их над платиной и следовательно они относятся не к шестичленному, а вероятно к пятичленному типу нафтенов. Нафтенy, образовавшиеся в условиях цитированных выше опытов с олеиновой кислотой, также не заключали в себе нафтенов шестичленного типа. Об изомеризации в условиях опытов нафтенов шестичленного типа в пятичленные также не могло быть и речи. В самом деле Ипатьевым показана изомеризация циклогексана в этилциклопентан при нагревании в присутствии Al₂O₃ в течение 4-х часов при температуре 510°. В позднейшей работе Skraup'ом и Weifuss'ом³ было найденo, что циклогексан и при нагревании в течение трех дней до 420° изомеризуется меньше, чем на 5% (при 350° он уже совершенно не изомеризуется).

¹ Engler и Rutala, Ber. 42, 4620 (1909); Engler и Halmai, Ber. 43, 397 (1910); Engler и Severini, Ztschr. ang. Chemie. 153 (1912). Ипатьев Ж. 36, 813 (1904) и 43, 1120 (1911). Ипатьев и Петров, Ber. 59, 2335 (1925) и Ber. 60, 753 (1927).

² Саханов и Тиличев, Крэкинг в жидкой фазе. Нефтяное издательство. Москва. 1928, стр. 150—151.

³ Ber. 60, 1070 (1927).

Таким образом мы приходим к выводу, что нафтены крэкинга возникают по иному пути и принимая во внимание, что удельные веса при сжатии цикла понижаются, мы имеем все основания предполагать, что обладающие низким удельным весом нафтены крэкинга принадлежат преимущественно к 3-х, 4-х и 5-ти членному типу.¹ В самом деле,— напомним, что еще Марковников,² исследуя низко-молекулярные нафтены бакинского бензина, констатировал низкий удельный вес последних и заподозрил их принадлежность к ряду нафтен 3-х и 4-х членного типа. Далее, мы знаем, что под атмосферным давлением пирогенетическую изомеризацию удалось осуществить Ипатьеву,³ получившему из диметилциклопропана триметилэтилен, и Дояренко,⁴ получившему из метилциклопропана диметилэтилен. Обратный переход от олефинов (амилена) к циклическому углеводороду (метилциклобутану) был осуществлен под действием $AlCl_3$ — Асчан'ом.⁵ То обстоятельство, что высокое давление способствует обратимости реакций, уже отмечалось ранее на примере пирогенной дегидратации алкоголей⁶ — не исключена вероятность также и того, что оно способствует при не слишком высоких температурах (около 400°) и обратной реакции образования путем изомеризации из олефинов — нафтен 3- и 4-членного типа.

Кроме того в литературе отмечается ряд наблюдений относительно полимеризации (конденсации), в тех или иных условиях, некоторых олефинов в циклические углеводороды. Так мы знаем, что стильбен легко полимеризуется в тетрафенилциклобутан. Аналогичную полимеризацию несимметричного дифенилэтилена в соответственный тетрафенилциклобутан удалось осуществить С. Лебедеву.⁷ Эта же реакция недавно была подвергнута детальному изучению в работе Schöpfle и Ryan,⁸ которые констатировали полимеризацию по двум направлениям: 1) с образованием 1, 1, 4, 4-тетрафенилциклобутана и 2) трифенил-метил-гидриндена.

Повидимому, совершенно аналогично вышеуказанным реакциям, превращение олефинов в нафтены в условиях крэкинга под давлением, по крайней мере в 1-ую фазу процесса, проходит по пути изомеризации и полимеризации: триметил-этилена, псевдобутилэтилена и др. более высокомолекулярных олефинов — в нафтены 3-х и 4-х и возможно 5-ти членного типа. Главным же образом нафтены этого последнего типа образуются путем изомеризации менее стойких нафтен 4-х членного типа.

Нафтены бензиновых фракций природной нефти состоят из смеси нафтен 6-ти и пятичленного типа. Обязано ли образование здесь нафтен 6-тичленного типа тому, что пирогенное равновесие между олефинами и нафтенами может в тех или иных условиях (напр., при более высокой температуре) передвигаться в сторону преимущественного образования более стойких нафтен 5-ти и 6-тичленного типа, или же нафтены 6-тичленного типа образуются путем изомеризации нафтен 5-тичленного типа, или наконец каким-нибудь иным путем, — вопрос этот в настоящее время является еще открытым.

¹ Так, например, если метилциклогексан имеет $d_4^{18} = 0,7662$ ¹⁸, то этилциклопентан $d_4^{20} = 0,762$, а пропициклобутан $d_4^{19} = 0,7440$.

² Вег. 30, 974.

³ Ипатьев и Гун, Ж. 35, 603 (1903); С. 11, 337, 1243 (1903).

⁴ Ж. 58, 1 (1926). С. 11, 2290 (1926).

⁵ Асчан, Ап. 324, 24 (1902).

⁶ Ипатьев, Орлов и Петров, Aluminiumoxyd. als Katalysator, Leipzig, 29 (1919).

⁷ Вег. 56, 2349 (1923).

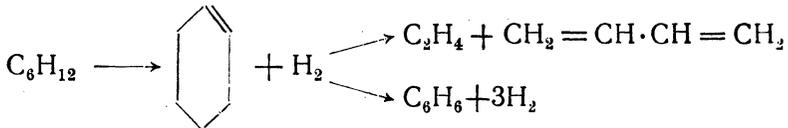
⁸ J. Amer Chem, Soc. 4021 (1930).

В отношении крекинга непредельных циклических углеводородов шестичленного типа следует отметить, что эти последние углеводороды (нафтилены) в отличие от сполна гидрированных — нафтенос, чрезвычайно легко и в значительной пропорции дегидрогенизуются. А. Петров,¹ нагревая под давлением до 440° циклогексен, получил бензол с выходом в 15%, наряду с циклогексаном и продуктами превращения последнего. Саханов и Тиличев,² нагревая тетралин под давлением 50—100 атм. и при 450°, констатировали образование высших гомологов бензола: метил-этил-бензола, метил-пропил-бензола, диаллил-бензола, метил-аллил-бензола, а также и отсутствие бензола.

Нафтеновые углеводороды

Нафтеновые углеводороды являются классом углеводородов, пирогенетические превращения которых в настоящее время изучены еще значительно менее, нежели пирогенетические превращения углеводородов других классов. Термические превращения трудно доступных, индивидуальных углеводородов 4-х и 5-тичленного типа еще совершенно не исследовались. Разложение циклогексана без катализаторов и в присутствии глинозема было изучено Ипатьевым,³ установившим, что циклогексан является более стойким соединением, нежели п-гексан.

D. Jones⁴ изучил разложение циклогексана при нагревании его в контакте с пористым фарфором до 500°, продукты пиролиза состояли на 40% из водорода, на 26,1% из бензола и высших олефинов, на 21,9% из этана и неразложенного циклогексана, на 3% из метана и на 8,5% из этилена. Присутствие только 0,2% ацетиленс очевидно показало, что весьма невероятно образование бензола по теории Бертелло, через этот последний. Джонс предположил наличие при пиролизе, как наиболее вероятных, нижеследующих реакций:



А. Петров,⁵ подвергая разложению диметилциклогексан при температуре 420° и в присутствии глинозема, показал, что при этой, более низкой, температуре, среди продуктов разложения уже содержатся непредельные углеводороды, в то время как соответственный ароматический углеводород (ксилол) еще полностью отсутствовал. Это обстоятельство делает весьма проблематичной возможность осуществления при крекинге дегидрогенизации, — по крайней мере в значительных размерах и при отсутствии катализаторов. В температурных условиях Jones'а бензол мог уже получаться не только путем дегидрогенизации, но и путем пирогенного синтеза через этилен и бутадиев по схеме Davidson'a,

В одном из патентов⁶ предлагается проводить разложение циклогексана с целью получения бутадиена, путем пропускания его паров через платиновую спираль, уголь, кварц или силикат алюминия.

¹ Bul. Soc. Chim. de France. 43, 1272 (1928).

² Ber. 62, 658 (1929).

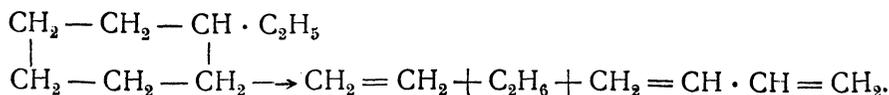
³ Ипатьев, Ber. 37, 2961 (1904). Ипатьев и Довгелевич, Ber. 44, 2987 (1911).

⁴ J. chem. Soc. 107, 1582 (1915).

⁵ Ber. 64, 1827 (1931).

⁶ F. Вауег, Англ. пат. 448 (1912).

Остромысленский¹ отметил образование 1,3-бутадиена при пропускании паров этилциклогексана через „изопреновую лампу“

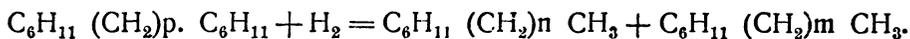


Крэкингу бициклических нафтенос посвящены работы Hugel и Sundgren'a² и Ипатьева и Орлова.³

Hugel и Sundgren весьма детально при различных температурах под обыкновенным и высоким давлением исследовали разложение декалина. Автоами было установлено образование при крекинге декалина — ароматических, непредельных циклических (циклогексадиена и циклогексена), а также предельных и непредельных алифатических углеводородов.

В результате они пришли к выводу, что при крекинге декалина может иметь место в одно и то же время как раскрытие только одного из колец, и при том по различным связям, так и двух колец одновременно. Кроме того они допускают возможность частичной дегидрогенизации: 1) исходного декалина — в тетралин и нафталин и 2) первичных продуктов крекинга углеводородов циклогексанового ряда — в циклогексеновые углеводороды и в соответственные углеводороды ряда бензола и в отсутствие катализаторов.

Ипатьев и Орлов, крекируя под давлением водорода и в присутствии Al_2O_3 дициклогексил, дициклогексилметан, 1,2-дициклогексилэтан и 1,5-дициклогексилпентан, установили, что этого рода нафтенос распадаются в данном случае при 440° по общей схеме:



Мы не останавливаемся более подробно на этой и других работах Н. А. Орлова (касающихся крекинга под давлением водорода ароматических углеводородов, а также сполна гидрированных нафтенос с конденсированными кольцами), так как их логически более правильно рассматривать в особом разделе крекинга, а именно в разделе крекинг-гидрогенизации (или беггинизации).

Этот вид крекинга (хотя и более технологически сложный и дорогой) бесспорно является высшей его ступенью. Весьма характерно, что он проводится уже только в присутствии катализаторов.

Строение высокомолекулярных нафтенос нефти еще не достаточно изучено. Существуют предположения и имеются некоторые доказательства в пользу того, что они, по крайней мере частично, относятся: 1) к ряду дициклогексила, 2) к представителям ряда циклогексана (с весьма длинными боковыми цепями) и к полициклическим углеводородам с конденсированными кольцами шестичленного типа.⁴

Нет оснований думать, что нафтенос нефти будут при крекинге дегидрогенизоваться легче (образуя бензол и его гомологи) и при более низкой температуре, нежели синтетические циклогексан, диметилциклогексан т. д.

Поэтому Brooks и Humphrey,⁵ обнаружившие при крекинге тяжелых нефтяных остатков, проведенном при относительно низкой температуре — 420° и без катализаторов — бензол и его гомологи, совершенно

¹ Остромысленский, Ж. 47, 1974 (1915).

² An. de l'office Nat. de combustibles. liquid s 35—174 (1930).

³ В. Ипатьев, Н. Орлов и Н. Лихачев. Ж. 1339 (1929).

⁴ Гурвич. Научные основания переработки нефти. Химич. состав нефти. Труды Грозн. Научно-Исследов. Инст. Нефт. изд. 1931.

⁵ Ind. Eng. Chem. 7, 180 (1915).

правильно предположили наличие в нефти уже готовых ароматических углеводородов с весьма длинными боковыми цепями. Эти последние соединения конечно должны были давать бензол и его гомологи при более низкой температуре (что было подтверждено также и отдельным опытом).

Таким образом этот последний путь образования ароматических углеводородов является уже 4-ым возможным путем их образования при крекинге нефти. Образование при крекинге нефти в отсутствие катализаторов ароматических углеводородов — по тому или иному пути (или по нескольким одновременно) — определяется прежде всего температурными условиями крекинга.

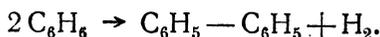
Дегадрогенизация же богатых нафтенами нефтяных фракций в присутствии катализаторов, как об этом свидетельствуют работы Н. Д. Зелинского и патенты I. G. Farb. A. G., может проходить уже весьма полно. В качестве катализаторов предлагаются Pt — уголь и уголь, активированный Co или Fe или металлами 5-ой или 7-ой группы. Рекомендуется также добавка P, As, Sb или соответственных кислот и их солей.

Ароматические углеводороды

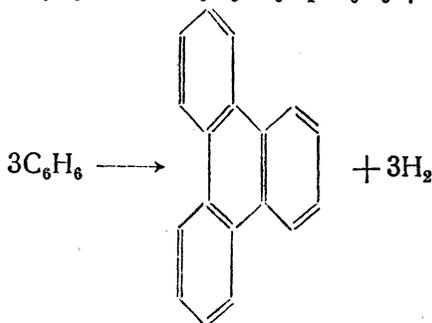
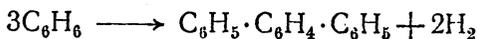
В отличие от алифатических углеводородов, — ароматические углеводороды совершенно по иному относятся к воздействию нагрева. Прежде всего они более стойки, что показано, например, сравнительными опытами Haber'a, проведенными с п-гексаном и бензолом.

Во-вторых, разрыв при крекинге здесь проходит не по связи C—C, что является совершенно общим явлением для алифатических углеводородов, но по связи C—H.

Так, например, при крекинге бензола главными продуктами являются дифенил и водород



Побочными, образующимися в малых количествах, продуктами являются м- и п-дифенилбензол и трифенилен

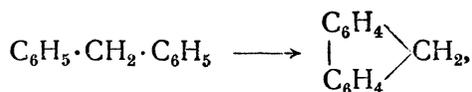


Оптимальной температурой образования дифенила, под атмосферным давлением, является 750°, и ниже 500° не отмечается и следов образования этого продукта. Промежуточным продуктом, образование которого предшествует образованию дифенила, повидимому, является, согласно исследованию Рul'я, ¹ дигидродифенил

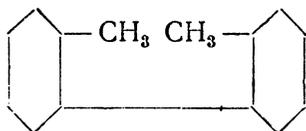


¹ Ber. 60, 1133 (1927).

Образование дифенила облегчается высоким давлением. Действительно в бомбе образование дифенила было отмечено уж при 300°. Аналогичным образом конденсируется нафталин, дифенил-метан и др. соединения (напр., пиридин, тиофен) со структурой — шестичленного кольца. Дифенил - метан образует флуорен



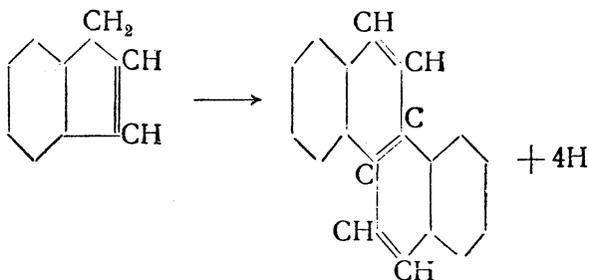
но заметных количеств водорода при этом не образуется, так как последний идет на образование побочных продуктов: бензола и толуола. Тoluол дает о - о' - дитoлил



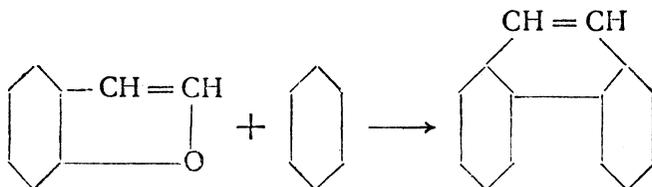
и далее, с утилизацией боковых цепей, — фенантрен, а затем дифенантрил. Вышние гомологи бензола дают при крекинге бензол и газообразные олефины (этилен, бутадиен). В результате пирогенетической конденсации последних с бензолом образуются нафталин и антрацен.

Аналогичным же образом ведут себя соединения, представляющие собою комбинацию шести и пятичленного колец.

Так, например, инден путем пиролиза дает хризек



а кумарон, конденсируясь с бензолом, — фенантрен



Таким образом замечательная стойкость шестичленного кольца приводит к химической конденсации углеродных атомов данной молекулы с углеродными атомами других молекул. Это неизбежно приводит к образованию комплексов все большего молекулярного веса и с большим относительным содержанием углерода при меньшем содержании водорода.

Конечным продуктом этого процесса является кокс, получающийся в результате образования весьма сложных молекул и почти полного выделения водорода и других простых продуктов разложения (метан, этилен и т. д.). То обстоятельство, что именно соединения ароматического ряда являются причиной возникновения столь тягостного

Алдол кроме того может быть восстановлен водородом в метил-этил-карбинол, который в свою очередь даст метил-этил-кетон.

Свойства железа, как катализатора различных реакций гидрирования и дегидрогенизации, были отмечены Ипатьевым в ряде его работ.¹

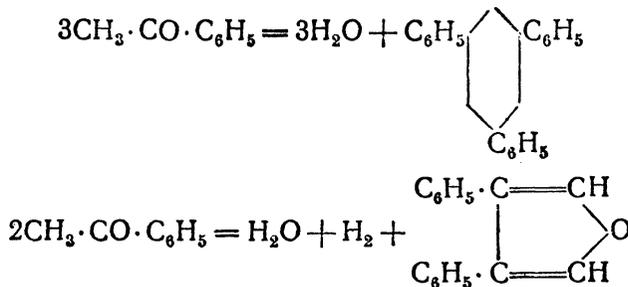
Во втором случае образуется кетонспирт, который легко восстанавливается в метил-этил-карбинол или метил-этил-кетон.

В третьем случае мы имеем сложно-эфирную конденсацию (В. Тищенко), которая приводит к реакции Каницарро. Образующаяся при этом уксусная кислота будет разлагаться по схеме:



Кетоны.

Крекинг кетонов под давлением и также в присутствии глинозема был изучен Ипатьевым и Петровым.² Разложение проводилось при различных температурах, начиная от весьма низких, с целью фиксирования первичных продуктов термической диссоциации. Оказалось, что в 1-ую фазу (при более низких температурах) идут преимущественно различные реакции дегидратации. Ацетофенон, например, при нагревании до 270—300° дает смесь трифенилбензола и дифенил-фурана, образующихся по уравнениям:



При 380—420° ацетофенон дает уже смесь бензола, этилбензола и оксилола с выходом 15%.

Остаток—смола, заключающая в себе дифенил и парадифенилбензол. Этилбензол получался за счет восстановления оставшегося неразложенным ацетофенона водородом. В случае бензофенона, естественно, дегидратация не могла иметь места. Среди продуктов реакции констатированы: бензол и дифенилметан. Интересно отметить, что при повышении концентрации водорода удалось количественно превратить бензофенон в дифенилметан в присутствии в качестве гидрирующего катализатора только железных стенок автоклава.

Ацетон при нагревании под давлением до 350° давал преимущественно циклические кислородсодержащие соединения (изофорон, изоксилитон) наряду с мезитилом. Под атмосферным давлением, как это было показано ранее Sendegens,³ наоборот, преобладают продукты конденсации с открытой цепью: окись мезитила и форон. Таким образом давление и в случае кислородсодержащих соединений тоже, как и в случае углеводородов, является фактором, благоприятствующим циклизации.

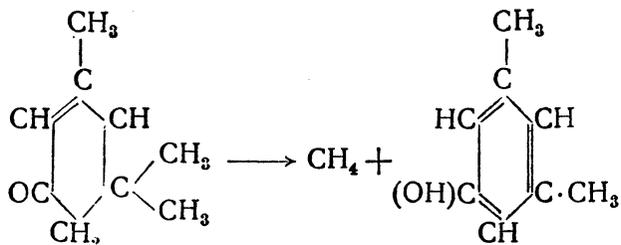
При повышении температуры разложения ацетона до 500—530° жидкие продукты пиролиза состояли преимущественно из углеводородов

¹ Ber. 40, 1270 (1907). Ж. 40, 489 (1907).

² Ber. 60, 753, 1956, 2545 (1927).

³ Вл. (4), 3, 824.

состава C_9H_{12} . Кроме последних в небольшом количестве был констатирован симметричный 1. 3. 5-ксиленол. Он образовался, как это подтвердил и отдельный опыт, за счет изофорона. Очевидно, таавтомерная перегруппировка кетоформы в энольную фиксируется в силу отщепления метана и возникновения в кольце 2-й двойной связи.



Ранее подобный переход от кетонов полиметиленового ряда к фенолам мог быть осуществлен под воздействием брома или дегидрирующих катализаторов: платины и никкеля. Причем в отношении изофорона, K по we p a g e l показал, что этот кетон под действием брома в соответственный фенол не переходит. Пирогенетическое превращение кетона полиметиленового ряда в фенол, впервые осуществленное Ипатьевым и Петровым, представляет интерес в силу следующих соображений.

Исследование угля путем экстракции жидким сернистым газом, бензолом и т. п., а также с помощью дистилляции в вакууме, показало отсутствие в угле соединений ароматического ряда и в частности фенолов¹ и наличие спиртов полиметиленового ряда, эфиров и свободных кислот. С другой стороны, низкотемпературный (первичный) деготь содержит наряду с другими соединениями ацетон и другие кетоны.² Следовательно фенолы высокотемпературного каменноугольного дегтя, а также древесного дегтя, могут получаться в частности и путем пирогенетических превращений, аналогичных вышеуказанному, разумеется, быть может и одновременно, наряду с другими путями образования фенолов. Кетоны же с своей стороны получают или путем дегидрирования алколей или из кислот и их эфиров.

Угледороды крекинга ацетона, проведенного в присутствии $ZnCl_2$, были детально исследованы в работах: Ипатьева, Петрова и Иванова³ и Петрова и Иванова.⁴

Было отмечено образование при этом, помимо мезитилена, — жидких олефиновых углеводородов, кипящих в весьма широких пределах (от 40 до 340°). Эти олефины при обработке уксуснокислой ртутью окислялись и не давали комплексных соединений. Следовательно по преимуществу они относились к ряду разнообразных олефинов изо-строения. Среди них во фр. 100-110° был идентифицирован диизобутилен (реакцией образования триметил-уксусной кислоты).

Выхода бензиновой фр. (с т. к. до 200°), при использовании хлористого цинка, как катализатора, выше, нежели выхода соответственной фракции синтина, получаемого по Fisher'y и Tropsh'y нагреванием под давлением синтола до более высокой температуры, но без применения катализаторов.

¹ Pictet, Ber. 44, 2488 (1911). С. 11, 1618 (1911). Bone, Proc. Roy. Soc. 96. A. 116. 1—916-и 105. A. 608 (1924). Stropsh, Brennstoffchem. 3, 177 (1926) и т. д.

² Schütz, Ber. 56, 162 (1923). С. 11, 540, 1125 (1923).

³ Ber. 63, 2806 (1930).

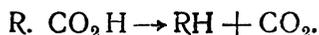
⁴ Ж. Р. Х. О. 62, 1489 (1930).

Аналогичные результаты были получены А. Петровым,¹ W. Treibs² и др. исследователями³—при конденсации и крэкинге: метил-этил-кетона, циклогексанона, метил-циклогексанона, пулегона и др. кетонов.

Кислоты.

При крэкинге синтола, первичного каменноугольного дегтя и растительных жиров, имеет место, преимущественно, термическое разложение одноосновных кислот.

Наиболее общей реакцией пирогенетического разложения этих кислот является нижеследующая реакция:

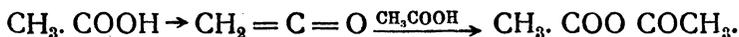


По этой схеме идет пиролиз алифатических предельных и непредельных кислот, циклических (нафтеновых), ароматических (с карбоксильной группой в ядре или в боковой цепи) и др. кислот. Пиролиз кислот иногда проходит, особенно в присутствии катализаторов, без полного отщепления карбоксильной группы, приводя к образованию в качестве побочного продукта — кетонов, получающихся из 2 молекул исходной кислоты при отщеплении одной молекулы воды и одной молекулы углекислоты.

Декарбосилирование кислот с образованием углеводов хорошо идет и в отсутствии катализаторов, однако реакция проходит быстрее и при более низкой температуре в присутствии таких катализирующих ее веществ, как пемза, древесный уголь, глинозем. В отношении кислот — первых членов метанового ряда — недавно найдено, что реакция может быть и изменена в направлении образования ангидридов кислот вместо соответственных углеводов.⁴

Для этого пары соответственных кислот пропускают над огнеупорной глиной при 650°, быстро затем их охлаждая. Установлено, что реакцию эту облегчает добавление паров индифферентных углеводов, осаждающих образующуюся воду. По другому патенту⁵ образование уксусного ангидрида проводится нагреванием кислоты в пределах 400—800° в отсутствии металлов и их окисей.

Hurd и Martin⁶ — установили, что образование уксусного ангидрида является следствием предварительного образования кетена и проходит по схеме:



Пиролизу высокомолекулярных алифатических кислот — в связи с вопросом возникновения нефти — посвящены работы: Grūn'a,⁷ Стадникова и Ивановского,⁸ А. Петрова⁹ и др. исследователей.¹⁰

В этих работах обсуждаются пути образования нафтенов нефти и роль кетонного направления разложения кислот в процессе образования природной нефти.

Работами Ипатьева и Петрова,¹¹ а также Hall и Taveau¹² установлено, что нафтеновые кислоты при понижении температуры крэ-

¹ Bul. Soc. chim. Fr. 43, 1272 (1928); Ber. 60, 2548 (1927); Ж. 903 (1927).

² Ber. 61, 683 (1928).

³ I. Mitchel и E. Beiol, J. Amer. chem. Soc. 53, 330 (1931).

⁴ Consortium für Elektrochemische Industrie. Англ. пат., 194, 719 March 10, 1923; Chem. Abstr. 17,3509 (1923).

⁵ Meingast и Mugdam, U. S. P. 1570 514 Jan. 19 (1926). Chem. Abstr. 20, 768 (1926).

⁶ The Pyrolysis of org. comp. N. J. 334 (1929).

⁷ Grūn, Ulbrich, Krezil, Z. angew. Chem. 39, 421 (1926).

⁸ Brennstoffchemie 9, 245, 261 (1928).

⁹ А. Петров, Ber. 63, 75 (1930).

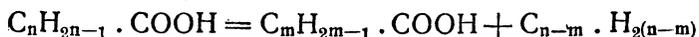
¹⁰ Takahashi, J. Fuel Soc. Japan. 9, 67/71. (1930). Реф. Brennstoffchem. 440 (1930).

¹¹ Журнал прикл. химии вып. 3, 27 (1929).

¹² Oil and Gas Journal. 27, № 29, 110. Dic. 6 (1928).

кинга их пиролизуются уже не по общему уравнению (с образованием нафтеновых углеводородов), но с образованием нафтеновых кислот меньшего молекулярного веса и низкомолекулярных жирных кислот. Согласно современным представлениям о строении нафтеновых кислот, они состоят из углеводородного остатка пятичленного типа с боковыми цепями различной длины у различных представителей ряда и с карбоксильной группой в одной из боковых цепей.

Очевидно крэкинг нафтеновых кислот по схеме:



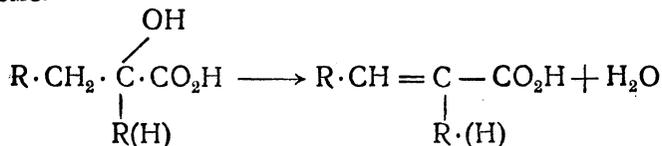
проходит за счет частичного отщепления боковых цепей у молекулы исходной нафтеновой кислоты.

Ароматические кислоты, например, бензойная, крэкируются весьма хорошо по общему уравнению, при чем выход бензола из бензойной кислоты достигает 80% теории. Однако среди продуктов крэкинга, как показала работа Меуер'а и Hoffmann'а¹ отмечаются кроме того дифенил, р-фенил-бензойная кислота и небольшое количество 4,4-дикарбоксидифенила. Это свидетельствует о тенденции ароматических ядер конденсироваться с элиминированием водорода. Указанное обстоятельство является характерным следствием воздействия высоких температур на шестичленного типа кольца и уже отмечалось мною выше в разделе о крэкинге ароматических углеводородов.

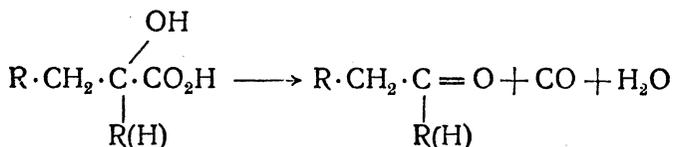
В заключение данного раздела следует остановиться на крэкинге окси-кислот. Наличие двух реактивных групп делает распад этих кислот интересным и с теоретической стороны, помимо практического его значения, в виду наличия оксикислот в некоторых объектах крэкинг-процесса.

Расстоянием указанных групп друг от друга определяется, вообще говоря, ход термического разложения окси-кислот. Низкомолекулярные окси-кислоты дегидратируются в гликолиды или лактиды, в то время как высшие гомологи могут разлагаться и далее с потерей окиси углерода. Далее, более сложные α-оксикислоты (а также β-оксикислоты) могут дегидратироваться в непредельные кислоты. γ-δ-Оксикислоты превращаются в лактоны.

α-Оксикислоты могут не только превращаться в непредельные кислоты по схеме:



но также и в альдегиды и кетоны — по схеме:



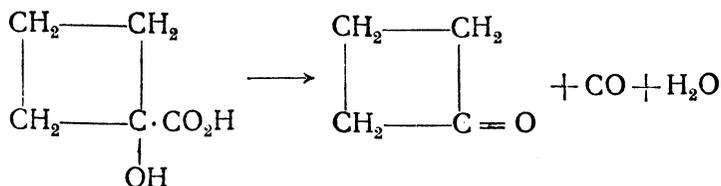
Хороший выход, напр., пентадецилового альдегида при нагревании α-оксипальмитиновой кислоты отмечает St. Landa.²

В других случаях, напр., при образовании циклобутанона по Демьянову и Дояренко:³

¹ Monatsh. 38, 343 (1917).

² Chem. Lysty 19, 264 (1925); Chem. Abst. 19, 3251 (1925).

³ Ber. 55, 2737 (1922).

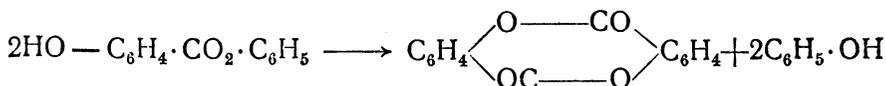
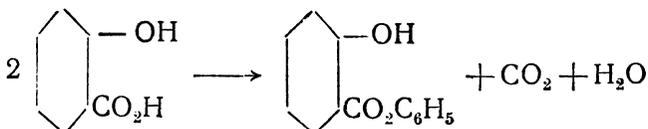


Выхода значительно ниже, но все же этот путь является удобным методом получения циклобутанона.

В случае алифатических β -оксикислот реакция идет по общей схеме:



но ароматические β -оксикислоты пиrolизируются иначе. Так, салициловая кислота дает фенил-салицилат, пироценизирующийся далее в ксантон и фенол



Эта реакция, известная еще со времени Граебе, недавно подверглась детальному изучению со стороны Купз, Краузе и Маниске.¹

Весьма нестойкие оксикислоты, образующиеся при окислении парафина воздухом (строение их еще не установлено), также, как оказалось, могут быть переведены в непредельные кислоты путем осторожной перегонки в вакууме.² То же самое хотя и с малыми выходами отмечено в отношении оксикислот, получающихся из нефтяного солярового масла (эмбанефти).³

Совершенно очевидно, что даже в случае синтетического продукта, как синтол, состоящего из спиртов, альдегидов, кетонов и кислот, — пути образования углеводородов (синтина) при крекинге синтола под давлением будут чрезвычайно сложными и многообразными. Еще более сложными они будут в случае таких продуктов, как первичный каменноугольный или древесный дегти, где часто отмечаемые, кроме того значительные, колебания в составе исходных материалов, необходимо должны обуславливать и значительные колебания в оптимальных условиях крекинга и деструктивного гидрирования (бергинизации).

Заклучение

Одним из пионеров термического разложения органических соединений Berthelot⁴ была предложена теория, объясняющая механизм распада метана и других соединений, а также образования разнообразных ароматических углеводородов — через предварительное образование ацетилена. Ацетилен принимался Berthelot и в качестве главного фактора пирогенетического образования углеводородов и др. соединений⁵ и в качестве конечного

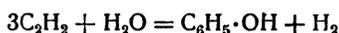
¹ Ber. 53, 109 (1920).

² The chem. Age. Feb. (1930).

³ А. Петров и И. Иванов. Журнал прикладной химии вып. I, 77 (1931).

⁴ An. chim. phys. (4), 9, 445-483 (1866). 12, 143—187 (1867).

⁵ Образование фенола, например, принималось им происходящим по уравнению:



продукта крэкинга различных пирогаенизуемых материалов. Это ложное представление, обобщавшее один из многих частных случаев пиролиза, возможный лишь в строго определенных температурных условиях—на все многообразие явлений пирогаенного распада и синтеза,—было общепринятым в течение ряда лет и только постепенно было вытеснено в результате многочисленных работ ряда исследователей.

Ценность, хотя и неправильной, теории Бертело в попытке внести известную ясность в сложную картину крэкинг-процесса и классифицировать так или иначе всю совокупность многочисленных экспериментальных данных.

В настоящее время фактический материал возрос в чрезвычайной степени по сравнению с временем Berthelot. Многочисленные данные рисуют зависимость хода пиролиза не только от строения пирогаенизуемых соединений, но и от ряда других факторов: температуры и времени нагревания, наличия или отсутствия давления. Кроме того уже имеется значительный материал, иллюстрирующий как мы видели степень и характер влияния на ход крэкинг-процесса разнообразных катализаторов. Механизм пиролиза в настоящее время охватывается не единой универсальной теорией, но рядом правил и экспериментально найденных закономерностей. Значительная часть этих правил является тем или иным логическим развитием и следствием правила Haber'а, согласно которому связь С—С в ароматических соединениях является более стойкой, чем С—Н, тогда как в алифатических соединениях имеет место обратное отношение. Далее К. Фајанс'ом¹ была вычислена энергия связей С—С и С—Н для предельных углеводородов, а W. Нюскел'ем² для циклических. Согласно новейшему определению энергии связи С—С Pease,³ для разрушения этой связи в алифатических предельных углеводородах требуется около 72 000 калорий на моль, а для разрушения связи С—Н,—около 92 000 калорий на моль. В соответствии с этим в предельных углеводородах отщепление водорода при крэкинге является вполне второстепенной реакцией. Иначе однако обстоит дело в присутствии кислорода. Выделившиеся небольшие количества водорода окисляются и равновесие реакции дегидрогаенизации



значительно сдвигается.⁴

Приведенные выше цифровые выражения энергии связей не имеют абсолютного значения и указывают только на порядок соответственных величин, так как на разрыв связей С—С и С—Н в углеводородах различного строения нужны и несколько различные количества энергии. Кроме того для разрыва двойной связи требуется большее количество энергии, нежели для разрыва простой связи. Простая связь, граничащая с двойной связью, наоборот как уже отмечалось выше, является более ослабленной. В дополнение к приведенным ранее данным, свидетельствующим об этом весьма важном обстоятельстве, отметим, что как показало иссле-

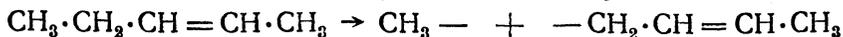
¹ Ber. 53, 643 (1920).

² Ber. 53, 1277 (1920); поправки к данным Юккеля см. Дояренко Ж. 1—38 (1926).

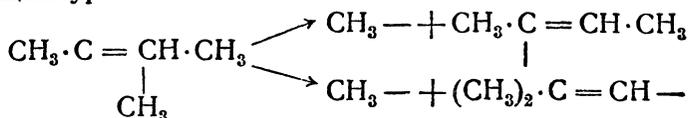
³ J. Amer. Chem. Soc. 50, 1784 (1928).

⁴ E. Berl. Petroleum. XXVII, 22, 401 (1931).

дование Norris'a и Reuter'a¹ крекинга двух изомерных углеводородов, 2-пентена и триметил-этилена, пирогенетическое разложение по схеме:



проходит значительно легче, нежели пирогенетическое разложение по нижеследующим уравнениям:



Менее резка, но все же ощутительна разница в энергии обычных связей парафиновых углеводородов нормального и изо-строения. Принимая во внимание отмеченное различие энергии связей С—С и С—Н в углеводородах одного класса, но различного строения, мы видим, что катализатор как агент деструктивного (или изомерного) превращения, направляет это превращение по линии наименьшего сопротивления, т. е. по наименее прочным связям пирогеизируемого или изомеризируемого соединения. Очевидно также, что катализатор приводит к образованию более однородного пиролизата, делая возможным превращение в таких условиях, когда оно может проходить главным образом только по наименее прочным связям. В отсутствии катализаторов превращение будет проходить неизбежно по более усложненной схеме,— по многим направлениям одновременно.

Пример, иллюстрирующий сказанное, не трудно усмотреть, например, в работе I. Norris и R. Joing'a.² Авторы исследовали термическое разложение трифенилметилового эфира $(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{C} \cdot \text{O} - \text{COR}$ и нашли, что без катализаторов он разлагается при 242°, а в присутствии ZnO при 205°, Al₂O₃ — при 142°, в присутствии AlCl₃ — при комнатной температуре. Далее оказалось, что в то время как AlCl₃ стимулирует разрыв почти исключительно по связи между трифенил-метильным радикалом и O, FeCl₃ проводит разрыв главным образом по связи кислород-ацильный радикал. Эти результаты дают уверенность в том, что дальнейшее изучение селективного действия катализаторов приведет к весьма ценным возможностям также и в области крекинга углеводородов.

Наряду с соображениями энергетического порядка, известные предубеждения о направлении пиролиза (или изомеризации) — в том или ином частном случае — может дать также знание сродствоёмкости (Affinitäts-Beurteilung) отдельных радикалов. Изучению сродствоёмкости радикалов посвящена в настоящее время уже весьма обширная литература.³ Сродствоёмкость определяется различными как прямыми, так и косвенными методами. Различие методов иногда приводит к несколько различной оценке сродствоёмкости тех или иных радикалов. Однако, можно уже считать твердо установленным, например, следующий нисходящий порядок сродствоёмкости отдельных радикалов

α -нафтил > п-толил > фенил > метил > алкилов с более длинной цепью > бензил > аллил. Внутри данного ряда у некоторых исследователей получаются небольшие колебания. Так, например: по Tiffenau — изобутил > метил > пропил > бутил > этил > изопропил > бензил;

¹ J. Amer. chem. Soc. 49, 2624 (1927).

² J. Amer. chem. Soc. 52, 753-61 (1930).

³ F. Henrich, Theoried. Organischen Chemie, 5 Aufl. 105 (1924). Ch. D. Hurd. The Pyrolysis of org. comp. N. J. (1929) 33—30; а также А. Д. Петров Ж. 925 (1930). Norris и R. Joing. (loc. cit.) и др.

по K h a r a s c h—метил > этил > пропил > бутил > изоамил > бензил > гексадецил;
 по S k r a u p и F r e u n d l i c h—метил > этил > водород;
 по N o r r i s—метил > этил > бутил > изоамил > пропил > изобутил > вторичный пропил > вторичный бутил > или вторичный амил;
 по V. B r a u n—бутил > пропил > этил > метил > бензил > аллил;
 по S k r a u p—метил > третичный бутил > изобутил > циклогексил > п-гексил > бензил.

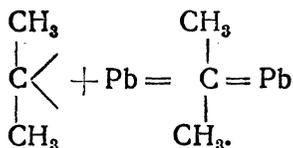
Таким образом длинные алкильные радикалы (например, норм. гексил), а также замещенные арил-алкильные группы (бензил) и циклогексил бесспорно обладают меньшей сродствомкостью, нежели метильный радикал. Что же касается алкилов от C₃ до C₅ — нормального и изостроения, то здесь, повидимому, в зависимости от условий, возможны колебания как в ту, так и в другую сторону.

Детонация бензина в моторе с высокой степенью сжатия может быть уменьшена или уничтожена не только видоизменением путем крекинга структуры входящих в состав бензина углеводородов, но и добавлением в количестве около 1% особых веществ — антидетонаторов.

По воззрениям M i d g l e y,¹ C a l l e n d a r,² M o u g e u³ детонация или стучание вызывается окислением углеводородов (или их радикалов со свободными валентностями) в обладающие взрывчатыми свойствами — пероксиды. Это окисление может быть уменьшено добавкой отрицательных катализаторов, каковыми и являются антидетонаторы.

В качестве антидетонаторов обычно служат металлоорганические соединения: в САСШ — тетраэтил-свинец и в Германии — пентакарбонил железа. Тетраэтил-свинец не стоек при высокой температуре и распадается с образованием тумана — высоко-дисперсного металла.

Этот металл, соединясь с возникающими радикалами, образует металлоорганические соединения, препятствуя окислению радикалов.



Образовавшиеся металлоорганические соединения вновь разлагаются, при чем радикалы, соединясь друг с другом, дают характеризующиеся высокими антидетонационными свойствами непредельные углеводороды и т. д.⁴ Согласно наблюдениям M i t t a s c h ' a,⁵ пентакарбонил железа также вступает в химическое соединение с пероксидами, образуя окись железа и выделяя окись углерода.

Таким образом плодотворная роль катализа в крекинг-процессе и на различных путях получения высококачественной бензиновой продукции лежит вне всякого сомнения и дальнейшее развитие исследований в этом направлении сулит значительные перспективы в этой важнейшей в хозяйственном отношении промышленности.

¹ Ind. Eng. Chem. 16, 890 (1924).

² Engineering. 147, 187—210 (1927).

³ C. r. 184, 913 (1927).

⁴ E. B e r l, Petroleum. XXVII, 22, 405 (1931).

⁵ Z. f. ang. Chem. 41, 827 (1928).

Г Л А В А XVIII

Катализ и бергинизация ¹

Введение. ² Возможность полного превращения углеобразных тел в жидкую смесь углеводородов была показана еще в 1869 г. М. Berthelot. ³ При изучении действия концентрированной HJ на целый ряд высокомолекулярных органических соединений родственных, по воззрению Бертелло, углю,—этот исследователь наблюдал образование жидких углеводородов и из древесного угля и из древесины, из гуминовых веществ, из каменного угля и углистого вещества метеоритов. Наблюдения не обращали на себя внимания исследователей до той поры, пока превращение ископаемых углей и родственных им высокомолекулярных органических веществ в жидкое топливо не стало задачей чрезвычайно большого технического и экономического значения. Совершенно естественно, что в своем первоначальном виде способ Бертелло был лишен какой-бы то ни было технической применимости, и ожижение угля стало осуществимым лишь тогда, когда взамен HJ с тем же конечным результатом оказалось возможным применить водород под высоким давлением и при высокой температуре. Заслуга технического ожижения угля всецело принадлежит Ф. Бергиусу. Ожижение самого угля и малоценных продуктов его коксования и полукоксования представляет собой проблему исключительной важности, разумеется в первую очередь для стран, небогатых своей нефтью. Поэтому понятно, почему именно Германией послевоенного периода получение жидкого топлива было впервые осуществлено в крупном масштабе. Быстрые успехи, достигнутые в этом отношении, в значительной степени обязаны тому, что благодаря работам Габера и Боша по синтезу аммиака, техника высоких давлений была уже хорошо разработана в Германии. Здесь же следует отметить, что Бергиус уже в первых своих патентах, ⁴ указал на тяжелые нефтяные остатки, как на исходный материал, могущий наравне с углем подвергаться дальнейшему облагораживанию. Несмотря на то, что первоначально Бергиус подчеркивал в качестве особенности своего процесса возможность проведения его без катализаторов, он все же в качестве прибавки, облегчающей течение процесса, постоянно пользовался окисью железа. По мнению Бергиуса окись железа должна была связывать серу и устранять образование тяжелых асфальтообразных веществ. В дальнейшем выяснилось, что такая прибавка может рассматриваться как

¹ Н. А. Орлов.

² Вопреки установившемуся среди части химиков обычаю, здесь процесс ожижения угля и превращения родственных ему веществ в жидкое топливо обозначается термином „бергинизация“, т. к. понятие гидрогенизация отнюдь не выражает сущности имеющих место в этом процессе реакций. См. Н. А. Орлов, Украинский химич. журнал, 6, 1 (1931).

³ Bul. Soc. chim. de France, Serie XI, 278 (1869); Ann. chim. phys. XX, 516 (1870).

⁴ M. N a p h t a li, Leichte Kohlenwasserstofföle, Berlin (1928), стр. 332 и след.

настоящая каталитическая, и что даже сами зольные элементы угля в известной мере играют роль контактов. Последнее обстоятельство отмечено было в работах Хлавика¹ и Варга.² Благоприятное же влияние каталитических прибавок на ожигение угля в позднейших исследованиях неоднократно отмечалось многими авторами. Тем не менее возможность применения сколько-нибудь ценных катализаторов при ожигении самого угля является естественным образом ограниченной ввиду невозможности регенирования их из твердого остатка, состоящего из зольных элементов и неизбежного даже при наиболее полном ожигении полукокса. Это обстоятельство в дальнейшем развитии процесса побудило И. Г. разбить всю операцию на две фазы. В первую из них уголь ожигается до образования хотя-бы тяжелых масел в присутствии самых грубых и тяжелых катализаторов (окись железа, Люксова масса). Зато во вторую — полученное масло обрабатывается водородом в присутствии отравостойких контактов, защищаемых бесчисленными патентами. Среди этих катализаторов встречаются все элементы периодической системы как порознь, так и в разнообразнейших взаимных комбинациях. Не следует упускать из виду, что конечной целью процесса в настоящее время является уже не только ожигение угля, но главным образом превращение его в возможно более легкие жидкие углеводороды, могущие конкурировать с нефтяными бензинами. Поэтому совершенно естественно, что весь процесс в целом никоим образом не исчерпывается одними реакциями гидрогенизации, т. е. присоединением водорода к целым крупным молекулам, составляющим вещество угля. Такое присоединение имело бы самую ничтожную техническую ценность, ибо физические свойства полученных продуктов мало чем отличались бы от таковых исходных. Получение же легких углеводородов предполагает наличие реакций крэкинга, имеющих место перед присоединением водорода или после него. Может конечно иметь место присоединение водорода уже к осколкам и в момент самого крэкинга.

Практика первых крупных заводских установок на Leunawerke и в Duisburg-Meiderich показала, что, несмотря на все усовершенствования в аппаратуре, выхода легких жидких продуктов по отношению к весу исходного угля при проведении процесса в две фазы и использовании самых разнообразных катализаторов все же невелики, и процесс поэтому является совершенно нерентабельным при современном состоянии нефтяного рынка, высокой стоимости установок и большом расходе водорода. Значительно более благоприятные результаты были получены лишь тогда, когда вместо угля стали применяться первичные смолы и различные нефтяные масла. На основе бергинизации, особенно последних, в САСШ в настоящее время развилась уже значительная промышленность искусственного газа. Причина этого лежит отчасти в различной химической структуре исходных материалов (более благоприятной в случае нефти), а развитие всего дела диктуется все растущими требованиями на высококачественный бензин с высокими антидетонационными свойствами и скоплением больших количеств трудно-утилизируемых крэкинг-остатков. Дополнительным плюсом этого процесса в условиях САСШ явилась возможность полного обессеривания при этом богатых серой калифорнийских нефтяных остатков. Далее нефтяная продукция, получаемая простой разгонкой из различных видов природных нефтей, отличается крайней сложностью и пестротой состава, что сказывается на достоинствах ее в качестве горючего и смазочного материала. Вместе с тем процесс бергинизации, как

¹ Brennstoffchemie 9, 229 (1928).

² Brennstoffchemie 9, 277 (1928).

процесс, поддающийся весьма тонкой регулировке, может доставить унифицированную продукцию из различных видов исходного сырья. Помимо высокой температуры и давления уже одно использование катализаторов в этом процессе как нельзя лучше служит указанным целям. Поэтому бергинизацию следует рассматривать как одну из наиболее совершенных форм крэкинг-процесса.

Для уяснения химизма процесса бергинизации углей, смол и нефтяных масел представляется в высшей степени целесообразным изучение отношения индивидуальных соединений к действию водорода при высокой температуре и давлении. Идя именно этим путем удалось установить основные закономерности процесса, которые оказывается затем возможным перенести и на сложные смеси. Впервые на этот путь вступили голландские исследователи Уотерман и Перкин.

Парафиновые углеводороды

Бергинизация этого типа углеводородов названными авторами была подвергнута особенно тщательному изучению, при чем исследование было проведено параллельно с крэкингом того же исходного материала, но без водорода. Для опыта обычно служил твердый парафин рангоунской нефти. Полученный жидкий продукт тщательно фракционировался и для узких фракций определялись физические константы и химические свойства. Наибольшие выходы падают на фракции, соответствующие норм. пентану и гексану, при чем при бергинизации их получается больше, нежели при крэкинге. Однако и в первом случае содержание олефинов достигает 10%.

Особенно богаты водородом легкие фракции бергинизата, но даже и тяжелый остаток бергинизации содержит еще 13,8% водорода, в то время как соответственный остаток крэкинга заключает водорода лишь 8,2%. Кроме большого количества ненасыщенных углеводородов в продуктах крэкинга повидимому содержатся и циклические.

На основании своих опытов¹ авторы рассматривают бергинизацию вообще как крэкинг, комбинированный с гидрированием. При этом высказывается предположение, что присоединение водорода по двойным связям мало вероятно, т. к. слишком высокая температура реакции неблагоприятствует реакциям присоединения, фиксация же водорода происходит лишь осколками молекулы, образующимися во время ее более или менее симметричного распада.

В то же время опыты бергинизации олефинов, в частности этилена, показали,² что присоединение водорода по двойным связям имеет место. Одновременно с гидрированием идет однако и реакция конденсации непредельного углеводорода, так что из этилена, наряду с нормальным продуктом реакции этаном, получается еще известное количество жидких масел. Этот пример наглядно показывает, насколько сложна реакция даже с простейшим углеводородом. Уже здесь видно, что сущность процесса отнюдь не исчерпывается одним гидрированием. Все только что названные превращения совершаются без участия катализаторов, если не считать возможного контактного влияния стенок аппарата. Однако же, как показал Уотерман в одной из позднейших работ, присутствие окиси никкеля заметно благоприятствует бергинизации парафина, давая продукт более насыщенный и стабильный, чем при крэкинге.

¹ Journ. Inst. Petr. Technol. 10,670 (1924); 11,42 (1925); 13,413 (1927); Rec. trav. ch. P. B. 45,234 (1926); 46, 813 (1927).

² Lang, Über thermische Reaktionen unter hohem Wasserstoffdruck. Breslau. Диссертация. (1929).

То обстоятельство, что бергинизация в отсутствии катализаторов никогда не приводит к вполне предельным углеводородам, следует также из опытов Уотермана и сотрудников¹ над бергинизацией каучука. Несмотря на ряд отличий по сравнению с продуктами крекинга бензин и керосин, добытые бергинизацией каучука, все же не имели насыщенного характера.

Нафтенy

Отношение индивидуальных нафтенy к действию водорода при высоких температуре и давлении исследована далеко не в той мере, как это требовалось бы для понимания процесса бергинизации нефтей.

Один из представителей углеводородов нафтенyвого ряда — циклогексан оказывается довольно стойким еще при 460°, но при 490° превращается на 20% в метилциклопентан и на 5% в газы. Водород оказывает известное защитное действие, так как опыт крекинга углеводорода показал, что уже при 460° происходят значительные изменения главным образом в сторону газирования и образования тяжелых продуктов уплотнения.²

В то же время циклогексен при 400° испытывает частичное гидрирование до циклогексана с одновременным образованием продуктов уплотнения. Более высокая температура вызывает значительное газирование. Японские исследователи Тору Огава и Ташио Иокота³ провели ряд опытов бергинизации различных углеводородов в присутствии восстановленного никкеля. Наблюдения, полученные при бергинизации циклогексана, также подтверждают его большую стойкость в условиях опыта. Здесь же была установлена значительная стойкость декалина, по сравнению с тетралином и нафталином. Изменения, испытываемые декалином при 3-х часовом нагревании до 450° под начальным давлением ста атмосфер водорода, сводятся к образованию 3% метана и 16% циклогексана и его гомологов. Остаток представляет собою неизменившийся декалин. Из других полинафтенy Орловым и Белопольским⁴ более подробно были изучены пергидрофлуорен и пергидроаценафтен в их отношении к бергинизации в присутствии гопкалита (смешанный катализатор, состоящий из окислов меди, кобальта, марганца и серебра) с глиноземом.

При начальном давлении водорода, равном 70 атмосферам, для пергидрофлуорена реакция имеет место уже при 380°. Пергидроаценафтен оказывается более стойким и при 400° почти не изменяется.

При более высокой температуре пергидрофлуорен и пергидроаценафтен бергинизируются с образованием моно- и бициклических углеводородов насыщенного характера.

Последние представлены пергидринденом и его гомологами, тогда как в первых необходимо допустить присутствие циклогексана и циклопентана. Реакция бергинизации трициклических полинафтенy могут поэтому быть сведены к следующим схемам (см. стр. 272).

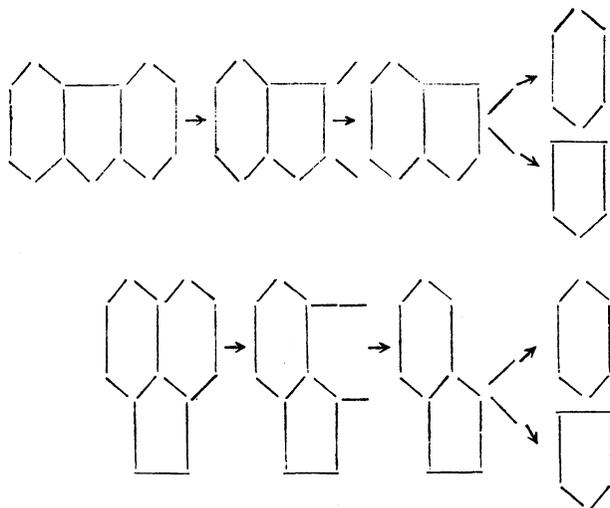
И здесь наблюдается чрезвычайно близкая параллель с реакциями превращения названных полинафтенy при обыкновенном крекинге или пиролизе. Углеродный скелет получающихся продуктов распада построен по тому же плану, будучи лишь менее насыщен водородом. Так, вместо пергидриндена среди продуктов пиролиза обнаружен инден, место циклопентана занимает циклопентадиен и т. д.

¹ Erdöl und Teer 5, № 22,403 (1929); Kautschuk 5, № 9,200 (1929).

² K. Lang, там же.

³ Bul. chem. Soc. Japan 5,266 (1930).

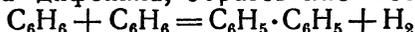
⁴ Ber. 62, 1927 (1929).



Орлов и Лихачев¹ изучали бергинизацию полинафтенных производных дифенила, дифенилметана, этана и пентана в присутствии железоглиноземного катализатора. Во всех случаях наблюдается образование моноциклических нафтенных: $C_6H_{11}(CH_2)_n C_6H_{11} \rightarrow n CH_4 + 2 C_6H_{12}$.

Ароматические углеводороды

Простейшие представители ароматических углеводородов в условиях бергинизации оказываются веществами чрезвычайно прочными, так же как и в условиях обыкновенного пиролиза. Так, бензол при нагревании под давлением водорода до 485° почти не изменяется, получаются ничтожные количества дифенила, образование которого легко понятно²



Схоже ведет себя и толуол, при бергинизации которого наблюдается лишь образование небольшого количества бензола и метана за счет отщепления метильной группы, равно как и дитолила, возникающего конденсацией двух молекул толуола. Иное наблюдается в том случае, когда реакция проводится в присутствии восстановленного никкеля. Здесь наблюдается настоящее гидрирование в циклогексан.³ С усложнением частицы ароматического углеводорода эффективность бергинизации вырастает. Так, например, дифенил с большой легкостью превращается в бензол,⁴ присутствие даже малоактивного железоглиноземного катализатора несколько снижает температуру диссоциации, которая при 500° идет успешно и без участия контактных веществ. Подобно дифенилу с хорошими выходами идет также бергинизация дифенилпропана и дифенилбутана, приводящая к образованию ароматических углеводородов. Интересно, что 1, 3, 5-трифенилбензол в тех же условиях совершенно не изменяется.⁵ Даже добавление такого сильного катализатора, как хлорное железо, вызывает лишь едва заметное осмоление.

¹ Ж. Р. 61, 1340 (1929).

² К. Lang, op. cit.

³ Toru Ogawa, Tasho Yokota, l. cit.

⁴ Орлов. Бер. 60, 1955 (1927); К. Lang, op. cit.

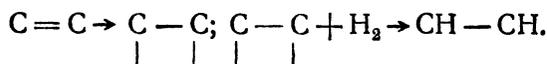
⁵ Орлов и Лихачев, l. cit.

Ароматические углеводороды с конденсированными кольцами

Значительно сложнее протекает реакция в тех случаях, когда исходным материалом служат углеводороды с конденсированными кольцами, как например, нафталин, фенантрен, антрацен, хризен, ретен и т. д. Сами по себе углеводороды, относящиеся к этой же группе, при высокой температуре оказываются веществами чрезвычайно прочными, что отчасти следует и из того, что все они суть продукты различных пирогенных процессов, проводимых при высоких температурах.

Так, нафталин выдерживает сильное нагревание, почти не изменяясь; происходит лишь частичное отщепление водорода, по одному атому от каждой молекулы, что ведет к образованию динафтила; в этом отношении конденсированные углеводороды показывают большое сходство с однокольчатыми ароматическими.

Подобно нафталину ведет себя антрацен, превращающийся при высокой температуре в диантрил. Будучи, однако, подвергнут крэкингу, под давлением собственных паров антрацен превращается полностью в коксообразную массу.¹ Если же вести крэкинг под давлением водорода, то образование непредельных соединений и кокса исключено. Осколки молекул (радикалы), возникшие в результате диссоциации, фиксируют водород в момент образования и предохраняются от дальнейших изменений. Главными факторами, от которых зависит природа и количества получающихся продуктов, являются скорость диссоциации вещества и присоединение водорода осколками диссоциации. Если, например, при некоторой определенной температуре скорость разложения ароматического соединения значительна, тогда, как скорость гидрирования осколков не велика, результат будет напоминать таковой обыкновенного крэкинга: получится большое количество непредельных соединений и кокса. Если же эти скорости, примерно, одинаковы, то продукт будет насыщенным. А. Клиngu и Д. Флорентену² удалось установить, что для каждого органического соединения существует минимальная температура — порог (*Seuil de température*), начиная с которой происходит явление диссоциации; чаще всего этот порог соответствует тому термическому уровню, при котором возможно гидрирование осколков, происходящих либо от разрыва первоначальной молекулы, либо от элиминирования известных групп. В нашем распоряжении имеются некоторые средства для того, чтобы сдвигать этот порог, это катализаторы, активирующие водород и увеличивающие скорость реакции гидрирования. В целом ряде случаев при непредельных и ароматических соединениях диссоциация затрагивает лишь одну из связей, соединяющих между собою углеродные атомы, не нарушая в то же время их взаимной связи. По освободившимся валентностям (соответствующим свободным средам отдельных осколков) происходит присоединение активированного водорода



Именно с этим явлением мы в первую очередь и сталкиваемся при бергинизации конденсированных ароматических углеводородов, первой ступенью превращения которых является настоящее гидрирование, повидимому, лишь одного из колец. Эта реакция прекрасно идет и без участия специфических гидрирующих катализаторов. Оказывается полезным при-

¹ Саханов и Тиличев. Крэкинг в жидкой фазе, стр. 143. Москва, Ленинград, 1928.

² Bul. Soc. chim.

бавление самых простых контактных веществ (глинозем, хлористый алюминий, окись тория, хлорное железо), так как эти прибавки снижают температуру наступления реакции. Возможно, что и без их участия процесс будет иметь место, но уже за пределами той температуры, при которой еще оказывается стойким само исходное вещество.

В первую фазу бергинизации конденсированных кольчатых углеводородов таким образом возникают низшие гидриды. Так, из нафталина получается тетралин, из фенантрена тетрагидрофенантрен. Ход процесса здесь, следовательно, вполне совпадает с таковым, имеющим место при настоящем осторожном каталитическом гидрировании, проводимом в присутствии таких активных катализаторов, как например, никкель. Однако в условиях высокой температуры и давления (450°, 100 атм. начального давления водорода) оказывается возможным оперировать с исходным материалом, не освобожденным от контактных ядов, в противоположность нежному каталитическому гидрированию, требующему высокой чистоты исходного материала. При бергинизации отравляющие примеси обычно вступают в соединение с катализатором, последний либо продолжает действие за счет части своего вещества, не вступившего еще в соединение с контактным ядом, либо же продукт взаимодействия контактного яда с катализатором сам оказывается мощным катализатором гидрирования, требующего лишь более высокой температуры и давления нежели нормальное.

Примером первого рода отношений катализатора к контактному яду служат, например, опыты Гюжеля с гидрированием различных дегтей (богатых серой) в присутствии гидрида натрия.¹ Процесс идет до тех пор, пока весь натрий гидрида не окажется связанным с серой, заключавшейся в исходном веществе.

Примером второго рода может служить применение различных сернистых металлов в качестве катализаторов при гидрировании разнообразных технических продуктов.

Образующиеся в результате гидрирования тетрагидриды оказываются уже непрочными в условиях бергинизации и распадаются по связям между метиленовыми группами. Так, при бергинизации нафталина тетралин, образующийся в первую фазу реакции, раскрывает в дальнейшем свое тетраметиленовое кольцо и дает гомологи бензола, могущие при достаточной продолжительности опыта элиминировать алкильные группы в виде метана, чтобы в конце концов дать бензол. Моноциклические же ароматические углеводороды для своего гидрирования требуют катализаторов более активных, нежели те, которые вызывают гидрирование одного из колец конденсированного углеводорода.

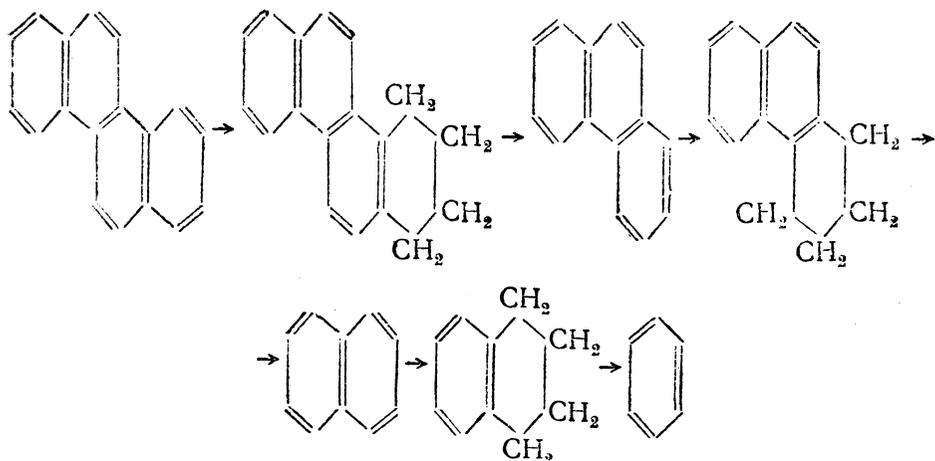
„Поэтому, с того говоря, при бергинизации углеводородов с конденсированными кольцами наблюдаем распад не самого исходного углеводорода а его гидрида: это расщепление совершается по существенно иному направлению, нежели расщепление негидрированных углеводородов, обычно очень прочных и к таким превращениям не склонным“.²

Эта правильность, установленная Орловым при изучении бергинизации фенантена, как показали Н. А. Орлов и Н. Д. Лихачев³ оказывается общей и для таких углеводородов, как хризен и антрацен. При бергинизации первого в качестве катализатора применялось хлорное железо, антрацен же бергинизовался в присутствии металлического натрия. Превращение хризена может быть выражено следующей схемой:

¹ Proceed. II Intern. Conf. bitum. Coal. II, 491 (1928).

² Н. А. Орлов, Ж. 60, 1448 (1928).

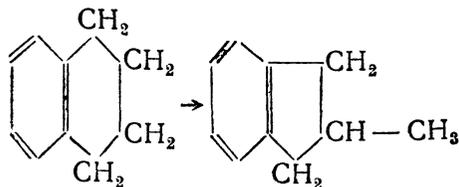
³ Бер. 62, 719 (1929); 63, 2179 (1930).



Таким образом реакция, идя через тетрагидриды, приводит постепенно к образованию фенантрена, нафталина, и наконец, бензола. Одновременно образуются и алкилзамещенные названных углеводородов. Точно так же ретенметилизопропилфенантрен в качестве первого продукта бергинизации дает метилфенантрен, ¹ испытывающий далее превращения по типу фенантрена.

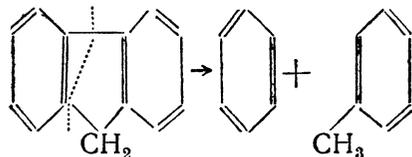
Бергинизат антрацена состоит в значительной мере из нафталина метилнафталина, их тетрагидридов и бензольных углеводородов.

Одновременно образующиеся тетрагидриды испытывают своеобразное изомерное превращение. Тетраметиленовое кольцо сжимается в триметиленовое, в результате чего получается производное гидриндена. Так, тетралин, будучи подвергнут бергинизации наряду с бензольными углеводородами, частично превращается в метилгидринден.



Здесь реакция в известной мере аналогична, следовательно, превращению циклогексана в метилциклопентан.

Конденсированные углеводороды, содержащие в своей молекуле уже готовую метиленовую группу, разрываются легко по месту связи этой группы с бензольным ядром. Так, флуорен, давая сначала повидимому метилдифенил, довольно гладко распадается на бензол и толуол: ²



Интересно отметить, что конечные продукты бергинизации целого ряда углеводородов оказываются идентичными с таковыми, полученными при действии на тот же исходный материал хлористого алюминия. Перегонка

¹ Н. А. Орлов, Вег. 62, 710 (1929).

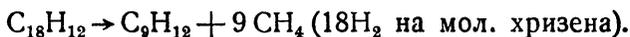
² Орлов и Белополюский, l. cit.

антрацена и фенантрена с хлористым алюминием дает смесь нафталина, его гомологов и тетрагидридов. Из флуорена получается дифенил. При бергинизации холестерина Н. А. Орловым¹ была получена нефтеобразная жидкость, весьма близкая по свойствам к искусственной нефти, приготовленной Н. Д. Зелинским путем перегонки холестерина с хлористым алюминием². Действие хлористого алюминия рисуется в следующем виде. Хлористый алюминий разрушает часть вещества до кокса, освободившийся при этом водород присоединяется к уцелевшим веществам по тем же местам, по которым происходит гидрирование обычными способами. Дальнейшее разрушение гидрида совершается по возникающим в результате такого присоединения простым (жирным) связям между метиленовыми группами. В случае антрацена и фенантрена образующиеся гидриды должны быть гидридами с двумя или четырьмя водородами в одном из крайних колец. Если-бы разрушению подвергался мезодигидроантрацен, то продуктом его был бы толуол, чего не наблюдается. Такое направление реакции при бергинизации конденсированных кольчатых систем делает понятным невозможность получения из них больших выходов легких жидких углеводородов, так как образование этих последних имеет место лишь за счет превращения части исходного углеводорода в газы. Не трудно видеть, что при бергинизации хризена до бензола две трети углерода первого должны пойти на газирование



Естественно, что это газообразование вызывает значительный расход водорода (21H₂ на молекулу хризена).

Если же удовольствоваться получением смеси более высокомолекулярных углеводородов с примерной температурой выкипания около 200°, то расход водорода и газирование будет соответственно меньше



Фенолы

С чисто практической стороны бергинизация фенолов представляет тот большой интерес, что этот класс соединений нередко составляет почти 50% некоторых первичных смол, утилизация которых иным путем, кроме бергинизации, оказывается затруднительной по ряду технических и экономических соображений. Впервые бергинизацию чистых фенолов исследовали Фишер и Тропш,³ показавшие, что без участия катализаторов образуются лишь ничтожные количества углеводородов. Одновременно было отмечено, что крезолы в незначительной степени отщепляют метильную группу, переходя в карболовую кислоту.

Ведя же процесс в присутствии глинозема, Клинг и Флорентен⁴ обнаружили, что технический крезол при четырехчасовом нагревании до 480° при 80 атм. начальное давление водорода переходит на 35% в смесь углеводородов. Одновременно подобные же наблюдения были сделаны Ипатьевым и Орловым.⁵ В дальнейшем бергинизация некоторых индивидуальных фенолов в присутствии катализаторов изучалась Н. А. Орловым, В. В. Тищенко и Н. Д. Лихачевым,⁶ Н. А. Орло-

¹ Журн. Прикл. Химии РФХО. 1 (1928).

² Ber. 60, 1793 (1927).

³ Brennstoffchemie. 7, 2 (1926).

⁴ Bull. Soc. Chim. France (4) 41, 1341 (1927).

⁵ Ber. 60, 1966 (1927).

⁶ Ж. Прикл. Химии РФХО. 3 699 (1930).

вым, Е. И. Прокопен и И. И. Еру,¹ равно как и Тропшем.² Основные выводы этих исследований сводятся к следующему: наиболее мощными катализаторами оказываются соединения молибдена и главным образом трехсернистый молибден. Каталитическое действие никкеля, вообще говоря, достаточно энергичного, заметно ослабляется отравлением его сернистыми соединениями. Наряду с элиминированием гидроксильной группы и образованием ароматических углеводородов имеет место и настоящее гидрирование до соответствующих гексаметиленов. Это гидрирующее действие особенно заметно в случае применения никкеля и слабее при применении молибденовых контактов. Циклических спиртов не образуется, зато постоянно присутствуют непредельные углеводороды—частично гидрированные бензолы. Катализаторами средней активности оказались: $ZnCl_2$, $Al(OH)_3$, ванадат аммония, $Cr(OH)_3$, UO_3 , $Co(OH)_2$, NiS и ThO_2 .

Недействительными нужно считать ZnO , хромат меди, WO_3 и $Fe(OH)_3$. Прекрасными катализаторами оказались также пемза, пропитанная молибдатом аммония и молибденовые катализаторы, уже служившие при бергинизации первичного дегтя и превратившиеся частично в сульфиды. Даже некоторые сульфиды щелочных металлов, могут оказывать сильное каталитическое действие на процесс восстановления фенолов и углеводороды. Так, по французскому патенту Soc. intern. des combustibles liquides (заявлено 6/VII 26, выдан 16/XII 26) сернистый натрий может употребляться для превращения в углеводороды фенолов самого разнообразного происхождения. Для полноты восстановления рекомендуется удалять воду, образующуюся при реакции. Интересные опыты по бергинизации фенолов в присутствии сернистого кобальта произвел недавно Г. Роберти.³ При пропускании фракции фенолов первичной смолы, кипящих при 180—200° вместе с водородом под давлением 100 атм. через Co наблюдается восстановление даже ниже 300°. Освобожденное от остатков фенолов масло удельного веса 0,78 состоит из углеводородов преимущественно нафтенового характера. Повидимому, в качестве промежуточного продукта образуется циклогексанол, однако его дегидратация протекает с большей скоростью, нежели восстановление фенола в циклогексанол, почему последний среди продуктов реакции и не мог быть обнаружен. Автор указывает, что катализатором здесь является именно CoS или может быть Co_4S_3 , но не CoO или Co .

В противоположность нежному каталитическому гидрированию, при котором сохраняется гидроксильная группа фенолов, переходящая лишь во вторично-спиртовую, целью бергинизации является полное удаление кислорода и получение углеводородов: $C_6H_5OH + H_2 = H_2O + C_6H_6$.

Здесь необходимо еще раз подчеркнуть, что восстановление фенолов в углеводороды требует непрямого участия катализаторов—одно из обстоятельств, в силу которого весь процесс ожигения угля и превращения его в бензин при дальнейшем развитии способа был разбит на две фазы.

Другие кислородосодержащие соединения

Легко образующаяся при некоторых пирогенных реакциях фенола дифениловая окись $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \\ O \\ \diagdown \end{array} C_6H_4$, при бергинизации с железоглиноземным катализатором оказалась обладающей замечательной прочностью.⁴ В то же

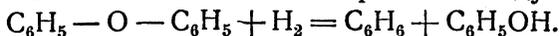
¹ Химия тверд. топлива. 1, 6 (1931).

² Brennstoffchemie. 11, 449 (1930).

³ Memorie R. Accad. Italia. Classe I Chimica № 2 (1930).

⁴ Ипатьев и Орлов, Бер. 62, 596 (1929).

время бергинизация с молибденовым катализатором весьма легко и при более низкой температуре уже вызывает полное элиминирование кислорода и образование ароматических и нафтеновых углеводородов.¹ Фениловый эфир оказывается легко изменяемым при бергинизации в присутствии глинозема. Реакция может быть выражена следующим уравнением:



Кетоны при бергинизации в первую очередь восстанавливаются в соответствующие углеводороды, испытывающие дальнейшее изменение сообразно их строению.² Предельные жирные кислоты при длительной бергинизации дают смесь различных парафиновых углеводородов, испытывая в то же время более или менее значительное газирование. Процесс, занимающий срединное положение между нормальным гидрированием, (восстановлением) и бергинизацией высокомолекулярных жирных кислот описали в последнее время В. Шраут, Шнек и Штикдорп.³ При нагревании жирных кислот с водородом под высоким давлением в присутствии никкелевого или смешанного никкель-медного, а также медно-хромового катализатора, жирные кислоты или эфиры восстанавливаются в соответствующие углеводороды, частично при этом имеет место и образование углеводородов более низкого молекулярного веса. В известных условиях в качестве главного продукта можно получать также и высокомолекулярные жирные спирты.

Азотистые и сернистые соединения

Бергинизация азотистых соединений изучена крайне неполно. Следует лишь отметить опыты бергинизации анилина⁴ и хинолина,⁵ сравнительно легко превращающихся в углеводороды с отщеплением азота в форме аммиака в присутствии глинозема. Тэт⁶ изучал бергинизацию пиридина как в присутствии $AlCl_3$ и $FeCl_3$, так и без каталитических прибавок. В последнем случае реакция начинается при более высокой температуре. Среди продуктов реакции обнаружены следующие: аммиак, метан, этан, пропан, бутан, пентан, этилен, пропилен, бутилен, нитрилы, первичные, вторичные и третичные амины, пиперидин, дипиридил и углеводород $C_{10}H_{14}$, последний лишь в случае применения катализаторов. Подобные же опыты описаны Гофманом и Лангом.⁷

В высшей степени своеобразные результаты были получены при бергинизации карбазола.⁸ Опыты бергинизации карбазола в отсутствие катализаторов показали его чрезвычайную устойчивость,⁹ не было замечено никаких изменений и при бергинизации карбазола в присутствии железоглиноземного катализатора.¹⁰

Однако в присутствии молибдата аммония, осажденного на пемзе и слегка обработанного сероводородом, длительная бергинизация карбазола вызывает образование жидких продуктов, наряду с газированием значительного количества исходного вещества. Изучение продуктов реакции показывает, что здесь превращение идет путем, напоминающим превращения антрацена при бергинизации. Гидрированию подвергается сна-

¹ Орлов и Мах, Ber. 64, (1931).

² Ипатьев и Петров. Ж. 59, 903 (1927).

³ Ber. 64, 1314 (1931).

⁴ Ber. 60, 1967 (1927).

⁵ Ber. 62, 596 (1929).

⁶ Hydreering van pyriden. Диссертация. Амстердам 1929.

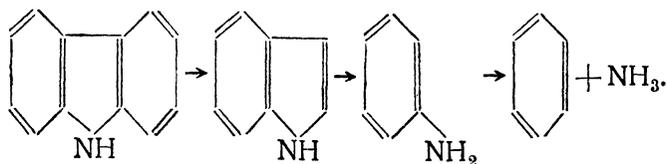
⁷ Brennstoffchemie. 10, 203 (1929).

⁸ Орлов, Прокопец и Еру, Ber. 64 (1931).

⁹ Spilker und Zerbe, Ztschr. f. ang. chemie. 39, 1138 (1925).

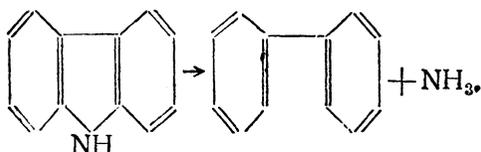
¹⁰ Ber. 62, 596 (1929).

чала одно из бензольных колец, которое вслед за этим разрывается с образованием газообразных углеводородов и индола, последний с раскрытием гетерокольца превращается в анилин и его гомологи, амины же с отщеплением аммиака дают бензольные углеводороды



Совершенно иначе реакция протекает в том случае, когда в качестве катализатора применяется трехсернистый молибден. Здесь уже непродолжительная бергинизация дает значительные выходы жидких углеводородов, при чем газообразование зависит преимущественно от отщепления аммиака.

Ход реакции может быть выражен следующей схемой:

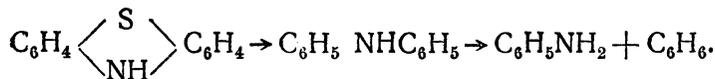


Образовавшийся дифенил частью гидрируется в дициклогексил, частью симметрично распадается на две молекулы бензола.

Интерес приведенных опытов заключается в том, что здесь с очевидностью показана возможность управлять направлением реакции при помощи катализаторов.

Не исключена возможность, что этим путем может быть достигнуто разложение углеводородов по иным направлениям, чем те, которые изучены до сих пор. С практической стороны было бы конечно исключительно важно вызывать расщепление углеводородов в направлениях, гарантирующих наименьшее газирование.

Из индивидуальных сернистых соединений была изучена бергинизация тиодифениламина в присутствии MoO₃.¹ Было найдено, что сера легко связывается катализатором, а также частично стенками автоклава, а образующийся первоначально дифениламин распадается дальше на анилин и бензол



Несмотря на всю важность изучения бергинизации сернистых соединений, для понимания происходящего при деструктивном гидрировании обессеривания исходных масел, смол и т. д., опытов с индивидуальными веществами пока не имеется, что лишает возможности произвести правильный анализ процесса исключительного практического значения.

Целлюлоза, лигнин, древесина

Некоторыми авторами были предприняты опыты бергинизации целлюлозы, лигнина, древесины и родственных им продуктов, в надежде добытыми здесь результатами воспользоваться для уяснения процесса ожижения угля. Теперь совершенно ясно, что данные вышеназванных опытов в малой мере могут ответить на поставленный вопрос, так как изменения,

¹ Орлов и Бурда, Бер. 64 (1931).

которым подверглась древесина и ее компоненты в процессе превращения в ископаемый уголь настолько глубоки, что химическая структура результирующего гумусового тела может не заключать в себе даже и следов первоначального строения веществ, послуживших для его образования.

Тем не менее названные исследования представляют вполне самостоятельный интерес. Опыты Бауен и Шатвелля,¹ Бауен и Неша² и в особенности Фирц-Давида и Ганнига³ показали, что лигнин, целлюлоза, крахмал и целлулоза, крахмал и древесина при бергинизации (в присутствии никкелевого катализатора) превращаются с большей или меньшей полнотой в смесь жидких продуктов. Однако продукты эти не представляли собою еще углеводов, были сравнительно небольшого молекулярного веса и весь процесс сопровождался образованием значительных количеств воды и газов. Большинство компонентов жидкого бергинизата оказались теми же, которые получаются при сухой перегонке того же исходного материала. Так, при бергинизации целлюлозы были получены жирные кислоты, начиная с уксусной, фенол-крезолы, фурановые дериваты, углеводороды, спирты — метиловый, этиловый, изопропиловый, циклогексанон, ацетон, метил-этил-кетон, диоксициклопентан и еще ряд веществ, ближе не охарактеризованных. Бергинизаты лигнина отличаются большим содержанием фенолов.

Превращение углеводов при бергинизации представляет собою комплекс чрезвычайно сложных реакций. Эта сложность обусловлена тем, что помимо продуктов, возникающих при бергинизации самой целлюлозы, сюда же примешиваются вещества, образующиеся бергинизацией тех продуктов, в которые углеводы успеют частично превратиться при нагревании раньше, нежели начнется действие на них водорода. Уотерман и Перкин изучали бергинизацию целлюлозы⁴ и сфагнума⁵ в присутствии инертной разжижающей среды, выхода жидких продуктов — были невелики и их химическая природа ближе не исследовалась.

Действие катализаторов по Фирц-Давиду и Ганнингу сказывается в следующем: окись никкеля или восстановленный никкель оказывается наиболее активным, переводя исходный материал почти количественно в жидкие и газообразные продукты. Значительно слабее действует медь, а железо почти не оказывает каталитического влияния, повидимому в виду того, что восстанавливается из окиси уже после того, как разложение органического вещества закончено.

Имеются литературные сведения,⁶ что, несмотря на малые выхода горючих масел, в Швеции предполагается испробовать в полупромышленном масштабе бергинизацию древесных отходов, так как будто бы найдены условия, при которых дерево бергинизуется легче, нежели бурый или каменный уголь.

Каменный уголь

Многочисленные лабораторные исследования⁷ и заводский опыт показывают, что выход жидких продуктов при бергинизации угля не превышает 50%. Некоторые повышения выходов оказывают каталитические прибавки, меняющие гл. обр. фракционный состав масла в смысле увеличения количества легких фракций. При всем том необходимо иметь в виду,

¹ Journ. Soc. Chem. Ind. 44, 507 (1925).

² Fuel, 5, 138 (1926).

³ Helv. chem. Act. 8, 900 (1925); Journ. Soc. chem. Ind. 44, 942 (1925).

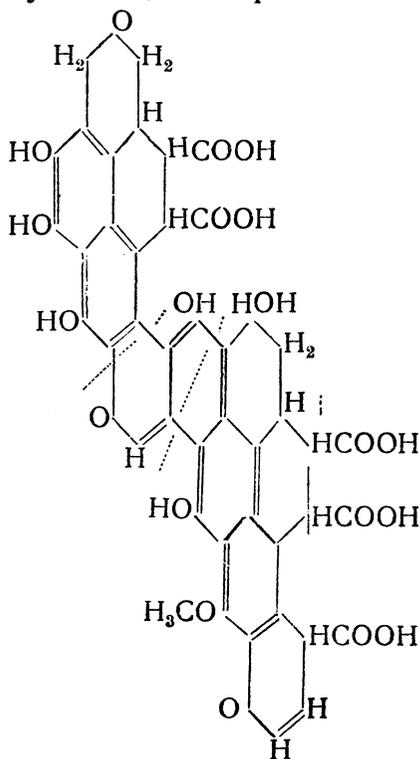
⁴ Rec. trav. chim. P. B. 45, 638 (1926).

⁵ Brennstoffchemie. 9, 57 (1928).

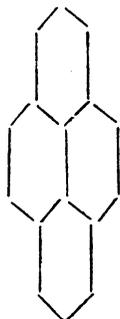
⁶ Ind. Eng. Chem. News Edit. 10 янв. 1930 г.

⁷ Сводку см. Zerbe, Chem. Ztg. 1, 4 (1931).

что первым продуктом бергинизации угля является масло, небогатое легкими фракциями и содержащее еще значительное количество кислородных соединений. При дальнейшем превращении его в бензин, выход последнего по отношению к весу взятого угля оказывается настолько незначительным, что при современном положении цен на легкое моторное горючее, процесс бергинизации ископаемых углей оказывается не рентабельным. В свете новейших представлений о химической структуре угля становится понятным невозможность получения из него больших выходов легкого моторного топлива. По воззрениям Уилера,¹ Бона,² Шраута³ гумусовая часть угля образована циклическим комплексом угля, для которого недавно В. Фукс⁴ сделал вероятным следующую структуру:



Как явствует из приведенной формулы в основе лежит конденсированная кольчатая система, построенная сочетанием пиреновых ядер; эта схема



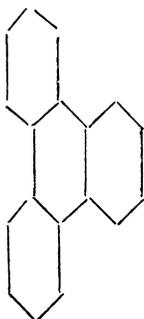
¹ Journ. Chem. Soc. 127, 112, 2236 (1925).

² Proceed. R. Soc. (A). 127, 480 (1930); Journ. Soc. Chem. Ind. 50, 407 (1931).

³ Brennstoffchemie. 4, 161 (1923).

⁴ Zeitschr. f. ang. Chemie. 44, 111 (1931). Brennstoffchemie. 12, 266 (1931).

лишь деталями отличается от более ранней схемы Шраута, допускающего наличие в молекуле гумина ядра типа бензофенатрена. Как показы-

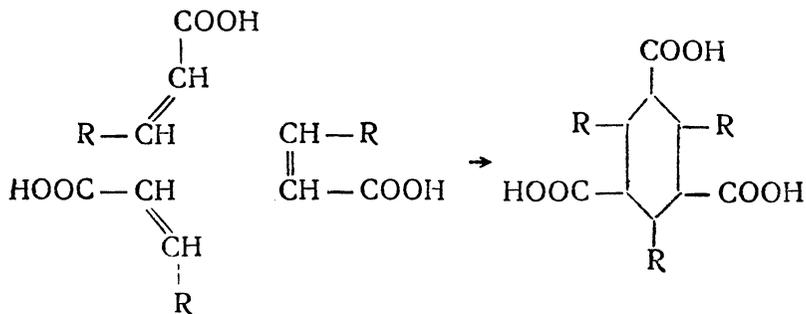


вают работы Н. А. Орлова и его сотрудников ¹ бергинизация конденсированных кольчатых систем с образованием легких углеводородов неизбежно идет путем разрушения части молекулы с образованием газообразных продуктов. Чем легче результирующая смесь жидких углеводородов, тем больший процент углерода исходного вещества должен пойти на газирование.

Не исключена возможность, что в дальнейшем будет найден катализатор, вызывающий распад молекулы в ином направлении — более симметричном, однако практическая возможность применения сколько-нибудь ценных катализаторов в первую фазу ожигения угля по указанным выше причинам совершенно ограничена.

В то время, как ожигение каменных и бурых углей не оправдало возлагавшихся на него надежд, бергинизация углей другого происхождения, именно сапропелитовых (или сапромикситовых) протекает с чрезвычайной полнотой и при незначительном газообразовании. ² Причина этого лежит в иной химической структуре органической массы названного типа углей, построенных из продуктов полимеризации и конденсации жирных веществ водорослей.

Подобную структуру проф. Стадников ³ представляет в следующем виде:



Здесь R — более или менее тяжелый жирный радикал. Понятно, что при бергинизации эти радикалы отщепятся в виде парафиновых углеводородов, а энталкилировавшееся центральное ядро даст легкий нафтен.

¹ Орлов, Тищенко и Лихачев. Ж. Прик. Хим. РФХО. 669 (1930).

² I. cit.

³ Происхождение угля и нефти. Ленинград 1931, стр. 140

Химической структурой, благоприятствующей образованию больших выходов легких жирных продуктов, обладает также большинство первичных смол, нефтяных масел и т. п. Каталитическая бергинизация позволила получать из них значительные выходы легких углеводородов при полном отсутствии коксообразования. В то же время применение некоторых катализаторов ведет к весьма полному обессериванию продукта, что недостижимо при обыкновенном крэкинге.

Здесь следует отметить работы Х. М. Пертьера,¹ исследовавшего бергинизацию одной фракции первичного дегтя в присутствии молибденового и железного катализаторов и обнаружившего значительное обессеривание и уменьшение содержания фенолов в случае первого контакта. Более ранние работы Дэнстена² с полной очевидностью показывают преимущество молибденовых контактов перед иными. Интересные исследования по каталитической бергинизации и крэкингу первичной смолы произвел Тихий.³ К сожалению условия отдельных опытов не всегда сравнимы. На крэкирование смолы некоторые катализаторы оказали благотворное влияние, напр., Fe_2O_3 , AlCl_3 , CdCl_2 , смесь I_2O_5 , AlCl_3 и Fe_2O_3 , также Cr_2O_3 , смесь Cr_2O_3 , SnO , CeO_2 , WO_3 , UO_3 ; другие катализаторы значительно способствовали бергинизации, например, NiCl_2 , AlCl_3 , WO_3 вместе с AlCl_3 , остатки от производства радия и иония.

Неблагоприятно на крэкинг влияют смеси SnO и Fe_2O_3 , радий, MoO_3 ; на бергинизацию— ZnCl_2 , CdCl_2 , смесь AlCl_3 , SnO и F_2O_3 , CoCl_2 , смесь Cr_2O_3 с SnO и CeO_2 . Задерживающее влияние некоторых катализаторов на бергинизацию угля отмечали также Новак и Губачек⁴, показавшие, что отрицательное действие на ожигение угля оказывают Sn , Sb , Bi и особенно SnCl_2 . Обессеривающее действие никкелевого катализатора при бергинизации сланцевой смолы было отмечено М. Д. Тиличевым и Селеджиевым.⁵

Бергинизация первичной каменноугольной смолы лисичанского угля, обессеривающее влияние молибденового катализатора и слабую активность целого ряда других контактных веществ отметили в своей работе Н. А. Орлов, Е. И. Прокопец и И. И. Еру.⁶ Бергинизация смолы подмосковных и украинских бурых углей в присутствии различных контактов изучалась Орловым, Тищенко и Лихачевым.⁷

Интересные опыты по каталитической бергинизации торфяной смолы описаны Б. Климовым и В. Лапниным.⁸ Из этой работы с полной очевидностью явствует роль каталитических прибавок. В то время как бергинизация смолы без применения контактов сопровождается значительным отложением кокса, прибавление таких контактов, как окись никкеля и окись кобальта, совершенно устраняют всякое коксообразование.

Недейственными в этом смысле оказались: Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, шлам от приготовления окиси алюминия, Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , SnO_2 и CuO .

Окись цинка и железа, никкеля и кобальта повышают количество поглощенного при бергинизации торфяной смолы водорода, при чем большая его часть поглощается еще до начала крэкирования смолы.

Такому чисто гидрирующему действию названных катализаторов в опытах с торфяной смолой чрезвычайно благоприятствовало ничтожное со-

¹ Anales Soc. Fisica Chim. 28, 1435 (1930).

² Proc. II Intern. Conf. bitum. Coal. 1, 210 (1928).

³ Paliva a Topeni 11, 109, 125, 141 (1929).

⁴ Paliva a Topeni, 9, 145 (1927).

⁵ Химия твердого топлива № 1, 17 (1931).

⁶ Химия твердого топлива № 1, 6 (1931).

⁷ l. cit.

⁸ Ж. прикл. хим. РФХО. 3, 727 (1930).

держание в ней серы. Обычно же сера действует на большинство катализаторов отравляющим образом.¹ Только немногие отравостойкие катализаторы, и в первую очередь соединения молибдена, оказываются нечувствительными к действию контактных ядов.

Относительно бергинизации нефтяных масел имеется значительная патентная литература при крайне скудных точных сведениях об экспериментальных научных работах в этой области, ставшей уже, повидимому, на твердую почву крупного технологического процесса.

Помимо того значения, которое имеют исследования бергинизации для понимания процессов облагораживания малоценных видов топлива, здесь, нельзя не упомянуть о том, что действие водорода под высоким давлением и при высокой температуре на сложные органические соединения может в дальнейшем по мере усовершенствования способов исследования оказаться новым методом для проникновения в сущность строения высокомолекулярных органических соединений.

Продукты, получающиеся при осторожной бергинизации, являясь осколками более крупных молекул, распадающихся по определенному плану, дают известную возможность судить о конституции исходного вещества, подобно тому как на основании изучения продуктов окисления могут быть сделаны ценные заключения о структуре окисляемого соединения.

Так, Г. Л. Стадников,² изучая углеводороды, полученные бергинизацией некоторых богхедов, сделал выводы относительно строения этих углей и превращения жировых веществ в течение геологических периодов. Бергиус,³ обнаружив в маслах, полученных бергинизацией искусственного угля, добытого нагреванием углеводов, циклические соединения, высказался в пользу ароматической структуры не только этих искусственных углей, но и каменных углей вообще.

Н. А. Орлов и В. В. Тищенко⁴ развили мысль Бергиуса дальше и, изолировав из продуктов бергинизации сахарного угля фенолы, нафталин, β-метилнафталин и фенантрен, смогли приписать искусственным гуминовым веществам, полученным из углеводов, конституцию, заключающую в себе в виде отдельных структурных элементов конденсированные углеводородные циклы, типа пиренового или бензофенантренового, и установить таким образом близкое родство гуминов искусственных с природными.

¹ Tashiro and Ando. Journ. Fuel Soc Japan 9, 102 (1930).

² Brennstoffchemie. 10, 417 (1929).

³ Proceed. II Intern. Conf. bit. coal. I, 48 (1928).

⁴ Ber. 64 (1931).

ДОПОЛНЕНИЯ ПО ЛИТЕРАТУРЕ С 1920 ПО 1926 ГОД ВКЛЮЧИТЕЛЬНО

[Составлены Н. Häuber]

Статьи обзорного характера по катализу

Rideal¹ в журнале *Gas World* дает краткий обзор применения каталитических реакций в химической индустрии, дополняя его статьями, помещенными в других журналах.

Reid² пишет о роли каталитических реакций в синтезе органических соединений.

Bancroft³ в докладе разбирает целый ряд вопросов, касающихся контактного катализа; позже он дает подробный отчет о работах американского комитета по контактному катализу.

Taylor⁴ дает систематический обзор катализаторов и явлений катализа; он разбирает перспективы работ в этой области и останавливается на значении некоторых проблем ее для техники.

Sadtler⁵ рассматривает самое понятие катализа и излагает, как и Underwood,⁶ физические и химические теории его.

Huff⁷ разбирает работы с катализаторами со стороны их экзотермического или эндотермического характера и приводит примеры тех и других реакций.

Armstrong⁸ и Maxted,⁹ так же, как и Mailhe,¹⁰ реферируют новейшие работы в области катализа.

Кроме этих работ обще-обзорного характера, есть еще ряд монографий по отдельным вопросам; о них будет говориться в соответствующих местах.

Schütt: *Umchau* 29, 146 — 49, С. 1925, I, 1935.

Новые исследования о природе катализа

H. E. Armstrong: *Nature* 116, 294 — 97, С. 1925, II, 2195. Катализ и окисление.

Zeltner: *Metalbörsen* 15, 195 — 96, 250 — 52, 306 — 07, 363 — 64, С. 1925, II, 3 Каталитические реакции в органической химии.

H. S. Taylor: *J. Phys. Chem.* 30, 145 — 71, С. 1926, I, 2529. Четвертый отчет комитета по изучению контактного катализа.

Tweedy: *Chem. and Ind.* 45, 77 — 80, 157 — 59, 177, С. 1926, I, 2999. Теории катализа.

Killeffer: *Ind. and Eng. Chem.* 17, 789 — 92, С. 1926, I, 191.

Каталитические реакции, как фундамент новых отраслей промышленности

Физические и химические теории катализа

Еще в 1917 году Bancroft¹¹ выдвинул постулат, что твердое тело может действовать каталитически только на такие вещества, которые оно способно адсорбировать. Различное

¹ Rideal, *Gas World* 75, 190 — 91, С. 1922, II, 596, *Moniteur scientifique* 12, 2 — 9,73, С. 1922, IV, 1127, *Chemistry and Ind.* 42, 614, С. 1923, III, 1138, Bl. 33, 1326 — 41, С. 1924, I, 1620.

² Reid, *Eng. Chem.* 14, 838 — 39, С. 1922, IV, 939.

³ Bancroft, *Trans. A. El. Soc.* 36, 139 — 47, С. 1921, I, 317; *Trans. A. El. Soc.* 37, 21 — 53, С. 1921, III, 271; *J. Phys. Chem.* 21, 644 — 675, С. 1921, III, 763; *J. Engin. Chem.* 14, 326 — 31, 642 — 46, С. 1922, III, 1032; *J. Engin. Chem.* 14, 545 — 48, С. 1922, III, 1280, *J. Engin. Chem.* 14, 444 — 47, С. 1923, I, 1554; *J. Phys. Chem.* 27, 801 — 941, С. 1924, I, 853.

⁴ Taylor, *J. Frankl. Inst.* 194, 1 — 27, С. 1923, I, 1064; *J. Phys. Chem.* 27, 322 — 41; С. 1923, III, f. 344; *Engin. Chem.* 15, 902 — 04, С. 1923, III, 1541.

⁵ Sadtler, *Am. Ph.* 95, 270 — 85, С. 1923, III, 1433.

⁶ Underwood, *J. Met. Engin.* 29, 584 — 87, С. 1923, IV, 848.

⁷ Huff, *Trans. Am. Elektr. Soc.* 36, 167 — 86, С. 1921, I, 316.

⁸ Armstrong, *Soc. Chem. Ind.* 41, 1922, 67 R.

⁹ Maxted, *Soc. Chem. Ind.* 39, 95 — 98, С. 1920, IV, 358; *Ch. N.* 120; 211 — 13, С. 1920, IV, 521.

¹⁰ Mailhe, *Rev. g. Ch. p. et Appl.* 31, 681 — 92, С. 1921, I, 555.

¹¹ Bancroft, *J. Phys. Chem.* 21, 573 — 602, С. 1921, III, 762.

направление реакции для одной и той же системы в присутствии различных катализаторов он объясняет селективной адсорбционной способностью этих последних.

Guichard¹ в теоретической работе по катализу выдвигает на первый план значение характера поверхности катализатора и подкрепляет свои воззрения экспериментальными данными по поведению водяного пара над кремнекислотой.

Rideal² и Pickles³ оба дают обзор теорий, объясняющих контактное действие катализатора образованием молекулярного слоя на его поверхности. Pickles кроме того особенно подчеркивает роль коллоидов в каталитических реакциях.

Подобным же образом Taylor⁴ считает катализ следствием предшествующей ему адсорбции, а явление отравления катализаторов приписывает веществам, препятствующим адсорбции.

В противоположность Taylor'у и в особенности Dugand,⁵ считающим, что катализаторы главным образом способствуют реакции, ведущей к состоянию равновесия, Clapens⁶ находит, что роль катализатора заключается именно в нарушении равновесия системы.

Ход мыслей Taylor'a подкрепляется экспериментами Hinshelwood'a⁷ над разложением муравьиной кислоты. Автор выводит из этих опытов, что при гетерогенном катализе реакция происходит на поверхности катализатора в слое молекулярной толщины.

Longmuir⁸ точно также, на основании экспериментов над поведением кислорода и водорода в присутствии накалинной вольфрамовой проволоки, приходит к заключению, что адсорбирующий слой обладает мономолекулярной толщиной.

Taylor⁹ подробнее изучает связь между каталитической силой твердых тел и их адсорбирующей способностью в отношении газов, подлежащих их каталитическому воздействию, а также зависимость адсорбционной способности от температуры.

Madinaveitia¹⁰ ставит явление катализа в зависимость от величины молекулы катализатора.

Armstrong¹¹ разлагает каталитическую силу на две составляющих, из которых одна определяется величиной поверхности катализатора, а другая зависит от специфической природы последнего.

Самое явление катализа в гетерогенной, как и в гомогенной системе, он объясняет образованием промежуточных соединений при чем в качестве примера подтверждающего эту теорию, приводит специфическое действие энзим. Taylor¹² же признает такое объяснение только для гомогенных систем.

На основании своих опытов над скоростью каталитического гидрирования жидкостей Armstrong¹³ полагает, что никкель соединяется не с водородом, а присоединяется к непосредственному соединению, подлежащему гидрогенизации.

В противоположность авторам, объясняющим катализ образованием промежуточных соединений, Boeseken¹⁴ приписывает последним отравляющее действие. Он находит, что в основе явления катализа лежит внутренний сдвиг активированных молекул, при чем ему все же приходится принять наличие сильно диссоциированных продуктов соединения. В более поздней работе он проводит различие между идеальными катализаторами, не образующими промежуточных соединений, и обычными катализаторами, вступающими во взаимодействие с молекулами веществ, подлежащих каталитическому воздействию. Результат взаимодействия может выражаться, например, в изменении путей электронов.

Залькинд¹⁵ снова приближается к воззрениям Armstrong'a: в своей работе по изучению скорости каталитических реакций он также признает вероятность образования промежуточных продуктов, не решая однако вопроса, являются ли эти последние определенными химическими соединениями, имеет ли здесь место просто адсорбция или наконец какое-нибудь переходное состояние, существенное значение он приписывает химическому характеру катализатора.

¹ Guichard, Bl. 29, 212 — 14, С. 1921, II, 271; Bl. 33, 647, 53, С. 1922, III, 851.

² Rideal, Trans. A. El. Soc. 36, 195 — 206, С. 1921, I, 317.

³ Pickles, Ch. Age, 6, 585 — 87, С. 1922, III, 209; Ch. Age 7, 232 — 33, С. 1922, IV, 787.

⁴ Taylor, Trans. A. El. Soc. 36, 149 — 66, С. 1921, I, 317.

⁵ Dugand, Bl. 31, 759 — 62, С. 1923, I, 633.

⁶ Clapens, Bl. 31, 299 — 307, С. 1922, III, 1152, Bl. 35, 43 — 48, С. 1923, III, 813.

⁷ Hinshelwood, Proc. R. Soc. 100, 575 — 81, С. 1922, III, 664.

⁸ Longmuir, Trans. Farad. Soc. 17, 607 — 20, С. 1924, I, 852.

⁹ Taylor, J. Ergin. Chem. 13, 75 — 78, С. 1921, III, 991; Am. 43, 1273 — 87, С. 1922, I, 173.

¹⁰ Madinaveitia, Ann. Esp. 19, 124 — 35, С. 1921, III, 205.

¹¹ Armstrong, Proc. R. Soc. Serie A. 99 490 95, С. 1921, III, 1388; J. Ch. I. 41 T, 110 — 13, С. 1922, III, 110; Brewers Journ. 58, 223 — 24, С. 1922, III, 229; Proc. R. Soc. Serie A. 98, 27, С. 1921, I, 650.

¹² Taylor, Loc. cit.

¹³ Armstrong, Proc. R. Soc. Serie A 101, 240 — 52, С. 1922, I, 1967.

¹⁴ Boeseken, Rec. 39, 623 — 39, С. 1921, III, 1267; K. Akad. Amsterdam 31, 223 — 31, С. 1923, I, 880.

¹⁵ Залькинд и Phys Chem. 104, 177 — 91, С. 1923, III, 1139.

Kruyt ¹ и Longmuir ² видят роль адсорбции в каталитических реакциях в том, что катализатор обладает особой ориентирующей способностью относительно адсорбированного слоя, а именно, по мнению Kruyt'a, реагирующие группы адсорбированных молекул пространственно располагаются в направлении от адсорбирующего тела к окружающей среде.

В противоположность этому воззрению, считающему каталитические реакции молекулярными, Bancroft, ³ опираясь на фотохимические работы Berthelot и Gaudeschoп, выдвигает гипотезу, что катализ заключается в разрыве существующих связей, иначе говоря, по его мнению, катализатор освобождает радикалы, вступающие далее между собой в реакцию. Bancroft идет еще дальше: он проводит параллель между этим распадом на радикалы в органической и ионной диссоциацией в неограниченной химии и полагает, что в будущем в химии реакции между радикалами совершенно вытеснят собою реакции молекулярные.

Benton ⁴ вводит понятие „первичной“ и „вторичной“ адсорбции газов металлами. Первая обуславливается главными, вторая — побочными валентностями, при чем первая играет особую роль, когда катализатором является окись металла.

Гурвич ⁵ различает две большие группы катализаторов. К первой он относит те, при реакции с которыми образуются промежуточные соединения — в качестве примера приводится действие флоридина на пинен, — ко второй те, при которых образование промежуточных соединений не является безусловно необходимым для объяснения реакции. К последнему случаю относятся прежде всего те реакции, которые при повышении температуры протекают и без катализаторов, примером может служить действие глинозема на сероуглерод, цинка на альдегиды, а также разложение перекиси водорода платиной, золотом и другими металлами.

Venable ⁶ пытался повторить эксперименты Гурвича, но результаты получились отрицательные.

R. C. Foiman: Am. Soc. 47, 1524 — 53, С. 1925, II, 2122.

Механизм химических реакций

H. S. Taylor: Proc. Roy. Soc. Can. Ser. A 108, 105 — 11, С. 1925, II, 880.

Теоретические соображения относительно характера поверхности катализаторов.

Mittasch, В. 59, 13 — 36, С. 1926, I, 2071.

Замечания о катализе

Voeseken, R. 45 458 — 78 (1926).

Зелинский и сотрудники В. 58, 185 — 87, С. 1925, I, 930.

К вопросу о механизме гидрогенизации и дегидрогенизации в присутствии катализаторов. В. 58, 864 — 69, С. 1925, II, 172.

О необратимом каталитическом гидрировании непредельных циклических углеводов. Контактное превращение α -пинена. Материалы к изучению дигидропинена. В. 58, 2755 — 63, С. 1926, I, 1501.

Катализ и изменение формы молекул.

В. 59, 156 — 62, С. 1926, I, 2287.

Отравление катализаторов при превращениях углеродистых соединений.

Действие катализатора зависит от степени его измельченности, следовательно от развиваемой им поверхностной энергии, и заключается в деформации адсорбированных молекул.

Scheibler: В. 58, 1205 — 08, С. 1925, II, 1031.

О перегруппировке О ацил-в С ацил-производные в присутствии благородных металлов.

Conant и Cutter: J. Phys. Chem. 28, 1096 — 1107, С. 1925, I, 9, Am. Soc. 48, 1016 — 30, С. 1926, I, 3458.

Необратимые реакции и гидрирование в присутствии катализаторов.

Писаржевский: Ж. Р. Ф. Х. О. 4, 798 — 804, С. 1925, I, 201.

Несколько мыслей к вопросу об электронной природе каталитических явлений.

Український Хемічний Журнал 1, 1 — 18, С. 1925, II, 1649.

Катализ, как механическое действие электронов.

Smith: J. Phys. Chem. 29, 1116 — 18, С. 1926, I, 9.

Физическое состояние катализаторов.

Zauger: Am. Soc. 47, 2278 — 82, С. 1926, I, 300.

Тонкие пленки платины или никкеля и их каталитическая активность.

¹ Kruyt, Rec. 40, 249 — 80, С. 1921, III, 699; K. Akad. Amsterdam 31, 400 — 02, С. 1923, I, 807.

² Longmuir, Trans. Farad. Soc. 17, 607 — 75, С. 1924, I, 852.

³ Bancroft, J. Engin. Chem. 16, (1924), 271.

⁴ Benton, Am. 45, 887 — 907, С. 1924, I, 531.

⁵ Гурвич, Ж. Р. Ф. Х. О. 48, 837 — 56, С. 1923, I, 1530.

⁶ Venable, Am. 45, 728 — 34, С. 1923, III, 41.

Levy и Haardt: R. A. L. 3, 91 — 97, С. 1926, I, 2529.

Каталитическая активность металлов платиновой группы в зависимости от раздробленности катализатора.

Russell: Nature 117, 47 — 48, С. 1926, I, 1758.

Пассивность, каталитическая активность и другие явления.

Garner: Nature 114, 932, С. 1925, I, 1042.

Гетерогенный катализ.

При гетерогенном катализе центрами ускорения реакции являются атомы, менее прочно связанные, чем другие.

Bischoff и Adkins: Am. Soc. 47, 807 — 26, С. 1925, II, 3.

Органические реакции на поверхности окиси титана. Адсорбция некоторых газов окисью титана.

Решающее значение для активности катализатора имеют расстояния между активными точками его.

Hinshelwood и Prichard: Soc 127, 806 — 11, С. 1925, II, 130.

Реакция между водородом и углекислым газом на поверхности платинового катализатора. Soc. 127, 1546 — 52, С. 1926, I, 299.

Реакция между водородом и углекислым газом на поверхности вольфрамового катализатора. Соединения, вступающие в реакцию, адсорбируются только в определенных точках поверхности катализатора.

Pease и Stewart: Am. Soc 47, 1235 — 47, С. 1925, II, 706.

Каталитическое соединение этилена с водородом в присутствии металлической меди. Окись углерода, как отравитель катализатора. На поверхности катализатора имеются места различной активности.

Constable: Proc. Roy. Soc. Lnd. Ser. 108, 355 — 78, С. 1925, II, 881.

Механизм каталитического разложения.

Proc. Roy. Soc. Lnd. Ser. A 110, 283 — 301, С. 1926, I, 2427.

Неподвижные группы атомов с сильным специфическим наружным силовым полем, как носители каталитической активности.

Proc. Camb. Phil. Soc. 22, 738 — 50, С. 1926, I, 10.

Аппарат для исследования влияния отравляющих веществ и смешанных паров на активность катализатора.

Nature 116, 278 — 79, С. 1925, I, 2122.

Влияние разбавляющей среды во время начальной стадии каталитических реакций. На основании экспериментов по дегидрогенизации спирта в присутствии медного катализатора автор считает, что на поверхности последнего имеются центры повышенной активности.

Armstrong и Hilditch: Proc. Roy. Soc. Lnd. Ser. A 108, 111 — 20, С. 1925, II, 1505.

Изучение явлений катализа на поверхности твердых тел. Некоторые наблюдения над частями катализатора, принимающими участие в химических превращениях во время реакции.

Chem. and Ind. 44, 701 — 09, С. 1925, 1925, II, 1247.

Катализ на поверхности твердых тел.

На основании опытов по гидрогенизации ненасыщенных жидких органических соединений водородом в присутствии никкеля авторы считают, в согласии с теорией Taylor'a, что в момент каталитического воздействия активные атомы никкеля освобождаются от сил молекулярного сцепления.

Mereshkovsky: Bl. 39, 41 — 43, С. 1926, I, 2875.

О теории каталитических явлений.

Действие катализатора заключается в образовании непрочных соединений с реагирующими веществами.

Boswell и Bayley: J. Phys. Chem. 29, 11 — 19, С. 1925, I, 1275.

О механизме неблагоприятного влияния хлора на каталитическую активность платиновой черни и частично восстановленной окиси никкеля.

J. Phys. Chem. 29, 1489 — 1506, С. 1926, I, 1925.

О механизме катализа при помощи окиси алюминия.

В свете изложенной выше теории объясняется влияние хлора или веществ, благоприятствующих катализу, на кислород содержащие катализаторы с одной стороны, и действие окиси алюминия в качестве катализатора, с другой.

Приготовление катализаторов

Приготовление катализаторов из благородных металлов

Feulgen¹ предлагает видоизменение метода Loew — Willstätter'a приготовления платиновой черни, при котором будто бы не происходит потерь от коллоидального растворения части платины во время промывания. Рецепт его следующий:

К раствору 5 г продажной хлористой платины в 5 см³ воды добавляют 7 см³ 40%-го формалина и затем постепенно, при охлаждении, раствор 5 г едкого натра в 10 см³ воды.

¹ Feulgen, В. 54, 360-61, С. 1921, I, 782.

Смесь оставляют стоять $\frac{1}{2}$ часа, затем на $\frac{1}{4}$ часа погружают в водяную баню, нагретую до 55° , после чего выливают в поллитровую колбу, наполненную водой до половины и в течение нескольких минут сильно взбалтывают, при этом первоначальный мелкий осадок превращается в грубые хлопья. Затем остывшую жидкость сливают, на осадок вновь наливают воды и сильно подкисляют уксусной кислотой. После этой операции хлопья, образующиеся вновь при повторном взбалтывании, хорошо поддаются промыванию, не образуя коллоидально растворимой платины. Приготовленный таким способом катализатор высушивают в вакууме над серной кислотой, он чрезвычайно чувствителен к действию воздуха.

Voorhees и Adams ¹ работали с окисью платины и дают следующий рецепт ее приготовления. К раствору платинохлористоводородной кислоты, соответствующему 1 г платины в 5 см³ воды, добавляют 20 г азотнокислого натрия, осторожно нагревают при постоянном помешивании, пока вода вся не испарится, затем продолжают нагревать до плавления. Минут 5—10 сплав поддерживают при температуре 300—320° до почти полного прекращения выделения бурых паров, затем промывают его сначала декантацией, затем на фильтре до исчезновения реакции на азотную кислоту.

Более поздняя работа Adams'a ² приписывает полученному катализатору формулу PtO₂·H₂O. Азотнокислые соли щелочноземельных или других щелочных металлов менее пригодны для приготовления указанного катализатора, чем азотнокислый натрий.

Voorhees провел с этим катализатором все реакции восстановления, при чем он утверждает, что каталитическая активность его больше, чем у платиновой черни. Далее ему удалось с тем же катализатором провести окисление спирта.

Skita ³ утверждает, что по его описанному выше методу приготовления коллоидальной платины (с гидратом гидразина в качестве восстановителя и аравийской камедью в качестве ее защитного коллоида) можно также получить обратимый в ледяной уксусной кислоте коллоид, если аравийскую камедь заменить желатиной.

Gutbier ⁴ готовил раствор коллоидальной платины из платинохлористоводородной кислоты с 0,14% желатины в качестве защитного коллоида. В сухом виде этот катализатор содержит 55,6% платины и в отношении воды является обратимым коллоидом, но разбавленные кислоты легко свертывают его, и выпадение происходит самое большое в 4 дня, так как содержание желатины значительно меньше, чем у Skita.

Piccard ⁵, готовя коллоидальный палладий, осаждал гидроокись его из хлористого палладия содой. Далее он переводил гидроокись ледяной уксусной кислотой в ацетат и обрабатывал последний водородом, при чем через некоторое время образовывался коллоидальный раствор. Преимущество этого катализатора заключается, по указаниям автора, в том, что он по окончании гидрирования выпадает в виде хлопьев и таким образом легко может быть регенерирован.

Piccard готовил также чрезвычайно активное серебро, растворяя уксусноокислый хром в хлорной кислоте и добавляя к раствору хлорнокислое серебро. Приготовленное этим способом коллоидальное серебро будто бы вдвое активнее „молекулярного серебра Wislicenus'a". ⁶

Failliebin: A. chim. 4, 156—82, С. 1926, I, 1150.

О гидрировании альдегидов и кетонов в присутствии платиновой черни.

С. г. 182, 138—40, С. 1926, I, 2288.

О гидрировании кетонов в присутствии чистой и загрязненной платиновой черни.

Приводится способ приготовления катализаторов из платиновой черни с хлорным железом, кремнекислотой или хлористым алюминием.

Патентная литература

Paal и Amberger ⁷ заменяют применявшиеся по их прежним патентам гидрозоль платиновых металлов, стабилизированные защитными коллоидами, органозолями с шерстяным жиром в качестве растворителя, при чем в некоторых случаях получается будто бы большая активность.

Фирма Merck ⁸ предлагает в качестве средства против падения скорости реакции при работе с коллоидальной платиной готовить последнюю на активированном угле в присутствии защитного коллоида.

Ges. f. Nautische Instrumente. Герм. пат. 418 838 Н. 10.24., С. 1926, I, 195.

Катализатор, отличающийся тем, что состоит не из чистой платины, а из платиново-рутениевого сплава.

¹ Voorhees и Adams, Am. 44, 1397—1405, С. 1922, III, 1369.

² Adams, Am. 45, 2171—79, С. 1924, I, 231.

³ Skita, B. 45, 3579—89, С. 1913, I, 397, A. 427, 263, С. 1922, III, 911.

⁴ Gutbier, Kolloid-Zeitschr. 31, 346—47, С. 1923, I, 1528.

⁵ Piccard, Helv. 6, 1044—45, С. 1924, I, 453.

⁶ Wislicenus, A. 149, 220 (1869).

⁷ Paal und Amberger, Герм. пат. 346 949 v. 10.10. 19.

⁸ Merck, Герм. пат. 342 094 v. 21.6.19, С. 1922, II, 14.

Катализаторы из других тяжелых металлов

Приготовление катализаторов. Koss¹ сообщает о попытках приготовления окиси никкеля в качестве катализатора по Erdmann и Bedford. Однако из 200 приготовленных им препаратов ни один не представлял собой объемистой окиси никкеля, полученной Erdmann'ом. Koss значительно повышал активность своих никкелевых катализаторов добавлением платины.

A. Grün² в прекрасном реферате о работах по отверждению жиров считает данные Koss'a неверными или во всяком случае сомнительными.

Brochet³ в работе по озонлению активированных металлов сообщает, что муравьинокислый никкель уже ниже 200° разлагается на никкель, водород и углекислому, а выше 270° это разложение протекает весьма бурно. Если же муравьинокислый никкель нагревать в автоклаве с хлопковым маслом до 180—270°, то параллельно с разложением идет гидрирование масла. Активность катализатора столь велика, что свежее масло гидрируется им даже при 100° и 15 атм. давления.

В известной степени противоречит этим данным работа de Roubaix⁴; правда, последний работал не под давлением; во всяком случае, приготовляя никкелевый катализатор из муравьинокислого никкеля в самом масле, подлежавшем гидрированию, он получал настолько плохие результаты, что позже предпочитал сначала отдельно готовить катализатор и затем уже помещать его в масло.

Brochet указывает, что шавелевокислый никкель разлагается при 320—380°. Носителями каталитической активности он считает низшие окислы никкеля и „другие продукты“. Это же относится и к железу и к кобальту.

В другой работе Brochet⁵ сообщает о своих наблюдениях, сделанных при изготовлении 500 препаратов активного никкеля. Сначала он работал по рецептам Sabatier и Senderens'a, приготовляя окись никкеля из углекислой, азотнокислой или шавелевокислой соли его, позже он исходил из кислой углекислой соли. Он прокаливал ее в никкелевом тигле до постоянного веса и затем восстанавливал электролитическим водородом в стеклянной трубке при 300° в течение 48 часов. Другие авторы⁶ оспаривают правильность такой длительности работы. Чтобы лишить свой катализатор его пирофорных свойств, Brochet охладил его в струе углекислоты; то же самое рекомендуется и др. авторами⁷. Для лабораторной работы по Sabatier и Senderens'у он советует исходить из муравьинокислого или шавелевокислого никкеля, которые легко превращаются в прекрасный катализатор.

Далее Brochet⁸ сообщает о некоторых свойствах своего катализатора. Он не находит никакой зависимости между пирофорными свойствами и активностью его, как катализатора. Его исследования показывают, что пирофорность катализатора происходит от окклюдированного в нем водорода. Вытесняя последний углекислотой, водой, — правда, при этом бывают иногда и осложнения — или каким-нибудь органическим растворителем, можно достигнуть полного устранения пирофорности, не уменьшая активности. С другой стороны пирофорность вновь приобретает, если катализатор нагреть в струе водорода. Brochet оспаривает мнение, будто катализатор тем активнее, чем он легче. По его мнению имеют значение лишь химико-физические свойства поверхности и количество адсорбированного водорода, а скорость реакции не зависит от количества катализатора. В этом он расходится с Armstrong'ом⁹ и Lietz'ом¹⁰. Хранение катализатора в течение 15 месяцев в касторовом масле делало его негодным к употреблению, в воде же он сохранял свою активность. Для гидрогенизации масел Brochet считает достаточным количеством катализатора 1% по весу масла.

Berger¹¹ изучал восстановление хлористого никкеля из окиси никкеля водородом. Восстанавливая окись никкеля, он нашел, что перегиб в кривой скорости реакции, замеченный еще Sabatier и Espil'ем,¹² не соответствует появлению нового окисла в качестве промежуточного продукта, так как эта точка лежит в разных местах в зависимости от способа приготовления окиси никкеля.

Lush¹³ указывает, что при отверждении жиров нельзя пользоваться катализаторами, содержащими кизельгур, так как последний обладает свойством расщеплять жиры. В содержательном докладе он дает рецепт приготовления превосходного катализатора из никкелевых стружек. Его опыты показывают, что катализатор, окисляемый сначала кислородом при нагревании и подвергаемый далее восстановлению, является неактивным. Для лабораторных опытов он

¹ Koss, Przem. Chem. 4, 39—48, 54—63, С. 1920, IV, 442.

² Grün, Ch. Z. 1923, 149, С. 1924, I, 932.

³ Brochet, Bl. 27, 897—98, С. 1921, I, 435.

⁴ de Roubaix, Bl. Belg. 33, 193—212, С. 1924, II, 1031.

⁵ Brochet, С. r. 175, 816—19, С. 1923, III, 345.

⁶ Lietz, J. pr. 168, 52, С. 1924, II, 1554.

⁷ Kaiser, A. P. 1001 279, v. 22.8.11.

⁸ Brochet, С. r. 175, 1073—75, С. 1923, IV, 720.

⁹ Armstrong, Proc. R. Soc. Serie A, 98, 27, С. 1921, I, 650.

¹⁰ Lietz, loc. cit.

¹¹ Berger, С. r. 173, 977—79, С. 1922, I, 1272; С. r. 174, 1341—43, С. 1922, III, 669

¹² Sabatier и Espil, С. r. 159, 137, С. 1914, II, 692.

¹³ Lush, J. Ch. I. 1923, T. 220, С. 1923, IV, 677.

рекомендует катализатор, приготовляемый следующим образом: сначала соль (или окись) протравляется с поверхности кислотой (например, азотной), затем подвергается разложению и восстановлению. Превосходным катализатором для технических целей являются никкелевые стружки, которые подвергаются легкому окислению в анодном пространстве (с катодом из никкелевой жести и, скажем, 5% раствором соды в качестве электролита), образующаяся на поверхности окись прочно держится на стружках и не смывается с них. Катализ обусловливается в этом случае взаимодействием между самим никкелем, адсорбирующим водород, и поверхностью окиси никкеля, на которой происходит самое гидрирование.

Thomas¹ в подробной работе на основании собственных экспериментов подчеркивает несомненное превосходство катализаторов, осажденных на каком-либо субстрате. Кроме того он считает необходимым при гидрировании присутствие металлического никкеля, а не каких-то более или менее гипотетических окислов его. В согласии с опытами Sabatier, Kelber'a и Armstrong'a он находит, что наивысшая активность катализатора (измеренная по гидрированию оливкового масла) получается, если окись или гидроокись никкеля восстанавливать при 300°, а окись или гидроокись кизельгур-никкеля между 350 и 500°.

Восстановление окиси никкеля углем, рекомендуемое некоторыми патентами, по его мнению, дает непригодные катализаторы, так как начинается оно лишь около 600° и проводится практически при 650°, между тем Wright² показал, что платиновая чернь и другие сильно измельченные металлы при 650—850° начинают славляться. Действительно приготовленный на угле катализатор показал очень слабую активность.

Вероятно, подобным же образом высокая температура вольтовой дуги является причиной того, что образуемый ею путем распыления в воде коллоидальный раствор никкеля не обладает каталитической активностью. Точно так же катализатор, осажденный из карбонила никкеля в струе окиси углерода при 180° в подлежащем гидрированию масле, обладает лишь четвертью активности никкель-кизельгурового катализатора. А никкелевый катализатор, осажденный на порошке алюминия, внесенном в раствор сернистого никкеля, обнаружил даже всего лишь $\frac{1}{8}$ нормальной активности. На основании своих собственных опытов, а также на основании сравнения разных катализаторов, полученных механическим путем, которым Richardson³ приписывает большую силу, Thomas приходит к заключению, что кислород служит только для создания подходящей поверхности, которая однако у катализатора нормальной активности должна состоять из металлического никкеля.

Taylor⁴ указывает, что приготовленный при высокой температуре никкель не адсорбирует водорода. По Thomas'у такой никкель лишен также гидрирующей способности.

Lietz,⁵ ученик Meigen's'a, изучает зависимость между характером поверхности катализатора и способом его приготовления. Работая с никкелевым катализатором по Kelber'у, он приходит к заключению, что 1) осаждение углекислого никкеля действием соды на раствор сернистого никкеля должно производиться при комнатной температуре, 2) что сгущение осадка требует возможно высокого разрежения и низкой температуры и наконец, 3) что длительность восстановления не должна быть более 30 минут для 0,5 гр. никкеля в виде его углекислой соли, при чем последнюю следует при этом расстилать возможно тонким слоем.

Активное начало Lietz приписывает металлическому никкелю, вероятно, последний образуется из карбонила никкеля при 245°. Скорость реакции он считает пропорциональной количеству катализатора.

Wolff⁶ предостерегает от пользования продажным никкелем при приготовлении катализатора, так как он часто бывает загрязнен железом, что значительно ослабляет активность катализатора.

Новый путь открывает Schlenk,⁷ готовивший водородный никкель (NiH₂) в качестве катализатора. Он обрабатывает безводный хлористый никкель в эфирном растворе и в атмосфере азота по Grignard'у каким-нибудь магни-органическим соединением, например, фенилбромидом магния. При этом легко образуется темнокоричневый золь, содержащий коллоидальный никкель и жадно воспринимающий водород. Золь, изменяясь в окраске, выделяет тонкий черный осадок, которому Schlenk приписывает, на основании цифр анализа, выше приведенную формулу, он представляет собой катализатор с высокой активностью, но в то же время чрезвычайно чувствительный.

Pfaff и Brunk⁸ готовят катализатор, годный только для целей гидрирования, действуя азотнокислым чистым никкелем на раствор алюмината натрия, при чем часть никкеля и алюминия выпадает в виде гидроокиси. Для полноты осаждения пропускают углекислоту до

¹ Thomas, J. Ch. I. 42, T. 21 — 26, C. 1923, III, 794; Deutsche Öl-u. Fett-Ind. 43, 292 — 95, 307 — 09, 324 — 25; Brennstoff-Chemie 4, 108 (Referat) C. 1924, I, 2619.

² Wright, Soc. 119, 1683 — 88, C. 1922, I, 526.

³ Richardson, Met. Engin. 22, 793 — 96, C. 1921, IV, 57.

⁴ Taylor, Am. 43, 1273 — 87, C. 1922, I, 173.

⁵ Lietz, loc. cit.

⁶ Wolff, J. pr. 107, 159, C. 1924, II, 795.

⁷ Schlenk, B. 56, 2230 — 34, C. 1924, I, 149; s. a. Job. C. r. 177, 1439 — 41, C. 1924, I, 1656 и Job и Reich. Франц. пат. 587 212 v. 19.12.23.

⁸ Pfaff und Brunk, B. 56, 2463—64, C. 1924, I, 280.

насыщения. Полученную густую кашлицу смешивают с прокаленной окисью алюминия, возможно тщательно отмывают от щелочи, сушат и наконец восстанавливают в струе водорода при 320°.

Этот катализатор легко гидрирует бензол в гексагидробензол при 180—200°, наоборот, дегидрогенизация последнего над тем же катализатором при разбавлении водородом при 500° удается лишь в самой ничтожной степени.

Зелинский¹ дает рецепт приготовления другого никель-алюминиевого катализатора, способствующего одинаково хорошо как гидрогенизации, так и дегидрогенизации.

175 г азотнокислого алюминия обрабатывают едким натром для получения алюмината натрия. 145 г никкеля растворяют в чистой азотной кислоте и удаляют избыток кислоты. Оба раствора смешивают, насыщают углекислотой и смешивают осадок с 55 г чистого сухого не прокаленного гидрата окиси алюминия (содержащего 48,6% воды). После исчерпывающего промывания осадок сушат при 120° и восстанавливают в струе водорода при 200—330°.

Этот катализатор содержит 56% никкеля. Зелинский считает, что его катализатор состоит из гидрата окиси алюминия $Al_2O_3 \cdot (OH)_2$ с осажденным на поверхности металлическим никкелем. Он предлагает еще другой катализатор с теми же свойствами, приготовляемый из эквивалентных количеств азотнокислых алюминия и никкеля, которые он осаждает аммиаком, сушит при 120° и восстанавливает сначала при 300°, а затем при 360°.

Броун и Ненке² в своих работах по восстановлению ароматических нитросоединений пользовались кроме никкеля и другими металлами в качестве катализаторов. Например, они восстанавливали нитробензол в азосоединения и анилин в железных трубках в присутствии свинца, который готовили восстановлением то из свинцового глета, то из сурика, полученного в свою очередь из свинцовых белил.

Катализатор, приготовленный из сурика при 310—315°, оказался особо пригодным для восстановления о-нитротолуола в о-толуидин.

Добавление железа изменяло направление реакции.

Те же исследователи готовили висмутовый катализатор, восстанавливая окись висмута при 450°. Они указывают, что гидроокись, из которой исходят, следует отфильтровывать возможно быстрее.

Серебро по их же указаниям не годится для реакции восстановления нитросоединений, так как оно слишком чувствительно.

Относительно меди в качестве катализатора при реакциях восстановления Броун и Ненке³ указывают, что лучше готовить ее из гидроокиси, а не из азотнокислой плавной соли. Наилучшей температурой восстановления они считают 260°. По их наблюдениям медь, восстановленная на волокнах асбеста, является лучшим катализатором, чем осажденная на пемзе или просто в виде чистого металла. Против падения активности медного катализатора, приготовленного из азотнокислой меди, можно бороться, добавляя к нему небольшое количество железа.

Далее Броун и Ненке⁴ нашли, что олово является также прекрасным катализатором для восстановления ароматических нитросоединений. Наиболее активным оказалось олово, получаемое из гидроокиси, осаждаемой содой из раствора хлористого олова. Окисление гидроокиси, прелдшествующее восстановлению, способствует повышению активности катализатора, далее благоприятно действует понижение температуры как при окислении, так и при восстановлении катализатора. Катализатор лучше готовить в виде грубых кусочков, чем в виде порошка. Работая с этим катализатором в железных трубках, можно во время реакции держать более низкую температуру, чем при работе в стеклянных трубках, повидимому, железо само способствует катализу.

Palmer,⁵ изучая образование ацетальдегида из спирта, в процессе работы установил, что электролитическая медь не годится в качестве окислительного катализатора. Напротив, медный катализатор, приго-овленный восстановлением из окиси меди при 300°, обнаружил достаточную активность.

Дальнейшие исследования Palmer'a показали, что вообще активная медь получается только тогда, когда приго-овление ее идет через азкись меди. Измеряя электропроводность раствора, он мог следить за ходом окисления осажденной на фарфоровых палочках меди. В качестве восстановителя от пользовался водородом или окисью углерода.

Далее Palmer изучал, как сказывается добавление жженой магнезии, окиси цинка или окиси марганца к медному катализатору при реакциях дегидрогенизации при 260°; оказалось, что в количестве до 1%, все указанные окислы задерживают катализ, в количестве же выше 1% окиси магнезия и марганца оказывают благоприятное влияние.

¹ Zelinsky und Kommarewsky, В. 57, 667—69, С. 1924, I, 2407.

² Brown und Henke, J. Phys. Chem. 26, 161—90, С. 1922, I, 1138; J. Phys. Chem. 272—87, С. 1922, III, 430; J. Phys. Chem. 26, 324—48, С. 1923, I, 507; J. Phys. Chem. 27, 52—64, С. 1923, III, 369.

³ Brown und Henke, J. Phys. Chem. 26, 715—27, С. 1923, I, 1116.

⁴ Brown und Henke, J. Phys. Chem. 27, 739—60, С. 1924, I, 728.

⁵ Palmer, Proc. Roy. Soc. Serie. A, 103, 444—61, С. 1924, I, 151. Proc. Roy. Soc. Serie A, 98, 13—26, С. 1921, I, 392. Proc. Roy. Soc. Serie A, 99, 412—25, С. 1921, III, 1388.

Taylor в сотрудничестве с Pease и Jones'ом занимался изучением механизма восстановления окиси меди. Taylor и Pease¹ нашли, что реакция эта протекает автокаталитически, т. е., что образующаяся металлическая медь является катализатором при восстановлении остальной окиси меди. Доказательством служит во-первых, то обстоятельство, что, начиная со 150°, количество образующейся воды значительно возрастает, и во-вторых, что кривая образования воды имеет тот же характер в том случае, когда с самого начала процесса добавляется металлическая медь.

В известных температурных пределах образование воды может быть остановлено добавлением водяного пара или кислорода, но не выше 200° когда присутствие последних уже не является абсолютным препятствием.

Совместно с Jones'ом Taylor² установил аналогичные условия хода восстановления окиси меди при помощи окиси углерода. Taylor проводит различие между веществами, отравляющими катализатор необратимо — это вещества, вступающие с ним в химическую реакцию — и веществами, временно отравляющими, благодаря обратимой частичной или полной адсорбции.

Benton и Emmet³ распространяют исследования Taylor'a на восстановление окисей никкеля и железа, при чем оказывается, что только восстановление окиси никкеля протекает автокаталитически.

Pease⁴ своими опытами показывает, что нагревание уменьшает адсорбционную способность медного катализатора, приготовленного из окиси меди восстановлением при 200°, до одной седьмой первоначальной величины, а обработка ртутью до одной двадцатой.

Benton⁵ провел работу по изучению адсорбции газов окислительными катализаторами. Исследованию были подвергнуты, с одной стороны, CO, H₂O и CO₂, с другой — CuO, MnO₂, Co₂O₃, Fe₂O₃, V₂O₅ и гопкалит (60% MnO₂ + 40% CuO). На основании этих работ Benton различает „первичную“ и „вторичную“ адсорбцию, которым он приписывает различные функции, обуславливающие собой различный ход адсорбции у различных катализаторов. Далее он нашел, что CuO, приготовленная из гидрата обезвоживанием при низкой температуре, обладает большей активностью, чем приготовленная при высокой температуре, и значительно большей, чем окись меди, полученная окислением из металлической меди. Эти положения лишней раз подчеркивают значение характера поверхности.

Он же установил, что при окислении окиси углерода катализаторы составляют в убывающем порядке следующий ряд по своей активности: Co₂O₃, гопкалит, CuO, MnO₂, Fe₂O₃, V₂O₅, SiO₂.

Чрезвычайно активный катализатор, состоящий на 98% из чистой меди, рекомендует Piccard,⁶ приготавливая его, восстанавливая серноокислую медь хлористым хромом.

Kaufmann⁷ в своей работе по синтезу купрена пользовался медным катализатором, активированным железом; приготавливался он из железосинеродистой меди при нагревании в струе воздуха до 250°.

Foresti: G. 55, 185—201, С. 1925, II, 1983.

Теплота адсорбции водорода никкелем.

Fryling: J. Phys. Chem. 3 (1926), 818.

Теплота адсорбции и проблема катализа.

Levi и Tacchini: 55, 28—32, С. 1925, II, 534.

О несуществовании перекиси никкеля.

Clark, Asbury и Wick: Am. Soc. 47, 2661—71, С. 1926, I, 1926.

Применение рентгеноскопического метода определения кристаллов к изучению структуры никкелевых катализаторов.

Froelich: Z. El. Ch. 31, 655—58, С. 1926, I, 1944.

Изучение электролитического никкеля при помощи х-лучей.

Между активностью катализатора и его кристаллической структурой не существует никакой зависимости.

Smith: J. Phys. Chem. 29, 1116—18, С. 1926, 1.9.

Физическое состояние катализаторов.

Активность платины, палладия и золота уменьшается факторами, вызывающими кристаллизацию.

Levi: R. A. L. 2, 419—22, С. 1926, I, 2999.

Различные виды окиси тория и их каталитическое действие при дегидратации спирта.

Кристаллическая или аморфная структура окиси тория не оказывает влияния на его активность, как катализатора.

¹ Taylor и Pease, Am. Soc. 43, 2179—88, С. 1922, I, 1100.

² Taylor и Jones, J. Phys. Chem. 27, 623—51, С. 1924, I, 150.

³ Benton и Emmet, Am. Soc. 46, 2728—37.

⁴ Pease, Am. Soc. 45, 1196—1210, С. 1924, I, 5; Am. Soc. 45, 2296—2305, С. 1924, I, 2327.

⁵ Benton, Am. Soc. 45, 887—99, С. 1924, I, 531.

⁶ Piccard, Helv. chim. acta, 5, 147—48, С. 1922, III, 115; Helv. chim. acta, 6, 1044—45, С. 1924, I, 458.

⁷ Kaufmann, Ber. 55, 267—82, С. 1922, I, 535.

Latshaw и Reyer son Am. Soc. 47, 610—12, С., 1926, I, 2360.

Восстанавливающая сила водорода, адсорбированного силикагелем. Удалось в указанных условиях восстановить ионы меди, серебра, золота, палладия и платины в металлы; не удалось восстановление ионов никкеля.

Evans и Newton: Ind. and Eng. Chem. 18, (1926), 513, Z. Ang. 39 (1926), 912—15.

Катализаторы для получения водорода из водяного газа.

Rudisil и Engelder: J. Phys. Chem. 30, 106—13, С. 1926, I, 2286.

Каталитическая активность титана.

Активность окиси титана зависит от способа его приготовления.

Almquist и Dodge: Chem. Met. Eng. 33, 89—92, Z. 50 (1926), 212, С. 1926, I, 2730.

Ульт्राочистка газов.

Baudisch и Naef: Ch. Z. 49, 661—62, С. 1925, II, 1580.

Новые взгляды на сущность катализа.

Активная и неактивная окись железа.

Philos. Mag. 50, 399—408, С. 1925, II, 2041.

Превращение магнетита в гематит в два приема.

J. Biol. Chem. 64, 753—70, С. 1929, I, 321.

О „старении“ гидроокиси и углекислого железа.

Магнетит и кубическая окись железа обладают магнитными свойствами. Получающийся из них гематит (ромбоэдрическая окись железа) лишен их.

Каталитическая активность железа зависит от смещения его электронов и протонов, притом в живом, а не мертвом атоме.

Ferguson: J. Wash. Akad. of Science. 15, 279—80, С. 1925, II, 1660.

Магнитная форма окиси железа.

Chevalier: С. r. 180, 1473—75, С. 1925, II, 1660.

О ферромагнитной окиси железа.

Sosman и Rosnjak: J. Wash. Acad. of Science 15, 329—42, С. 1925 II, 2308.

Искусственная и природная ферромагнитная окись железа].

Патентная литература

Backhaus ¹ придает своему катализатору форму трубки, стенки которой готовятся из „объемистого“ (voluminos) металла. По другому патенту он изготовляет свой катализатор в виде тонко измельченного пористого активного металла, не содержащего окиси, на каком-либо субстрате.

Steffens ² осаждает гидроокись металла аммиаком и затем восстанавливает без предварительного промывания.

В ряде дальнейших патентов предлагается применение самых разнообразных субстратов. Так, например, Стокгольмская суперфосфатная фабрика (Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag) ³ с одной стороны, и Barret Co, с другой, предлагают зерненный алюминий в качестве субстрата.

Weintraub ⁴ применяет оксикарбид кремния под названием Fibrox, а Patrick ⁵ рекомендует силикагель.

Ziegen ⁶ пропитывает какое-нибудь пористое тело (например, глину) неорганической солью, прокаливает и затем осаждает на образовавшейся кристаллической коже контактное вещество.

Немецкий патент V. L. Oil Processes Ltd. ⁷ предлагает готовить пористые катализаторы в форме брикетов, производя восстановление какими-нибудь углеродистыми соединениями в два отдельных приема, например, при 700—800° и 1000—1100°.

Brown Co ⁸ осаждает металлический катализатор на угле, полученном из сахара в результате обработки концентрированной кислотой.

Общество Permutit ⁹ пользуется в качестве субстрата хромовыми силикатами и другими веществами, содержащими вступающие в реакции обмена основания.

Koref ¹⁰ рекомендует поддерживать химические соединения, подлежащие восстановлению, в постоянном движении во избежание сплавления образующегося металла, а также для

¹ Backhaus, Амер. пат. 1 400 203 от 15. 6, 18, С. 1922, II, 429; Амер. пат. 1400, 204, от 15. 6, 18, С. 1822. II, 429.

² Steffens, Амер. пат. 1 400 247, от 24, 12, 18, С. 1922, II, 429.

³ St. Superfosfat Fab. Akt. Франц. пат. 543 283 от 8. 11. 21. Шведск. пат. 53 894 от 9. 11. 21. С. 1923, IV 945; Англ. пат. 171 391 от 2. 11. 21; С. 1922, II, 508.

⁴ Weintraub, Герм. пат. 354 212 от 8. 5. 20; Франц. пат. 532 343. от 19. 3. 21; С. 1922, IV, 482; А. Р. 1 423 978 от 26. 3. 18, С. 1922, IV, 928.

⁵ Patrick, Англ. пат. 208 656 от 17. 1. 23; С. 1924, I, 2 297.

⁶ Ziegen, Герм. пат. 386 131 от 27, 4. 21; С. 1924, I, 581.

⁷ V. L. Oil Process. Ltd. Герм. пат. 397 683 от 23. 10. 23, С. 1924, II, 1 259.

⁸ Byers, перенесено на Brown Co. Амер. пат. 1 470 552 от 28. 9. 21, С. 1924, I, 368.

⁹ Permutit Ges. Герм. пат. 365 366 от 31. 3. 15. С. 1923, II, 318.

¹⁰ Koref, Герм. пат. 379 682 от 17. 7. 21, С. 1924, II, 1380.

обеспечения равномерности восстановления; достигается это применением специальных барабанов или пропусканием пузырьков газа.

Чтобы лишить готовый катализатор пирофорности, рекомендуется (Hydro. Elektr. Kvaestof. ¹ A.—V. и Kaiser) ² обработать его водяным паром или окисью углерода при 400°.

Carleton Ellis ³ в ряде патентов дает рецепты приготовления катализаторов для отверждения жиров. В основе всех их лежит получение масляной суспензии никкелевого катализатора и последующее разложение ее или восстановление водородом.

Cluff ⁴ заменяет масло салом и восстанавливает водородом при 240—245°.

Radisson ⁵ добавляет немного жирных кислот к нейтральной высоко-кипящей жидкости, в которой суспендирована окись металла, и затем восстанавливает при нагревании.

Fuchs ⁶ также prepares масляные суспензии из легко восстанавливаемых неорганических солей никкеля (напр., карбонатов) и затем восстанавливает их водородом при 230°.

Berger ⁷ считает особенно ценным качеством катализатора легкость, благодаря которой он поддерживается во взмученном состоянии, не оседая. Он достигает этого неполным восстановлением сухого тонко-измельченного порошка углекислого никкеля или гидроокиси его при 200—300°,—получается ядро из окиси никкеля, обладающего низким удельным весом, окруженное активным никкелем.

По патентам Chase ⁸ и Akt. Henriksborgs Fabriker ⁹ точно так же никкелевый катализатор готовится из углекислого никкеля восстановлением при высокой температуре.

Richardson ¹⁰ готовит свой катализатор механическим обтачиванием никкеля под водой.

Elder ¹¹ в ряде патентов проводит тот же принцип, шлифуя в шаровой мельнице то в воде, то в масле, никкель или никкель с кварц; в качестве катализатора применяется образующаяся при шлифовке пыль.

Эти патенты подробно описывает Richardson ¹².

Frerichs ¹³ еще в 1916 году предлагал катализатор из полученной при шлифовке никкелевой пыли.

Несколько отличный от других путь избирает Reinau ¹⁴, пропитывающий солями волокна пряжи и затем сжигающий их; таким путем он получает в высшей степени тонко раздробленный катализатор.

Bolton ¹⁵ и Lush ¹⁶ в своих работах по гидрированию в присутствии катализаторов пользовались компактным металлическим никкелем. Первый прежде, чем подвергать никкелевую вату восстановлению, протраивал ее поверхность кислотой, второй обрабатывает никкелевые стружки сначала гипохлоритом или же электролитически окисляет их, затем восстанавливает.

Richter ¹⁷ утверждает, что хороший катализатор получается при осаждении соли никкеля цинком.

Lessing ¹⁸ предлагает пропитывать пористые тела карбонилем никкеля, в таком виде катализатор удобен для перевозки и, кроме того, его легко дозировать при употреблении.

¹ Hydro. - Elektr. Kvaestof. A.—V. Франц. пат. 542 052 от 7. 10. 21, С. 1923, II, 127; Англ. пат. 171 976 от 7. 10. 21, С. 1923, II, 1142.

² Kaiser, Амер. пат. 1 001 279 от 22. 8. 11.

³ Ellis, Амер. пат. 1 369 013 от 5. 4. 16, С. 1921, II, 863; Амер. пат. 1 378 336 от 28. 2. 16. С. 1921, IV, 530; Амер. пат. 1 378 337 от 24. 11. 16, С. 1921, IV, 530; Амер. пат. 1 378 338 от 30. 11. 19. С. 1921, IV, 531; Амер. пат. 1 390 683 от 12. 12. 16, С. 1921, IV, 1338; Амер. пат. 1 390 685 от 11. 4. 18. С. 1921, IV, 1338; Амер. пат. 1 390 686 от 28. 4. 19, см. др. Англ. пат. 162 038 от 14. 1. 20; С. 1921, IV, 370; Франц. пат. 523 334 от 17. 1. 20, С. 1921, IV, 1281; Герм. пат. 378 926 от 31. 3. 21. С. 1923, IV, 572.

⁴ Clarence Brooks Cluff перенесено на Am. Cotton Oil Co., Амер. пат. 1 381 969 от 5.11. 20, С. 1921, IV, 1018.

⁵ Radisson перенесено на Soc. de Stearinerie et Sav. de Lyon, Амер. пат. 1 377 158 от 29. 10. 19. С. 1921, IV, 480.

⁶ Fuchs перенесено на Hydrier. Patent. Verwertungs - Ges. Австр. пат. 86 138 от 18. 5. 12, С. 1922, II, 485, Герм. пат. 349 251 от 14. 5. 13, С. 1922, II, 895.

⁷ H. Berger, Франц. пат. 517 898 от 21. 5. 20. С. 1921, IV, 371, Англ. пат. 146 407 от 2. 7. 20; С. 1922, II, 824 (см. еще Teichner Амер. пат. 1 427 037 от 29. 9. 20, С. 1922, IV, 1162).

⁸ Chase, Амер. пат. 1 432 668 от 24. 9. 21 С. 1923, II, 310.

⁹ Akt. Henriksborgs. Lab. Швед. пат. 53 520 от 26. 5. 20, С. 1923, IV, 791.

¹⁰ Richardson, Амер. пат. 1 419 986 от 9. 3. 20, С. 1912, IV, 769.

¹¹ Elder, Амер. пат. 1 331 903/06 от 24. 2. 20.

¹² Richardson, Chem. Met. Eng. 22, 793. 96. С. 1921, IV, 57.

¹³ Frerichs, Ar. 253, 512—73, С. 1916, I, 642.

¹⁴ Reinau, Герм. пат. 377 471 от 14. 5. 23.

¹⁵ Bolton, Англ. пат. 162 370 от 26. 1. 20, С. 1921, IV, 370.

¹⁶ Lush, перенесено на Technical, Research Works Ltd. Англ. пат. 203 218 от 20. 10. 22, С. 1924, I, 523; Амер. пат. 1 519 035 от 9. 12. 24. Англ. пат. 221 000 от 31 523; Амер. пат. 1 533 932 от 10. 3. 24.

¹⁷ Richter, Амер. пат. 1 451 113 от 13. 9. 21, С. 1923, IV, 143.

¹⁸ Lessing, Амер. пат. 1 436 662 от 25. 10. 19, С. 1923, II, 805.

Ellis ¹ суспендирует углекислый никкель в нефти, жидком воске и т. п. и затем перед употреблением подвергает нагреву, при чем длительность и температура последнего доводится до такого предела, когда получается годный катализатор. Сходный метод предлагает Harris, ² смешивающий соль никкеля и какой-нибудь жирной кислоты с подходящим разбавляющим веществом, после чего он добавляет масла и нагревает до разложения соли.

Более точные указания дает Schluck ³: он прогоняет раствор, содержащий в 1 см³ 0,716 г азотнокислого никкеля и 25 г сахара через нагретый до 560—650° муфель, при этом весь углерод сгорает, и остается чистый металлический катализатор.

Бремен-Безиггеймские фабрики масел (Bremen-Besigheimer Oelfabriken) ⁴ приготавливают катализатор для отверждения жиров, нагревая какую-нибудь соль органической кислоты с углем или тому подобным телом до того момента, пока уголь и металл не образуют пиррофорную смесь; тогда катализатор должен быть немедленно пущен в ход.

E. Berger ⁵ применяет в качестве катализатора смесь угля или сажи с металлом или окисью металла.

Naef ⁶ приготавливает катализатор из смеси тонко измельченного сернистого никкеля с твердым едким натром и нагревает смесь в струе водорода.

Баденская анилиновая и содовая фабрика ⁷ (Badische Anilin u. Soda-Fabrik) готовит катализаторы для восстановления окиси углерода в метиловый спирт, пользуясь сплавами из щелочных или щелочно-земельных металлов с никкелем и медью, которые распадаются во время процесса приготовления катализатора или при работе с ним.

Наибольшее значение имеют катализаторы, содержащие, кроме самого катализатора, еще какие-нибудь примеси. Сюда относится тоже ряд патентов.

Например, Moore ⁸ рекомендует применение тонкой никкелевой пленки между двумя асбестовыми пластинками, защитное действие которых дольше сохраняет катализатору его активность.

Drucker и Sieck ⁹ промывают осажденный углекислый никкель до удаления растворимых в воде веществ, смешивают с каким-нибудь индифферентным, не восстанавливающим веществом, полученную смесь сушат и восстанавливают водородом.

Ellis ¹⁰ в качестве субстрата пользуется сернокислыми солями металлов. Восстановление он ведет так, чтобы не получались сульфиды или другие отравляющие вещества.

Баденская Анилиновая и Содовая Фабрика ¹¹ (Badische Anilin и Soda-Fabrik) в качестве добавления к прежним патентам применяет в виде активаторов кремнекислоту или силикаты щелочных металлов.

Granichstätten и Sittig ¹² точно так же стремятся использовать кремнекислоту в ее двойной роли субстрата и активатора. Их метод, патентованный в ряде государств, заключается в следующем: водный раствор никкелевой соли смешивается с раствором магниевой или алюминиевой соли, и смесь осаждается растворимым стеклом. Осадок промывают, сушат, нагревают в струе водорода до 300—500° и в струе же водорода охлаждают. Готовый катализатор следует сохранять в масле. Кроме восстановительной способности, он обладает еще свойством обесцвечивать и лишать запаха, что чрезвычайно ценно в работе по отверждению жиров.

Feldenheimer ¹³ для достижения отбеливающего эффекта прибавляет к своему катализатору, предназначенному также для отверждения жиров, очищенную глину.

Bronn Co ¹⁴ смешивает студнеобразную гидроокись никкеля с раствором жидкого стекла и осаждает гель кремекислоты таким количеством кислоты, чтобы гидрат окиси никкеля при этом не растворился. Прокаливание смеси полученных гелей переводит гидроокись никкеля в окис, которая далее подвергается восстановлению.

¹ Ellis, Амер. пат. 1 335 161 от 30. 3. 20 (см. еще Англ. пат. 162 038 от 14. 1. 20, С. 1921 IV, 371; Франц. пат. 523 334 от 17. 1. 20. С. 1921, IV, 1281, Амер. пат. 1 519 088 от 15. 7. 20),

² Harris, Амер. пат. 1 457 835 от 3. 7. 20. С. 1923, IV, 740.

³ Schluck, Англ. пат. 142 576 от 18. 2. 19.

⁴ Bremen-Besigheimer Oelfabr: Герм. пат. 299 741 от 15. 3. 14, С. 1921, II, 137.

⁵ E. Berger, Франц. пат. 524 453 от 14. 1. 19. С. 1921, IV, 1059.

⁶ Naef, Англ. пат. 169 247 от 19. 6. 20, С. 1922, II, 122.

⁷ B. A. S. G. Герм. пат. 408 811 от 4. 4. 23.

⁸ Moore, Ам. пат. 1 326 767 от 30. 12. 21.

⁹ Drucker и Sieck, Амер. пат. 1 375 368 от 7. 11. 19, С. 1921, IV, 100.

¹⁰ Ellis, Амер. пат. 1 426 629 от 23. 12. 13. С. 1922, IV, 1162; Амер. пат. - 1 482 740 от 27. 5. 18, С. 1924, I, 2297.

¹¹ B. A. S. F., Герм. пат. 352 439 от 13, 11, 13, С. 1923, IV, 178 (ср. Герм. пат. 307 580 С. 1918, II, 573; Герм. пат. 307 989, II, 693).

¹² Granichstätten u. Sittig Австр. пат. 85 954 от 7. 7. 17; Англ. пат. 147 578 от 8. 7. 20, С. 1922, II, 403; Holl. P. 6 968 от 6. 3. 20. С. 1922, IV, 769 (см. еще Grota, Seifensieder. Zeitung 47, 713—14, С. 1921, II, 812).

¹³ Feldenheimer, Англ. пат. 164 808 от 17. 2. 20. С. 1921, IV, 1281.

¹⁴ Bronn Co, Амер. пат. 1 497 815 от 11. 10. 21, С. 1924, II, 1495.

По патенту фирмы Schicht A. G.¹ получается весьма пригодный для отверждения жиров катализатор, если смешать окись, гидроокись или какую-либо легко восстанавливающую органическую или неорганическую соль металлов, являющихся активными катализаторами, с водной кремнекислотой или каким-нибудь соединением, содержащим ее в большом количестве. Смесь высушивают и подвергают восстановлению при нагревании. Этот катализатор оказывается очень стойким и легко поддающимся фильтрованию. По другому патенту той же фирмы осаждают металлические соли летучих органических кислот на каком-нибудь неорганическом теле (напр., кизельгуре). Полученную массу хорошо растирают с веществами, подлежащими гидрированию (напр., олеиновой кислотой) или индифферентной жидкостью (напр., CCl_4) и нагревают в атмосфере водорода до тех пор, пока при нормальном или пониженном давлении не удалится вся вода и часть летучей кислоты, отщепляющейся во время гидрогенизации.

Фирма Schlinck² патентует пользование в качестве субстрата теми силикатами, 20 см³ которых весят не более 17 г., за исключением глины, каолина, пемзы и известняка.

Arldt³ употребляет смешанный субстрат из кизельгура и угля, он готовит его, пропитывая свой никкелькизельгуровый катализатор каким-нибудь веществом, легко обугливаемым конц. серной кислотой, например, раствором сахара, виноградного сахара или жирными маслами, и затем обрабатывает полученную массу серной кислотой при обыкновенной температуре.

Загрязненный органическими веществами катализатор может быть таким же образом оживлен серной кислотой.

Северные фабрики⁴ (Nordiske Fabriker) исходят при изготовлении своих катализаторов из (более или менее гипотетических) алюминатов тяжелых металлов, смешанных с кизельгуром.

Баденская Анилиновая и Содовая Фабрика⁵ (Badische Anilin-u. Soda-Fabrik) в дополнениях к своему патенту, Герм. пат. 307 580, патентует применение хромовых и борных соединений за исключением солей борной кислоты, в качестве активаторов. Далее, она же патентовала активаторы из солей кислородных кислот фосфора, молибдена, вольфрама, селена и т. д. и щелочно-земельных металлов, включая стронций.

Борную кислоту применяют Sulzberger⁶ и Speisefett-Fabrik C. и G. Müller⁷. Первый prepares никкелевый катализатор, исходя из соединений никкеля с бором, титаном или хромом, которые он восстанавливает при такой температуре, чтобы получался металлический никкель. Чтобы реакция шла легче, добавляется палладий, в то же время повышающий активность катализатора.

C. и G. Müller⁷ осаждают борнокислые соединения никкеля на индифферентном субстрате, напр. на кизельгуре, и затем подвергают восстановлению в струе водорода. Такой катализатор будто бы активнее, чем приготовленный из чистого борнокислого никкеля, и, что также очень важно, не изменяется на воздухе.

Kutschenreuter⁸ готовит катализаторы, соединяя два или более металла из группы железа и затем какой-нибудь тяжелый металл, окись или другое соединение, восстанавливаемое водородом (напр., углекислые соли), в некоторых случаях добавляется еще какое-нибудь индифферентное вещество.

Kimura⁹ обрабатывает осажденный на пемзе азотнокислый никкель хлористым аммонием, получая хороший катализатор для отверждения жиров.

Lance¹⁰ prepares катализатор из волнистой листовой меди, поверхность которой препарируется особым образом: он погружает лист в аммиак и затем оставляет на воздухе, после чего переносит в дистиллированную воду и нагревает до тех пор, пока зеленый налет не станет коричневым, наконец он просушивает лист и восстанавливает водородом.

Bachhaus¹¹ пользуется катализатором из медной сетки, на поверхности которой при помощи уксусной кислоты получает налет уксуснокислой меди, далее подвергаемой восстановлению водородом. В другом патенте он предлагает наполнить медную трубку медными сетками, смочить последние раствором азотнокислой меди или никкеля, осадить на сетках гидрат окиси действием аммиака, нагреть до 300° и при этой температуре подвергнуть восстановлению.

Legg¹² утверждает, что хороший окислительный катализатор получается из окиси меди, если ее расплавить, измельчить и подвергнуть восстановлению.

¹ Schicht A. G. Австр. пат. 88 453 от 13. 12. 13, С. 1923, II, 1161; Австр. пат. 93 481 от 5. 7. 13; С. 1923, IV, 937.

² Schlinck, Герм. пат. 341 189 от 4. 3. 16, С. 1922, II, 46.

³ Arldt, Герм. пат. 356 614 от 23. 4. 16, С. 1922, IV, 620.

⁴ Nordiske Fabriker, Англ. пат. 140 371 от 31. 1. 20.

⁵ B. A. S. F., Герм. пат. 362 143 от 16. 11. 13, С. 1923, II, 269; Герм. пат. 378 806 от 21. 11. 13, С. 1923, IV, 741; Герм. пат. 391 673 от 13. 12. 13, С. 1924, I, 2318 (см. еще Mittasch и Bosch, Амер. пат. 1 391 666 от 4. 6. 14, С. 1922, IV, 1091).

⁶ Sulzberger, Америк. пат. 1 338 709 от 4. 5. 20.

⁷ C. u. G. Müller, Америк. пат. 352 431 от 27. 3. 18, С. 1922, IV, 177.

⁸ Kutschenreuter, Герм. пат. 369 374 от I. 11. 18, С. 1923, II, 912.

⁹ Kimura, Америк. пат. 1 327 36.

¹⁰ Lance, Франц. пат. 527 401 от 22. 7. 16, С. 1922, II, 471.

¹¹ Bachhaus, Америк. пат. 1 375 345 от 15. 6. 18, С. 1922, II, 1171; Америк. пат. 1 376 665 от 15. 6. 18.

¹² Legg, Англ. пат. 166 249 от 3. 9. 19, С. 1921, IV, 1003.

Химическое общество фабрик на Роне¹ (Société Chimique des Usines du Rhone) готовит окисляющий катализатор неполным восстановлением окиси меди, к которой добавлено какое-нибудь неорганическое щелочное соединение.

Selden Comp.² пользуется катализаторами из окиси ванадия, которую она плавит, гранулирует и измельчает в порошок. Gibbs³ применяет тот же катализатор непосредственно после плавления, иногда он осаждает его на инфузорной земле. Наконец Barret Comp. применяет субстрат из алюминия для катализаторов из окиси молибдена или ванадия.

Герм. пат. Баденской Анилиновой и Содовой Фабрики⁴ дает описание применения борнокислых, а иногда и фосфорнокислых катализаторов при окислении углеводов в альдегиды и кетоны.

Борнокислый катализатор получают следующим образом: борную кислоту плавят и вносят в нее кремнекислоту, окиси металлов, углекислые или азотнокислые соли их или наконец кизельгур; можно также пропитать глиняные или шамотовые черепки расплавленной борной кислотой, или же добавлять борную кислоту к расплавленным солям, например, азотнокислым.

Scalione⁵ осаждает окиси Mn, Co, Cu, Fe, Bi, Ni, Pb или Ag по отдельности или в виде смесей в очень мелко раздробленном состоянии, высушивает и затем нагревает до 250° на воздухе или же в струе кислорода до 200°. В некоторых случаях можно еще повысить активность получаемого катализатора добавлением металлов.

Urfer⁷ и Durac⁸ описывают приготовление катализатора из металла или окиси металла, осаждаемых на тонко раздробленном металле; они нагревают сначала окиси Li, Ba, Ca, Sr, Ti, Mo или V в струе азота; получают нитриды этих металлов, которые далее подвергаются восстановлению при нагревании с каким-нибудь подходящим металлом (напр. Mg или Al) или водородом. Если готовили металлический катализатор, то охлаждают в струе водорода, если же окись металла, то в струе воздуха.

Ellis: Амер. пат. 1452 478 от 21. 3. 21; С. 1925, II, 1797.

Приготовление муравьинокислого никкеля. Амер. пат. 1 548 872 от 7. 4. 21, С. 1925, II, 2182.

Материал для катализатора.

Осадок, содержащий соединения никкеля, после промывки смешивают с расплавленным парафином и нагревают для удаления воды и гидроокиси никкеля.

Rees: Амер. пат. 1 511 520 от 15. 6. 20, С. 1925, I, 588.

Катализатор для отверждения жиров. Раствором соли активного катализатора (муравьинокислого никкеля) пропитывают сухой горячей кизельгур и массу высушивают.

Rapey: Амер. пат. 1 563 587 от 20. 9. 24; С. 1926, I, 1684.

Материал для катализатора

Приготавливают сплав из катализатора (Ni) и инертной примеси (SiO₂) и извлекают последнюю растворением.

Silica Oel Corp: Амер. пат. I 577 187 от 18. 11. 22; С. 1926, I, 3266.

Каталитически действующие вещества

Из гидрогеля готовят в виде промежуточного продукта гель (SiO₂) и пропитывают его одним или несколькими катализаторами; а именно, сначала обрабатывают разбавленным раствором щелочи, а затем раствором какой-нибудь соли, вступающей с первой в реакцию.

Амер. пат. 1577188, от 18. 11. 22; С. 1926, I, 3266.

Катализаторы

Гель, поры которого пронизаны водой, обрабатывают коллоидальным раствором катализатора, затем удаляют воду.

Reyersson: Амер. пат. 1 547 236 от 15. 9. 22; С. 1925, II, 2182.

Катализатор.

Состоит из металлической пленки молекулярной толщины, нанесенной на поверхность субстрата из пористого материала.

E. Harter: Австр. пат. 97 681 от 5. 4. 21; С. 1925, I, 588.

Катализаторы для отверждения жиров. Металлы, идущие на приготовление этих катализаторов, сплавляют с веществами, содержащими кремнекислоту.

¹ Soc. Chim. des Usines du Rhône, Амер. пат. 1500794 от 14. 9. 23, С. 1924, II, 1725; Англ. пат. 219649 от 19. 5. 24, С. 1924, II, 2691.

² Selden Comp., Шведск. пат. 89522 от 28. 5. 20, С. 1922, II, 311; Англ. пат. 170022 от 7. 4. 21, С. 1922, II, 621; Гол. пат. 9 397 от 14. 4. 20, С. 1923, IV, 710.

³ Gibbs, Амер. пат. 1458478 от 28. 11. 21, С. 1923, IV, 572.

⁴ Barret Comp., Англ. пат. 153877 от 12. 11. 20, С. 1921, II, 347; Герм. пат. 397 086 от 4. 11. 20, С. 1924, II, 1399.

⁵ B. A. S. F. Герм. пат. 397 212 от 29. 4. 21, Англ. пат. 199 886 от 2. 5. 22; Франц. пат. 550 293 от 19. 4. 22; С. 1924, II, 1024.

⁶ Scalione, Англ. пат. 166 285 от 7. 1. 20, С. 1921, IV, 986.

⁷ Urfer, Англ. пат. 199 025 от 5. 6. 23, С. 1923, IV, 641; Англ. пат. 199027 от 7. 6. 23, С. 1923, IV, 642; Англ. пат. 199 030 от 7. 6. 23, С. 1923, IV, 642.

⁸ Urfer и Durac, Англ. пат. 140 061 от 16. 2. 20, С. 1922, II, 556.

Patart: Франц. пат. 599 588 от 25. 5. 25; С. 1926, 1, 2030. Приготовление и регенерирование контактных масс, предназначенных для гидрогенизации окислов углерода. Применяются соединения, образующие основные соли, в которых на один эквивалент кислоты приходится, по меньшей мере, два эквивалента основания. Этому условию удовлетворяют, например, соединения цинка, хрома, вольфрама, ванадата, манганата и т. д.

Technical Research Worcs, Ltd. Англ. пат. 24, 1279 от 16. 7. 24; С. 1926, 1, 1252.

Катализаторы

Подвергают анодному окислению сплавы из двух или более металлов (например, никель — медь) и затем их восстанавливают.

Riedel: Герм. пат. 424 067 от 24. 9. 20, С. 1926, 1, 2030. Приготовление катализатора для гидрогенизации.

Восстанавливают соли никкеля или кобальта или же смеси их с медными солями в каком-нибудь жидком растворителе, свободном от щелочей и других примесей и неизменяющемся при нагревании, затем удаляют перегонкой растворитель и образовавшиеся во время реакции летучие продукты.

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik: Герм. пат. 415 469 от 6. 5. 23; С. 1925, II, 1203.

Приготовление смешанных катализаторов

Расплавляют соль щелочного или щелочно-земельного металла и кислородной кислоты, содержащей в анионе какой-нибудь металл, и вносят в этот сплав другие элементы, окиси или соли; или же сначала готовят соответствующие смеси и затем их плавят.

Wolf: Герм. пат. 418 724 от 30. 7. 21; С. 1926, 1, 195.

Приготовление катализаторов высокого качества.

Нерастворимые пористые субстраты пропитываются растворами солей металлов, обладающих каталитическими свойствами, с добавлением каких-нибудь коллоидальных растворов, сушат при возможно низкой, медленно повышающейся температуре и затем слабо прокаливают, одновременно окисляя или восстанавливая, смотря по тому, будет ли служить катализатором сам металл или его окись.

Baltimore Gas Eng. Corp.: Амер. пат. 1 540 488 от 19. 3. 22; С. 1925, II, 850.]

Катализаторы и адсорбирующие вещества

Слуднеобразную гидроокись металла обезвоживают и обрабатывают сильно разбавленным газом — восстановителем (водородом), под конец повышая концентрацию последнего.

Westfälische Stahl Ges. Ossenberg. Герм. пат. 398 919 от 10. 5. 22; С. 1925, 1, 1115.

Получение металлических электропроводных и каталитически активных поверхностных пленок на огнеупорных материалах.

Badische Anilin- u. Soda- Fabrik: Герм. пат. 406960 от 22. 4. 23; С. 1925, 1, 743.

Проведение поверхностных реакций, в частности каталитических.

Готовят катализаторы из металлических солей гуминовых кислот.

Wilson A. Whetzel: Амер. пат. 1 519 470 от 22. 1. 21; С. 1925, 1. 1780.

Тела, пригодные для адсорбции и катализа.

Активный уголь покрывают металлом или окисью металла.

Lamb: Франц. пат. 576 680 от 29. 1. 24; С. 1925, 1, 1355.

Катализаторы, состоящие из смеси железа или окиси железа с каким-нибудь активирующим веществом.

Benzonaphtene: Англ. пат. 231 458 от 10. 3. 25; С. 1925; II, 592.

Добавляют муравьинокислый натрий к окиси железа, церия или тория, восстановленной меди, железу, никкелю или другим тяжелым или редким металлам, плавящимся выше 558°. Смесь готовят в виде пасты.

Le pétrole synthétique: Франц. пат. 589 831 от 28. 11. 24; С. 1926, 1. 283.

Катализатор и адсорбирующее вещество

Смесь угля с никкелем, кобальтом, железом, марганцем, медью, бором, кальцием, натрием, титаном, ураном или ванадием, к которой еще добавляется какой-нибудь твердый углеводород, является хорошим катализатором для получения углеводородов, аналогичных природным нефтяным.

Влияние различных факторов на катализ

F. Ulzer¹ сообщает, что по его наблюдениям, тяжелый бензин, а в особенности трихлорэтилен, которым пользуются для очистки установок для отверждения жиров, оказывают отравляющее действие на гидрирующие катализаторы.

Finch и Peto² отличают также вредное действие летучих низших окислов фосфора на катализаторы при гидрогенизации. Поэтому они советуют при сушке реагентов, участвующих в гидрировании, пользоваться фосфорным ангидридом, предварительно прокаленным до красного каления в струе кислорода.

Pollard³ находит, что активность платинированного асбеста понижается примесями, загрязняющими смазочные материалы.

¹ Ulzer. Öl- u. Fettind. 1920, 367. С. 1921, II, 995.

² Finch и Peto, J. Chem. Soc. Ldn., 121, 692—93, С. 1922, III, 1283.

³ Pollard, J. Phys. Chem. 27, 356—75, С. 1923, III, 707.

Pickles ¹ пытается установить зависимость между степенью окисления отравляющего вещества и его активностью. В виде примера он приводит, что мышьяковистые соли оказывают более вредное действие, чем мышьяковые, а окись углерода больше, чем углекислый газ.

По новейшей работе Lietz'a ² последний вообще не обладает отравляющими катализаторы свойствами.

Thomas ³ считает, что окись углерода не является в настоящем смысле слова отравляющим веществом: она сама гидрируется легче других веществ, а потому задерживает их гидрогенизацию. Этому взгляду, однако, противоречит наблюдение Pollard'a, что СО легче водорода адсорбируется пластированным асбестом.

Rocasolano ⁴ в ряде работ занимается изучением факторов, влияющих на активность электрозоля платины. Ему удалось установить, что максимум активности достигается не сразу, а лишь по истечении известного времени, после чего постепенно активность уменьшается.

Далее он показал, что охлаждение до температуры жидкого воздуха не сказывается на активности катализатора, нагревание же 0 — 100° существенно ее повышает.

Его же опыты по исследованию стабилизаторов показали, что желатина является правда наилучшим из них, но что она в то же время больше других понижает активность катализатора.

Rocasolano объясняет изменения каталитической активности изменением условий адсорбции.

К тому же выводу приходит Iredale ⁵ на основании своих наблюдений над контактным катализом с пластированным асбестом.

Maxted ⁶ работал над изучением отравляющего влияния H₂S, Pb, Hg, S, As и Zn на палладиевый или платиновый катализатор и нашел, что почти вплоть до полного отравления падение скорости реакции находится в линейной зависимости от количества отравляющего вещества. Считая катализ явлением поверхностным, он объясняет отравление катализатора преимущественно адсорбцией отравляющего вещества.

Wolff, ⁷ изучавший явления отравления на никелевом контактном катализаторе, точно также приходит к заключению, что отравление прямо пропорционально количеству отравляющего вещества, а само по себе оно скорее представляется адсорбционным, чем химическим явлением.

Maxted ⁸ указывает, что всякий катализатор имеет свое специфическое влияние на различные каталитические реакции, например, мышьяк ведет себя индифферентно при разложении перекиси водорода платиной, при гидрировании же оказывает отравляющее действие; висмут благоприятно действует на окисление аммиака в присутствии железного катализатора, и в то же время отравляет платину в реакциях гидрирования.

Dhar и Mittra ⁹ толкуют отравление просто как отрицательный катализ. Taylor ¹⁰ показал, между прочим, на примере задержки самоокисления бензальдегида, что отрицательный катализ имеет место в тех случаях, когда какой-нибудь из реагирующих компонентов вступает в молекулярное соединение с отрицательным катализатором (отравителем). Однако, в каждом отдельном случае он принимает особое объяснение.

Christiansen, ¹¹ наоборот, сильно возражает против такого понимания отрицательного катализа.

Armstrong и Hilditch ¹² в процессе изучения факторов, благоприятствующих катализу, нашли, что гидрирование фенола протекает лучше, когда к катализатору (0,2 до 1 г Ni) добавлено 25% безводного углекислого никкеля. Это влияние имеет специфический характер, т. к. при гидрировании, например, кислот, тот же катализатор не оказал никакого действия. Исчерпывающего объяснения этому явлению авторы дать не могли, но они считают вероятным, что углекислый никкель сохраняет активность никкелевого катализатора. Этот взгляд подтверждается тем фактом, что содержащий соду никкелевый катализатор дает кривую гидрирования, соответствующую реакции без отравителя, в то время, как реакция с катализатором, не содержащим соды, приводит к кривой, искаженной отравляющим влиянием.

¹ Pickles, Chem. Age 7, 164 — 95, С. 1922, III, 812.

² Lietz, J. f. pr. Chem. 108, 51, С. 1924, II, 1354.

³ Thomas, J. Soc. Chem. Ind. 39 Т. 10, С. 1920, II, 764.

⁴ Rocasolano, С. r. 170, 1502 — 04, С. 1920 III, 578; С. r. 171, 311 — 03, С. 1920, III, 817. Ann. Soc. Esp. 19, 114 — 24, С. 1912, III, 205; Ann. Soc. Esp. 18, 308 — 17, С. 1921, III, 764; С. r. 173, 41 — 43, С. 1921, III, 1185; С. r. 173, 234 — 36; С. 1922, I, 442.

⁵ Iredale, J. Chem. Soc. Ldn. 119, 109 — 15, С. 1921, I, 883.

⁶ Maxted, Soc. 115, 1050 — 55, С. 1920, III, 38; Soc. 117, 1280 — 88, С. 1921, I, 206 Soc. 117, 1501 — 06, С. 1921, III, 13; Soc. 119, 225 — 33, С. 1921, III, 271; Soc. 119, 1280 — 84, С. 1922, I, 1095; Soc. 121, 1760 — 65, С. 1922, III, 1322.

⁷ Wolff, J. pr. 107, 159 — 64, С. 1924, II, 795.

⁸ Maxted, Chem. Age; 7, 816 — 18, С. 1923, III, 813.

⁹ Dhar и Mittra, Chem. News 123, 313 — 15, С. 1922, I, 1220.

¹⁰ Taylor, J. Phys. Chem. 27 322 — 341, С. 1923, III, 344.

¹¹ Christiansen, J. Phys. Chem, 28, 145 — 148, С. 1924, I, 1622.

¹² Armstrong и Hilditch, Proc. Royal Soc. Ldn, Serie A. 102, 21 — 32, С. 1922, III,

Примесь меди может повышать активность никелевого раствора, если оба компонента осаждаются при таких условиях, что может образоваться комплексная углекислая соль их. Последующим восстановлением медь восстанавливается нацело, никель всего на 90%.

В другой работе те же английские исследователи¹ занимаются изучением влияния Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO и SiO_2 на чистый никелевый и кизельгур-никелевый катализатор. В результате они установили, что в первом случае благоприятно действуют 2–3% Al_2O_3 , во втором 20%. Большие количества вредны вследствие их обволакивающего действия.

Те же самые явления наблюдали Kita и Mazume,² изучавшие влияние окиси алюминия, фосфорнокислого кальция и магния, жженой магнезии, углекислого кальция, стеариновой и пальмитиновой кислот и соды на гидрирование масла соевых бобов в присутствии никкеля.

Они брали указанные примеси в количестве от 2 до 16% и смешивали их то с готовым катализатором, то с окисью или гидроокисью никкеля и затем вместе подвергали восстановлению. Оказалось, что лишь небольшие количества примесей действуют благоприятно на катализ, при чем только в том случае, когда добавление их производилось до восстановления. По их наблюдениям сода всегда оказывает отравляющее действие, вода же в противоположность утверждению Barnitz'a³ не вредит хорошему катализатору.

Лучше всего до настоящего времени удалось специализировать действие катализаторов из благородных металлов. Так, например, Carothers и Adams⁴ с одной стороны и Failllebin⁵ с другой показали, что чистая платиновая чернь гидрирует альдегиды до углеводов, при чем активность ее быстро падает; но добавление 5% хлорного железа, алюминия или иридия к окиси платины перед ее восстановлением, по указанию Failllebin, восстанавливает гидрирование на стадии спиртов с прекрасными выходами; тот же результат достигается, по указанию американских исследователей, добавлением к окиси платины четырех миллионных частей железа в форме $FeCl_2$ или $FeCl_3$ в пересчете на массу платины.

В другой работе Carothers и Adams⁶ указывают, что растворитель тоже оказывает влияние на ход реакции. Бензальдегид, восстанавливаемый при гидрировании в 95%-ом спирте в присутствии окиси платины и железа только до бензилового алкоголя, в абсолютном спирте гидрируется дальше до толуола.

Kaufmann и Adams⁷ при гидрировании фурфурола поддерживали активность своего катализатора тем, что на каждый 1 г платины добавляли по 1,2 см³ 0,1N раствора хлорного железа.

Shriner и Adams⁸ нашли, что окись палладия является гораздо лучшим катализатором для гидрогенизации альдегидов до углеводов, чем окись платины.

Vavon и Husson⁹ указывают, что активность платинового катализатора, при постепенном добавлении сероуглерода, также постепенно ослабляется. Оказывается, что для каждого гидрируемого тела существует определенное количество сероуглерода, которого как раз достаточно для полного прекращения гидрирования. Так, например, один и тот же платиновый катализатор терял свою каталитическую силу при добавлении:

0,4 мг CS_2	при гидрогенизации	ацетофенона
0,5	" "	" "
0,8	" "	" "
1,1	" "	" "
		коринсей кислоты
		нигробензола и
		циклогексана.

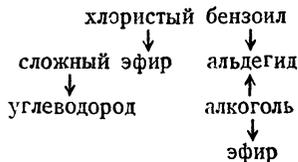
Rosenmund и Zetsche¹⁰ считают на основании большого количества опытов, что катализатор образует со всеми компонентами реакции чрезвычайно непрочный комплекс, в котором затем устанавливается новое распределение сил, ведущее к его распаду. Из того, что в образовавшемся сначала комплексе произошло перераспределение сил, следует, что продукты распада будут другие, чем вещества, вступившие в реакцию.

Главным экспериментальным основанием их теории послужили работы над каталитическим восстановлением хлорангидридов кислот.

1 Armstrong, Proc. Royl. Soc. Ldn. Ser. A. 103, 586—97, С. 124, I, 727.
 2 Kita и Mazume, Zeitsch. f. angew. Chemie 36 389—91, С. 124, I, 405.
 3 Barnitz, Fahrion, Die Härtung der Fette (1921), 30.
 4 Carothers и Adams, J. Am. Chem. Soc. 45, 1071—86, С. 192, III, 139.
 5 Failllebin. С. r. 175, 1077—79, С. 1923, I, 912; С. r, 177, 1118—20. С. 1924, I, 549.
 6 Carothers и Adams, J. Am. Chem. Soc. 46, 1675—83, С. 1924, II, 1181.
 7 Kaufmann и Adams, J. Am. Chem. Soc. 45, 3029—44, С. 1924, I, 125.
 8 Shriner и Adams, J. Am. Chem. Soc. 46, 1683—93, С. 1924, II, 1181.
 9 Vavon и Husson С. r. 175, 277—79, С. 1922, III, 1280.
 10 Rosenmund и Zetsche, В. 51, 585, С. 1918, I, 1009. В. 54, 425—37, С. 1921, I, 787; В. 54, 638—47, С. 1921, I, 1017; В. 54, 1092—98, С. 1921, III, 162; В. 54, 2033—38—42, С. 1921, III, 1273; В. 54, 885—88, С. 1922, I, 242; В. 54, 2888—93, С. 1922, I, 327; В. 55, 609—12, С. 1922, I, 943; В. 56, 1481—87, С. 1923, III, 372; В. 56, 2662—64, С. 1924, II, 178 (ст. Abel, В. 54, 1407, С. 1921, III, 450; В. 55, 322—23, С. 1922, I, 799 и Schiewiensky, Z. Ang. 35, 483, Rosenmund, Z. Ang. 35, 483, С. 1922, III, 951).

Оказалось, что добавление сернистого хинолина (хинолин S) к палладиевому катализатору узко ограничивает пределы действия последнего, а именно: реакция идет только до образования альдегида, и даже хлорангидриды непредельных кислот дают непредельные альдегиды.

Rosenmund и Zetzsche изучили следующие реакции:



и нашли при этом, что при соответственном изменении катализатора можно получить любое звено обеих цепей в качестве главного продукта.

Однако, до сих пор еще не удалось выяснить, в чем именно заключается влияние субстрата, являющегося связующим звеном между катализатором и реагентами.

Cassel *Naturwissenschaften* 14, 103—04; C 1926, I, 2529. Замечания по поводу теории двойных катализаторов.

Теория действия усилителей.

Fryling: *J. Phys. Chem.* 30 (1926), 818.

Теплоты адсорбции и проблема влияния ускорителей катализа.

Изучается теплота адсорбции водорода чистыми никкелевыми катализаторами и катализаторами, содержащими, кроме никкеля, окись церия или тория, и выдвигается теория для объяснения влияния ускорителей.

E. F. Armstrong и Hilditsch: *Proc. Roy. Soc. Ldn. Ser. A.* 108, 111—20; C. 1925, II, 1505.

Исследования каталитических реакций на твердых поверхностях. Некоторые замечания по поводу частей катализатора, принимающих участие в химических изменениях.

Rosolano: *Nachr. K. Ges. Wiss. Gött.* 1924, 177—88; C. 1925, II, 1126.

Состав и каталитическое действие электроды платины.

Maxted: *Soc.* 127, 73—77; C. 1925, I, 2207.

Адсорбция платиной металлов, оказывающих отравляющее действие на катализ. Адсорбция свинца и ртути.

Carothers и Adams: *Am. Soc.* 47, 1047—63; C. 1925, II, 168.

Окись платины, как катализатор при восстановлении органических соединений.

Изучение влияния различного рода веществ на ход восстановления бензойного альдегида в присутствии платинового катализатора.

Из числа изученных добавлений соли железа, а также уксуснокислые марганец кобальт и никкель оказывали ускоряющее действие на катализ. Напротив, уксуснокислые цинк, ртуть и свинец, начиная с определенных концентраций, оказывали сильное отравляющее влияние. Наиболее благоприятно действие добавлений, если придерживаться определенных, очень малых концентраций.

Pierce и Adams: *Am. Soc.* 47, 1098—1104; C. 1925, II, 169.

Окись платины, как катализатор при восстановлении органических соединений.

Восстановление алкилфуриловых спиртов.

Kern, Shriner и Adams: *Am. Soc.* 47, 1147. 58; C. 1925, II, 179.

Платина и окись платины в качестве катализаторов при восстановлении органических соединений. Восстановление олефинов.

Tuley и Adams: *Am. Soc.* 47, 3061—68; C. 1926, I, 1640.

Восстановление коричневого альдегида в коричневый спирт в присутствии окиси платины, платиновой черни и ускорителей.

Adams и Garvey: *Am. Soc.* 48, 477—82; C. 1926, I, 3039.

Селективное восстановление цитраля в присутствии окиси платины, платиновой черни и ускорителя.

Faiblebin: *A. chim.* 4, 156—82, 410—96; C. 1926, I, 1150.

О гидрировании альдегидов и кетонов в присутствии платиновой черни. Добавление хлорного железа оказывает влияние на течение реакции.

Rosenmund и Jordan: *B.* 58, 160—62; C. 1925, I, 1179.

О каталитическом восстановлении ароматических альдегидов.

Добавление хинолина, регулирующего ход реакции, погашает выход бензильного спирта при восстановлении бензойного альдегида.

Zetzsche и Arnd: *Helv.* 8, 591—96; C. 1926, I, 301.

Влияние хлорокиси фосфора на каталитическое восстановление хлорангидридов кислот.

Хлорокись фосфора обнаружила сильно отравляющие свойства.

Helv. 9, 173—77; C. 1926, I, 1975.

Влияние на ход катализа средств, применяемых для очистки ксилола, употребляемого часто в качестве растворителя при реакциях восстановления. Чрезвычайно трудно приготовить каталитически индифферентный растворитель. Лучшее всего удовлетворяет этому требованию

ксилол, обработанный концентрированной серной кислотой или безводным хлористым алюминидом.

Rosenmund: Z. Ang. 38, 145—48; С. 1925, I, 1676.

О катализе.

— и Joithe, В. 58, 2054—58; С. 1926, I, 301.

Об окиси алюминия, как конденсирующем средстве и о роли субстрата в катализе.

Влияние окиси алюминия заключается в том, что он сближает компоненты реакции с катализатором и затем, в качестве водо-отщепляющего вещества, сам принимает участие в реакции.

Prussell и Taylor: J. Phys Chem. 29, 1325—41; С. 1926, I, 302.

Благоприятное влияние окиси тория на никелевые катализаторы.

Добавление окиси тория увеличивает поверхность катализатора, а следовательно и его адсорбционную способность.

Kita, Mazume и Kino: Memoirs Coll. Science Eng. Imp. Univ. Kyoto 3 № 7. Chem. Umsch. a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 32, 262—65, С. 1926, I, 789.

Исследования по гидрогенизации жиров. Влияние некоторых кислых и щелочных субстанций на никелевые катализаторы.

Небольшая примесь растворов углекислого, борнокислого никкеля, некоторых кислот или оснований (анилин) вначале благоприятствует гидрогенизации.

Patel: J. Ind. Inst. of Science 7, 194—204; С. 1925, I, 788.

Применение смешанных катализаторов для гидрирования масел

Kubota а. Joshikawa: Scient. papers Inst. phys. chem. Pres. 3, 33—50; С. 1925, II, 1582. Jap. J. of Chem. 2, 45—63; С. 1926, I, 1758.

Об отравляющем действии тиофена на никелевый катализатор и отсутствии влияния его на медный катализатор.

Отравление никелевого катализатора тиофеном наступает постепенно. На реакцию образования изовалерона из форона в присутствии медного катализатора тиофен не оказывает влияния.

Boswell и Bayley: J. Phys. Chem. 29, 11—19; С. 1925, I, 1275.

О механизме отравляющего влияния хлора на каталитическую силу платиновой черни и частично восстановленной окиси никкеля.

Хлор разрушает активный поверхностный слой, а кислород ядра расходуется на регенерирование.

— J. Phys. Chem. 29, 679—92; С. 1925, II, 1581.

О механизме влияния ускорителей при катализе.

Ускорители увеличивают концентрацию ионов водорода и гидроксидов на поверхности катализатора.

Quartaroli: G. 55, 252—62; С. 1925, II, 1581.

Взаимное ослабление и возбуждение катализаторов.

— G. 55, 264—70; С. 1925, II, 1581.

Положительные и отрицательные катализаторы при дегидратации гидроокиси меди.

Charion: С. r. 180, 213—15; С. 1925, I, 1475.

О применении глинозема, пропитанного различными веществами, в качестве катализатора.

Дегидратирующее влияние глинозема повышается добавлением пентоксида вольфрама, обладающей подобными же свойствами; некоторые другие примеси, напротив, ослабляют действие глинозема.

Sandonini: R. A. L. 427—32; С. 1926, I, 3000.

Реакция в присутствии угля.

Способность меди отщеплять галониды повышается добавлением особо препарированного угля из тополя и в особенности действием света.

Регенерирование и оживление катализаторов

Патентная литература

Для оживления никелевого катализатора Ellis¹ растворяет использованный катализатор в азотной кислоте, приготавливает из него гидроокись, затем муравьинокислую соль и наконец, активизирует последнюю.

Sulzberger² регенерирует осажденный на силикате катализатор, растворяя металл кислотой, а силикат щелочью, затем соединяет оба раствора и вновь активизирует полученный металлосиликат.

Фирма Schlink и Co.³ в таких же случаях извлекает из приведенного в негодность

¹ Ellis, Амер. пат. 1390 684 от 24. 11. 16. С. 1921, IV, 1338.

² Sulzberger, Амер. пат. 1 119 032 от 19. 9. 16. Seifensieder, Ztg. 16, Bd. 2, 1009.

³ Schlink и Co. Герм. пат. 313 192 от 21. 1. 18 (см. также Goslings, Австр. пат. 88 192 от 14. 11. 18. С. 1922, IV, 903), Голл. пат. 5 611 от 15. 11. 18, С. 1921, IV, 60; Гол. пат. 5 789 от 8. 1. 16 С. 1921, IV, 1281.

катализатора, осажденного на субстрате, только металл и затем вновь осаждает последний на оставшемся нерастворенным субстрате, иногда в присутствии свежего кизельгура.

Barrett Co.¹ регенерирует свой катализатор.—окись ванадия или молибдена, осажденные на алюминии — растворяя окиси концентрированной азотной кислотой и отделяя азотнокислые соли от оставшегося нерастворенным алюминия.

Morrison,² прежде чем регенерировать свой катализатор, служивший для отверждения жиров, отжимает от него жир и выжигает остатки последнего.

Фирма Schlink и Co.,³ а также фирма С. и. G. Müller⁴ отделяют жир кипячением со щелочью или спиртом и затем восстанавливают катализатор в струе водорода при температуре, постепенно повышаемой до 650°.

Briggs⁵ оживляет свой катализатор, просто отмывая его водой, а Lush и Bolton⁶ пользуются для той же цели перегревом до 300° водяным паром. По другому патенту Bolton⁷ сначала отмывает катализатор жидким маслом и затем регенерирует его восстановлением в струе водорода.

Французское общество по окислению и гидрированию (Société Oxhydrique Français)⁸ отжимает жир чрез асбестовые фильтры или необожженный фарфор при 3 атм. давления.

Акц. О-во Centra⁹ нагревает загрязненный жиром катализатор в автоклаве с водяным паром при 14 атм. давления, при этом жир гидролизуется и образует с металлическим катализатором мыло, из которого затем вновь регенерируют катализатор.

В другой группе патентов характерно стремление сохранить форму катализатора при регенерировании его. Так, Парижское Пром. О-во Химич. Продуктов (Société Ind. de produits. chim. de Paris)¹⁰ сначала отмывает катализатор хлор-содержащими растворителями и затем создает на нем новую активную поверхность, подвергая его окислению, промыванию и, наконец, восстановлению в струе водорода при 300°.

Richter¹¹ также обмывает свой катализатор подходящим растворителем, затем растворяет слой окиси кислотой. Для сохранения активности его катализатор приходится хранить без доступа воздуха.

Баденская Анилиновая и Содовая фабрика (Badische Anilin- u. Soda - Fabrik)¹² оживляет свои контактные массы обработкой окислителями в водном растворе (например, разбавленной азотной кислотой, азотнокислыми или хромовокислыми солями и т. п.); при этом следует обращать особое внимание на то, чтобы не затрагивался сам катализатор.

Hoskins¹³ обрабатывает свой катализатор кислотой при нагревании, а Midgley¹⁴ применяет вместо азотной кислоты двуокись азота и воду.

Richardson¹⁵ обрабатывает использованный катализатор водородом при 200—250° до восстановления его активности, или же применяет к оживлению катализаторов принцип Eiderга механического активирования поверхности, а именно: он перемальвает катализатор в шаровой мельнице с маслом или водой в присутствии водорода до тех пор, пока он не окажется реактивированным.

Technical Research Works Lim.¹⁶ подвергает отработанный никкелевый катализатор анодному окислению и затем восстанавливает его водородом.

Page¹⁷ предлагает подвергать контактное вещество после каталитической реакции действию электрического тока высокой силы и малого напряжения, после чего он оказывается реактивированным.

Lush и Bolton¹⁸ считают, что главная причина потери активности катализатором заключается в образовании соли металла с жирными кислотами. Чтобы предотвратить возможность этого явления, они предлагают добавлять к гидрируемому маслу моно- и диглицериды жирных кислот.

¹ Barrett Co, Герм. пат. 397 680 от 4. 11. 20, С. 1924, II, 1399.

² Morrison, Амер. пат. 1 203 273 от 31. 10. 15.

³ Schlink и Co., Герм. пат. 314 685 от 22. 1. 16 (см. также Goslings, Австр. пат., 88 193 от 14. 11. 18 С. 1922, IV, 903).

⁴ С. и. G. Müller, Герм. пат. 319 332 от 15. 12. 18.

⁵ Briggs, Амер. пат. 1429 222 от 13. 9. 20. С. 1922, IV, 1162.

⁶ Lush и Bolton, Англ. пат. 185 174 от 24. 5. 21, С. 1923, II, 588.

⁷ Bolton, Англ. пат. 162 370 от 26. 1. 20, С. 1921, IV, 370.

⁸ Soc. Oxhydrique Franç. Англ. пат. 160 248 от 19. 3. 21, С. 1921, IV, 144.

⁹ Centra, Акц. Ges. Австр. пат. 81 3 8 от 15. 12. 15, С. 1921, II, 42.

¹⁰ Soc. Ind. de Produits Chim. de Paris, Англ. пат. III 840 от 5. 11. 97; Англ. пат. 112 768 от 5, 11, 17 (см. также Герм. пат. 355 592 от 15, 12, 17. С. 1922, IV, 620).

¹¹ Richter, Амер. пат. 1 431 982 от 14 9 20, С. 1923, II, 310.

¹² B. A. S. F. Герм. пат. 304 341 от 9, 4, 14, С. 1911, II, 251.

¹³ Hoskins, Амер. пат. 1 381 558 от 31, 1, 21, С. 1921, IV, 823.

¹⁴ Midgley, Амер. пат. A. P. 1 446 934 от 3, 3, 19, С. 1923, IV, 191.

¹⁵ Richardson Амер. пат. 1 412 219 от 12, 3, 18, С. 1923, IV, 422; Амер. пат. 1 447 689 от 1, 3, 18, С. 1923, IV, 191.

¹⁶ Techn. Research Works Lim. Франц. пат. 559 325 от 2, 8, 23 С. 1924, II, 1380.

¹⁷ Page, Амер. пат. 1 472 281 от 24, 2, 21, С. 1924, I, 713.

¹⁸ Lush и Bolton, Англ. пат. 162 382 от 27, 1, 20, С. 1921, IV, 371.

Allbright Nell. Co. Амер. пат. 1 546 381 от 4, 12, 20; С 1925, II, 1906.

Реактивирование катализаторов.

Bayerische Stickstoff. Werke A. G. Герм. пат. 416 451 от 6, 4, 22; С. 1925, II 1709.

Регенерирование катализаторов.

Prudhomme, Англ. пат. 238 805 от 23, 5, 24.

Регенерирование контактного вещества, отравленного сернистыми соединениями.

Каталитическое восстановление

К теории каталитического восстановления

По вопросу о техническом гидрировании имеется работа в Journal of the Society of Chemical Industry, ¹ трактующая в частности о гидрогенизации углеводородов, нитробензола алкалоидов и угля. Из германских работ ей соответствуют доклады v. Braun'a ² и Schrauth'a ³ и прекрасная статья обзорного характера с большим библиографическим указателем A. Grün'a. ⁴ Кроме того v. Braun ⁵ дает сводку научных успехов, достигнутых за последние годы по этому вопросу.

Статьи, трактующие о теории каталитического гидрирования, почти все упомянуты уже ранее.

Lewis ⁶ считает каталитическое гидрирование возможным только тогда, когда катализатор способен адсорбировать водород.

Vavon ⁷ точно также считает поглощение водорода необходимой предпосылкой гидрирования. Но он, кроме того, признает зависимость скорости реакции от скорости диффузии непрелых соединений в направлении к катализатору и получающихся прелых от него.

Lush ⁸ дает схему процесса гидрогенизации, по которой водород конденсируется на поверхности катализатора, приобретает активность и тогда уже становится способным присоединяться к непрелым соединениям.

Вопрос о том, что представляет собой активированный водород, в настоящее время еще возбуждает столько же споров, как и раньше.

Так, Mituo Yamada, ⁹ на основании рентгенографических исследований, полагает, что водород, поглощаемый палладием, дает твердый раствор.

Foresti, ¹⁰ пытавшийся по теплоте адсорбции решить вопрос, находится ли водород, поглощаемый никкелевым катализатором, в диссоциированной форме, не пришел ни к какому определенному результату.

Точно также Taylor и Beebe ¹¹ не смогли дать доказательств наличия водородистого никкеля на основании определения теплоты адсорбции.

В противоположность другим Hofmann ¹² считает, что образование стойкой водородистой платины является даже препятствием для катализа.

Bodenstein ¹³ также находит, что водород, образуя соединение с катализатором, оказывает вредное действие на поерхность последнего, ибо, по его мнению, явление катализа заключается в том, что силовое поле поверхности катализатора деформирует адсорбированные молекулы и тем их активизирует.

Schlenk'у ¹⁴ удалось, напротив, с большой вероятностью доказать существование гидроида NiH₂. Пользуясь таким заранее приготовленным гидридом в качестве катализатора, он провел, при соблюдении некоторых определенных условий, реакции гидрогенизации; эта работа дает основания предполагать, что при каталитическом восстановлении активирование водорода проходит через стадию образования прочных гидридов.

Эта гипотеза находит также поддержку в работах Kindler'a, ¹⁵ принимающего образование промежуточных гидридов также и в случае электролитического восстановления.

¹ J. Soc. Chem. Ind. 40 R (1921), 445 — 47.

² v. Braun, Vortrag. Ref. Z. Ang. 35 (1922), 318.

³ Schrauth, Vortrag Ref. Z. Ang. 35 (1922), 25 — 29; С. 1922. II, 699.

⁴ Grün, Ch. Z. 1923, 879.

⁵ v. Braun, Z. Ang. 37 (1924), 349 — 52, С. 1924, II, 580; см. также Meigen, Z. Ang. 37, 736; v. Braun, Z. Ang. 37, 736; С. 1924, II, 2225.

⁶ Lewis, Soc. 117 (1920) 623 — 38, С. 1921, I, 235.

⁷ Vavon, С. r. 173, 360 — 62, С. 1921, II, 1343.

⁸ Lush, J. Soc. Chem. Ind., 43 53 — 56, С. 1924, I, 2314.

⁹ Mituo Yamada, Philos. Magazine 45, 241 — 43, С. 1923, I, 1254.

¹⁰ Foresti, G 53, 487 — 93, С. 1923, III, 1339.

¹¹ Taylor и Beebe. Am. Soc. 46, 43 — 52, С. 1924, I, 1483.

¹² K. A. Hofmann, B. 36, 1165 — 72, С. 1923, III, 190.

¹³ Bodenstein, A. 440, III, 177.

¹⁴ Schlenk и Weichselfeder, B. 56, 2230 — 34, С. 1924, I, 149.

¹⁵ Kindler, B. 56, 2063 — 64, С. 1923, III, 1403 (см. также Герм. пат. 396 453 от 13, 3, 23, С. 1924, II, 1404).

Из фото-электрических экспериментов Тервена¹ следует, что адсорбция водорода на поверхности никкеля происходит в виде H_2 и водородистого никкеля.

Bennewitz и Günther² на основании весьма убедительных опытов, полагают, что растворенный в палладии водород распадается на свободное ядро и электроны.

В этой-то способности вызывать отделение электронов Dhar³ и видит сущность каталитического влияния платины, палладия и никкеля.

Старинный спор о том, является ли действительным катализатором сам никкель или какой-нибудь низший окисел его, решен в пользу металлического никкеля. Однако, работы американских исследователей, пользовавшихся окисью платины, как катализатором, а также и др. наблюдения, отмечающие благоприятное влияние присутствия небольших количеств кислорода на каталитическое гидрирование показывают, что кислород все же играет при этом какую-то особую роль.

Willstätter⁴ со своими сотрудниками специально изучал этот вопрос. На основании своих работ по гидрированию ароматических соединений (в особенности нафталина) в присутствии платиновой (или палладиевой) черни, он приходит к заключению, что гидрирование при абсолютном отсутствии кислорода невозможно.

В оживленной дискуссии, возгоревшейся по этому вопросу, на сторону Willstättera стали Rupert⁵, Voorhees и Adams⁶ и Rideal.⁷

Mitchell и Marshall⁸ также указывают, что для активирования водорода при пропускании его над листовой платиной при низкой температуре требуется присутствие по меньшей мере 0,02% кислорода.

Boswell⁹ на основании своих опытов приходит к заключению, что никкелевый катализатор только тогда пригоден для гидрирования, когда окись никкеля, из которой его готовили, восстановлена не нацело, так что получается ядро из окиси никкеля, окруженное слоем металла, на поверхности которого и происходит каталитическая реакция. Boswell дает подробную схему течения реакции.

Берлин-Ангальтское Акц. О-во Машиностроительных заводов (Berlin-Anhaltische Maschinenfabrik A.-G.)¹⁰ использует благоприятствующее катализу действие небольших количеств кислорода, добавляя несколько процентов его к водороду в случае медленно протекающих реакций гидрирования. При этих условиях никкелевый катализатор лучше активируется, что особенно важно, напр., для облегчения гидрогенизации нафталина.

Далее Waser¹¹ указывает, что тирозин тоже значительно легче восстанавливается, если к водороду добавлено 5% кислорода.

Skita¹², K. A. Hofmann¹³ и Bodenstein¹⁴ на основании тщательных экспериментов отклоняют теорию Willstättera об образовании перекиси платины.

Normann¹⁵ и в особенности Kelber¹⁶ точно также отмечают, что понимание Willstättera далеко нельзя считать неоспоримым.

Kelber¹⁷ в тщательно проведенной работе изучает условия, влияющие на гидрирование в водном растворе в присутствии никкелевого катализатора, и приходит к заключению, что общепринятое мнение, будто гидрирование зависит единственно только от характера поверхности катализатора, действительно совершенно правильно.

Далее он показывает в своей работе по гидрогенизации дифенил-диацетилену в гексане при 250° в присутствии катализатора, приготовленного из цианистого никкеля, что в безводной среде каталитические реакции восстановления идут и в отсутствие кислорода.

Таким образом вопрос, в чем заключается благоприятное влияние кислорода, несомненно имеющее место в ряде случаев, остается нерешенным. Dhar,¹⁸ например, в согласии с результатами опытов Sandonini¹⁹, полагает, что прежде всего происходит каталитическое образование воды из гремучего газа, которое служит для последующего гидрирования индукцион-

¹ Terwen, Chem. Weekblad 21, 386—89, С. 1924, II 1765.

² Bennewitz и Günther, Z. Phys. Chem. 111, 257—68, С. 1924, II, 2388.

³ N. R. Dhar, J. Phys. Chem. 28, 948—61, С. 1924, II, 2316.

⁴ Willstätter и Jaquet, B. 51, 767—79; и Waldschmidt-Leitz, B. 54, 113—58, С. 1921, I, 758; Leitz, B. 56, 1388—1407, С. 1923, III, 378.

⁵ Rupert, Am. Soc. 41, 402—11.

⁶ Voorhees и Adams, Am. Soc. 44, 159.

⁷ Rideal, Soc. 121, 309, С. 1922 I 1170.

⁸ Mitchell и Marshall, Soc. 1.3, 2448—2457, С. 1924, I, 1900.

⁹ Boswell, Proc. Trans. Roy. Soc. Can. 16, III, 1—25, С. 1923, III, 107.

¹⁰ Berlin-Anhaltische Maschinenfabrik, A.-G., Герм. пат. 301 364 от 18, 3, 16, С. 1920, IV, 401.

¹¹ Waser, Helv. 6, 199—205, С. 1923, I, 910.

¹² Skita, B. 55, 139—43, С. 1922, I, 735.

¹³ Hofmann, B. 55, 573—88, С. 1922, I, 798.

¹⁴ Bodenstein, loc. cit.

¹⁵ Normann, B. 55, 2193—97, С. 1923, I, 189.

¹⁶ Kelber, B. 54, 1701—05, С. 1921, III, 1184.

¹⁷ Kelber, B. 57, 136, С. 1924, I, 141. B. 57, 142—43, С. 1924, I, 142.

¹⁸ Dhar, Z. a. Ch. 128, 207—11, С. 1924, I, 724.

¹⁹ Sandonini, G. 52, 1, 394—408; G. 52, 1, 409—16; С. 1923, I, 1532—33.

ной реакций, т. е. облегчает наступление его. Другие предполагают, что происходит попеременное окисление и восстановление катализатора, благодаря чему его активная поверхность постоянно возобновляется. Наконец, существует мнение, что параллельно с каталитическим восстановлением протекает каталитическое окисление, продукты которого при обычном гидрировании парализуют отравляющие катализатор вещества в момент их возникновения. Все эти вопросы еще требуют дальнейшего разъяснения.

Vitorgia. A.: Argent. 12, 405—20; C. 1925, II, 518.

Каталитическое гидрирование.

Обсуждение экспериментов по приготовлению искусственного жидкого топлива из растительных и животных масел.

Madinaveitia: A. esp. 23, 297—310; C. 1926, I, 2 529.

Каталитическое гидрирование в присутствии тонко раздробленных металлов.

Kuhn: Naturwissenschaften 13, 169—71; C. 1925, I, 1 841.

О роли кислорода при каталитическом гидрировании.

Автор присоединяется к теории Willstätter'a.

Waldschmidt, Leitz и Seitz: B. 58, 563—68; C. 1925, I, 1 841.

О роли кислорода при каталитическом гидрировании в присутствии платины.

Замечания к статье Bodenstein'a.

Защищается теория Willstätter'a против теории Bodenstein'a.

Gall и Manchot: B. 58, 482—85; C. 1925, I, 1935.

Каталитическое гидрирование неорганических субстанций.

Иод можно количественно гидрировать в иодисто-водородную кислоту, что говорит против обобщения теории Willstätter'a.

Larson и Smith: Am. Soc. 47, 346—55; C. 1925, I 2 207,

Синтез воды в присутствии никкелевого или медного катализатора.

Образование окиси ослабляет активность катализатора.

Lambert и Gates: Proc. Roy. Soc. Ldn, Ser. A. 108, 456—82; C. 1925, II, 1 140.

Исследование взаимодействия между водородом и палладием.

Не удалось окончательно установить, образуется ли при адсорбции водорода палладием гидрид палладия или нет.

Osa wa: The Science Rep. Soc. of the Tohoku Imp. Univ. 43—45, C. 1925, II, 1332.

Об атомной структуре палладия и палладиевой черни, адсорбирующей газ.

Повидимому, при адсорбции газов металлами получают твердые растворы.

Wolfenden: Proc. Roy. Soc. Ldn. Ser. 110, 467—76; C. 1926, I, 2432.

Критические потенциалы водорода в присутствии никкелевых и медных катализаторов.

Автор считает, что на поверхности катализаторов молекулы водорода распадаются на атомы.

Kubota и Joshikawa: Scient. Papers Inst. Phys. Chem. Res. 3, 223—31; C. 1926, 1, 822.

О составе восстановленного никкеля, служащего катализатором.

Авторы полагают, что катализатор, которым они пользовались для восстановления нитрогруппы, состоит из гидридов никкеля переменного состава.

Weichsefelder и Thiede:—A. 447, 64—77; C. 1926, I, 2079.

О гидридах никкеля, кобальта, железа и хрома.

Zelinsky и Turowa-Pollak: B. 53, 1298—1303; C. 1925, II, 1748.

Благородные металлы в качестве катализаторов при гидрогенизации и дегидрогенизации.

Платиновые и палладиевые катализаторы способствуют гидрированию уже при 100—150°, в то время, как для никкеля оптимальной температурой является 180°. При более высоких температурах благородные металлы—за исключением рутения—являются превосходными катализаторами для дегидрогенизации.

Remy и Gbnnigen: Z. a. Ch. 148, 279—92; C. 1926, 1, 577.

I. Сравнительные исследования активности контактных веществ. II. Образование воды из гремучего газа в присутствии металлов группы железа или сплавов попарно из металлов этой же группы между собой или с металлами платиновой группы, поскольку первые являются каталитически активными при комнатной температуре.

Z. a. Ch. 149, 283—96; C. 1926, 1, 1500.

Сравнительные исследования активности контактных веществ. III. Каталитическая активность в отношении гремучего газа при повышенной температуре неактивных при комнатной температуре металлов восьмой группы периодической системы и сплавов из 2 металлов той же группы.

Чистые платиновые металлы активнее сплавов. Из металлов группы железа наиболее активным является никкель, независимо от того, обрабатывался ли он предварительно водородом или кислородом. Сплавы, содержащие никкель (за исключением сплава никкеля с железом), наиболее активны после предварительной обработки водородом, а сплавы железа после обработки кислородом.

Металлические катализаторы, приготовленные из окисей, более активны, чем приготовленные из хлоридов металла.

Schmidt: Ph. Ch. 118, 193—239; C. 1926, I, 1099.

Материалы по вопросу о каталитическом гидрировании органических соединений.

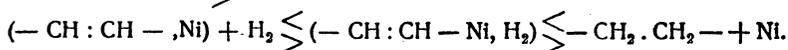
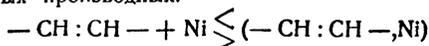
Каталитическое гидрирование представляет собой ионную реакцию. Например, переводу этана в этан способствуют те элементы (цинк, никкель, кобальт, железо), раднус и заряд ионов

которых не превышает определенного предельного значения. Катализаторы действуют, как металлы. Активность никкелевого катализатора прямо пропорциональна величине его поверхности, следовательно, количеству адсорбируемого водорода и зависит от температуры, при которой он приготовлялся. Некоторые примеси способствуют повышению адсорбирующей способности и вместе с тем активности катализатора.

Гидрирование соединений этиленового ряда

(за исключением отверждения жиров)

Armstrong и Hilditch¹ дают последующую схему реакции гидрогенизации этиленовых производных:



Rideal² устанавливает, что в присутствии никкелевого катализатора, приготовленного из азотнокислого никкеля через окис никкеля восстановлением при 340°, реакция гидрирования этилена протекает быстрее всего при 137°. По наблюдениям того же автора небольшие количества кислорода ускоряют реакцию, в то время, как большие отравляют катализатор необратимо. Он, как и Langmuir,³ считает, что реакция каталитического гидрирования протекает на поверхности катализатора в слое молекулярной толщины.

Palmer⁴ и Pease,⁵ из которых первый работал с никкелевым, а второй с медным катализатором, находят, что с возрастающей концентрацией этилена на поверхности катализатора скорость его гидрогенизации падает.

Higginbotham и Lapworth⁶ нашли, что гидрирование этилиден-малонового эфира в присутствии катализатора, в противоположность восстановлению его амальгамой натрия, протекает гладко, давая этил-малоновый эфир.

v. Braun и Kaiser⁷ в ходе своей работы по исследованию зависимости между запахом и асимметрией гидрировали оптически-недеятельный цитраль и деятельный цитронеллаль при 150° по способу Schroeter⁸ а, при чем получался диметилоктанол.

Hughesdon и Read⁸ гидрировали пиперитон в изоментон в присутствии никкеля или коллоидального палладия; оказывается, что никкель из оптически-деятельного исходного материала дает продукт недеятельный, а палладий изменяет знак вращения.

Staudinger⁹ гидрировал каучук в присутствии платиновой черни при высокой температуре и высоком давлении. При этом получался гидрокаучук (C₅H₁₀), свойства которого не вполне совпадали со свойствами гидрокаучука той же эмпирической формулы, полученного Pummerer¹⁰ при гидрировании при комнатной температуре каучука, растворенного в очень слабой концентрации в гексане или гексагидротолуоле.

Goebel¹¹ показал на примере гидрогенизации метистицина, что правило Sabatier, будто конъюгированные двойные связи гидрируются одновременно, не является всеобщим. Так, гидрируя метистицин (I) с двойными связями (а) и (в) в присутствии палладия, осажденного на сернокислом бари, он получил дигидрометистицин (II), в котором оказывается гидрированной только одна двойная связь (а); вторая же (в) больше не гидрируется нацело в присутствии свежее-осажденного никкелевого катализатора. Напротив, палладий гидрирует метистицин или калиевую соль метистициновой кислоты в тетрагидропроизводные. Однако, если для гидрирования калиевой соли берется уже работавший катализатор, то получается соль дигидрометистициновой кислоты (III), в которой оказывается гидрированной вторая двойная связь (в).

¹ Armstrong и Hilditch, J. Soc. Chem. Ind. 39, 120—24, С. 1920, III, 406; Proc. Ser. A. 96, 137—46, С. 1920, II, 649; Zeitschr. f. Dtsch. Öl и Fettind. 40, 453—55, С. 1921. II, 1092.

² Rideal Soc. 121, 309—18, С. 1922, I, 1170.

³ Langmuir, Am. 40, 1361, С. 1919, I, 900.

⁴ Palmer, Proc. Roy. Soc. Ser. A. 99, 412, С. 1921, II, 1398.

⁵ Pease, Am. Soc. 45, 1196—1210, С. 1924, 1,5; Am. Soc. 45, 2235—42, С. 1924, I, 2228,

⁶ Higginbotham и Lapworth, Soc. 123, 1618—24, С. 1923, III, 737.

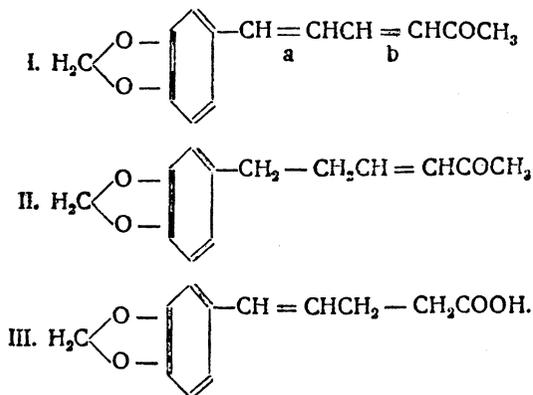
⁷ v. Braun и Kaiser B. 56, 2278—74, С. 1924, I, 638 (см. также Müller, Parf.-Ztg. 9, Heft 23—24, 5—6, С. 1924, I, 2778.

⁸ Hughesdon и Read, Soc. 123, 2916—25, С. 1924, I, 657.

⁹ Staudinger, Helv. 5, 785—806, С. 1923, I, 69; B. 57, 1203—08, С. 1924, II, 837.

¹⁰ Pummerer, B. 51, 3458—72, С. 1923, I, 521; A. 438, 294—313, С. 1924, 1085.

¹¹ Goebel, B. Pharm. Ges. 32, 115—24, С. 1922, III, 144.



Anderson и Nabenhauer¹ успешно гидрировали полученный из пшеничных отрубей ситостерин, изомер холестерина, в присутствии окиси платины: получался дигидроситостерин (C₂₇H₄₇OH).

Windaus и Brunken² подвергали каталитическому гидрированию один из фитостеринов — стигмастерин (C₃₀H₅₀O); присоединялись две молекулы водорода, при чем получался стиigmaстанол (C₃₀H₅₄O).

Lazier и Adkins: J. Phys. Chem. 31, 353—58; С. 1926, I, 2875.

Адсорбция этилена и водорода окисью цинка, окисью железа никелем и медью.

Pease и Stewart: Am. Soc. 47, 1235—40; С. 1925, II, 706.

Каталитическое соединение этилена с водородом в присутствии металлической меди Am. Soc. 47, 2763—65; С. 1926, I, 822.

Гидрирование этилена в присутствии металлического кальция.

Lebedew, Koblianski и Jakubcik: Soc. 127, 417—40; С. 1925, I, 1971.

Огносительные скорости гидрирования в присутствии катализаторов различных типов непредельных соединений. I Аليفатические производные этилена.

Ж. Р. Ф. X. O. 56, 265—324; С. 1926, I, 1131.

Исследования в области каталитической гидрогенизации непредельных соединений. I. Гидрогенизация этиленовых соединений с открытыми цепями и их смесей. Гидрогенизация смесей, как метод суждения о структуре непредельных соединений.

Авторы гидрировали одно-, двух-, трех и четырех-замещенные производные этилена в присутствии платиновой или палладиевой черни при комнатной температуре и обыкновенном давлении. Оказалось при этом, что скорость гидрирования зависит от структуры соединения, так что при гидрировании смеси неодинаково-замещенных производных этилена восстановлению подвергается преимущественно одно из них.

Armstrong и Hilditch: Proc. Roy. Soc. Ldn. Ser A. 108, 121—31; С. 1925, II, 1505.

Исследования по катализу на поверхности твердых тел. Некоторые факторы, влияющие на селективное гидрирование, в частности на гидрирование некоторых терпеновых производных. Chem. and Ind. 44, 701—09; С. 1925, II, 1247.

Катализ на поверхностях твердых тел. Авторы присоединяются к теории Лебедева.

Kern, Shriner и Adams: Am. Soc. 47, 1147—58; С. 1925, II, 170.

Окись платины или палладия, как катализаторы при восстановлении органических соединений. Восстановление олефинов.

Окись платины, в общем, оказывается активнее окиси палладия. Скорость гидрирования, как и в опытах Лебедева, зависит от структуры гидрируемых соединений. Добавление сернокислого железа к окиси платины при гидрировании нечистых олефинов значительно ускоряло реакции.

Adams и Garvey: Am. Soc. 48, 477—82; С. 1926, I, 3039.

Селективное восстановление цитраля в присутствии окиси платины, платиновой черни и ускорителя.

Применяя соли железа или цинка в качестве ускорителей, удается восстановить сначала альдегидную группу. Добавление соответствующих смесей сернокислого железа и уксуснокислого цинка направляет гидрирование цитраля в сторону образования гераниола, цитронелла или тетрагидрогераниола.

Grignard и Escourrou: Bl. 37, 542—45; С. 1925, II 466.

О синтетическом родиноле.

Bl. 37, 546—48; С. 1925, II, 466.

¹ Anderson и Nabenhauer, Am. 46, 1953—56, С. 1924, II, 1697.

² Windaus и Brunken, Z. physiol. Ch. 140, 47—51. С. 1924, II, 2756.

О селективном гидрировании гераниола.

Гидрогенизация гераниола в присутствии платины или никкеля дает два продукта—цитронеллол (Pt)* и соответственно „цитронеллол (Ni)“, очень мало отличающиеся друг от друга.

Escoffier: *Chim. et Ind.* 14, 519—26; С. 1926, I, 823.

Каталитическое гидрирование под уменьшенным давлением.

Такой способ особенно пригоден для частичного гидрирования соединений, содержащих несколько неопределенных связей. Автор показывает это на примере гидрирования цитраля, лимонена и гераниола в присутствии никкеля или окиси платины.

Madinaveitia и Ribas: *A. esp.* 23, 96—99; С. 1925, I, 2554.

Изомерия дифенил-янтарной кислоты.

Гидрирование дифенил-малеиновой кислоты в присутствии платиновой черни дает как в кислот, так и в особеннос. и в нейтральном растворе оптически-недействительную β-дифенил-янтарную кислоту.

Brand и Sasaki: *B.* 58, 2546—50; С. 1926, I, 1556.

О бесцветных и окрашенных изомерных углеводородах ряда дифенсукиндена.

Как 9, 12-дипропил-дифен-сукциндаиен—9, 11, так и 9, 12-ди-пропилиден-дифен-сукцинден в результате гидрогенизации в присутствии палладия, осажденного на живом угле, дали 9, 12-ди-пропил-дифен-сукцинден.

Nord и Schweitzer: *Biol. Z.* 156, 269—77; С. 1925, I, 2356.

О структуре масел шальмогра и маргассового.

Материалы по гетерогенному катализу. При гидрировании обоих указанных масел в присутствии палладия или муравьинокислого никкеля, осажденного на кизельгуре (полезно добавлять 1% меди), обнаружилось, что параллельно с уменьшением иодного числа уменьшается и, наконец, исчезает оптическая активность.

Shriner и Adams: *Am. Soc.* 47, 2727—29; С. 1926, I, 892.

Структура шальмогровой и гидрокарповой кислоты.

Обе кислоты быстро количественно гидрируются в присутствии окиси и платины.

Fischer и Treibs: *A.* 446, 241—59; С. 1926, I, 2004.

О холестерине и его производных.

Псевдо-холестерин гидрируется в присутствии платины в спиртовом растворе, давая псевдо-холестерин. Сам холестерин в форме олеиново-кислого эфира не удается гидрировать водородом в присутствии платинового или никкелевого катализатора. При восстановлении холестерина в запаянной трубке в присутствии катализаторов тетралином, получаются, судя по анализу, восстановленные эфиры холестерина.

Anderson и Nabenhauer. *N. I. State Agr. Cult. Exp. Stat. Techn. Bl.* 108, С. 1925, II, 830.

Строфантин VI. Ангидрострофантинидины и их поведение при гидрировании.

J. Biol. Chem. 65, 491—505; С. 1926, I, 953.

Восстановление сиосегрина.

Jacobs и Collins: *J. Biol. Chem.* 63, 123-33; С. 1925, I, 2380.

Строфантин. VIII. Карбонильная группа строфанлидина.

Авторы подвергли строфантин и его производные гидрированию в присутствии платины или палладия для восстановления его строения; удалось идентифицировать ряд продуктов.

Windaus, Revereу и Schwieger: *B.* 58, 1509—14; С. 1926, I, 406.

О кумарине и строфантине.

Опыты дали в общем те же результаты, что и опыты Jacobs'а и Collins'а.

Патентная литература

Grünstein¹ патентует гидрогенизацию крононового альдегида в присутствии никкелевого катализатора в масляный альдегид или бугиловый спирт, при чем добавление воды или водяного пара предотвращает образование побочных продуктов.

Barrett Co² приговляет: соли янтарной кислоты из солей фумаровой или малеиновой кислоты с почти количественным выходом, гидрируя последние водородом в присутствии никкеля или др. подобного ему катализатора.

Siemens и Halske A. G.³ гидрируют водородом естественный или искусственный каучук, растворенный в эфире, лигroeине или в гомологах, в присутствии платиновой или палладиевой черни и при повышенном или медленно повышаемом давлении.

Stinnes-Riebeck-Montan A. G.: *D. R. P.* 414 612 от 24. 5. 22; С. 1925, II, 1647.

Приготовление смазочных материалов.

Патенуется применение гидрированной канифоли.

Staudinger: *Герм. пат.* 415 871 от 16. 4. 22; С. 1925, II, 1813.

Приготовление гидрированного каучука.

¹ Grünstein, Франц. пат. 518 240 от 29. 6. 20, С. 1921, IV, 653; Швейц. пат. 91 557 от 4. 1. 19, С. 1922, II, 744; Англ. пат. 147 118 от 7. 7. 20, С. 1922, II, 1079; Кан. пат. 228 438 от 14. 8. 20, С. 1923, IV, 770. Кан. пат. 93 603 от 30. 6. 20, С. 1923, IV, 1003.

² Barrett Comp. Амер. пат. 1491 465 от 20. 1. 22, С. 1924, II, 1270.

³ Siemens и Halske, Герм. пат. 380 656 от 5. 4. 21, С. 1924, I, 1452.

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik: Герм. пат. 407 837 от 21. 3. 22; С. 1925, I, 1804.

Приготовление спиртов.

Окси-альдегиды или непредельные альдегиды жирного ряда гидрируются в присутствии медного катализатора, приготовленного по Герм. пат. 350 048.

Герм. пат. 416 906 от 29. 3. 23; С. 1925, II, 2091.

Получение насыщенных альдегидов.

Гидрируя непредельные альдегиды по методу, описанному в предыдущем патенте, недостаточным для полного восстановления количеством водорода, можно получить предельные альдегиды; побочным продуктом иногда являются насыщенные спирты.

Riedel A.-G.: Герм. пат. 422 036 от 30. 9. 23; С. 1926, I, 2841.

Приготовление замещенных кетополигидронафталинов.

Последние конденсируются с альдегидами и присоединяют к продуктам конденсации 1 молекулу водорода.

Бензилиден- α -тетрагидронафталинкетон, растворенный в ледяной уксусной кислоте, гидрируется в присутствии палладиевой черни, давая бензил- α -тетрагидронафталинкетон, а бензилиден-ар-метокси- α -тетрагидро-нафталинкетон в присутствии платиновой черни дает бензил-ар-метокси- α -тетрагидро-нафталинкетон.

Гидрогенизация ненасыщенных жиров и масел

За последнее время появилось большое количество работ¹ чисто описательного характера, занимающихся отверждением ненасыщенных жиров и масел и применением полученных твердых жиров. Это вполне оправдывается большим хозяйственным значением, которое приобрело отверждение жиров.

Müller² подтверждает высказанное Buttenberg'ом и Angerhausen'ом³ положение, что отвержденный жир не характеризуется никакими специальными реакциями.

Напротив, Vakil⁴ утверждает, что отвержденные жиры обладают специфическим запахом, происхождение которого неизвестно, а устранение чрезвычайно затруднительно. Лучше всего этот запах устраняется краткой обработкой отвержденного жира, углекислотой или азотом при 60—65°.

Ubbelohde и Svanoe⁵ в объемистой работе с большим цифровым материалом и диаграммами проводят сравнение между методами работы Normann'a, Erdmann'a и Wilbuschewitz'a. Они находят, что катализатор Normann'a самый активный, но скорее расходуется, чем катализатор Wilbuschewitz'a, работающий дольше других; кроме того, скорость реакции у Wilbuschewitz'a тоже наибольшая.

Nord⁶ опубликовывает свою диссертацию от 1913 года, в которой доказывается превосходство метода гидрирования Skita над всеми другими методами также и в отношении к отверждению жиров. Nord полагает, что этим способом следует заменить обычное гидрирование в присутствии никкелевого катализатора. Экономических соображений он в расчет не принимает.

Lush и Thomas⁷ исследуют кинетику каталитических реакций гидрирования и условия, влияющие на активность катализатора при отверждении жиров. О результатах этого исследования говорилось уже выше.

Kahlenberg и Ritter⁸ изучают различные металлы, окиси и соли их со стороны их активности при гидрогенизации хлопкового масла.

¹ Fahrion, Chem. Ind. 37 (1918), 661—66; Halen, Edel-Erze u. Erden 1920, 103; Arentz, Seifensieder-Ztg. 47 (1920), 195; Vié, Ind. Chim. 6, 364—65; Mezger, Südd. Apoth.-Ztg. 59 (1920), 703; Ulzer, Seife 6, 567, С. 1921, IV, 478; Grote, Chem. Z. 45, 27—29, С. 1921 II, 417 см. также: Bremen-Besigheimer Oelfabriken, Chem. Z. 45, 76, С. 1921, II, 570; Schönfeld, Chem. Z. 45, 125; Grote, Chem. Z. 45, 125, С. 1921, II, 995; Fréjacque Schimief Industrie 4, 443 56, С. 1921, II, 995; Normann, Angew. Ch. 35, 437-40 (доклад); Bolton, J. Soc. Chem. Ind. 41 R, 384-87, С. 1923, II, 268; Sausone, Rev. chim. ind. 32, 139-46, С. 1923, IV, 296; Rev. chim. ind. 32, 301-07; Rev. chim. ind. 33, 12-20, С. 1924, I 1878; Rev. chim. ind. 33, 180-87, С. 1924, II, 1712; Lush, J. Soc. Chem. Ind. 42, T. 219-25, С. 1923, IV, 667; Davidson, Z. f. Dtsch. Oel- u. Fett-Ind. 43, 717-20, С. 1924, I, 1457; Steffan, Seifensieder-Z. 48, 563-65, С. 1921, IV, 530.

² Müller, Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 13, 208-17. С. 1922, IV, 994.

³ Buttenberg и Angerhausen, Z. f. Untersuchung v. Nahrung- u. Genussmittel 38, 199—206,

⁴ Vakil, Chem. and Ind. 42, 788-90, С. 1923, IV, 768.

⁵ Ubbelohde и Svanoe, Angew. Chem. 32, 257 62, 269-72, 276-80; С. 1919, IV, 680.

⁶ Nord, Angew. Chem. 32, 305-09, С. 1920, II, 251 (см. также Skita, Angew. Ch. 33, 72, С. 1920, IV, 442).

⁷ Lush, J. Soc. Chem. Ind. 43, T. 53—56, С. 1924, I, 2314.

⁸ Thomas, J. Soc. Chem. Ind. 39, 10—18, С. 1920, II, 764.

⁹ Kahlenberg и Ritter, J. Phys. Chem. 25, 89—114, С. 1921, IV, 56 J. Phys. Chem. 28, 59—70, С. 1924, II, 1987.

Richardson¹ показывает, что при гидрировании ненасыщенных кислот никкелевый катализатор обнаруживает тенденцию избирательного действия, что особенно заметно при высокой концентрации катализатора и при температуре 200°. Напр., при гидрогенизации смеси льняной и олеиновой кислот, всегда сначала первая гидрируется в олеиновую кислоту, затем вторая в стеариновую.

В остальных результаты работ Richardson'a совпадают во всем существенном с результатами Шестакова и Купчинского.²

De Roubaix³ предлагает особую постановку работы по гидрированию непредельных масел и кислот в жидком состоянии, при которой становится излишним механическое перемешивание. Он отдельно prepares катализатор, что считает особенно важным, в противоположность мнению других исследователей.

Marcelet⁴ успешно гидрировал непредельные жиры морских животных при 250° в присутствии 2% основного углекислого никкеля в качестве катализатора.

West и Gonzaga⁵ исследовали влияние различного состава гидрируемых масел на течение реакции. Они гидрировали масла растений с Филиппинских островов в присутствии углекислого никкеля, осажденного на инфузорной земле.

Brochet⁶ сообщает о гидрогенизации и дегидрогенизации касторового масла при 10 атм. давления и 150—200° в присутствии 10% никкелевого катализатора, описанного нами ранее.

Levene и Taylor⁷ в своей работе над жирными кислотами гидрировали олеиновую и эруковую кислоту в форме эфиров в присутствии никкелевого катализатора.

Gault⁸ гидрировал гексадецен с никкелевым катализатором водородом под давлением выше 20 атм. и получил гексадекан.

Tanaka⁹ подвергал гидрированию различные растительные и животные жиры, а также коричную кислоту, применяя то катализаторы из благородных металлов, то никкелевый катализатор Kelber'a. Своей работой он вновь подтвердил высокую ценность последнего.

Löffl: Metallbörse 15, 1379-37, 1491—92. С. 1925, II, 1398.

Техника отверждения жиров.

Schwarzkopf: Ztschr. f. kompr. u. fl. Gase 24, 32—35; С. 1925, I, 2265.

Отверждение жиров.

Rasser: Allg. Öl u. Fett Ztg. 22, 578-29, 544-45, 556, 568-69, 580-81, С. 1926, I, 264.

Гидрогенизация жиров и т. п., преимущ. венно для употребления в пищу.

Hedking: Öster. Chem Ztg. 29, 54—56; С. 1926, I, 3289.

Новое в области химии жиров.

Norman: Chem. Apparatur. 12, 2—6, 15—17, 21—23, 34—36, 42—44, 54—55, 63—65; С. 1925, II, 989.

Аппаратура для отверждения жиров.

Williams и Bolton: Analyst 49, 460—65; С. 1925, I, 180.

Распознавание отвержденных жиров.

Основывается на обнаружении изо-олеиновой кислоты, образующейся при отверждении олеиновой кислоты; в природных жирах она не встречается, за исключением бычьего сала (в количестве 1⁰о).

Китаев Укр. Хем. Журнал I, 40—49; С. 1925, II, 1905.

О составе гидрированного сурепного масла (Тальгина).

Stierpel: Seifensieder Ztg. 52, 967—68; С. 1926, I, 1486.

Об исследовании жира, остающегося на катализаторе.

В оставшемся на катализаторе жире автор открыл до 1,8% жирных оксикислот.

Lush: Soc. 44, 129—34; С. 1925, II, 435.

Кинетика гидрогенизации. II. Стационарные пленки.

Patel: J. Ind. Inst. of Science, 7, 197—204; С. 1925, I, 788.

Применение смешанных катализаторов при гидрировании масел.

Активность никкелевого катализатора при гидрировании очищенного оливкового масла понижается в присутствии кобальта, серебра или меди. Замедление пропорционально количеству добавленного металла.

Kita и Kino: Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Kyoto 3, 7 Ref: Chem. Umschau auf d. Gebiete d. Öle und Fette 32, 262—65; С. 1926, I, 789.

Исследования по гидрогенизации жиров. Влияние некоторых кислых и основных субстанций на никкелевые катализаторы.

¹ Richardson, Ind. Eng. Chem. 16, 519-22, С. 1924, II, 1528.

² Schestakoff и Kupitschinsky, Z. Disch. Öl. и Fettind. 42, 741-46, 757-59, 774-76, С. 1923, II, 420.

³ de Roubaix, Bull. Belg. 33, 193—212, С. I 24, II, 1031.

⁴ Marcellet, Chim. et Ind. 6, 765-68, С. 1922, II 955; С. r. 173, 104-07 С. 1922, II, 1149.

⁵ West и Gonzaga, Philippine J. of Science 23, 277-93 С. 1923, IV, 1013.

⁶ Brochet, С. r. 176, 513-15, С. 1923, IV, 421; Bull. 33, 626-32; С. 1923, IV, 837.

⁷ Levene и Taylor, J. biol. Chem. 59, 905—921, С. 1924, II, 309.

⁸ Gault, С. r. 178, 1552-65, С. 1924, II, 374.

⁹ Tanaka, Ch. Z. 48 (1924), 25—26, С. 1924. 1878

Richardson, Knuth и Milligan: Ind. and Eng. Chem. 17, 80—83; С. 1925, I, 2047.

Гетерогенный катализ. II Отверждение жиров морских животных.

Прежде всего гидрируются наиболее ненасыщенные соединения.

Bellwood: Chem. Trade J. 76, 291—94; 12, 222—24; С. 1925, I, 2195.

Гидрирование растительных масел и ворваней.

Описывается и рекомендуется метод Lush'a, патентованный Technical Research Works. (см. Англ. пат. 203 218.

Патентная литература

Lessing¹ проводит гидрирование с катализатором, приготовленным из карбонила никкеля Canon² сначала отдельно готовит катализатор, затем сильной струей продувает через него подлежащие гидрированию газы или пары, так что они увлекают его за собою в аппарат, где совершается затем самая гидрогенизация.

Ellis³ в своем патенте предлагает распылять гидрируемое масло вместе с коллоидально растворенным в нем катализатором и затем подвергать действию водорода.

Тот же принцип мы встречаем и в патентах Sinai.⁴

В других патентах Ellis'a⁵ катализатор, тонко распределенный на инертном материале, поддерживается во взвешенном состоянии пропускаемыми в аппарат снизу пузырьками газа.

Патенты Allbright,⁶ National Elektro Products Ltd. Canada⁷ и American Cotton Oil Comp.⁷, отличаясь друг от друга в отдельных мелочах, вводят метод, по которому гидрогенизация производится в вертикальных аппаратах, в которые водород подводится снизу.

Fujimura⁸ разбрызгивает смесь водорода и подлежащего гидрогенизации масла из вращающегося пульверизатора навстречу вращающейся в противоположную сторону никкелевой проволочной установке, служащей катализатором. Он утверждает, что по такому методу получаются успешные результаты.

Fuchs⁹ проводит гидрирование масел при 230° в присутствии легко восстанавливаемых соединений никкеля (например, углекислого никкеля), а Северные фабрики (Nordiske Fabriker)¹⁰ пользуются при гидрировании эфиров жирных кислот катализаторами из солей тяжелых металлов с олеиновой или летучими жирными кислотами.

Schicht A. G.¹¹ патентует применение при гидрогенизации ненасыщенных кислот катализаторов из соответствующих солей тяжелых металлов.

Ellis предлагает гидрировать смесь из сильно и слабо-ненасыщенных жиров, применяя сначала никкелевый катализатор при 160—180°, а затем палладиевый при более низкой температуре.

Heskett¹² применяет водород in statu nascendi. Для этого он предлагает пользоваться сплавами из металлов, выделяющих водород из воды и обладающих каталитическими свойствами.

Starrels¹³ получает свободные жирные кислоты из непредельных масел, сначала гидрируя последние и затем гидролизуя полученные твердые жиры.

Северные фабрики¹⁴ (Nordiske Fabriker) для устранения запаха рыбьих жиров подвергают их неполной гидрогенизации и затем полимеризуют оставшиеся непредельные кислоты.

Granichstädten и Sittig¹⁵ для отблывания жиров и масел предварительно подогревают их, смешивают с коллоидально-осажденными силикатами магния или алюминия и затем пропускают водород под давлением.

¹ Lessing, Англ. пат. 152 740 от 15, 7, 19 см. также Австр. пат. 82 207 от 16, 8 13, С. 1921, II, 737; Герм. пат. 321 938 от 5, 7, 13, С. 1920, IV, 367.

² Canon, Амер. пат. 1 355 105 от 18, 4, 19, С. 1921, II, 779.

³ Ellis, Амер. пат. 1 390 687 от 16, 3, 16, С. 1921, IV, 1338.

⁴ Sinai, Франц. пат. 533 234 от 12, 11, 10, С. 1922, II, 895.

⁵ Ellis, Амер. пат. 1 476 330 от 29, 7, 19, С. 1924, I, 1122; Амер. пат. 1 480 251 от 25, 11, 18, С. 1924, II, 1868.

⁶ Allbright, Амер. пат. 1 404 708, 1 404 709 от 28, 6, 15, С. 1922, II, 895.

⁷ Nat. El. Prod. Ltd. Can., Англ. пат. 150 802 от 5, 6, 19, С. 1921, II, 137; Амер. пат. 1 381 319 от 27, 5, 19, С. 1921, IV, 1018.

⁸ Fujimura Англ. пат. 157 057 от 14, 6, 20, С. 1921, II, 863.

⁹ Fuchs, Герм. пат. 349 251 от 14, 5, 13.

¹⁰ Nordiske Fabriker, Герм. пат. 365 979 от 19, 3, 19, С. 1923, II, 487.

¹¹ Schicht, Австр. пат. 90 481 от 5, 12, 12, С. 1923, II, 487.

¹² Heskett, Англ. пат. 169 147 от 9, 8, 21, С. 1922, II, 216; Франц. пат. 559 276 от 11, 8, 21, С. 1922, IV, 1146.

¹³ Starrels, Франц. пат. 529 744 от 11, 1, 21, С. 1922, II, 896.

¹⁴ Nordiske Fabriker, Герм. пат. 365 979 от 19, 3, 19, С. 1923, II, 487.

¹⁵ Granichstädten и Sittig, Австр. пат. 89 619 от 12, 7, 17, С. 1923, II, 487.

Melamid¹ готовится из канифоли вещество, способное заменять камфару, гидрируя канифоль в присутствии непредельных масел; при этом канифоль будто бы теряет свои клеящие свойства.

В виде дополнительной разработки прежних патентов Riedel A. G.² предлагает получать гидроцетин из лецитина, гидрируя последний в присутствии палладия в водном растворе при 70—100° или в спиртовом растворе при более низких температурах.

Lever Bros. Ltd.³ предохраняет рыбы жиры от потери способности гидрироваться, добавляя к ним 1% гидрохинона, гваякола или резорцина.

Granichstädter и Sittig: Австр. пат. 97, 780 от 29, 4, 21, С. 1925, I, 917.

Одновременное гидрирование и обесцвечивание жиров и масел.

Описанный в главном патенте (Австр. пат. 85 954 стр. 314) метод работы проводится так, что к жирам и маслам вместе с катализатором добавляется тонко измельченный искусственный уголь (2—3%), освобожденный от отравляющих катализатор веществ.

N. V. Algemeene Norit Maatschappij: Гол. пат. 12 851 от 14, 11, 21; С. 1926, I, 1068.

Гидрогенизация непредельных масел, жиров и жирных кислот.

Применяется уголь в качестве субстрата под металлический катализатор.

Tetralin G. m. b. H.: Герм. пат. 408 512 от 14, 9, 22; С. 1925, I, 1468.

Пригодные жирно- и мыло-подсобных продуктов.

Собирают жидкую смолу, получающуюся при сульфидном процессе, переводят ее в эфиры или соли, чтобы лишить кислотных свойств, и затем гидрируют в присутствии какого-нибудь катализатора водородом.

Гидрирование соединений ацетиленового ряда.

Pollitt⁴ приводит данные по гидрированию ацетилена и этилена.

Ross⁵ описывает аппаратуру и методику получения этилена из ацетилена с выходом в 80—90% без образования углеводородов парафинового ряда. Его метод, описанный также в одном американском патенте, состоит в том, что осажденный на пемзе и восстановленный при 300° никелевый катализатор сначала пропигвывается водородом, затем чистым ацетиленом и только после этого вносится в смесь ацетилена с водородом, при чем температура постепенно повышается до 150°.

Lonza-Werke⁶ повышают выход этилена при каталитическом гидрировании ацетилена, разбавляя последний каким-либо индифферентным газом.

Химическая фабрика Griesheim-Elektron⁷ готовится чистый этан из ацетилена, гидрируя последний как раз ровно теоретическим количеством водорода и разбавляя смесь ацетилена с водородом таким количеством этана, чтобы ацетилен составлял 30% от общей смеси. Если же он составляет 35% благодаря добавлению этана или этилена, то получается технически чистая смесь этана с этиленом. Залькинд⁸ в ряде статей публикует свои работы по гидрогенизации производных ацетилена, частью проведенные еще во время мировой войны.

Он гидрировал в присутствии коллоидального палладия диметил-диэтил-бутиндиол и получал диметил-диэтил-бутендиол. Гидрируя тетраметил-бутиндиол в тетраметил-бутендиол, ему удалось повысить выход *cis*-изомера, увеличив концентрацию катализатора. При гидрировании дифенил-ацетиленилкарбинола, он обнаружил, что после достижения этиленовой стадии присоединение водорода идет более замедленным темпом. 3-метил-1-5-дифенил-пента-1-4-дин-3-ол. $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5$ он прогидрировал до насыщенного состояния.



Если гидрогенизация прерывалась после присоединения $2H_2$, то оказывалось, что наряду с ненасыщенным спиртом среди продуктов реакции имеется и насыщенный. Залькинд удалось также установить, что во время гидрогенизации диметил-гексиндиола происходит изменение катализатора. В другой работе он показывает, что гидрогенизация уксусного эфира диметил-бутиндиола протекает скорее, чем гидрогенизация свободного спирга. Залькинд дает следующую схему реакции гидрирования фенол-ацетилена.

¹ Melamid, Франц. пат. 554 371 от 24, 7, 22, С. 1924, I, 1273.

² Riedel, Герм. пат. 389 298, 389 299 от 29, 1, 24, С. 1924, II, 762.

³ Lever, Bros. Ltd, Англ. пат. 208 189 от 8, 8, 22, С. 1924, I, 1832.

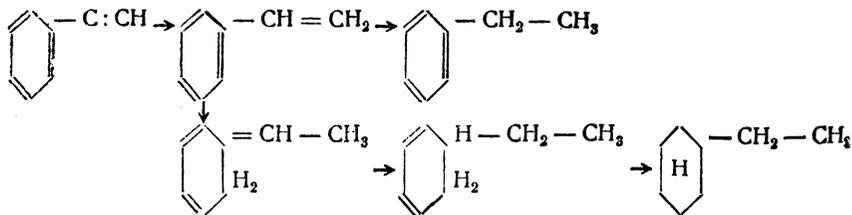
⁴ Pollitt, Chem. Age 5, 88—90, С. 1921, III, 774.

⁵ Ross, J. Ind. Eng. Chem. 13, 775—78, С. 1921, IV, 1064; Амер. пат. 1 392 852 от 1, 6, 20, С. 1922, IV, 940.

⁶ Lonza, Швец. пат. 94 224 от 16, 3, 21, С. 1923, II, 403.

⁷ Griesheim—Elektron, Герм. пат. 350 429 от 11, 10, 13, С. 1922, II, 1026.

⁸ Залькинд, Ж. Р. Ф. Х. О. 48, 538—50, С. 1923, I, 1486; Ber. 56 187—92 С. 1923, I, 646; Ж. Р. Ф. Х. О. 49, 130—48, 50, 19—23, С. 1923, III, 1391, 50, 23—33, 50, 34—42, 52, 185—90, С. 1923, III, 1392, 52, 191—98, 53, 279—87, С. 1923, III, 1393.



Loquin и Wouseng¹ считают, что при гидрогенизации диэтил-этинил-карбинола не следует пользоваться благородными металлами в качестве катализаторов, т. к. они его разлагают. Они пользуются никкелевым катализатором, проводя реакцию по Brochet² при комнатной температуре и обыкновенном давлении в метилово-спиртовом растворе; в качестве конечного продукта реакции получается диэтил-винил-карбинол.

Gonzalez: A. esp. 23, 100—12; C. 1925, I, 2547.

Об изомерии кротоновой кислоты.

При гидрировании тероловой кислоты $\text{CH}_3\text{-C}:\text{C}:\text{COOH}$ в присутствии никкелевого катализатора образуется в качестве главного продукта жидкая кротоновая кислота, которой приписывается структура *cis*-изомера.

Bounguel: C. r. 183, 1753—55; C. 1925, II, 719.

О гидрогенизации тройной связи.

Образование *cis*-этиленовых производных и

Ikon: C. r. 182, 224—25; C. 1926, I, 2338.

О синтезе некоторых *cis*-этиленовых производных.

При гидрогенизации ацетиленовых производных на холоду в присутствии коллоидального палладия и крахмала в качестве защитного коллоида получаются почти исключительно *cis*-этиленовые производные.

Гидрирование ароматических углеводов

Osterberg и Kendall³ гидрировали бензол, свободный от тиофена, по методу Ипатьева, при высоком давлении и 250° в присутствии никкеля. Получался циклогексан с выходом в 80%.

Taylor⁴ исследовал гидрогенизацию бензола в присутствии тонко раздробленного никкеля. Он нашел, что добавление 20% водяного пара (по объему водорода) не особенно мешает реакции, но такое же количество окиси углерода сильно задерживает ее, в особенности при низкой температуре, а 50% окиси углерода при 180° начело останавливает реакцию. Напротив, добавление гексагидробензола оказывает сильное задерживающее влияние только при низкой температуре; при 180° он не мешает реакции.

В ходе своей работы по изучению стереоизомерии гексагидроароматических углеводов Skita и Schneck⁵ подвергли гидрогенизации 3-ксилола в уксуснокислом и нейтральном растворе в присутствии коллоидальной платины и арабийской казеи или желатины в качестве защитного коллоида; из продуктов реакции ими были изолированы *cis*- и *trans*-изомеры гексагидроксиллов.

v. Braun⁷ вместе с Kirschbaum'ом применил метод гидрогенизации нафталина Schröter'a к другим классам соединений; он подверг инден гидрогенизации при 200° и 10—15 атм. давления и получил гидринден. Зелинский и Борисов⁸ гидрировали также инден, пропуская его два раза через 30%-й палладинированный асбест в атмосфере водорода, причем получали количественно совершенно чистый окто-гидринден (C_8H_{16}).

Ranedo и Léon,⁹ гидрируя дифенил водородом в присутствии платинового катализатора, нашли, что присоединение 4 или 6 атомов водорода не приводит к образованию какого-либо одного определенного вещества, а дает смесь соединений различной степени гидрогенизации. Исчерпывающее гидрирование приводило к образованию додекагидродифенила с т. к. 234—236° при 750 м/м давления.

Lipp¹⁰ гидрировал пинен, получая пинан как по методу Sabatier, так и по методу Willstättera.

¹ Loquin и Wouseng, C. r. 174, 1551—53, C. 1923, I, 814.

² Brochet, C. r. 153, 1351, C. 1914, II, 19.

³ Osterberg и Kendall, Am. 42, 2616, C. 1921, I, 568.

⁴ Taylor, J. Phys. Chem. 27, 533—57, C. 1923, III, 834.

⁵ Skita и Schneck, B. 55, 144, C. 1922, I, 958.

⁷ v. Braun, B. 55, 1680—88, C. 1922, III, 550.

⁸ Zelinский и Borisoff, B. 57, 2060.

⁹ Ranedo и Léon, Ann. esp. 21, 270—79, C. 1924, I, 768.

¹⁰ Lipp, B. 56, 2098—2107, C. 1923, III, 1565.

По каталитическому гидрированию нафталина имеется классическая работа Schroeter¹, в которой кроме самой гидрогенизации нафталина, рассматривается получение ряда производных тетралина (тетрагидронафталина) и декалина (декагидронафталина).

Rowe² и Schrauth³ также пишут о гидрогенизации нафталина и применении получаемых продуктов.

Mayer⁴ совместно с фирмой Tetralin-Werke гидрировал по методу Schroeter¹ 1-6-диметил-нафталин.

Эта область гидрогенизации представляет большой не только практический, но и теоретический интерес. Большой спор возбуждает изомерия декалина.

Hückel⁵ развивает старую теорию Sachs'a, модифицированную Mohr'ом.⁶ Он доказывает, что атомы углерода декалина расположены не в одной плоскости, благодаря чему становится возможной cis-trans-изомерия.

Оказывается, при получении декалина подтверждается правило Skita, что в кислой среде реакция идет в сторону образования cis-изомеров, а в нейтральной среде — trans-изомеров.

Еще раньше Willstätter⁷ подверг тщательному изучению гидрогенизацию нафталина в присутствии платиновой черни, при чем он, как уже указывалось, считает, что наличие кислорода оказывает большое влияние на все течение реакции и обязательно для самого наступления ее.

В другой работе он занимается определением физических констант декалина, при чем оказывается, что приготовление его в уксуснокислом растворе приводит к образованию cis-изомера, а приготовление по методу Sabatier—trans-изомера. Таким образом, он подтверждает результаты, полученные Hückel'ом, и вообще самое существование изомерии у декалина, на возможность которой указывал еще Mohr.⁸

Eisenlohr и Polenske⁹ в работе по проверке физических констант декагидронафталина нашли, что значения, найденные различными исследователями для cis-формы, довольно хорошо совпадают; что же касается trans-формы, то замечается, напротив, сильное расхождение.

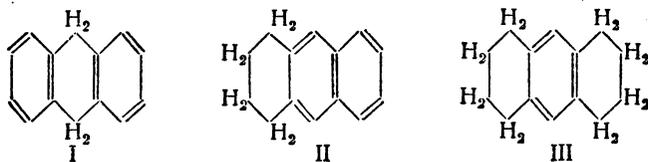
Отсюда они выводят, что, повидимому, существуют не два изомера декалина, а больше. Это же предположение высказывает также Schroeter¹⁰ и подтверждается оно работой Зелинского,¹¹ нашедшего новый изомер декалина, правда, не путем каталитического гидрирования; возможно, что этот же изомер образуется и при техническом приготовлении декалина.

v. Braun,¹² пользуясь методом Schroeter'a, гидрировал аценафтен в тетрагидроаценафтен, а Goswami¹³ получил из аценафтена, гидрируя его в присутствии никкеля при 150°, тетра- и дека-гидро-аценафтен.

Сам Schroeter¹⁴ применил свой метод к гидрированию антрацена и фенантрена.

Исходя из антрацена, он получил сначала дигидро-антрацен (I) с т. пл. 107-109°, затем тетрагидро-антрацен (тетрацен) (II) с т. пл. 100—102° и, наконец, октагидро-антрацен (октрацен) (III) с т. пл. 73—74°.

Структуру последнего он доказывает путем синтеза его из тетралина



Осторожно гидрируя фенантрен, ему удалось получить тетрагидро-фенантрен (I), с т. пл. 33—34°, в то время как полное гидрирование дает в виде главного продукта реакции окта-

¹ Schroeter A. 426. C. 1922, I, 556.

² Rowe, J. Soc. Chem. Ind. 39, 341—46, C. 1920, IV, 624.; Chem. Age 5, 276—77, C. 1921 IV, 1008; Chem. Age 5, 302—303, C. 1922, II, 323.

³ Schrauth, Z. Dtsch. Oel- u. Fettind. 41, 129, C. 1921, II, 814; Z. Dtsch. Oel- u. Fettind., 41, 537—89, 601—602. C. 1921, IV, 1157; Chem. Z. 45, 565—66, C. 1921, IV, 314 Seifensieder. Z. 48, 795—97, 816—18, 835—37. C. 1921, IV, 1337.

⁴ Mayer, B. 55, 2164—67, C. 1922, III, 719.

⁵ Hückel, Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1923. 43—56, C. 1923, III, 767.

⁶ Mohr, J. pr. 98, II, 315.

⁷ Willstätter B. 56, 1338, C. 1923, III, 378; B. 57, 683, C. 1924, I, 2429.

⁸ Mohr, B. 55, 230—31, C. 1922, I, 102.

⁹ Eisenlohr и Polenske, B. 57, 1639—44, C. 1924, II, 2399.

¹⁰ Schroeter, B. 57, 1904, подстрочное примечание.

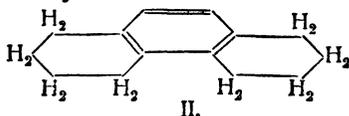
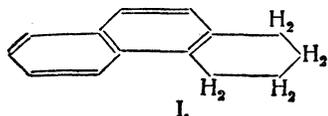
¹¹ Zelinsky, B. 57, 2062.

¹² v. Braun, B. 55, 1630—88, C. 1922, III, 550.

¹³ Goswami, C. r. 179, 1269.

¹⁴ Schroeter. B. 57, 1900—2032.

гидро-фенантрен (октантрен) (II) с т. пл. 81—83°. Побочными продуктами являются еще другие, более насыщенные соединения, пока ближе не изученные.



Большие надежды, возлагавшиеся на применение гидроароматических углеводородов в частности тетралина, далеко не оправдались, в особенности касательно использования тетралина в качестве жидкого топлива для двигателей внутреннего сгорания, которое было вызвано только условиями военного и послевоенного времени. Тем не менее метод Schroeeter'a дешевого получения гидроароматических углеводородов в большом количестве — назовем хотя бы циклогексанола, о которых будет подробнее говориться в следующем параграфе — имеет большое значение для приготовления растворителей.

Библиография по применению тетралина:

- Rasser, *Kunststoffe* 11, 187—88, С. 1922, II, 459.
 Schrauth, *Farbenzeitung* 25 (1919), 535—36; *Farbenzeitung* 26, 3045—46, С. 1921, IV, 1103.
 Fonrobert, *Farbenzeitung* 25, 719.
 Schrauth, *Autotechnik* 10, № 14, 16, С. 1921, IV, 1045; *Autotechnik* 10, № 17, 3—4, С. 1921, IV, 1191.
 Zornánek, *Autotechnik* 10, № 13, 7—9, С. 1921, IV, 484.
 Kink, *Autotechnik* 11, № 7, 9.
 Wa. Ostwald, 11, № 7, 9.
 Volz, 11, № 7, 9. С. 1922, IV, 77—78.
 Schrauth, 11, № 7, 6.
 Formánek, 11, № 7, 6—8.
 Wa. Ostwald, 11, № 7, 8.
 Pease и Purdum, *Am. Soc.* 47, 1435—42; С. 1925, II, 1249.

Гидрогенизация бензола в присутствии металлической меди.

Применение катализатора из чрезвычайно медленно восстановленной меди позволяет, в противоположность указаниям Sabatier и Senderens'a, гидрировать бензол до 20%.

Zelinsky, В. 58, 864—69; С. 1925, II, 172.

О необратимом катализе непредельных циклических углеводородов. Контактное превращение α-пинена. Материалы к изучению дигидропинена.

Гидрирование пинена, в зависимости от условий, дает различные дигидропинены.

Lipp, В. 58, 1417; С. 1925, II, 1153.

Заметка относительно пинена.

Указания на некоторые работы по гидрогенизации пинена.

Ipatjew и Kijukwin: В. 58, 1—3; С. 1925, I, 1190.

Пирогенизация нафталина при совместном влиянии окисей алюминия и никкеля.

Получающийся при гидрировании тетралин распадается при высокой температуре работы (450—480°) в момент возникновения, при чем, главным образом, распад идет в сторону разложения гидрированного ядра и образования углеводородов ряда бензола.

Hückel: А, 411, 1—48; С. 1925, I, 955.

О стереохимии двух-ядерных циклических систем I. Стереоизомерия декагидронафталина и его производных — В. 53, 1449—52; С. 1925, II, 2207.

О пространственных изомерах декгидронафталина.

Открытый Зелинским (см. стр. 316) третий изомер декагидронафталина, повидимому, является чистым trans-изомером.

Rowe и Tarbett: *J. Soc. Dyers Colourists* 41, 5—8; С. 1925, I, 1073.

Гидрирование нафталина и его производных. Свойства получаемых при этом азокрасителей.

Приводится приготовление ряда новых азокрасителей из производных ар-тетрагидронафталина.

Eisenlohr *Fortschr. d. ch. Physik. u. phys. Ch. Ser. B.* 18, № 9, 1—48; С. 1926, I, 73.

Молекулярный коэффициент преломления плиметиленовых соединений.

Проверка и частичное исправление цифр, полученных другими исследователями, на основании собственных измерений автора.

Сопоставление проверенных данных в таблице.

Cis-изомеры автор готовил гидрированием в присутствии платиновой черни, приготовленной по Willstätter'у, в аппарате Skita, а trans-изомеры Sabatier в присутствии никкеля.

Патентная литература

Патентная литература по гидрогенизации ароматических углеводородов охватывает в общем, исключительно гидрирование нафталина и его производных. Исключение составляют

только 2 германских патента Schroeter'a ¹, в которых он переносит методы гидрирования нафталина на антрацен и фенантрен, и патент Bergius'a ² по гидрогенизации и одновременной очистке всяких углеводородов в присутствии натрия, калия, рубидия или цезия при значительно более высоких температурах и давлениях, чем применяющиеся при гидрогенизации нафталина, при которой, напр., работают при 300° и давлении водорода 100 атм. в присутствии 8% натрия и 3% фуллеровой земли.

Что касается патентов по гидрогенизации нафталина, то в первую очередь следует отметить уже неоднократно упоминавшиеся патенты Schroeter'a. ³

Описанный в них метод, перенесенный, главным образом, в Вгаип'ом на гидрирование различных других тел, заключается в следующем: нафталин гидрируется в жидком состоянии, с применением растворителя или без такового, в присутствии медь- или никкель-содержащего катализатора, который активизируется в самом сосуде, где производится гидрогенизация; давление водорода поддерживается не выше 30 атм., а температура 100—200°.

Чрезвычайно важную роль для удачного течения реакции и для получения технически годного продукта играет достаточная чистота нафталина; техника очистки его занимает большое место в патентах Schroeter'a, касающихся тетралина.

Метод Prax-Ges. ⁴ в Вене мало отличается от описанного, так же, как способ, патентуемый Jaubert'ом. ⁵

Акц. О-во фабрикации анилина ⁶ (Aktien Gesellschaft für Anilin-Fabrikation) гидрирует нафталин в парообразном состоянии при 140—150° без повышенного давления, получая тетралин. При этом применяются различные катализаторы, в особенности содержащие никкель, окись меди и окись марганца; вместо последнего иногда берется окись какого-либо из редких элементов.

По другому патенту того же О-ва нафталин гидрируют в жидком состоянии при повышенном давлении водорода, в присутствии катализатора, осажденного на кизельгуре; конечным продуктом тоже является тетралин.

Riedel A.-G: Англ. пат. 224 869 от 25. 9. 24.

Метод расщепления жиров и т. п. по Twitchell'ю. Жиры гидролизуются гидрированными производными нафталина. Описывается гидрогенизация 2,6 — диметилнафталина в диметилтетрагидро-нафталин в присутствии 5% катализатора и при 10—15 атм. давления.

Гидрогенизация фенолов

Skita ⁷ со своими учениками в ряде работ проводит гидрогенизацию фенола и некоторых его гомологов, в том числе крезолов, ксиленолов и псевдокумола.

Меняя реакцию растворителя, он получил оба возможные стереоизомера, а именно работа в кислой среде благоприятствовала образованию cis-формы, а в нейтральной или щелочной — trans-формы. Далее Skita подтвердил правило v. Auwers'a, что cis-изомеры обладают большим удельным весом, большим коэффициентом преломления и меньшей молекулярной рефракцией.

Skita не соглашается с мнением Vavon'a, ⁸ объясняющим образование циклогексанона при гидрировании фенола тем, что последний переходит в циклогексанол не сразу, а через циклогексанон; Skita наоборот считает, что этот последний образуется из циклогексанола благодаря дегидрирующему влиянию катализатора. К этому воззрению примыкает и Schrauth. ⁹

Armstrong ¹⁰ нашел, что добавление соды в количестве 25% к никкелевому катализатору чрезвычайно повышает активность последнего; это открытие имеет большое значение для гидрирования фенола в парообразном состоянии.

¹ Schroeter, Герм. пат. 359 719 от 5. 9. 20, С. 1922, IV, 160; Герм. пат. 352 721 от 5. 9. 20, С. 1922, IV, 159.

² Bergius, Англ. пат. 213 661 от 2. 1. 23, С. 1924, II, 1998.

³ Schroeter, Герм. пат. 299 012 от 2. 8. 16, С. 1920 IV, 473; Австр. пат. 83 028 от 17. 5. 17, С. 1921, IV, 125; Герм. пат. 299 013 от 2. 8. 16, С. 1920, IV, 473; Герм. пат. 324 861, Герм. пат. 324 862 от 7. 8. 15, С. 1921, II, 448; Герм. пат. 324 863 от 15. 5. 16, Австр. пат. 83 029 от 17. 5. 17, С. 1921, IV, 125; Франц. пат. 520 489 от 21. 5. 20; Zus. P. 23 081; 23 081 от 25. 5. 20, С. 1922, II, 1219; Швейц. пат. 94 453, 94 973 от 29. 6. 20, С. 1923, II, 337; Англ. пат. 147 474, Англ. пат. 172 688, С. 1922, II, 1219.

⁴ Prax-Ges., Франц. пат. 533 033 от 30. 3. 21, С. 1922, II, 1219.

⁵ Jaubert, Франц. пат. 524 917 от 12. 12. 18, С. 1922, II, 203.

⁶ Aifa, Герм. пат. 298 541 от 2. 8. 16, Герм. пат. 298 553 от 13. 9. 16, Герм. пат. 301 275 от 19. 1. 17, С. 1921, II, 559, Герм. пат. 369 944 от 7. 3. 18, С. 1923, II, 915.

⁷ Skita B. 53; 1792—1806, С. 1920, III, 920. Angew. Ch. 34, 230—31, С. 1921, III, 310. J. 427, 255—80, С. 1922, III, 911; A. 431, 1—30, С. 1923, I, 1319; V. 56, 2234, С. 1924, I, 39.

⁸ Vavon, С. г. 172, 1231—34, С. 1921, III, 471.

⁹ Schrauth, B. 56, 261, С. 1923, I, 656.

¹⁰ Armstrong, Proc. 1020, A. 21—27, С. 1922, III, 1322.

Osterberg и Kendall¹ сообщают о гидрогенизации фенола по методу Ипатьева, а Brochet² описывает гидрирование фенола, крезолов и нафтолов в жидком состоянии. Он приготавливает свой катализатор из углекислого или муравьинокислого никкеля и проводит гидрогенизацию при 100—150° и 10—15 атм. давления.

Senderens и Aboulenc,³ работавшие по методу Brochet, сообщают о чрезвычайно туго идущей гидрогенизации трех диоксибензолов.

Нафтолы, смогря по условиям работы, дают различные продукты гидрирования.

Так, Komatsu и Nodzu,⁴ обрабатывая α-нафтол чистым водородом при 100—110° в присутствии восстановленного никкеля, получили около 41% ар-тетрагидро-α-нафтола, 51% α-кего-тетрагидро-нафталина и немного тетрагидро-нафталина; работая же при 135—145°, они получили 10% ар- и 90% ац-соединения.

Brochet и Cornubert⁵ гидрировали нафтолы при 130° и 15 атм. давления. При этом они получили из α-нафтола 15% ар-тетрагидро-α-нафтола и 85% ац-тетрагидро-α-нафтола, а из β-нафтола 25% ар-тетрагидро-β-нафтола и 75% ац-тетрагидро-β-нафтола.

Schrauth⁶ доказывает превосходство метода Schroeter'a (Tetrafin-Werke) над методом Sabatier, иллюстрируя свои доводы таблицей.

Из 61 кг остатка, получившегося при гидрогенизации 1000 кг фенола на тетралиновом заводе ему удалось выделить двухядерные и один трехядерный кегон.

В другой работе он сообщает о гидрировании о- и п-циклогексилфенола и бициклогексан, переходя через додекагидрофенолы.

Затем Schrauth, комбинируя каталитическое гидрирование, конденсацию и дегидрогенизацию, приготовил пергидро-9-10-бензофенангрен, лежащий, по его мнению, в основе структуры лигнина.

Ranedo и Leon⁷ подтверждают положения Schrauth'a в своей работе по гидрогенизации о- и м-оксидифенила в присутствии плагины.

При этом они получили как циклогексилфенолы, так и циклогексилциклогексанола.

v. Braun⁸ гидрировал о-дифенол по Schroeter'y. При этом легко получалась гексагидро-дифениленовая окись, в то время, как переход к 2-циклогексил-циклогексанолу совершался значительно труднее.⁹

Schrauth¹⁰ гидрировал фенил-циклогексильный эфир в присутствии никкеля при 161—170° и 10—15 атм. давления; получался дициклогексильный эфир с т. к. 23°—240°.

Helfer¹¹ гидрировал по Sabatier монометиловый эфир гидрохинона при 130—135° в присутствии никкеля, получая 4-метокси-циклогексанол.

Waser¹² нашел, что при гидрогенизации тирозина, п-оксифенил-этил-амин и метоксифенил-этил-амин в присутствии плагинной черни, кроме гидрирования ядра, происходит также в довольно значительной мере восстановление гидроксильных групп.

Dominikiewicz¹³ описывает каталитическое гидрирование тимола в ментол по Sabatier в присутствии никкеля при 300—350°.

Fischer¹⁴ с сорудниками подвергли основательному изучению превращение фенолов в углеводороды.

Они нашли, что при нагревании в луженой трубке выше 700° фенолы коксовой, бурогольной и первичной смолы, кипящие ниже 250°, гладко переводятся в бензол.

Чистые крезолы восстанавливаются в бензол на 95—98%, если вместо теоретического количества водорода берется 8-кратное. Применяя окись углерода в качестве восстановителя, получают 45% бензола. Предотвратить отщепление группы CH₃ не удается никакими средствами.

¹ Osterberg и Kendall, Am. 42, 2616—26, С. 1921, I, 568.

² Brochet, С. г. 174, 583; Bull. 31, 1270—80, С. 1923, III, 748.

³ Senderens и Aboulenc, С. г. 173, 1365—67, С. 1922, I, 1400; С. г. 174, 616—18, С. 1922, III 382.

⁴ Komatsu и Nodzu, J. of Chem. Ind. 42, A. 706.

⁵ Brochet и Cornubert, С. г. 172, 1499—1500, С. 1921, III, 874; Bull. 31, 1280—85, С. 1923, III, 750.

⁶ Schrauth, В. 56, 261, С. 1923, I, 656; Angew. Ch. 35, 617 (доклад); С. 1923, I, 171; В. 56, 1900, С. 1923 III, 1314; В. 57, 2024; С. 1923, III, 1315; Angew. Ch. 36, 149—52, С. 1923, I, 1353.

⁷ Ranedo и Leon, Ann. esp. 22, 222—32, С. 1924, II, 835.

⁸ v. Braun, В. 55, 3761, С. 1923, I, 595.

⁹ Riedel, Герм. пат. 373 850 от 2, 10, 21, С. 1924, I, 2931.

¹⁰ Schrauth В. 57, 858, С. 1924, II, 327.

¹¹ Helfer, Helv. 7, 950—56, С. 1924, II, 2483.

¹² Waser, Helv. 6, 199—205, С. 1923, I, 910; Helv. 7, 740—58, С. 1924, II, 947.

¹³ Dominikiewicz, Roczniki Farm 2, 28—32, С. 1924, II, 327.

¹⁴ Fischer и Zerbel, G.s. Abh. z. Kenntn. d. Kohle 6, 157—60, С. 1924, I, 984;—Schradler, Brennst. Chem. 2, 21—22, 3, 289—92, С. 1923, II, 57, 3, 505—10, С. 1923, II, 58; Англ. пат. 152 960 от 22. 10. 19, С. 1921, III, 313; 4, 373—93, С. 1921, II, 863 и 1095; 5, 413—51, С. 1922, IV, 1039; 6, 124—44, С. 1924, I, 838;—Zerbel, Brennst. Chem. 4, 309—12, С. 1924, II, 780.

Т. к. окись углерода действовала на олово, то Fischer стал применять вместо луженых железных трубок трубки, покрытые сернистым железом и наполненные полукоксом, богатым сернистыми соединениями.

Va von Ber ton, ВI: 37, 296 — 305, С. 1925, I, 2074.

Механизм гидрогенизации фенолов в присутствии катализаторов (см. стр. 318).

При гидрировании крезолов в присутствии плагинового катализатора образуются в качестве промежуточных продуктов, как и в других случаях, гидрированные кетоны.

Точно также при гидрогенизации фенола в присутствии никкеля при 190—200° и 3—5 атм. давления переход совершается через циклогексанон.

Hesckel i Adams: Am. Soc. 47, 1712 — 18; С. 1925, II, 1520.

Окись плагини, как катализатор при восстановлении органических соединений. X. Восстановление аминифенолов в циклические аминоспирты.

Авторы гидрировали аминифенолы в форме их солянокислых солей в одном растворе при комнатной температуре в присутствии окиси платины и плагиновой черни до тех пор, пока не прекращалось поглощение водорода; загрязнения оказывали большое влияние на течение реакции.

В то время как о-аминофенол вовсе не поддавался гидрогенизации, а при гидрировании п-аминофенола катализатор быстро приходил в негодность, м-аминофенол легко восстанавливался, образуя циклогексиламин, дициклогексиламин и м-цикло-гексил-амино-циклогексанол.

N — алкильные группы повышают стойкость образующихся из аминифенолов аминоспиртов. I ratj ew и Orl ow: С. г. 181, 793 — 95; С. 1926, I, 1640.

К вопросу о циклогексидовом эфире.

Образующийся при гидрировании фенола под давлением в присутствии окиси никкеля побочный продукт оказывается не циклогексидовым эфиром, как считалось до сих пор, а циклогексил-циклогексанолом. Доказывается это тем, что он при повторном гидрировании дает дициклогексил, получающийся также при гидрогенизации окиси дифенилена.

Köt z и Hoff man: J. рг. 110, 102-22; С. 1925, II, 1356.

О гидроароматических 1,2-окси-3-кетонах.

Гидрогенизация показывает, что мегидловая группа оказывает отталкивающее влияние на кислород, обнаруживающееся в том, что получаюся только те мегидциклогексанолы — и при том только *trans*-формы, у которых группа гидроксила наиболее удалена от мегидла.

Sk ita: В. 58, 2658 — 97; С. 1926, I, 1172.

О приготвлении гидрированных многоядерных хинонов.

Автору удалось провести гидрогенизацию ядра антрахинона, β-мегидлантрахинона, фенантренхинона и аценафтенхинона, не затрагивая в них кислорода.

Течение реакции зависело от условий опыта. Образование частично-гидрированного антрахинона объясняется различной величиной ультрамикронев в исходных растворах.

v. Baun и Baueг: В. 58, 2627 — 85; С. 1925, I, 1553.

Каталитическое гидрирование под давлением в присутствии солей никкеля. IX. Антрахинон, фенантренхинон и бензангрон.

При гидрировании антрахинона под давлением в присутствии никкеля, в противоположность фенантренхинону, нельзя остановиться на стадии гидрохинона. Что касается бензангрона, то гидрирование его не приводит к образованию какого-либо одного определенного вещества.

— В. 59, 920 — 23; С. 1926, I, 3543

Каталитическое гидрирование под давлением в присутствии солей никкеля.

X. Аценафтенхинон

Течение реакции другое, чем по методу Sk ita в присутствии платинового катализатора. Гидрирование аценафтенхинона под давлением в присутствии никкеля дает 20% аценафтена и тетрагидро-аценафтена и 40% аценафтенона.

Стадников, Гаврилов и Виноградов В. 58, 2428—29; С. 1925, I, 822.

О восстановлении кислород-содержащих органических соединений активным углем.

Авторам удалось перевести крезолы на 90% в толуол, восстанавливая их при 430° активным углем, осажденным на тонко раздробленном железе.

Патентная литература

Кроме уже упомянутых 2 патентов, отметим еще следующие:

По одному английскому патенту Рейнской фабрики камфары (Rheinsche Kampher-Fabrik) ¹ приготавливают ментол из тимола. Сначала последний гидрируется под давлением переводят в изоментол, затем дегидрируют над окисью меди или никкеля, при чем получается ментол. Наконец, последний восстанавливают в ментол.

По способу Schroeter'a ² патентованному Тетралиновым о-вом (Tetralin-Ges.), гото-

¹ Rhein. Kampher Fabr. Англ. пат. 189 450 от 20. II. 22, С. 1923, II, 746.

² Schröter, Герм. пат. 299 603 от 18. 5. 16, С. 1919, IV, 618; Герм. пат. 299 614 от 18. 5. 16, С. 1920, II, 447; Франц. пат. 520 084 от 9. 7. 20, С. 1921, IV, 514; Швец. пат. 92 126 от 1. 7. 20, С. 1922, I, 875; Англ. пат. 148 408 от 10. 8. 20, С. 1922, II, 745; Герм. пат. 352 720 от 5. 9. 20, С. 1922, IV, 158.

вят α -кетопроизводные гидрированных нафталинов, применяя для гидрирования α -нафтола или его замещенных производных меньшее количество водорода, чем соответствовало бы 2 молекулам его.

Ар-тетрагидро- β -нафтол готовят, переходя через тетрагидро- β -нафталин-сульфокислоту, а соответствующее аз-соединение — гидрогенизацией β -нафтола.

По американскому патенту Ram age,¹ перенесенному на Bostapf Engineering Co, фенолы, нагретые до 700° в атмосфере водорода в присутствии окиси железа, превращаются в углеводороды, преимущественно в бензол.

E. Merck: Герм. пат. 407 487 от 27. II. 23; С. 1925, I, 1808.

Получение фенолов

Бензиловые эфиры фенолов обрабатывают водородом в присутствии благородных металлов.

— Герм. пат. 417 926 от 8. 3. 24; С. 1926, I, 226.

Получение спиртов

Бензиловые эфиры спиртов подвергают по патенту 407 387 действию водорода в присутствии благородных металлов при обыкновенной температуре.

Chem. Fabrik Flora: Швейц. пат. 101 401 от 15. II. 22; С. 1925, I, 1244.

Метод гидрирования тирозина

Водную суспензию или разбавленный солянокислый раствор чистого тирозина, снабженный чрезвычайно активным катализатором из кислород-содержащей платиновой черни, взбалтывают при обыкновенной температуре в атмосфере водорода.

Austerwell: Герм. пат. 416 016 от 22. 8. 23; Франц. пат. 585 429 от 20. 8. 24; С. 1925, II, 2094.

Превращение тимола в ментол

Тимол восстанавливают водородом в присутствии никкеля в сухом виде при 160—170° и 15 атм. давления и постоянном перемешивании.

Howards a. Sons Ltd: Англ. пат. 213 991 от 12. I. 23; Франц. пат. 575 205 от 3. I. 24; Швейц. пат. 107 618 от 31. 12. 23; С. 1925, I, 1369.

Способ получения кристаллического ментола

Тимол гидрируют водородом в присутствии катализаторов, добавляя жидкий оптически недеятельный ментол, являющийся побочным продуктом гидрогенизации.

Rhein. Kampfer-Fabrik. G. m. b. H. Герм. пат. 408 666 от 24. 2. 23; С. 1925, I, 1809.

Приготовление борнеола

Недеятельный борнеол нагревают в присутствии катализаторов в атмосфере водорода под давлением.

Y. D. Riedel A. G.: Герм. пат. 408 664 от 8. 4. 22; С. 1925, I, 1810.

Способ приготовления декагидронафтола

Ар-тетрагидронафтолы обрабатывают водородом при температурах выше 100°, пользуясь обычными для гидрирования органических соединений катализаторами.

I. G. Farbenindustrie A. G. и Riedel A. G.: Англ. пат. 248 759 от 3. 3. 25.

Гидрогенизация антрахинона и его производных

Гидрируют водородом при повышенной температуре в присутствии катализаторов, при обыкновенном или повышенном давлении.

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik; Герм. пат. 420 393 от 28. 7. 23; С. 1926, I, 2245.

Способ приготовления фенолов

Гомологи фенола подвергают действию водорода при температуре около 400° в присутствии активированных гидрирующих катализаторов и инертных веществ; при этом должны соблюдаться условия, чтобы не могло произойти гидрирование ядра.

Oberschlesische Kokswerke u. Chem. Fabriken A. G. Герм. пат. 422 035 от 16. 7. 21; С. 1926, I, 2863.

¹ Ram age, Amer. пат. 1 430 585 от 24. 6. 18, С. 1924, II, 1275.

Получение углеводов или низших фенолов

Фенолы из первичной смолы или самую смолу, содержащую фенолы, перегоняют с водяным паром при повышенной температуре над веществами, вроде железа или кокса, которые способны выделять из водяного пара водород.

Гидрогенизация анилинов

Skita¹ в ходе своих исследований по стереоизомерии циклогексана гидрировал анилин, все 3 толуидина, ксилидин и псевдокумидин в присутствии коллоидальной платины. Во всех случаях ему удавалось получить гексагидрированный амин. Особенно хорошо шла реакция с ацетильными производными вместо свободных аминов, так как при этом не только ослаблялось отравление катализатора, но и уменьшалась возможность образования двух-ядерных соединений.

В зависимости от условий работы получались *cis*-или *trans*-изомеры, которые и были выделены автором.

Удачно проведенная гидрогенизация бензил-амина и фенил-этил-амина снова подтверждает пригодность этого метода.

В противоположность Skita, получившему при гидрировании фенетидина только циклогексиламин, v. Braun,² гидрировавший фенетидин по методу Schroeter'a, выделил, кроме неизменного исходного материала и двух-ядерных полугидрированных тел, еще гексагидрофенетидин.

Senderens и Aboulenc,³ исходя из нитрофенола, который они гидрировали в спиртовом растворе под давлением (до 60 атм.) и при повышенной температуре (до 180°) в присутствии никкеля, получали аминок-циклогексанол в виде смеси своих стереоизомеров.

Komatsu и Nodzu⁴ гидрировали α -нафтиламин водородом в присутствии восстановленного никкеля при 135—145°. Они получили 90% тетрагидро- α -нафтил-амина и 10% тетралина.

Hiers и Adams: 59, 162, 70; C. 1926, I, 2578.

О восстановлении *o*-фенилен-уксусно-пропионовой кислоты и различных ароматических аминов (анилина, моно- и диметил-анилина, бензиламина) в присутствии смешанного катализатора из окиси платины и платиновой черни.

Авторы считают, что их катализатор, приготовленный путем сплавления платино-водородной кислоты с азотистокислым натрием с последующим восстановлением, при чем получается смесь окиси платины с платиновой чернью, активнее одной платиновой черни по Willstätter'у или коллоидальной платины по Skita.

При гидрогенизации анилинов обнаружилось, что монометил-анилин гидрируется скорее анилина, а последний скорее диметил-анилина.

Feldman: G. 406—08; C. 1926, I, 84.

Каталитическое восстановление водородом и никкелем.

Восстановление метилен-п-аминофенола, образующегося из *p*-аминофенола и формальдегида дает *p*-аминофенол вместо ожидаемого *N*-метил-*p*-аминофенола; это указывает на то, что сходные материалы не образовывали между собой химического соединения в настоящем смысле слова.

Патентная литература

Роман: Англ. пат. 194 694 от 1. 3. 22; Франц. пат. 562 259 от 15. 2. 23.

Швейц. пат. 103 887 от 20. 9. 22; C. 1926, I, 495.

Способ получения *p*-аминофенола.

Приготавливают соединения фенола в щелочном растворе с диазосоединениями почти нерастворимых в воде аминов, как-то бензилина, толуидина, α - или β -нафтиламина, и восстанавливают полученные дисазокрасители водородом в присутствии катализаторов.

Гидрогенизация ароматических кислот

Skita⁵ провел по своему методу гидрогенизацию бензойной и трех толуиловых кислот в соответствующие гексагидроароматические кислоты.

Далее он по тому же способу легко прогидрировал фенил-уксусно-пропионовую кислоту в гексагидро-фенил-уксусно-пропионовую, в то время, как та же гидрогенизация удалась Helfer'у⁶ только по способу Willstätter'a в присутствии платиновой черни.

¹ Skita, B. 52, 1519—35; B. 53, 1242, C. 1920, III, 281; B. 53, 3288, C. 1921, I, 176; B. 53, 1792—1806, C. 1920, III, 920; A. 427, 255—80, C. 1922, III, 911; B. 56, 1014—23, C. 1923, III, 208; B. 56, 2234, C. 1924, I, 39; B. 57, 1977.

² v. Braun, B. 55, 3770, C. 1923, I, 596.

³ Senderens и Aboulenc, C. r. 177, 158—60, C. 1923, III, 843.

⁴ Komatsu и Nodzu, J. of Soc. Chem. Ind. 42, 706 A.

⁵ Skita, A. 431, 1—30, C. 1923, I, 1319; B. 57, 1977.

⁶ Helfer, Helv. 6, 785—99, C. 1923, III, 1480.

Freundenberg,¹ работавший также по методу Skita, гидрировал миндальную кислоту, а Hückel² восстановил γ -фенил-масляную- α -карбоновую кислоту в циклогексан-1-масляную-2-карбоновую, α -окси- β -нафтойную кислоту в 1-окси-декалин-2-карбоновую, переходя через легко получаемую 1,2-тетрасалициловую кислоту, наконец α -тетралон- β -карбонный эфир вместе с другими продуктами гидрогенизации — в декалин- β -карбонный эфир. Coffey³ гидрировал, применяя точно также платиновый катализатор, 4,5-диметилфталевую кислоту, после тщательной очистки ее в уксуснокислом растворе, при чем получал гексагидропроизводное ее, а Ranedo и Léon⁴ получали додекагидрофенил-карбоновую кислоту из п-дифенил-карбонной, переходя через гексагидро-дифенилкарбоновую кислоту, которую им тоже удалось выделить.

Еще раньше Casares и Ranedo,⁵ пользуясь платиновым катализатором по Willstätter'у, получили тетрагидронафтальевую кислоту из нафталевой, а затем гидрировали полученный продукт дальше, в декагидро-нафтальевую кислоту. Непосредственное гидрирование нафталевой кислоты в пергидро-продукт, оказывается, идет с большим трудом.

Willstätter⁶ гидрировал фенил-нафтил-метан- α -карбоновую к-ту $C_{10}H_7CH_2C_6H_4COOH$ в расчете получить суррогат для замены жирных кислот в мыловаренном производстве.

Тетралиновое α - ω (Tetralin-Gesellschaft)⁷ дает описание метода гидрогенизации водородом под давлением и при температуре не выше 200° в присутствии никкелевого катализатора так, как они гидрировали, например, α -кумаровую кислоту, ее замещенные производные, соли, эфиры и лактоны в α -гидрокумарини.

Hiers и Adams: В. 59, 162—70, С. 1926, I, 2578.

О восстановлении α -фенилен-уксуснопропионовой кислоты (см. выше).

Ranedo и Léon: А. esp. 23, 113—17; С. 1925, I, 2577.

Гидрогенизация α -дифенил-карбонной кислоты.

Гидрогенизация, проведенная в уксуснокислом растворе при комнатной температуре в присутствии платины, приводит к частично гидрированной гексагидро- α -дифенил-карбонной кислоте, а также к обоим изомерам пергидро- α -дифенилкарбонной кислоты.

Waser: Helv. 8, 117—25; С. 1925, I, 2225.

Заметки по гидрогенизации водородом в присутствии платинового катализатора.

При гидрогенизации бензойной кислоты в насыщенном на холоду спиртовом растворе в присутствии платины наблюдается образование эфира; в случае применения высших спиртов в качестве растворителей этого явления не наблюдалось.

Гидрогенизация α -бензоил-алино-коричной кислоты и α -окси- β -метокси- α -бензоил-амино-коричной кислоты протекает чрезвычайно медленно.

Ипатьев и Разуваев: В. 59, 306—11; С. 1926, I, 2092.

Гидрогенизация ароматических кислот и их солей под давлением.

Авторы восстанавливали водородом в специальной аппаратуре для высокого давления соли бензойной и салициловой кислоты, салициловую кислоту, β -оксибензойную и миндальнокислый натрий при температуре 275—300° и давлении 80 атм. исходные вещества в сухом состоянии смешивались с окисью никкеля.

Оказывается, что из солей бензойной кислоты гидрируются только соли щелочных и щелочно-земельных металлов, в то время, как цинковая, никкелевая и железная соль при этих условиях разлагаются.

Далее оказывается, что при гидрировании ароматических кислот под давлением происходит отщепление двуокиси углерода, если карбоксильная группа была в ядре, гидроксильная же остается незатронутой; наоборот, в боковой цепи карбоксил остается незатронутым, а гидроксил заменяется водородом.

Восстановление нитрогруппы

Ряд исследователей занимается изучением перехода нитрогруппы в аминогруппу и пытаясь выделить промежуточные продукты.

Напр., Nord'у⁸ удалось показать, что каталитическое восстановление нитробензола по способу Skita проходит через промежуточное образование фенилгидроксиламина. Косвенным доказательством ему послужило получение антрацила из нитробензальдегида при каталитическом восстановлении.

Cusmano⁹ несколько позже опубликовал результаты своей работы по каталитическому восстановлению нитробензола, после чего появились еще ряд его работ по восстановлению нитро-азоксибензолов и нитронов. При этом ему каждый раз удавалось проводить

¹ Freundenberg, В. 53, 193—200, С. 1923, I, 827.

² Hückel, В. 57, 1285—90, С. 1924, II, 2030.

³ Coffey, Rev. 42, 1026—32, С. 1924, I, 425.

⁴ Ranedo и Léon, А. esp. 21, 270—279, С. 1924, I, 688.

⁵ Casares и Ranedo, А. esp. 21, 519—26, С. 1924, I, 319.

⁶ Willstätter, Герм. пат. 336 212, от 19. 3. 19, С. 1021, IV, 145.

⁷ Tetralin-Ges. Герм. пат. 355 650 от 8. I. 20, С. 1922, IV, 499.

⁸ Nord, В. 52, 1705—12 (1919).

⁹ Cusmano, А. Chim. appl. 12, 123—30, С. 1920, III, 339; С. 51, I, 65—70С. 1921, III, 529; R. A. L. 29, II, 93—95, С. 1921, III, 780; G. 51, II, 306—09, С. 1922, I, 1017.

восстановление отдельными ступенями и выделять получающиеся в качестве промежуточных продуктов гидроксиламины.

Brand и Steiner¹ получили β-фенил-гидроксиламин с 80% выхода при восстановлении нитробензола в нейтральном растворе с платиновым катализатором. Выделенный гидроксиламин дальше удавалось на 90% перевести в анилин.

В сильно-щелочном растворе получается 80% гидразобензола и следы анилина.

Brochet² восстанавливал нитросоединения, растворенные в циклогексаноле, при 100—150° и давлении в 10—15 атм. в присутствии никелевого катализатора. В случае кислой реакции он получал непосредственно амины, в случае щелочной—азокси-, азо- или гидразосоединения. Выделить гидроксиламин ему не удалось.

Köhler и Drake³ гидрировали в присутствии платиновой черни соединения, содержащие нитрогруппу в алифатической боковой цепи.

Если в боковой цепи имеется двойная связь, то первым делом происходит присоединение к ней водорода. Далее идет восстановление нитро-группы через альдоксим, затем альдимин, наконец, получается амин. Гидрированию были подвергнуты ω-нитрозостирол, нитростильбен и дифенил-нитро-этилен; β, β-дифенил-динитро-этилен восстановлению не поддавался.

При каталитическом гидрировании γ-нитрокетонов, растворенных в метиловом спирте, в присутствии платиновой черни, в зависимости от условий получаются различные продукты в меняющихся отношениях.

Brown и Henke⁴ изучают каталитическое действие никкеля и меди. Никкелевый катализатор они готовили путем прокалывания азотнокислого никкеля при 450° и последующего восстановления полученной окиси в струе водорода при 380°. Медный катализатор готовили тем же методом, но при температуре 415° в первую стадию и 445° во вторую.

Для восстановления нитробензола эти исследователи считают наилучшей температуру 192° при никкелевом и 260° при медном катализаторе.

Далее они устанавливают, что выход анилина зависит от скорости подачи как водорода, так и паров нитробензола.

В другой работе те же ученые изучали каталитические свойства металлов Co, Fe, Ag, Sb, Mg, Cr и Al и окисей Mo, V, W, Se, Ca, Ba и Sr. Оказалось, что при быстрой подаче нитробензола серебро является прекрасным катализатором.

Изуение Pb и Bi показало, что смотря по условиям опыта, реакция может идти различно; например, в присутствии свинца могут получаться азоксибензол, азобензол или анилин.

Желтый свинцовый глет направляет восстановление в железной трубке при 290° в сторону образования азобензола, а для сурика, приготовленного из свинцовых белил, оптимальная температура реакции при прочих равных условиях лежит при 308°.

Добавление 1/2% окиси железа повышает общий выход, а 5% повышают выход анилина за счет азобензола.

5% меди останавливают катализ.

В присутствии висмута реакция должна вестись при 280—300°; кроме продуктов, получающихся в присутствии свинца, образуется еще гидразобензол.

В другой работе Brown и Henke⁵ переносят полученный при гидрировании нитробензола опыт на о-нитротолуол, легче поддающийся восстановлению. В присутствии никкеля они получили 86,8% о-толуидина, в присутствии Pb из нитробензола 93,4% анилина, в присутствии Pb из о-нитротолуола 94,8% о-толуидина, в присутствии Si из о-нитротолуола 97% о-толуидина и в присутствии Ag из о-нитротолуола 99% о-толуидина. Активность серебра быстро падает.

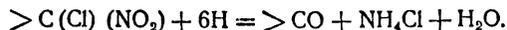
При работе с оловом в качестве катализатора, большое значение имеет, ведется ли реакция в железной или стеклянной трубке; в последнем случае можно поддерживать более низкую температуру. Например, при 294—295° в стеклянной трубке из о-нитротолуола было получено 93—94% о-толуидина, причем, повидимому, возможно повысить выход до 99%.

Tanaka⁶ восстановил нитрофенилуксусную кислоту в присутствии палладиевого катализатора в о-аминофенилуксусную кислоту; при работе с никкелевым катализатором Kelber⁷ для той же реакции расходуется только половина теоретического количества водорода, после чего гидрирование останавливается.

Schmidt и Ascherl: В. 58, 356—58; С. 1925, I, 1585.

Синтез α-оксикетонов.

Группа >C(Cl)(NO₂) путем каталитического восстановления переводится в группу >CO по схеме



¹ Brand и Steiner, В. 55, 875-87, С. 1922, I, 1367.

² Brochet, Bull. 88, 703—07, С. 1923, II, 959.

³ Köhler и Drake, Am. 44, 1281—89, С. 1923, III, 618; Am. 45, 2144—50, С. 1924, I, 910.

⁴ Brown и Henke, J. phys. Chem. 26, 161—90, С. 1922, I, 1138, 26, 272—87, С. 1922, II, 430; 26, 324—48, С. 1923, I, 507.

⁵ Brown и Henke, J. phys. Chem. 27, 52—64, С. 1923, III, 369; 27, 739—60, С. 1924, I, 728.

⁶ Tanaka, Chem. Z. 48, 25, С. 1924, I, 1878.

Таким образом эта реакция может служить и для получения α -окси-кетонов.

— и Maueг: В. 58, 2430—34; С. 1926, I, 617.

Каталитическое гидрирование алифатических нитро-спиртов в присутствии палладия, осажденного на серноокислом бари в соответствующие производные гидроксилamina.

Были подвергнуты гидрогенизации следующие соединения: нитрометан, нитро-этанол, 1-нитро-пропанол- (+ 2) в водном щавелевокислом растворе; 1-нитро-бутанол- (+ 2), 1-нитро-пентанол- (+ 2) в 96% спиртовом щавелевокислом растворе; 4-нитро-2-метил-бутанол- (+ 3) в водно-спиртовом щавелевокислом растворе; 5-нитро-2-метил-пентанол- (+ 4) в 96% спиртовом уксуснокислом растворе и 1-ни.ро-октанол- (+ 2) в водно-спиртовом уксуснокислом растворе.

Выходы составляли 69—98% теоретических.

Case: Am. Soc. 47. 3005—09; С. 1926, I, 1533.

Производные п-оксиметил—бензойной кислоты.

4-оксиметил-3-нитробензойно-этиловый эфир в присутствии коллоидальной платины восстанавливался водородом в соответствующий amino-эфир.

Waser: Helv. 8. 773—79; С. 1926, I, 1401.

Исследования соединений фенил-аланинового ряда. VII Синтез 1-3, 4, 5 — триоксифенилаланина.

В одной из стадий работы автор гидрировал 1-3,5-динитротиразон водородом в присутствии платины в соляно- или серноокислом растворе, получая 1-3,5-диаминтирозин.

— Helv. 8, 117—25; С. 1925, I, 2225.

Заметки по каталитическому гидрированию водородом в присутствии платины.

70 г нитроантипирина растворяли в 1 литре ледяной уксусной кислоты и в течение месяца подвергали при комнатной температуре гидрированию водородом и в то же время ацетилированию: получался N-ацетил-амино-антипирин.

Parrell и Lowy: Am. Soc. 48 (1926), 778—82.

Каталитическое восстановление α -нитронафталина в α -нафтиламин.

Применяя в качестве катализаторов палладиевую чернь, окись платины и палладия в виде смеси или никкель и проводя реакцию в растворе, пользуясь в качестве растворителей глицерин, глицирином, водой или изопропиловым спиртом, авторы получали выходы до 95%.

Feldman: Giorn. di Chim. ind. ed appl. — 7, 406—08; С. 1926, I, 84.

Каталитическое восстановление водородом в присутствии никкеля.

Каталитическое восстановление в присутствии никкеля применяется для некоторых технически важных продуктов:

1-амино-2-оксинафталин-6 сульфоновой кислоты натрия из 1-нитрозо-2-оксинафталин-6-сульфоновой кислоты натрия; 2-амино-4-нитрофенола и 2,4-диаминфенола из 2,4-динитрофенола, в зависимости от того, проводится ли восстановление частично или количественно; 2,4-диамино-4-окси-дифениламина из 2,4-динитро-4-окси-дифениламина; 1,5-диаминонафталин-3,7-дисульфоновой кислоты из 1,5-динитронафталина-3,7-дисульфоновой кислоты. Присутствующая при этом 1,8-динитронафталин-3,6-дисульфоновая кислота при указанных условиях не гидрируется.

Патентная литература

Реакции каталитического восстановления ароматических нитросоединений проводятся в жидкой или парообразной фазе.

Баденская анилиновая и содовая фабрика ¹ (Badische Anilin- u. Soda-Fabrik) описывает способ восстановления водородом или смесью окиси углерода с водяным паром при 200—300° в вертикальных цилиндрах в присутствии медного катализатора; последний готовится восстановлением окиси меди приблизительно при 200°.

Legg и Adam ² пользуются катализатором из окиси меди, над которой прогоняются нитросоединения в парообразном состоянии вместе с водородом или веществами, легко отдающими водород (напр., легко окисляющимися спиртами, не дающими альдегидов); реакция проводится при 270°.

v. Girseward ³ восстанавливает нитробензол под высоким давлением (100 атм.) и при температурах, лежащих выше точки кипения анилина (200—280°). Водород он разбавляет углекислотой, а в качестве наполнителей употребляются тела, обладающие большой поверхностью, напр., кизельгур и т. п., пропитанные никкелевым катализатором.

Brochet ⁴ в двух германских патентах дает описание своего способа восстановления нитробензола.

¹ Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Герм. пат. 328 339 от 21. 6. 14; Герм. пат. 331 303 от 12. 7. 14.

² Legg и Adam, Англ. пат. 166 283 от 24. 12. 19, С. 1921, IV, 1009; Амер. пат. 1 447 557 от 22. 12. 23, С. 1923, IV, 722.

³ v. Girseward, Герм. пат. 281 100 от 6. 2. 14; Герм. пат. 343 324 от II. 2. 14, С. 1922, II, 143.

⁴ Brochet, Герм. пат. 329 773 от 29. 8. 12, С. 1921, II, 226; Герм. пат. 334 964, от 9. 8. 13, С. 1921, II, 961.

Lance¹ восстанавливает жидкий нитробензол газообразным H₂ или смесью H₂ с CO; в качестве катализаторов он пользуется Fe, Cu и Ni. Реакция проводится при повышенных температуре и давлении (например, в присутствии медного катализатора между 200 и 400°).

Тетралиновое о-во (Tetralin-Ges.),² а также Бремен-Безиггеймеровские фабрики масел³ (Bremen-Besigheimer Öl-Fabriken) применяют к восстановлению нитросоединений методы, ранее испытанные ими на других классах соединений.

Roma и Pellegrini⁴ готовят м-фенилендиамин, восстанавливая чистый м-динитробензол при 110° и давлении в 8—10 атм. водородом в присутствии какого-либо из обычных гидрирующих катализаторов; реакция ведется в водной суспензии.

Те же авторы⁵ восстанавливают α-нитронафталин по тому же методу в α-нафтиламин, но при более низкой температуре и давлении.

Далее они же⁶ получают аминсульфокислоты, нитруя нафталин-сульфокислоты и восстанавливая полученные нитропродукты водородом в присутствии катализаторов.

Skita,⁷ применяя свой способ гидрирования к восстановлению непредельных органических соединений с алифатически-связанной нитрогруппой, получает соответствующие амины.

Вгown и Henke: Амер. пат. 1451 489 от 21. 9. 21; С. 1925, II, 1800.

Приготовление азокси-, азо-, гидразо- и amino-соединений.

Ароматические нитросоединения прогоняют в парообразном состоянии с водородом или водород-содержащими газами над тонко-раздробленным свинцом, висмутом или танталом при 200—260°. По утверждению авторов этот способ значительно превосходит способы, в которых применяются обычные гидрирующие катализаторы.

— Амер. пат. 1 456 969 от 5. 6. 22; С. 1925, II, 1800.

Способ получения ароматических аминов путем восстановления соответствующих нитро-соединений.

Нитросоединения в парообразном состоянии подвергаются действию водорода при 200—350° в присутствии катализатора, содержащего какое-либо соединение олова. По этому методу будто бы не образуются побочных продуктов.

Roma и Pellegrini: Англ. пат. 227 481 от 27. 8. 23; Франц. пат. 559 731 от 12. 12. 22; С. 1926, I, 496.

Способ приготовления α-нафтиламина

α-Нитронафталин в водной суспензии обрабатывается при нагревании и под давлением водородом или водород-содержащим газом в присутствии тонко-раздробленных металлов.

— Франц. пат. 559 730 от 12. 12. 22; Франц. пат. 559 732 от 12. 12. 22; С. 1926, I, 497.

Способ приготовления первичных ароматических аминов путем каталитического восстановления соответственных нитро- или динитро-соединений.

Способы, описанные в Англ. пат. 559 731, применяются для приготовления анилина, толуидинов и ксилидинов из соответствующих нитропроизводных углеводов, а также ароматических диаминов, вроде м-фенилендиамина или м-толуилен-диамина из м-динитробензола или м-динитротолуола.

— Франц. пат. 569 318 от 23. 12. 22; С. 1926, I, 497.

Получение и разделение 1-аминонафталин-8- и 1-аминонафталин-5-моносulьфоновых кислот.

Образующуюся при нитровании нафталин-1-сульфоновой кислоты смесь 1-нитронафталин-8- и -5-моносulьфоновых кислот в виде натриевых солей в нейтральном водном растворе подвергают обработке водородом в присутствии металлических катализаторов. Водород может быть заменен водяным генераторным или сжатым сернистым газом. Натриевая соль 1-аминонафталин-5-сульфоновой кислоты переходит в раствор, тогда как соль 1-аминонафталин-8-моносulьфоновой кислоты остается нерастворенной.

Гидрирование соединений с двойной связью между углеродом и азотом

Гидрирование гидразонов и азинов

Mailhe⁸ применяет способ Sabatier к каталитическому гидрированию альдазинов и кетазинов; получает соответствующие амины. Тем же способом ему удалось восстановить

¹ Lance, Франц. пат. 524 827, Chem. Z. 47, 213; Франц. пат. 527 400 от 21. 7. 16, С. 1922, IV, 760.

² Tetralin-Ges., Франц. пат. 520 085 от 9. 7. 20, С. 1921, IV, 514; Герм. пат. 333 157 от 18. 3. 16 С. 1921, II, 838; Англ. пат. 170 867 от 10. 8. 20, С. 1922, II, 443; Герм. пат. 406 064 от 4. 3. 21 (см. также Riedel: Герм. пат. 408 665 от 28. 7. 22).

³ Bremen Besigh. Olfabr., Герм. пат. 312 668 от 12. 3. II, С. 1919, IV, 154; Герм. пат. 329 471 от 23. I. 12. С. 1921, IV, 291.

⁴ Roma и Pellegrini, Франц. пат. 559 732 от 12. 12. 22.

⁵ Roma и Pellegrini, Англ. пат. 227 481 от 27. 8. 23.

⁶ Roma и Pellegrini, Англ. пат. 190 114 от 19. 9. 22, С. 1923, II, 963; Франц. пат. 550 850 от 1. 5. 22, С. 1923, IV, 593; Швейц. пат. 102 539 от 26. 8. 22, С. 1924, I, 2634.

⁷ Skita, Герм. пат. 406 349 от 26. 11. 22.

⁸ Mailhe, Saoutchouc u. Guttapercha 17, 10185—88; С. г. 170, 1130—23; 1265—67, С. 1920, III, 182, Bull. 27, 441—47, С. 1920, III, 663; С. г. 172, 1107—10, С. 1921, III, 307; 174, 465—67, С. 1922, I, 860; Bull. 31, 340—44, С. 1923, I, 308; 33, 83—89, С. 1923, III, 1360.

фенилгидразоны кетонов в анилин или другие первичные амины, в то время, как фенилгидразоны альдегидов разлагались без участия водорода, главным образом, на анилин и нитрилы.

Mailhe получал также гидроароматические амины, соответствующие кетонам, восстанавливая полученные из этих кетонов гидразоны или кетазины при температурах не выше 200°.

Bailey¹ с сотрудниками восстанавливал гидразоны, семикарбазоны и азины в присутствии коллоидальной платины.

В той же области, но вполне независимо от названных американских исследователей, работал Тайпале,² применяя по существу те же методы.

Spreyer и Sarre³ в ходе своего исследования коденна обнаружили, что оксикоденингидразон может быть восстановлен в соответствующий кетимин, в то время, как дигидрооксикоденингидразон не поддается восстановлению.

Goodwin и Bailey: *Am. Soc.* 47, 167—74; С. 1925, I, 1407.

Восстановление фенилгидразонов.

Описывается гидрирование ацетон-фенил-гидразона и кетогексаметилен-фенил-гидразона в солянокислом спиртовом растворе в присутствии платины.

Тайпале: *Ж. Р. Ф.-Х. О.* 56, 81—107; С. 1926, I, 871.

Каталитическое гидрирование азинов. Статья 3-я. Гидрирование ди-изобутилен-азина.

Гидрирование оксимов и нитрилов

Mignonas,⁴ гидрируя кетоксимы в спиртовом растворе при комнатной температуре в присутствии никкелевого катализатора, получал кетамин.

Гидробензамид в результате гидрирования при 15—18° в безводной среде дал приблизительно равные количества бензиламина и бензаль-бензиламина.

Растворяя альдегид или кетон в 72% -ом спиртовом растворе аммиака, считая на каждую молекулу альдегида или кетона по 1—2 молекулы аммиака, и подвергая далее раствор гидрогенизации при комнатной температуре в присутствии никкелевого катализатора, он получал соответствующие амины.

Skita⁵ точно также переводит гидроароматические кетоны сначала в оксимы и затем гидрирует в присутствии коллоидальной платины в соответствующие амины; в зависимости от реакции растворителя получается то один, то другой стереоизомер.

Гулевич⁶ исследовал течение реакции при каталитическом восстановлении оксимов в присутствии коллоидальной платины. Он установил, что кетоксимы, за исключением бензофеноноксима не восстанавливаются в присутствии этого катализатора, в то время, как оксимы формулы $RHC=NOH$, смотря по условиям опыта, дают меняющиеся количества первичных, вторичных и третичных аминов.

В ходе своих исследований по восстановлению двойной связи между углеродом и азотом Rosenmund и Pfankuch⁷ установили, что бензальдоксим в присутствии палладия восстанавливается преимущественно во вторичный амин, а уксуснокислая соль его — в первичный.

Ott⁸ патентует способ получения оксибензиламидов непредельных жирных кислот, обладающих вкусом перца; он восстанавливает оксимы оксиальдегидов в присутствии катализаторов и обрабатывает полученные оксибензиламины хлорангидридами непредельных жирных кислот.

Rupe⁹ на основании своих работ по каталитическому восстановлению алифатических и ароматических нитрилов приходит к заключению, что схема реакции Рааля¹⁰ является неправильной и может годиться только для объяснения некоторых побочных реакций при гидрировании бензонитрила. Сам Rupe дает следующую схему:

¹ Bailey и сопр., *Am.* 43, 2597, С. 1922, III, 340; 44, 1557—64, С. 1923, I, 330; 2556—61, С. 1923, I, 1392; В. 56, 1799—1800, С. 1923, III, 779; *Am.* 45, 3001—08, С. 1924, I, 1521.

² Тайпале, В. 56, 954—62, С. 1923, I, 1569; В. 56, 1247, С. 1923, III, 194. В. 56, 1794—98, С. 1923, III, 778; *Ж. Р. Ф.-Х. О.* 34, 638—72, С. 1924, I, 903.

³ Spreyer и Sarre, В. 57, 1422—27, С. 1924, II, 2041.

⁴ Mignonas, С. г. 170, 936—38, С. 1920, III, 86; 171, 114—117, С. 1920, III, 55С 1148—50 С. 1921, I, 809; 172, 223—26, С. 1921, I, 669 (см. также Франц. пат. 529 159 от 3. 7 20, С. 1922, IV, 947).

⁵ Skita, U. а. В. 53, 1792—1806, С. 1920, III, 920.

⁶ Гулевич, В. 57, 1645—53. С. 1924, II, 2399.

⁷ Rosenmund и Pfankuch, В. 56, 2258—62. С. 1924, I, 177.

⁸ Ott, Герм. пат. 383 536 от 6. 8. 20, С. 1924, I, 2009.

⁹ Rupe, *Helv.* 5, 937—942, С. 1923, I, 584; 6, 880—892, С. 1923, III, 1468; 865—880, С. 1923, III, 1467.

¹⁰ Paal и Gerum, В. 42, 1553—59. С. 1909, I, 1803.

Rupe и Hodel: *Helv.* 7, 1023—30; С. 1925, I, 497.

Каталитическое восстановление изо-бутил-нитрила и α -циан-камфары.
— и Gisiger: *Helv.* 8, 338—51в, С. 1925, II, 1358.

Каталитическое гидрирование нитрилов.

— Metzger и Vogler: *Helv.* 8, 848—52; С. 1926, I, 1399.

О восстановлении некоторых алифатических нитрилов. Восстановление нитрила ацетил-мочевины.

Гидрирование проводится в присутствии никкеля (катализатора берется вдвое больше исходного материала). Простые нитрилы углеводов жирного ряда и нитрил-бензила дают при гидрировании почти исключительно вторичные основания.

— и Vogler: *Helv.* 8, 832—38; С. 1926, I, 1397.

О восстановлении ароматических нитроцианистых соединений.

Нитрогруппа легко поддается восстановлению. Образующаяся аминогруппа оказывает на группу нитрила защитное действие тем более сильное, чем ближе расположены друг к другу обе группы.

— и Metzger: *Helv.* 8, 838—48; С. 1926, I, 1398.

О каталитическом восстановлении некоторых цианистых производных нафталина

Grignard и Escouffrou: С. г. 180, 1883—87; С. 1925, II, 1424.

О каталитическом восстановлении нитрилов под уменьшенным давлением. Синтез альди-минов.

Гидрируется бензил-нитрил при 200° и 220 мм давления в присутствии окиси платины или никкеля, осажденных на пемзе; получается фенил-ацетальдимин. Бензонитрил при гидро-генизации при 175° и давлении ниже 10—12 мм в присутствии никкеля, осажденного на пемзе, дает бензальдимин.

Carothers и Jones: *Am. Soc.* 47, 3051—57; С. 1926, I, 1649.

Способ получения первичных аминов в результате каталитического восстановления нитрилов.

Каталитическое восстановление бензонитрила, о- и п-толу-нитрила и бензилнитрила растворенных в уксусном ангидриде, в присутствии окиси платины при комнатной температуре приводит к образованию легко-омыляемых концентрированной соляной кислотой ацетильных производных соответствующих первичных аминов. В то время, как эти последние образуются с достаточным выходом, вторичные амины не образуются вовсе.

Патентная литература

Rupe: Швейц. пат. 108 704 от 30. 6. 23; Швейц. пат. 109 066 от 30. 6. 23; С. 1926, I, 496.

Приготовление вторичных оснований нафталинового ряда.

α - или β - нафтонитрилы восстанавливаются водородом в присутствии никкеля.

Riedel A.-G.: Герм. пат. 423 132 от 4. 3. 24; С. 1926, I, 3629.

Приготовление нормальных ар-алкилированных ароматических аминов.

Арилиденамины, получающиеся при конденсации ароматических альдегидов с ароматическими моно-или полиаминами или их замещенными производными, подвергаются восстановлению водородом или водород-содержащими газами в присутствии катализаторов группы железа, к которым могут быть добавлены тяжелые металлы, их окиси или соли.

При проведении реакции при температурах ниже 180° получаются почти количественные выходы без разрыва связи между углеродом и азотом, сопровождающиеся присоединением водорода.

Восстановление гетероциклических соединений

Из числа циклических соединений, содержащих кислород в кольце, рядом исследователей были подвергнуты гидрированию фурановые производные.

Pringsheim¹ в результате каталитической гидрогенизации фурфурола и фурилового спирта по методу Sabatier получил, как и другие исследователи до него, в качестве главного продукта фуран. Wienhaus,² гидрировавший фурфурол и фуриловый спирт по методу Рааля в присутствии коллоидальной платины или палладия, осажденного на животном угле, получил тетрагидро-фуриловый спирт.

Kaufmann и Adams³ также гидрировали фурфурол и другие производные фурана в присутствии окиси платины, активированной 1% хлорного железа в тетрагидро-фуриловый спирт или тетрагидро-фурановые производные.

Scheibler, Sotschek и Friese⁴ для получения чистого тетрагидрофурфурола исходят из уксуснокислого эфира фурфурола $C_4H_3O \cdot CH(OCOCH_3)_2$, который гидрируют в жирном растворе в присутствии палладинированного животного угля. Продукт гидрогенизации после омыления дает тетрагидрофурфурол.

¹ Pringsheim, В. 53, 114—118, С. 1920, I, 427.

² Wienhaus, В. 53, 1656—66, С. 1920, III, 886.

³ Kaufmann и Adams, *Am.* 45, 3029, С. 1924, I, 2125.

⁴ Scheibler, Sotschek и Friese, В. 57, 1443—48. С. 1924, II, 2153.

Fischer и Niemann,¹ занимавшиеся изучением желчных красителей, также подвергли гидрогенизации одно фурановое производное — билирубин — в присутствии палладиевого катализатора.

Brosche² гидрировал γ -пирон, α - α -диметилпирон и щавелевокислый эфир окиси мезитила в присутствии палладинированного животного угля или коллоидального палладия. Реакция протекала чрезвычайно медленно.

Имеется также большое количество работ по восстановлению азот-содержащих колец, Зелинский,³ чтобы избежать разложения, имеющего место при гидрогенизации пиридина в присутствии никкеля по методу Sabatier, применяет палладиевый или платиновый катализатор, при чем получает при 150° почти количественные выходы. При этом он делает интересное наблюдение, что после гидрогенизации пиридина, платиновый катализатор, в противоположность палладиевому, годится еще для гидрогенизации бензола, между тем как оба катализатора после работы по дегидрогенизации больше не способны гидрировать.

По гидрированию хинолинового ряда имеется несколько работ v. Braun'a.⁴ Он провел почти количественно гидрогенизацию хинолина, очищенного через сернокислую соль его, при 210—215° и 20 ат. давления, получив тетрагидрохиолин. Водород присоединяется почти исключительно к пиридиновому кольцу. При 250° наряду с пиридиновыми основаниями образуется декагидрохиолин.

v. Braun, на основании своих работ по гидрированию производных хинолина, уславливает следующее правило: при гидрогенизации самого хинолина или его производных, содержащих замещенные группы в бензольном кольце, водород присоединяется к пиридиновому кольцу, тогда как в случае алкилированного пиридинового кольца гидрируется бензольное. Если же оба кольца содержат боковые цепи, то направление гидрогенизации идет безразлично к обоим.

Skita⁵ удалась гидрогенизация значительно труднее поддающегося восстановлению изохинолина; гидрируя его в присутствии коллоидальной платины, он получил сначала тетрагидроизохинолин, затем декагидроизохинолин.

v. Braun⁶ показал, что при гидрогенизации индола и некоторых его производных, как-то метилкетола, скатола и N-метилкетола получаюся пергидросоединения только у замещенных в нитроловом кольце производных индола.

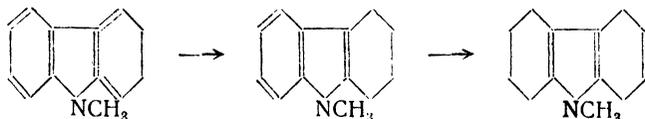
У самого же индола происходит разрыв кольца с образованием о-этиланилина, который далее гидрируется в о-этилгексагидроанилин.

У замещенных производных разрыв кольца наступает при более высоких температурах, при чем защитное влияние боковой цепи тем меньше, чем она дальше от азота индола.

Еще раньше Путохин⁷ гидрировал пиррол при 200° в присутствии никкеля и получил пирролидин и некоторые побочные продукты, образовавшиеся в результате разложения и разрыва кольца.

Перенеся метод Schroeter'a на гидрогенизацию карбазола, v. Braun⁸ установил, что сам карбазол не поддается восстановлению из-за отравляющих примесей. Зато увенчался успехом его попытки гидрогенизации сначала N-метилированных, а затем, N-этилированных производных его.

Ему удалось изолировать производные тетрагидро-карбазола, которые далее гидрировались в октагидрокарбазол. Дальше гидрогенизация не шла.



Fischer⁹ проводил при обыкновенной температуре гидрогенизацию алкилированных пирролазокрасителей в присутствии приготовленного по Willstätter'y платинового катализатора.

Perkin¹⁰, в целях установления строения гидрировал ацетилгармалин в присутствии Pd в ацетилгидрогармин.

¹ Fischer и Niemann, Z. f. phys. Ch. 127, 317 — 28, С. 1923, II, 310.

² Brosche, В. 56, 2012 — 15, С. 1923, III, 1413; В. 56, 2132 — 35, С. 1923, III, 1619.

³ Зелинский и Борисов, В. 57, 150 — 53, С. 1924, I, 1142.

⁴ v. Braun, В. 55, 3779 — 92, С. 1923, I, 597; В. 56, 1338 — 50, С. 1923, III, 307; В. 57, 383 — 392, С. 1924, I, 2258.

⁵ Skita, В. 57, 1977.

⁶ v. Braun, В. 57, 392 — 403, С. 1924, I, 2260. Willstätter и v. Braun, В. 58, 385; v. Braun и Benzer, В. 58, 387.

⁷ Путохин, В. 55, 2742 — 48, С. 1923, I, 318.

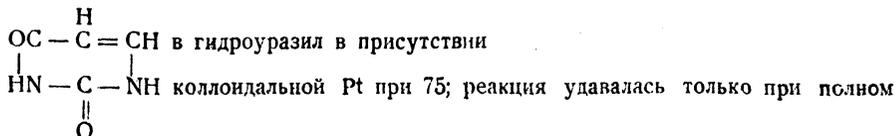
⁸ v. Braun, В. 55, 3792 — 3803, С. 1923, I, 598.

⁹ Fischer, В. 56, 512 — 19, С. 1923, I, 839.

¹⁰ Perkin, Soc. 125, 657 — 63, С. 1924, I, 2521.

Hess,¹ также для установления строения кускигрина гидрировал неопределенную смесь ди-(N-метил- α -пирролидин) метана с лишненными метила производными в присутствии коллоидальной платины; получилась смесь предельных соединений.

Brown и Johnson² гидрировали уразил



отсутствии серы.

В своей работе по антипирину Thoms и Schnupp³ между прочим, установили, что он не поддается гидрогенизации ни по Skita, ни по Willstätter'у, и только метод Sabatier дает удачные результаты.

По гидрогенизации алкалоидов имеются работы Speyer'a⁴ с сотрудниками, Skita,⁵ Wieland'a⁶ и Dulland'a⁷, продукты получаются разные в зависимости от способа работы. Scheibler, Sotschek и Friese: B. 58, 1961; C. 1526, I, 90.

О тетрагидрофуруроле. Поправка (см. стр. 329).

Pierse и Adams. Am. Soc. 47, 1098—1104; C. 1925, II, 169.

Окись платины, как катализатор при восстановлении органических соединений.

Восстановление алкилфуриловых спиртов. При каталитическом восстановлении алкилфуриловых спиртов в присутствии платиновой черни получаются главным образом алкилтетрагидрофуриловые спирты наряду с малыми количествами гликолей. Добавление хлорного железа значительно ускоряет реакцию.

Kariyone. J. Pharm. Soc. Jap. 1925, № 515, I—2; C. 1925, I, 2376.

О гидрировании фурановых производных.

В качестве катализаторов автор пользовался платиной или палладием в различных формах. В противоположность неопределенным производным бензола (стиролу) в неопределенных фурановых производных одновременно гидрируются двойные связи фуранового ядра и боковых цепей. Результаты автор сводит в таблицу.

Hans Fischer и Niemann. Z. physiol. Ch. 146, 196—218; C. 1925, II, 2166.

О желчных красках.

Каталитическая гидрогенизация билирубина (см. стр. 330) в мезобилирубиц в присутствии палладия значительно ускоряется, если ее проводить на водяной бане. и Wallach. B. 58, 2818—22; C. 1926, I, 1405.

Синтез, 2,4-диметил-5-карбэтокси-3-винил-пиррола и перевод его в крипто-пиррол. Каталитическая гидрогенизация 2,4-диметил-3-винил-пиррол-5-карбоновой кислоты в присутствии 10% платиновой черни дает 2,4-диметил-3-этил-пиррол-5-карбэтокси-пиррол. Точно также 2,4-диметил-3-винил-5-карбэтокси-пиррол. Восстановление водородом в момент выделения не удается. Wibaut. R. 44, 1101—05; C. 1926, I, 2471.

О приготовлении N-метил-пирролидина путем каталитического гидрирования N-метил-пиррола.

Восстановление пирролинов в пирролины водородом в момент выделения не удается; напротив, каталитическое гидрирование в присутствии окиси платины дает хорошие результаты. v. Group и Schögnig. B. 58, 215—6—61; C. 1926, I, 660.

О гидрированных карбазолах.

Авторам удалась лишь в незначительной мере гидрогенизация октогидрокарбазолов, строение которых их интересовало, в додекагидропроизводные.

Wieland и Kotake A. 444, 69—93; C. 1925, II, 1441.

О строении морфиевых алкалоидов.

В 5³, 2009—12; C. 1926, I, 952.

О строения тебаина.

Гидрогенизация тебаина и его производных.

Giemsa. B. 58, 87—96; C. 1925, I, 1085.

О хинных алкалоидах. Об апохинине.

Апохинин не поддавался гидрогенизации в присутствии никкеля.

¹ Hess, B. 53, 781—809, C. 1920, III, 194.

² Brown и Johnson, Proc. Nation. Wash. 7,75—77, C. 1922. I. 11147; Am. 45,2702—68. C. 1924, I, 1934; Am. 45, 2702—68, C. 1924, I 2435

³ Thoms и Schnupp, A. 434. 296 312, C. 1924, I, 332.

⁴ Speyer и Freund, B. 53, 2250, C. 1921, I, 408; Siebert, B. 54, 1519—31, C. 1921, III, 548; Becker, B. 55, 1329—39, C. 1922, III, 269; Krauss, A. 432, 233—65, C. 1924, I, 672; Sarre, B. 57, 1404—1421, C. 1924, II, 2039; B. 57, 1422—27, C. 1924, II, 2041.

⁵ Skita, B. 54, 1360—64, C. 1921, III, 548

⁶ Wieland и Koralek, A. 433. 267—71, C. 1924, I, 1040

⁷ Gulland и Robinson, Soc 123, 998—1011, C. 1924, I. 52.

Патентная литература

Патенты Skita, ¹ Merck, ² Boehringer'a ³ и Knoll'a ⁴ касаются гидрогенизации алкалоидов. Из них особенно интересны патенты фирмы Knoll, ибо по ним получают кетопроизводные ряда морфия, при чем приходится применять сравнительно большие количества платиновой или палладиевой черни в качестве катализатора.

Riedel AG: Герм. пат. 423 026 от 10. 8. 23; С. 126, I, 2842.

Способ получения ар-тетрагидро-оксихинолина.

2,4-диметил-6-оксихинолин обрабатывают молекулярным водородом в присутствии никкель содержащего катализатора при 180 — 190° и под давлением.

Knoll: Австр. пат. 102 308 от 6. 10. 24; Швейц. пат. 112 098 от 6. 10. 24.

Дигидрокодеинон из лебаина.

Howards and Sons Ltd.: Англ. пат. 250 380 от 24. 3. 25.

Каталитическая гидрогенизация цинхолиновых алкалоидов.

Применяя катализатор из никкелевой группы (никкель, железо, кобальт, медь) при 30° получают гексагидропроизводные.

Восстановление галоидных соединений

Rosenmund ⁵ проводит ряд работ по каталитическому восстановлению насыщенных и ненасыщенных хлорангидридов кислот в соответствующие альдегиды. В качестве катализатора он пользуется палладием, добавляя, в духе своей теории о влияниях на катализаторы, небольшие количества отравляющих веществ (хинолина).

Ему удалось, между прочим, восславнить хлористый бензоил в бензойный альдегид, хлорангидрид коричной кислоты в коричный альдегид и хлорангидрид-о-хлор-коричной кислоты в соответствующий альдегид.

Sabatier и Mailhe ⁶ получали при каталитическом гидрировании галоид-содержащих вкусовых эфиров вкусный эфир и галоидоводород.

Несколько позднее Mailhe ⁷ дает обзор своих работ по гидрогенизации полигалоидных соединений.

Независимо от него Kelber ⁸ сообщает о своих исследованиях относительно влияния рода галоида и его положения на легкость удаления его из органического соединения посредством каталитического гидрирования. На основании своих опытов, проведенных с никкелевым катализатором, он находит, что:

1. галоид из ароматических соединений удаляется легче, чем из алифатических;

2. чем выше атомный вес галоида, тем легче его восстановить;

3. в ароматических дву-замещенных соединениях галоид в о-положении труднее замещается водородом, чем в п-положении.

Работы Kelber'a и Mailhe дополняются работами Schwartz'a. ⁹

Последний работал над каталитической гидрогенизацией ароматических фтор-содержащих соединений в присутствии платиновой черни. Оказалось, что фтор вообще с трудом замещается водородом, в боковых цепях замещается очень неполно или даже вовсе не замещается, так что у ароматических соединений, содержащих фтор в боковой цепи, восстановление ограничивается гидрированием ядра и замещением гидроксила, фтор из фтористого бензилидена еще может быть замещен водородом, тогда как из бензотрифторида галоид не восстанавливается.

Spreyer и Sarre ¹⁰ в своих работах по группе морфия подвергали гидрогенизации бромкодеинон в присутствии палладинированного угля в слабоуксуснокислом растворе; получали дигидрокодеинон.

Далее работали над удалением галоида или галоидоводорода из хлорированных органических соединений v. Euler и Fahlander. ¹¹ Они нашли, что наилучшим катализатором является

¹ Skita, Герм. пат. 407 118 от 16. 5. 22; Швейц. пат. 106 333 от 14. 5. 23.

² Merck, Гол. пат. 6 669; Гол. пат. 6 672 от 10. 6. 21, С. 1922, II, 1219 (см. также Freund и Spreyer, Герм. пат. 296 816 от 20. 4. 16, С. 1917, I, 716).

³ Boehringer, Австр. пат. 92 385 от 31. 10. 14, С. 19⁰³, IV, 665 (см. также Герм. пат. 306 939 от 11. 11. 13, С. 1918, II, 421; Герм. пат. 307 894 от 25. 12. 13).

⁴ Knoll, Герм. пат. 365 683 от 22. 3. 21, С. 1923, II, 916; Герм. пат. 380 919 от 8. 7. 22, С. 1924, I, 1272.

⁵ Rosenmund, loc. cit.

⁶ Sabatier и Mailhe, С. г. 169, 758 — 61 (1920). С. 19⁰⁰, I, 523.

⁷ Mailhe, Caoutchouc et Guttapercha, 18, 10908 — 11, С. 1921, III, 467; Bull. 29, 535 — 39, С. 1922, I, 1395.

⁸ Kelber, В. 54, 2255, С. 1921, III, 1403.

⁹ Schwartz, Bull. Belg. 6 (1920) 399 — 417, С. 1921, III, 32; Bull. Belg. 9 (1923) 546 — 57, С. 1914, I, 418.

¹⁰ Spreyer и Sarre, В. 57, 1404 — 09 С. 1924, II, 2039.

¹¹ v. Euler и Fahlander, Allgem. Ch. 103, 171 — 81, С. 1923, I, 35.

окись серебра. Далее в этой же области имеются работы Gardner'a и Bielouss,¹ затем Faragher и Garner'a.²

Mauthner: J. pr. 112, 60 — 64; С. 1926, I, 1801.

О новом методе синтеза о-ванилина и о-вератрового альдегида.

Автор восстанавливает карбометоксигваякол-о-карбоновый хлорангидрид в карбометокси-о-ванилиновый альдегид, работая в безводном толуоле в присутствии палладия, осажденного на серноокислом барии по методу Rosenmund'a.

Zetzsche и Arnd: Helv. 8, 591 — 96; С. 1926, I, 301.

Влияние хлорангидрида фосфорной кислоты на каталитическое восстановление хлорангидридов органических кислот. Добавление хлорокиси фосфора ослабляет реакцию восстановления.

Enderlin, Flütsch и Menzi: Helv. 9, 177 — 81; С. 1926, I, 1976.

Пригодность различных растворителей для синтеза альдегидов из хлорангидридов кислот в присутствии катализаторов.

Кроме ксилола, пригодными оказались тетралин, декалин, анизол и скипидар.

и Loosli: Helv. 9, 182 — 85; С. 1926, I, 1976.

К вопросу о каталитическом восстановлении некоторых хлорангидридов кислот.

Хлорангидриды фталевой, бензойной, метил-бензойной и диэтил-малоновой кислот не удалось перевести в соответствующие альдегиды.

Rojahn и Trieloff: A. 445, 296 — 306; С. 1926, I, 933.

О приготовлении гегероциклических альдегидов. Триазол-альдегиды.

Хлорангидриды триазолкарбоновых кислот дают при восстановлении по Rosenmund'у даже без добавления регулирующих веществ соответствующие альдегиды.

— и Kühling: A. 264 (1926), 337—47.

О синтезе альдегидов по Rosenmund'у в гегеро-циклических системах. Об 1-метил-пиразол-3-, 4 и -5-альдегидах.

В то время как 1, 3, 5-триметилпиразол-4-карбоновый хлорангидрид в присутствии алладиевого катализатора, осажденного на серноокислом барии, удается восстановить в альдегид лишь в крайне незначительной степени, для 1,5-диметил-пиразол-3-карбонового и 1,4-диметил-пиразол-3-карбонового хлорангидридов реакция протекает очень хорошо.

— и Schulten. A. 264, 348—55.

О синтезе альдегидов по Rosenmund'у из серу- и азот-содержащих веществ.

В рядах тиофена, пиридина и хинолина хлорангидриды кислот при восстановлении дают только следы альдегидов.

Spreyer и Rosenfeld: B. 58, 1110—13; С. 1925, II, 1983.

Приготовление монобром- и монохлоркодеина и их поведение при каталитическом восстановлении.

Патентная литература

Rosenmund³ и его сотрудники Zetzsche⁴ патентовали синтез альдегидов из хлорангидридов кислот путем каталитического восстановления.

Рейнская фабрика камфары⁵ (Rheinische Kampferfabrik) приготавливает ароматические сульфокислоты, замещая галоид в сульфокислотах, содержащих галоид в ядре, водородом; она обрабатывает водный щелочной раствор сульфокислот водородом в присутствии катализаторов при температурах от 200 до 300° то под давлением, то без него. В качестве примера приводится получение п-цимол-3-сульфокислоты из 2-галоид-п-цимол-кислоты.

Wilkendorf⁶ по германскому патенту приготавливает нигроэтиловый или соответственно аминоэтиловый спирт из 2-галоид-2-нигроэтилового спирта путем каталитического восстановления водородом в присутствии катализатора (никкеля) и пиридина в качестве вещества, связывающего получающийся галоидводород.

Rhein. Kampferfabrik: Герм. пат. 408 182 от 24. 8. 22; 569 406 от 30. 7. 23; С. 1925, I, 1243.

Приготовление ароматических сульфокислот.

Расщепление углеводов с одновременной их гидрогенизацией

Многочисленные патенты⁷ и⁸ дают описание получения низко-кипящих углеводов из высоко-кипящих органических соединений с одновременной гидрогенизацией их, при чем

¹ Gardner и Bielouss, J. Ind. and Eng. Ch. 14, 619 — 21, С. 1922, IV, 647.

² Faragher и Garner, Am. 43, 1715 — 24, С. 1922, I, 1292.

³ Rosenmund, Герм. пат. 333 154 от 27. 3. 17.

⁴ Zetzsche, Швейц. пат. 92 404 от 7. 12. 20, С. 1822, IV, 889.

⁵ Rhein. Kampferfabr. Англ. пат. 202 975 от 3. 8. 23, J. Soc. Chem. Und. 43, В. 937; Герм. пат. 408 182 от 24. 8. 22.

⁶ Wilkendorf, Герм. пат. 297 601 от 23. 2. 23, С. 1924, II, 1399.

⁷ Klever, Герм. пат. 301 773 от 10. 6. 16, С. 1921, IV, 212. Ramage, Амер. пат. 1 208 833 от 20. 4. 1916; Амер. пат. 1 365 849 от 24. 6. 18, С. 1921, II, 558. Engelke, Англ. пат. 166 989 от 27. 4. 20, С. 1921, IV, 1159. Berry, Амер. пат. 1 429 910 от 10. 8. 22, С. 1922, IV, 1188. Melamid, Англ. пат. 171 367 от 11. 10. 21, С. 1922, II, 546; Англ. пат. 171 390 от 9. 11. 21, С. 1922, II, 547; Англ. пат. 174 321 от 9. 11. 21, С. 1922, II, 930; Англ. пат. 180 625 от 10. 11. 21, С. 1922, IV, 857; Англ. пат. 193 922 от 10. 11. 21, С. 1923, IV, 222.

⁸) Tetralin-Ges., Франц. пат. 531 783 от 9. 3. 21, С. 1929, II, 879. van Steenberg h-

реакция ведется в присутствии катализатора. Назовем из них способ *Ramage*, превращающего высоко-кипящие кислоты, получаемые из смолы угля, в бензол, переходя через фенолы; далее способ *Melamid*'а, в который несколько раз вносились изменения гидрирования минеральных масел, в том числе полученных из смолы угля, в присутствии олова при повышенной температуре.

Гидрирование угля

Fischer и *Schrader*¹ указывают, что при соблюдении описываемых ими условий гидрирование угля смесью окиси углерода и воды протекает лучше, чем гидрирование молекулярным водородом.

Watermann и *Kortlandt*² подтверждают результаты работ *Fischer*'а. В своих работах по гидрогенизации бурого угля, они нашли, что полукокс его в противоположность первичной смоле поддается гидрогенизации как молекулярным водородом, так и смесью окиси углерода и воды. Из этого следует, что полукокс сам является катализатором для реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Таким образом гидрирование бурого угля находилось в зависимости от образующегося из него полукокса.

Особого внимания в вопросе ожигения угля заслуживает метод *Bergius*'а³ и *Loeffler*'а,⁴ по которому уголь с содержанием углерода не выше 85% путем обработки водородом при высокой температуре и давлении переводится на 87% в жидкие и растворимые вещества.

Способ *Bergius*'а подробно описывает *Kling*.⁵

Watermann и *Perquin*⁶ гидрировали по тому же методу парафин и получили жидкие масла и газообразные продукты.

Патент о-ва использования нефтяных и угольных продуктов⁷ (*Erdöl u. Kohleverwertung-Gesellschaft*) описывает метод регулировки течения реакции гидрирования угля или углеводородов путем изменения скорости отхода обработанных не газообразных продуктов.

Международная комп. по бергинизации⁸ (*Internationale Bergin-Comp.*) получает необходимый для гидрирования водород путем вторичного расщепления получающихся при гидрировании угля газообразных продуктов.

Fodermayer: *Z. Ver. Gas- u. Wasserfachmänner Ost.* 66, 41—49; С. 1926, I, 3371.

Об ожигении каменного угля путем гидрирования под давлением.

Библиографический реферат.

Патентная литература

Höchster Farbwerke: Англ. пат. 215 374 от 1. 5. 24; Франц. пат. 580 191 от 16. 4. 24 Швейц. пат. 109 705 от 17. 4. 24; С. 1925, II, 759.

Способ получения мегана.

Углеводороды, содержащие более одного атома углерода, смешивают с водородом и прогоняют при повышенной температуре над контактными веществами высокой активности.

Moirgeon: Франц. пат. 579 306 от 13. 6. 23; С. 1925, I, 1433.

Получение водорода и водород-содержащих соединений под давлением.

Уголь, продукты его перегонки или углеводороды подвергают действию воды при высокой температуре и давлении, иногда в присутствии катализаторов.

Melamid: Англ. пат. 231 190 от 20. 3. 25, С. 1925, II, 1647.

Расщепление углеводородов.

Амер. пат. 1 407 339 от 20. 4. 18, Амер. пат. 1 407 340 от 20. 9. 18, С. 1922, II, 1067. *Planson* и *Vielle*, Англ. пат. 182 852 от 5. 3. 21, С. 1922, IV, 1068. *Seigle*, Англ. пат. 185 140 от 24. 2. 21, С. 1923, II, 649. *Forwood* и *Taplay*, Англ. пат. 190 284 от 7. 10. 21 С. 1923, II, 877. *Ulke*, Амер. пат. 1 445 423 от 23. 2. 22, С. 1923, IV, 207. *Bergius* и *Loeffler*, Англ. пат. 192 850 от 30. 11. 21, С. 1923, IV, 224. *Ulke*, Амер. пат. 1 449 875 от 14. 4. 22, С. 1923, IV, 191. *Auld*, Англ. пат. 208 569 от 20. 7. 22, С. 1924, I, 1608 (далее, см. литературу по гидрированию угля) (см. также *Frank*, *Petroleum*, 19 907—11, *Braunkohle*, 22 381—85, С. 1924, I, 2220).

¹ *Fischer* и *Schrader*, *Brennstoffch.* 257—51, С. 1921, IV, 1117.

² *Watermann* и *Kortlandt*, *Rec.* 43, 258—61, С. 1924, I, 2322; 43, 691—701, С. 1924, II, 2°10.

³ *Bergius*, Герм. пат. 299 783 от 23. 8. 16, *Bergius*, Герм. пат. 303 272 от 18. 5. 15, С. 1922, IV, 970; Амер. пат. 1 391 664 от 18. 4. 16, С. 1922, IV, 1149; Герм. пат. 303 901 от 25. 12. 14, С. 1923, II, 1164.

⁴ *Loeffler*, Герм. пат. 303 332 от 1. 4. 15, С. 1922, IV, 775.

⁵ *Kling*, *Chimie et Ind.* 11, 1067—77, С. 1924, II, 1645.

⁶ *Watermann* и *Perquin*, *Acad. Amst.* 32, 168—72, С. 1923, IV, 34.

⁷ *Erdöl u. Kohle-Verw.-Ges.*, Герм. пат. 389 946 от 4. 11. 20, С. 1924, I, 1609.

⁸ *Int. Bergin-Comp.*, Англ. пат. 216, 882 от 28. 5. 24, С. 1924, II, 1995

Распляют минеральные и угольные масла при 300—400° в атмосфере водорода или водород-содержащего газа в присутствии катализатора, жидкого при этой температуре. Разлагаются при этом только низко-кипящие составные части.

Etabl. Maréchal et Fils: Франц. пат. 556 395 от 31. 12. 21; С. 1925, I, 1258.

Приготовление моторного топлива и вещества, заменяющего скипидар.

Смешивают нефть, угольные масла и т. д. со спиртом и водородом в присутствии катализатора, как-то никкеля, меди и т. п. и прогоняют получающиеся пары над известью, карбидом кальция и т. д., после чего фильтруют через пемзу или древесный уголь.

De D a m p r i e r e: Франц. пат. 590 616 от 19. 12. 24; С. 1925, II, 2336.

Преобразование тяжелых масел в более легкие.

Прогоняют, напр., керосин с водородом при высокой температуре и давлении над катализаторами.

J. G. Farbenindustrie A. G.; Англ. пат. 247 582 от 247 587 от 11. 2. 26.

Получение жидкого моторного топлива и г. п. путем каталитического гидрирования твердого углерод-содерж. материала (как-то угля, торфа, лигнитов или дерева) или его производных.

Англ. пат. 247 582 описывает гидрирование водородом при повышенных температуре и давлении в присутствии азотистых соединений (аммиака и нитридов, сравнительно стойких в отношении воды), смешанных с индифферентными твердыми веществами или же другими катализаторами, напр., железом или кобальтом.

Англ. пат. 247 583 вводит в качестве катализатора молибден или его соединения.

Англ. пат. 247 584 проводит гидрирование в присутствии сернистых соединений.

Англ. пат. 247 585 применяет ранее описанную методику к гидрированию продуктов перегонки и экстракции каменного угля или продуктов, полученных из его смолы, а также крезоло, буроугольного парафина и кумароновых остатков.

Англ. пат. 247 586 переносит метод, описанный в патенте 247 583, на обработку продуктов и экстракции каменного угля, дерева, торфа, бурого угля и т. д.

Англ. пат. 247 587 применяет метод патента 247 582 к гидрированию продуктов экстракции, перегонки или другой обработки горючих, минеральных масел и т. д.

Англ. пат. 249 156 от 13. 3. 26.

Получение жидких углеводородов.

Получающиеся в результате гидрирования твердых горючих водородом при повышенной температуре и давлении смолоподобные вещества еще раз прогоняются над катализатором.

Англ. пат. 249 493 от 26. 2. 26.

Каталитическое гидрирование углерод-содержащих материалов.

Описанный в патенте 247 584 метод применяется к гидрированию нефти, битуминозных сланцев, смол, озокерита, асфальта и т. п.

Англ. пат. 249 501 от 8. 3. 26.

Бензиноподобные углеводороды.

Получаются гидрированием в присутствии молибдена, или какого-либо соединения, содержащего его, минеральных масел, или масел, полученных при перегонке сланцев, фракций этих масел, асфальта, озокерита и т. п.

Переносится метод патентов 247 583 и 247 586.

Англ. пат. 250 948 от 14. 4. 26

Получение жидких углеводородов путем каталитического гидрирования

Описанный в патенте 247 582 способ применяется для гидрирования битума и тому подобных продуктов, как-то сырой нефти, сланцевой смолы, озокерита, минерального пека, жидких продуктов крекинга и т. д.

Англ. пат. 251 264 от 14. 4. 26.

Получение жидких углеводородов путем каталитических процессов

Описанный в патентах 247 583, 247 586 и 249 501 метод изменяется применением в качестве катализатора вольфрама и хрома или соединений, их содержащих; иногда их применяют вместе с другими катализаторами или в смеси с каким-либо инертным веществом.

Англ. пат. 249 155 от 14. 3. 26.

Аппаратура для получения жидких масел из угля, угольной смолы, минеральных масел и т. д.

Исходный материал подвергают действию восстановительных газов при высоких температуре и давлении, при чем в качестве катализаторов применяются мегаллы, не реагирующие с окисью углерода.

Johnson и Badische Anilin- u. Soda-Fabrik: Англ. пат. 249 309 от 9. 3. 25.

Способ приготовления высокоценных углеводородов из углеводородов угля, угольной смолы, минеральных масел и т. д.

К исходному материалу добавляют гидроокиси или углекислые соли щелочных или щелочно-земельных металлов и подвергают его перегонке, при чем на пары действуют водородом в присутствии тонко-раздробленных активированных мегаллов.

Восстановление СО-группы в альдегидах-кетонах и производных кислот

Armstrong и Hilditch¹ в ходе своих исследований по каталитическим реакциям на поверхностях твердых тел провели между прочим гидрогенизацию уксусного альдегида.

¹ Armstrong и Hilditch, Proc. 97, Ser. A, 259—64, С. 1920, III, 335.

Реакция велась в присутствии никкеля при 120–150°, давая 53,6% выхода, в присутствии меди при 200–210° с 87,6% выхода и при 300° с 33,7% выхода. Добавление водяного пара сильно препятствовало реакции.

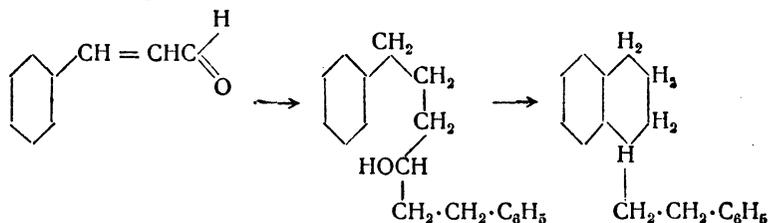
Sabatier и Kubota¹ гидрировали ряд ароматических альдегидов и кетонов в присутствии меди при 300–350°. Бензойный альдегид при 350° давал окись углерода и бензол, а ацетофенон и пропиофенон при той же температуре соответственно этил- и пропил-бензол. Бензохинон при 300° переходил почти количественно в гидрохинон. Фгалевый ангидрид при 350° давал главным образом фгалид.

Выше, когда говорилось о влиянии различных факторов на катализаторы, упоминались работы Failliebin² по восстановлению альдегидов и кетонов посредством платинового катализатора, активированного хлорным железом.

Этим работам аналогичны опыты Carothers,³ который гидрировал как алифатические, так и ароматические альдегиды в присутствии окиси платины, активированной хлорным железом. Лучше всего реакция идет в водно-спиртовом растворе, тогда как в абсолютном спирте гидрогенизация, например, бензойного альдегида легко может дойти до толуола. В кислом растворе часто образуются ацетали. Сахар гидрируется лишь с большим трудом.

v. Braun⁴ гидрировал, под давлением по методу Schroeter'a, жирные и ароматические альдегиды и нашел, что только последние дают соответствующие первичные спирты, в то время, как альдегидная группа в алифатической цепи, кроме первичных спиртов, дает цепи, содержащие гидроксильные группы во вторичном положении. В качестве примера приводится гидрогенизация коричневого альдегида.

Коричный альдегид удавалось на 60% перевести в 3-окси-1-6-дифенилгексан, который далее, отщепляя водород, переходил в ац-(β-фенилэтил)-1-тетралин.



Таким же способом из фенил-уксусного альдегида наряду с фенил-этиловым спиртом с 46% выхода было получено соединение: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Strauss и Grindel⁵ в работе по образованию спиртов и углеводов при каталитическом гидрировании ароматических и жирно-ароматических карбонильных соединений, устанавливая, что прежде всего гидрируются непредельные связи, если они имеются; затем восстанавливается карбонильная и гидроксильная группы, но только в том случае, если они непосредственно связаны с ароматическим ядром. Авторы подкрепляют это правило рядом примеров.

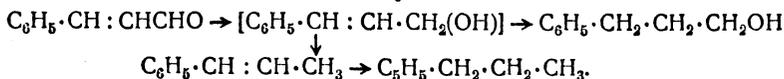
Далее они нашли, что метоксильная группа в пара-положении в насыщенных спиртах значительно ослабляет прочность гидроксила, так что даже самое появление таких спиртов в качестве промежуточных продуктов не может быть доказано.

Авторы работали при комнатной температуре и обыкновенном давлении; растворителем служил ацетон, а катализатором коллоидальная платина в количестве 1%, без какого-либо защитного коллоида.

Гидрированию по Strauss'у поддавались бензаль-ацетофенон, п-диметоксибензаль-ацетофенон, ацетофенон, п-ацетил-анизол, п-диметоксибензофенон, бензойный альдегид, этилиден-ацетофенон и циннамилден-ацетофенон.

Не поддавались гидрированию в этом же смысле бензаль-ацетон, п-ацетил-ацетон, дибензаль-ацетон, п-дианизаль-ацетон и коричный альдегид.

Для восстановления последнего дается следующая схема:



Гидрокоричный спирт получается в количестве 70%, а нормальный пропилбензол всего 12%.

В противоположность указаниям Skita⁶, получившего при работе в водно-спиртовом растворе при 3 атм. давления в присутствии палладия и арабийской камеди в качестве защит-

¹ Sabatier и Kubota С. r. 172, 733–36, С. 1921, I, 833.

² Failliebin, С. r. 175, 1077–79, С. 1923, I, 912; С. r. 177, 1118–20, С. 1924, I, 547.

³ Carothers, Am. 45, 1071–86, С. 1923, III, 1139; Am. 46, 1675–83, С. 1924, II, 1181.

⁴ v. Braun, В. 56 2172–78, С. 1923, III, 1473.

⁵ Strauss и Grindel, A. 439, 276–312; С. 1924, II, 2249.

⁶ Skita, В. 48, 1489 и 1691.

ного коллоида, после поглощения молекулы водорода 90% гидрокоричного альдегида и 10% коричного спирта, Strauss ни в одной из стадий гидрогенизации не нашел гидрокоричного альдегида.

Из класса сахаров Senderens,¹ повторыя опыт Ипатьева,² гидрировал лактозу и получил дульцин, а Cake³ гидрировал α-глюкозу по Willstätter'у.

Mailhe,⁴ пылавшийся гидрировать изоамил-формамид над никкелем при 270—300°, только часть его перевел в мелил изоамиламин C₅H₁₁NHCH₃, в то время как остальная часть гидролизуется образующейся при реакции водой, давая изоамиламин.

Mailhe⁵ далее использует каталическое восстановление в присутствии никкеля по Sabatier для перевода кетопроизводных 1—3 мелилэтилбензола в соответствующие углеводороды.

Vavon и Couderc,⁶ гидрируя ментон в присутствии плагиновой черни, разделили получающиеся *cis* и *trans*- изомеры ментола через их янтарные эфиры.

В своей работе по изучению строения желчной кислоты Brosche и Hallwass⁷ гидрировали дегидрохоловую кислоту при 60—70°, расворенную в ледяной уксусной кислоте, в присутствии палладиевой черни и получили дикетохолановую кислоту.

Failliein: A. ch. 4, 156—82, 410—96; C. 1926, I, 1150.

О гидрировании альдегидов и кетонов в присутствии плагиновой черни:

Кетоны и альдегиды в присутствии платиново-железного катализатора количественно переходят в соответствующие спирты. В присутствии чистой платины реакция более сложна.

Rosenmund и Jordan: B. 58, 160—62; C. 1925, I, 1179.

О каталическом гидрировании ароматических альдегидов.

Добавление хинолина повышает выход спиртов при гидрировании бензойного, анисового и о-хлор-бензойного альдегидов.

Tuley и Adams: Am. Soc. 47, 3061—68; C. 1926, I, 1640.

Восстановление коричного альдегида в коричный спирт в присутствии плагиновой черни, смешанной с окисью платины и ускорителями реакции.

Смотря по роду и количеству ускорителя (уксуснокислого цинка или хлорного железа) и длительности реакции получают различные количества коричного и фенил-пропилового спиртов, а иногда только один из них.

Kubota и Hayashi: Bl. Jap. 1, 14—19; C. 1926, I, 2911; Bl. Jap. 1, 67—70.

О каталическом гидрировании карбонильной группы в ароматических соединениях при повышенном давлении в присутствии меди. Гидрирование моно- и дикетонов.

Sabatier и Durand: C. r. 182, 826, C. 1926, I, 3229.

О попытке каталического гидрирования окиси этилена.

Опыт гидрогенизации окиси этилена в этиловый спирт водородом в присутствии никкеля дал отрицательный результат. Уже при 125—150° наступала изомеризация. Получалось 66% уксусного альдегида, 8% воды, 19% кротонового альдегида и 7% высших продуктов конденсации.

Патентная литература

Большая часть патентов, относящихся к расмагнриваемой области, касается восстановления уксусного альдегида в этиловый спирт.

Dreyfus⁸ восстанавливает уксусный альдегид в парообразном состоянии в присутствии платины или никкеля, а Баденская анилиновая и содовая фабрика⁹ (Badische Anilin- u. Soda-Fabrik) пользуется медным катализатором, применяя этот метод и к восстановлению других альдегидов.

Lonza-Werke,¹⁰ с одной стороны, готовят спирт, не содержащий эфира, добавляя к уксусному альдегиду 0,05—0,3 объемных % кислорода; с другой стороны, они получают из того же уксусного альдегида до 15% эфира наряду со спиртом, заботясь об отсутствии даже следов кислорода и проводя реакцию при 70—100°.

¹ Senderens, C. r. 170, 47—50

² Ипатьев, Ж. Р. Ф.-Х. О. 44, 1710.

³ Cake, Am. 44, 859—61, C. 1922, III, 245.

⁴ Mailhe, C. r. 176, 1159—61, C. 1924, I, 1354.

⁵ Mailhe Bull. 35, 365—67, C. 1924, I, 2590.

⁶ Vavon и Couderc, C. r. 179, 405—08, C. 1924, II, 1791.

⁷ Brosche и Hallwass, B. 55, 3318—23, C. 1923, I, 167.

⁸ Dreyfus, Англ. пат. 157 048 от 25. 8. 17, C. 1921, II, 1061.

⁹ В. А. S. F., Англ. пат. 158 906 от 9. 2. 21, C. 1921, IV, 421, Герм. пат. 350 048 от 10. 2. 20, C. 1922, II, 945, Швейц. пат. 93 277 от 10. 2. 21, C. 1922, IV, 779, Австр. пат. 89 269 от 4. 2. 21, Австр. пат. 89 265 от 14. 7. 21, C. 1923, II, 996; Герм. пат. 36 537 от 11. 2. 21, Швейц. пат. 94 603 от 1. 7. 21, Швейц. пат. 95. 456 от 15. 7. 22, Англ. пат. 175 238 от 15. 8. 21 C. 1923, II, 478.

¹⁰ Lonza-Werke, Герм. пат. 327 241 от 15. 11. 18, C. 1921, II, 34, Австр. пат. 83 025 от 23. 3. 18, C. 1921, IV, 259, Герм. пат. 348 146 от 5. 1. 18, C. 1922, II, 699, Герм. пат. 360 443 от 5. 1. 18, C. 1923, II, 403, Герм. пат. 317 589 от 29. 1. 18, C. 1920, II, 445.

Особо сгиг метод Баденской анилиновой и содовой фабрики ¹ (Badische Anilin u. Soda-Fabrik), восстанавливающей альдегиды при помощи спиртов в присутствии окиси магния.

Так, например, описывается получение коричневого спирта из коричневого альдегида при помощи этилового спирта в присутствии зерновой окиси магния и меди в порошке.

Dalmer ² гидрирует ацетальдоль ($\text{CH}_3 - \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$) в присутствии никкель-содержащего катализатора при комнатной температуре при обыкновенном или повышенном давлении; получается 1,3-бутиленгликоль ($\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$).

Riedel, A.—G. ³ приготавливает дезоксиолеву кислоту из диоксиколеовой с точкой плавления 266°, получающейся вместе с апохолевой кислотой при обработке холевой кислоты водоотнимающими средствами; реакция гидрирования проводится в уксуснокислом растворе в присутствии платиновой черни.

Höchster Farbwerke ⁴ приготавливают фталид, обрабатывая фталевый ангидрид водородом в тетралиновом рас.воре при 190° и 20 атм. давления в присутствии никкеля.

Traxl ⁵ восстанавливает муравьиную кислоту в формальдегид в присутствии магния или щелочно-земельного металла и какого-нибудь переносчика водорода.

Восстановление окиси углерода

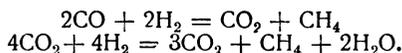
Проблема каталитического восстановления окиси углерода слагается из двух моментов:

1. Получения возможно чистого метана и
2. Получения формальдегида, метилового спирта или образующихся из них нелетучих веществ.

Vi поп ⁶ получал метан, прогоняя водяной газ над известью или разлагая муравьинокислый кальций. Levy ⁷ подтверждает последний способ, в то время, как Tropsch и Schellenberg ⁸ получили в обоих случаях отрицательные результаты.

Armstrong и Hilditsch ⁹ работают с никкелевым катализатором; прогоняя над ним водяной газ два раза, они получают, по удалении углекислоты, газ с 78⁰/₁₀₀ метана.

Они дают следующую схему реакции:



Авторы придерживаются взгляда, что никаких промежуточных продуктов при гидрировании окиси углерода не образуется.

Fischer и Tropsch ¹⁰, работавшие по методу Sabatier при 380° с никкелевым катализатором, получили газ, свободный от окиси углерода и содержащий 97,9⁰/₁₀₀ метана.

South Metropolitan Gas Company Ltd ¹¹ сообщает в Nature, что скорость образования метана из водяного газа при 230° увеличивается в 17 раз, если никкелевый катализатор активировать глиноземом. Чрезвычайно существенна при этом предварительная очистка водяного газа от сернистых соединений.

Neumann и Jacob ¹² изучали условия равновесия при образовании метана из окиси углерода и водорода или двуокиси углерода и водорода. Они работали с никкелевым катализатором, приготавливаемым из осажденного на глиняных черепках азотно-кислого никкеля.

Патенты Баденской анилиновой и содовой фабрики ¹³ и красочных заводов Höchst's, ¹⁴ показывают, что вопрос технического получения практически чистого метана из водяного газа разрешен.

¹ B. A. S. F., Герм. пат. 384 351 от 30. 1. 21, С. 1924, I, 2398.

² Dalmer, Герм. пат. 394116 от 19. 1. 22, С. 1924, II, 1022.

³ Riedel, A. G., Герм. пат. 374 367 от 21. 3. 22, С. 1923, IV, 726.

⁴ Höchst, Герм. пат. 368 414 от 18. 9. 20, С. 1923, II, 911.

⁵ Traxl, Австр. пат. 92 744 от 9. 10. 22, С. 1924, I, 2541.

⁶ Vignon, Ann. de Chim. 15, 42—60, С. 1921, II, 882.

⁷ Levy, Giorn. di Chim. Ind. ed appl. 4, 302, С. 1922, IV, 719.

⁸ Tropsch и Schellenberg, Brennstoffchemie 3, 33—37, С. 1922, IV, 81.

⁹ Armstrong и Hilditch, Proc. 103, Ser. A. 25—34, С. 1924, I, 726.

¹⁰ Fischer и Tropsch, Brennstoffchemie, 4, 193—97, С. 1924, I, 635.

¹¹ South Metropolitan Gas Comp. Nature, 1924, 37, Ch. Z. 48, 579 (1924).

¹² Neumann и Jakob, Z. f. El. Ch. 30, 557—76.

¹³ Badische Anilin u. Soda-Fabrik, Герм. пат. 366 791 от 12. 2. 21, С. 1923, II, 740, Герм. пат. 490 861 от 2. 12. 32, С. 1924, I, 2366, Герм. пат. 396 115 от 24. 3. 23, С. 1924, II, 1269.

¹⁴ Höchst. Англ. пат. 146 110; Франц. 521 054 от 24. 7. 20, С. 1921, IV, 909, Герм. пат. 362 390 от 29. 6. 19, С. 1923, II, 189, Герм. пат. 364 978 от 16. 4. 20, Герм. пат. 365 232 от 2. 7. 19, С. 1923, II, 403, Герм. пат. 375 965 от 5. 10. 21, С. 1924, I, 2540, Англ. пат. 186 900 от 31. 8. 22, Герм. пат. 376 428 от 5. 10. 21, С. 1923, IV, 657, Англ. пат. 186 899 от 30. 8. 22, С. 1924, I, 445, Англ. пат. 555 302 от 22. 8. 22, С. 1924, I, 445.

Получающиеся при гидрировании окиси углерода промежуточные продукты, на которые еще недавно совсем не обращали внимания, быстро приобрели большое техническое значение.

Calvert¹ сообщает, что получил из окиси углерода метиловый спирт.

Fester² отмечает, что при каталитическом восстановлении окиси углерода в присутствии платинированного асбеста не образуется этилена.

Особенно интересны работы Fischer'a и Tropsch'a.³ Они повторно прогоняют смесь окиси углерода и водорода над железным контактом, покрытым слоем щелочи. Лучшее всего реакция шла при 400—450° и 75—100 ат. давления в присутствии грубых железных опилок, покрытых углекислым рубидием. Катализатор достигает своей полной активности не сразу, но зато сохраняет ее неделями. Под конец он распадается в порошок, смешанный с углем.

Из жидких продуктов реакции получалось на каждую долю масла две доли водного слоя; последний состоял на 1/5 из смеси алифатических спиртов, альдегидов и кетонов и свободных жирных кислот.

В среднем Fischer получал смесь из 10% кислот, 29% растворимых в воде спиртов, 11% отчасти смешивающегося с водой масла, 48% масла, летучего с водяным паром и 2% нелетучего с водяным паром. Количество углеводородов колебалось.

Полученный продукт Fischer назвал „синтолом“. При нагревании его в автоклаве до 450° получается синтин, состоящий главным образом из углеводородов.

Как синтол, так и синтин употребляются в качестве моторного топлива вместо бензина.

Хотя Fischer'у и не удалось уловить формальдегида, он все же считает, что последний образуется в качестве первичного продукта при получении синтола.

По поводу приготовления формальдегида из окиси углерода имеется несколько патентов.

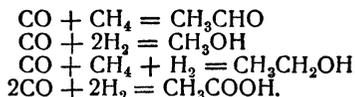
Так, например, Lush⁴ утверждает, что формальдегид получается из смеси окиси углерода и водорода (или очищенного водяного газа), если последнюю прогонять над катализатором из 4 частей никкеля, 1 части меди и 5 частей глинозема при начальной температуре 300—400°, падающей во время реакции до 150°, и давлении 10 атм. Для поддержания активности катализатора к газу примешивается водяной пар.

Heinemann⁵ получает формальдегид из смеси окиси углерода, водорода и водяного пара, прогоняя ее при 240—350° над необожженным фарфором, асбестом, лемзой, коксом или древесным углем, покрытым тонким слоем меди или никкеля.

Holmgren⁶ утверждает, что целый ряд металлов обладает свойством при подходящем подборе условий способствовать синтезу формальдегида из водяного газа. Наилучшая температура для гидрирования в присутствии щелочных металлов 200°, в присутствии щелочно-земельных 500° и, наконец, в присутствии железа, никкеля, кобальта, урана или сплавов этих металлов 400°.

Французский патент Patart⁷ описывает метод получения спиртов, альдегидов и кислот из газовых смесей при работе под давлением и в присутствии катализаторов; в качестве последних указываются никкель, серебро, медь и железо.

Схемы реакций, идущих под влиянием катализаторов, даются следующие:



В противоположность патентам Patart методы Баденской анилиновой и содовой фабрики⁸ приготовления метилового спирта или содержащих его продуктов из окислов углерода приобрели широкое техническое и хозяйственное значение.

¹ Calvert, Chem. Ag. 5 (1921) 153, Brennstoffchemie 3, 80.

² Fester, Brennstoffchemie 3, 244—45, С. 1922, III, 960; В. 56, 2245, С. 1924, I, 146; Brennstoffchemie, 5, 49—53, С. 1924 II, 603.

³ Fischer и Tropsch, Brennstoffchemie 4, 276—285, С. 1924, I, 1297; Brennstoffchemie 5, 201—08 у 217—227.

⁴ Lush, Англ. пат. 180 016 от 12. 21, С. 1923, IV, 878.

⁵ Heinemann, Англ. пат. 179 951 от 11. 5. 22, С. 1923, II, 961; Амер. пат. 1 460 244 от 26. 6. 20.

⁶ Holmgren, Швед. пат. 53 824 от 18. 1. 21, С. 1923, IV, 878.

⁷ Patart С. г. 179, 1330—32, Chim. et Ind. 13, 179—85; Франц. пат. 540 543 от 19. 8. 21, С. 1923, II, 621; Доб. пат. 25 371 от 15. 9. 21; см. также Франц. пат. 593 648 и 594 650 от 7. 2. 25; Франц. пат. 594 121 от 23. 2. 25.

⁸ В. А. S. F. Кан. пат. 251 486 от 7. 11. 23, Англ. пат. 229 715 от 23. 8. 23, Франц. пат. 571 355 от 1. 10. 23, Швейц. пат. 107 853 от 26. 9. 23, Амер. пат. 1 558 559 от 6. 9. 23, Кан. пат. 251 484 от 7. 11. 23, Англ. пат. 227 147 от 28. 8. 23, Франц. пат. 571 856 от 1. 10. 23, Швейц. пат. 107 201 от 8. 10. 23, Кан. пат. 251 483 от 7. 11. 23, Англ. пат. 279 714 от 23. 8. 23, Франц. пат. 571 354 от 1. 10. 23, Австр. пат. 101 331 от 26. 9. 23, Швейц. пат. 107 200 от 26. 9. 25, Кан. пат. 251 485 от 7. 11. 23, Англ. пат. 228 959 от 23. 8. 23, Франц.

Для получения возможно чистого метилового спирта употребляются катализаторы из окисей металлов различных групп периодической системы, не восстанавливающихся в условиях работы до металла.

Иногда присутствуют также элементы IV—VII группы или хим. соединения, обладающие активизирующими свойствами.

Следует строго избегать присутствия металлического железа или никкеля, или их летучих соединений, так как они благоприятствуют образованию метана и других углеводородов.

Щелочи обуславливают появления маслянистых продуктов.

Температура при реакции поддерживается между 200 и 600°, а рабочее давление значительно выше 50 атм.

Водорода берется избыток. Жидкие продукты реакции отделяют путем вымораживания, после чего оставшийся газ вновь возвращается в реакционную камеру.

Larson и Whittaker: Ind. and Eng. Chem. 17, 317; С. 1925, I, 2395.

Метод быстрого определения примеси окиси углерода к водороду.

Метод заключается в восстановлении окиси углерода в метан в присутствии никкелевого катализатора при 290—310° и определении количества образовавшейся воды.

Schuffan: Z. Ang. 39, 276—78; С. 1926, I, 2608.

Определение окиси углерода в свободном от кислорода водороде.

Газ подвергают восстановлению над никкель-алюминиевым катализатором и измеряют уменьшение объема.

Shadbolt: Chem. and Ind. 44, 756; С. 1925, II, 1653.

Восстановление углекислого газа в метан.

При восстановлении двуокиси углерода всегда образуются небольшие количества окиси углерода.

Chakravarty и Ghosh: Quatr. J. Ind. Chem. Soc. 2, 150; С. 1926, I, 1360.

Каталитическое образование метана из окиси углерода и водорода.

Катализатор готовят нагреванием концентрированного сахарного раствора с уксуснокислым никкелем до обугливания. Добавление окиси церия, ванадия или железа улучшает свойства катализатора. Если гидрировать водяной газ при большой скорости течения при 400°, то получается водяной газ, богатый метаном.

Fischer, Tropsch и Dithely: Brennstoffchemie 6, 265—71; С. 1926, I, 9.

О восстановлении окиси углерода в метан в присутствии различных металлов.

Катализаторы готовят путем восстановления водородом при возможно низкой температуре окисей металлов, полученных путем прокаливания азотнокислых солей. Пригодными оказались следующие металлы: рутений, иридий, родий, никкель, кобальт, осмий, платина, железо, молибден, палладий и серебро. Непригодными: медь, золото, вольфрам, сурьма, окись марганца и окись хрома. Окись алюминия во многих случаях употреблялась, как средство, способствующее началу реакции.

Jaeger: Ges. Abh. z. Kenntn. d. Kohle 7, 51—54; С. 1926, I, 3393.

Восстановление окиси углерода в формальдегид и метиловый спирт при обыкновенном давлении.

Библиографический обзор.

— и Winkelmann: Ges. Abh. z. Kenntn. d. Kohle 7, 55—62; С. 1926, I, 3517.

О восстановлении окиси углерода при обыкновенном давлении.

Метилового спирта авторы не получили. Количество образовавшегося метана зависело от рода катализатора.

Ginsberg: Am. Gas. J. 122, 461—62; С. 1925, II, 780.

Метиловый спирт из водяного газа. Получение метилового спирта из окиси углерода и водорода.

Окись углерода и водород, реагируя при 220—300° и давлении в 150—250 атм. в присутствии цинковой пыли, содержащей следы кадмия или окиси кадмия, дают метиловый спирт. Добавление медной пыли повышает качество катализатора.

Автор утверждает, что образующийся метиловый спирт свободен от альдегида и ацетона. Logan: Ind. and Eng. Chem. 17, 430—32; С. 1925, II, 90.

Техническое приготовление синтетического метилового спирта.

Критическое обсуждение главнейших методов с уделением особого внимания способу Patart.

Heller: Umschau 29, 545—47; С. 1925, II, 1562.

Синтетический метиловый спирт. Рассмотрение принципов, лежащих в основе синтеза по методу Баденской анилиновой и содовой фабрики.

Patart: Chem. Trade J. 76, 754; С. 1925, II, 1093.

Синтетический метиловый спирт.

пат. 571 285 от 29. 9. 23, Швейц. пат. 107 391 от 26. 9. 23, Англ. пат. 231 285 от 8. 2. 24, Франц. пат. 575 913 от 17. 1. 24, Швейц. пат. 108 041 от 15. 1. 24, Англ. пат. 237 030 от 23. 4. 24, Фанц. пат. 580 905 от 30. 4. 24, Швейц. пат. 110 286 от 27. 7. 24, Англ. пат. 238 319 от 24. 5. 24, Франц. пат. 581—816 от 19. 5. 24, Швейц. пат. 110 746 от 14. 5. 24, Амер. пат. 569 775 от 4. 9. 24, Англ. пат. 240 955 от 29. 7. 24, Франц. пат. 585 169 от 2. 9. 24 (см. также Герм. пат. 415 686 от 24. 7. 23).

Badische Anilin u Soda-Fabrik: Z. Ang. 38, 546—47; Ch. Z. 49, 463; C. 1925, II, 1562.

К истории технического синтеза метилового спирта.

Patart: Ch. Z. 49, 564; C. 1925, 1562.

К истории технического синтеза метилового спирта.

— Bl. Soc. encour. ind. nationale 1925, 141—73; C. 1925, II, 1794. Техническое получение синтетического метилового спирта путем каталитических процессов под давлением.

— Bl. Assoc. Chim. de Sucr. et Dist. 42, 443—49; C. 1925, II, 2089.

Синтетический метиловый спирт.

Спор о праве приоритета в вопросе синтеза метилового спирта.

Goutal: Chaleur et Ind. 5, Suppl. 90—96; C. 1925, II, 114.

Приготовление синтетической нефти (способ Anry-Bourgeois и Olivier).

Окись углерода, полученную из водяного газа, подвергают восстановлению в присутствии катализатора при 230°. Полученный метан разлагают электрогерметической обработкой при 2000° на водород и этилен. Последний гидрируют избытком водорода при 250—300° и 1/2 атм. давления; в результате процессов гидрогенизации и полимеризации получаются нефтяные углеводороды.

Folliet: Ind. Chim. 12, 247—50; C. 1925, I, 1643.

Современное состояние вопроса о получении синтетической нефти и ацетилена по методу Anry-Bourgeois и Olivier (см. предыдущий реферат).

Bandte: Naturwissenschaften, 14, (1926), 733.

Приготовление моторного жидкого топлива из окиси углерода и водорода.

Fischer и Tropsch: B. 59, 830—36; C. 1926, I, 3192.

О непосредственном синтезе нефтяных углеводородов при обыкновенном давлении, I и II.

Из окиси углерода и водорода могут быть синтезированы при обыкновенном давлении и температурах между 250 и 300° твердые и жидкие парафиновые углеводороды, если пользоваться подходящими катализаторами (особенно пригодна смесь окиси кобальта и хрома).

Авторы полагают, что в качестве промежуточных продуктов образуются карбиды — в то время, как при высоком давлении образуются кислородные соединения, восстанавливаемые дальше водородом в насыщенные углеводороды. Важно, чтобы полимеризация метиленовых групп протекала быстрее их гидрогенизации, т. к. в результате последней образуется метан. Исходным материалом может служить водяной газ, тщательно очищенный от сернистых соединений. B. 59, 923—25.

О некоторых свойствах синтетических нефтяных углеводородов, приготовленных при обыкновенном давлении из окиси углерода.

1 куб. метр водяного газа дает около 100 г следующих продуктов: газоля (этана, пропана и бутана), бензина, керосина и твердого парафина.

Таким образом синтез дает продукты американской нефти.

В виду отсутствия сернистых соединений раффинировка их является излишней.

V. ennstoffchemie 7, (1926), 97.

Синтез нефти при обыкновенном давлении из газообразных продуктов коксования угля.

Содержание этой работы равнозначно двум предыдущим.

Société d' Etudes Minières et Industrielles. Франц. пат. 590 744 от 15. 2. 24; C. 1926, I, 2837.

Способ приготовления метана.

В качестве катализатора при восстановлении окиси углерода применяется родиевая чернь, осажденная на асбесте.

I. G. Farbenindustrie, A. - G.: Англ. пат. 244 076 от 19. II. 25.

Получение метана путем каталитического восстановления окислов углерода водородом в присутствии никкелевого катализатора при 400° и выше.

Fischer и Tropsch: Герм. пат. 411 216 от 3. 11. 22; C. 1925, I, 2748.

Получение спиртов и других кислородных соединений путем каталитического восстановления окиси углерода при повышенных температурах и под давлением.

Применяются катализаторы, содержащие соединения рутидия или цезия или того и другого одновременно (см. стр. 339).

Badische Anilin - u. Soda-Fabrik: Франц. пат. 593 942 от 4. 2. 25.

Способ приготовления кислород-содержащих органических соединений из окислов углерода и водорода в присутствии контактных масс, содержащих металлы группы железа или их соединения (см. стр. 333).

I. G. Farbenindustrie A. - G.: Амер. пат. 1 562 480 от 24. 11. 25.

Получение более или менее высоко-молекулярных органических соединений при действии окиси углерода на низшие алифатические спирты или их эфиры при повышенной температуре (400—500°) и повышенном давлении (200 атм.) в присутствии катализаторов (окисей цинка, марганца, хрома и т. д.).

— Англ. пат. 247 217 от 6. 2. 26.

Аппарат для каталитического восстановления окиси углерода под давлением.

Patart: Англ. пат. 247 176 от 28. 1. 26 и Англ. пат. 247 178 от 8. 4. 26.

Синтетическое приготовление жидких углеводородов, метилового спирта и высших спиртов путем каталитического восстановления окиси углерода водородом под давлением (см. Франц. пат. 593 648 и 593 650, стр. 339).

Patart: Англ. пат. 247 177 и 247 178 от 28. 1. 26, 593 649 от 7. 2. 25.

Получение высших кислород-содержащих органических соединений путем каталитического соединения окиси углерода с водородом.

Отделение низших продуктов реакции и повторная обработка их в присутствии катализаторов. — Англ. пат. 247 932 от 28. 1. 26.

Одновременное приготовление метилового спирта и жидких углеводородов.

Воляной газ или газ, получающийся при сухой перегонке каменного угля, прогоняют над подходящими катализаторами (окись цинка, окись хрома) при 300 — 800° и давлении до 1000 атм. — Англ. пат. 250 563 от 29. 3. 26.

Синтез высших спиртов путем восстановления окислов углерода.

Применяются в качестве катализаторов щелочные или щелочно-земельные соли кислот, содержащих металл в анионе, при чем к солям этим примешивают какую-нибудь или какие-нибудь окиси металлов, способствующих образованию метилового спирта.

— Англ. пат. 249 519 от 21. 3. 25.

Гидрирование и экстракция побочных продуктов из органических соединений.

Pétrol Synthétic: Англ. пат. 223 543 от 22. 9. 24; 574 173 от 19. 10. 23; С. 1926, I, 2837.

Синтез углеводородов.

Смеси газообразных или парообразных углерод-содержащих соединений, например, окись углерода с избытком водорода, прогоняется через ряд вольтовых дуг.

Каталитическое окисление

К теории каталитического окисления

Wieland¹ в своих работах показывает, что между каталитическими процессами восстановления и окисления нет принципиальной разницы. Иначе говоря, не происходит в первом случае активирование молекулярного водорода, а во втором — молекулярного кислорода: в обоих случаях активируется только водород.

В духе этой теории приходится говорить о каталитической гидрогенизации или восстановлении, когда молекулярный водород активируется и присоединяется к гидрируемому телу. Напротив, при каталитическом окислении активируется водород окисляемого вещества, которое при этом становится способным воспринимать кислород (по большей части процесс проходит через стадию образования более или менее стойких перекисей). Наконец, при каталитической дегидрогенизации активируется водород обрабатываемого вещества в таком направлении, что порывается сдерживавшая его связь; при этом водород может выделяться в молекулярном виде или же вступать в соединение с какими-либо другими веществами. Чаще всего таким веществом является кислород, но он может заменяться и другими веществами, как показал Wieland на нескольких примерах.

В ряде работ рассматривается роль различных катализаторов при процессах окисления. Morrel,² Karczag,³ Aloy и Vildiguie,⁴ Piaux,⁵ Robinson,⁶ Ray,⁷ Spoehr,⁸ Baudisch с сотрудниками⁹ и Warburg¹⁰ пишут о каталитическом влиянии железа, а Cusmano¹¹ и Зелинский и¹² об окисляющем действии благородных металлов. Изучением каталитического окисления в газообразной фазе занимались Wohl,¹³ а также Weiss¹⁴ с сотрудниками.

Подобно тому, как Rosenmund предложил свою теорию образования комплексных соединений для объяснения возможности ослабления и остановки гидрогенизации путем дозиро-

¹ Wieland B., 45, 484—93, С. 1912, I, 993; В. 46, 3327—42, С. 1913, II, 2085; В. 47, 2085—2111, С. 1914, II, 683; В. 54, 2353—76, С. 1922, I, 172; А. 431, 301—322, С. 1923, III, 826; А. 436, 229—62, С. 1924, II, 933 (см. также Reiner, Z. a. Chem. 127, 187—204, С. 1923, III, 735).

² Morrel, J., Soc. chem. Ind. 33, 153—55, С. 1950, IV, 626.

³ Karczag, Biochem. Ztschr. 117, 69—86, С. 1921, III, 271; 119, 16—22, С. 1921, III, 852; 132, 270—78, С. 1923, I, 93.

⁴ Aloy и Vildiguie, Bull. 33, 572—76, С. 1923, III, 1061; 35, 792—94, С. 1924, II, 1429.

⁵ Piaux, С. r. 178, 782—85, С. 1924, I, 1934.

⁶ Robinson, Biochem. Journ. 18, 255—64, С. 1924, I, 1327.

⁷ Ray, Gen. Physiol. 6, 609—29, С. 1924, II, 922.

⁸ Spoehr, Am. 46, 1494—1502, С. 1924, II, 937.

⁹ Baudisch, В. 54, 406—13, С. 1921, I, 781; Baudisch и Johnson, В. 55, 18—21, С. 1922, II, 467; Baudisch и Pfaltz, Am. 45, 2972—80, С. 1914, I, 1537; Baudisch и Bass, Am. 46, 181—89, С. 1924.

¹⁰ Warburg, Biochem. Ztschr. 119, 134—66, С. 1921, II, 880; 136, 266—77, С. 1923, С. 1924, I, 1538.

¹¹ Cusmano, G. 53, 158—64; С. 1924, I, 1921.

¹² Зелинский и Борисов, В. 56, 396—406; С. 1823, I, 643.

¹³ Wohl, Chem. Ztg. 1922, 633 (доклад).

¹⁴ Weiss и Downs, Ind. a. Eng. Chem. 12, 228, С. 1920, IV, 42; Weiss, Downs, Burns, Ind. and Eng. Chem. 15, 965—67, С. 1923, III, 1541 (см. также J. Soc. Chem. Ind. 40 D 307—10, С. 1921, III, 1318).

ванного добавления отравляющих катализатор веществ, так Dhar¹ считает, что отрицательный катализ в процессах окисления легче всего объясняется точно также образованием комплексов.

В сущности, вполне естественным следствием из теории Wieland'a является то обстоятельство, что среди отрицательных катализаторов при процессах окисления, в особенности при чувствительных реакциях самоокисления, встречаются вещества, препятствующие также и гидрогенизации, как например, синильная кислота, сера и ряд сернистых соединений и некоторые соединения фосфора. Далее препятствуют окислению следующие вещества: иод и некоторые соединения его соли, и многоатомные фенолы, особенно гидрохинон.

Следует однако отметить, что иод иначе действует на связь $C=C$, чем на связь $C=O$. В то время, как в первом случае он поощряет самоокисление, во втором он его совершенно останавливает.

Moureu и Dufraisse² называют вышепоименованные вещества „антиоксигенами“. Они исследовали их влияние на самоокисление бензойного альдегида, стирила, скипидара и акролеина.

Gillet³ проследил влияние тех же агентов на красители, а Hellbronner и Bernstein⁴ подтвердили найденные результаты на примере каучука.

British Thomson—Houston Co.⁵ применяет гидрохинон для защиты минерального и трансформаторного масла от окисления.

Manchot и Gall: В. 58, 486—92; С. 1925, 1, 1935.

Дегидрогенизация и самоокисление и зависимость между ними.

Авторы спорят против обобщения теории Wieland'a на все случаи окисления.

Traube и Lange: В. 58, 2773—90; С. 1926, 1, 1358.

Материалы по изучению процессов восстановления, окисления и самоокисления.

При окислении окиси углерода в присутствии воды и, например, палладиевого катализатора не наблюдается образования муравьиной кислоты. Поэтому авторы объясняют процесс активированием кислорода.

Venton и Emmett: Am. Soc. 48, 632—40; С. 1926, 1, 2875.

Каталитический синтез водяного пара при соприкосновении с металлическим никкелем.

При указанном каталитическом процессе главную роль играет активирование кислорода, а не водорода.

Bone и Andrews: Proc. Roy. Soc. Ldn. Ser. A. 109, 459—76; С. 1926, 1, 578.

Соединение окиси углерода с кислородом при соприкосновении с золотом.

— Proc. Roy. Soc. Ldn. Ser. A. 110, 16—34; С. 1926, 1, 1926.

Соединение окиси углерода с кислородом, при контакте с никкелем, медью или их окисями.

Катализатор активирует как окись углерода, так и кислород.

Wieland и Fischer: В. 59, 1171—80.

О механизме процессов окисления. Окислительное действие иодной кислоты и торможение его.

Влияние синильной кислоты не связано с присутствием железа.

— В. 59, 1180—91.

К вопросу о каталитической дегидрогенизации.

Теория Wieland'a подкрепляется рядом дальнейших примеров.

— А. 445, 181—201; С. 1926, 1, 3238.

О механизме процессов окисления.

Warburg, Naturwissenschaften 13, 442—43; С. 1925, 2, 382.

Об антикаталитическом влиянии синильной кислоты.

Отравляющее действие синильной кислоты на дыхание является антикаталитическим процессом в отношении железа, являющегося переносчиком кислорода в живой клетке.

— Bio. Z. 152, 479—94; С. 1825, 1, 675.

О железе, являющемся кислородпереносящей составной частью дыхательного фермента.

— Bio. Z. 142, 518—23; С. 1925, 2, 1606.

¹ Dhar и Mittra, Trans. Faraday Soc. 17, 676—80, С. 1924, 1, 726. Dhar, Konik. Ak. Amsterdam, 29, 1023—2, С. 1922, 1, 397; Chem. News. 123, 313; G. Phys. Chem. 18, 943—61, С. 1924, II, 2316.

² Moureu и Dufraisse. С. г. 174, 258—64, С. 1922, 1, 1317; 175, 127—32, С. 1922, III, 1280; Bull. 31, 1152—76, С. 1923, III, 194; Ann. esp. 20, 383—93, С. 1924, 1, 1314; С. г. 176, 624—29, С. 1924, I, 1315; 797—803, С. 1924, I, 1316; 178, 824—30, С. 1924, I 1891; 1497—1501, С. 1924, II, 274; 1861—64, С. 1924, II, 1149; 179, 237—43, С. 1924, II, 1430 Rec. 43, 645—48, С. 1924, II, 2631; Англ. пат. 181 365 от 7. 6. 22, С. 1922, IV, 902 (см. также Deledine С. г. 174, 1291—93, С. 1922, III, 1251; Bull. 31, 762—89, С. 1923, 1, 229; Seyewietz и Sisley, Bull. 31, 672—76, С. 1923, 1, 191; Sisley, Rev. gen. mat. col. 28, 97—98, С. 1923, IV, 596).

³ Gillet, Rev. gen. mat. col. 28, 98—105, С. 1923, IV, 596; 113—15, С. 1923, IV, 987; 148—52, С. 1924, 1, 596; С. г. 176, 1558—69, С. 1923, IV, 947, Bull. 33, 1602—06, С. 1924, 1, 597, С. г. 176, 1402—05, С. 1924, 1, 1869; 1894—95, С. 1924, 1, 249.

⁴ Hellbronner и Bernstein, С. г. 177, 204—06, С. 1923, 1783.

⁵ Brit. Thomson-Houston. С. Англ. пат. 212 928 от 13. 3. 24, С. 1924 II, 1761.

Об основах теории дыхания Wieland'a. Автор в резкой форме отклоняет теорию Wieland'a.

— В. 59, 739—40; С. 1926, 1, 3240.

Теория дыхания и катализ.

Kanichi Tanaka: Bio. Z. 157, 425—33, С. 1925, 2, 1606.

Опыты по проверке теории дыхания Wieland'a.

В своих опытах автор не наблюдал образования перекиси водорода, которого следует ожидать при физиологических процессах окисления в согласии с теорией Wieland'a.

Reiner: Z. anorg. 141, 363—74; С. 1925, 1, 1175.

О ходе окисления уксусного альдегида.

Taizo Kimura, J. of Biochem. 3, 311—60; Ber. Ges. Physiol. 27, 438; С. 1925, 1, 331.

Исследования по каталитической активности окисляющих катализаторов. Из хлоридов тяжелых металлов наибольшей каталитической активностью обладает трехвалентное железо, затем медь, в то время, как активность солей других металлов значительно меньше. Повидимому, активность связана с ионом металла.

Robertson: Am. Soc. 47, 1299—1314, С. 1925, II, 635.

Действие ускорителей при гомогенном катализе. Механизм ускорения реакции посредством медных солей при каталитическом разложении перекиси водорода в присутствии солей железа.

Автор предполагает, что образуется высоко-активная медная кислота.

Moureu, Dufraisse и Badoche: С. 179, 1229—35; С. 1925, 1, 603.

Самоокисление и „антиоксигенное“ влияние. Изучение активной самоокисляющейся формы акролеина.

Moureu, Dufraisse: Вл. 35, 1564—72; С. 1925, 1, 1272.

Самоокисление и „антиоксигенное“ влияние. Исследования по инактивированию акролеина посредством гидрохинона. Опыты на свету инактивирующего действия гидрохинона недостаточны для объяснения его „антиоксигенного“ влияния.

— — и Badoche: Вл. 35, 1572—91; С. 1925, 1, 1272.

Самоокисление и „антиоксигенное“ влияние. Исследования по активированию акролеина действием света.

— — — Вл. 35, 1591—1607; С. 1925, 1, 1272.

Самоокисление и „антиоксигенное“ влияние. Исследования по активированию акролеина посредством кислорода и света и по инактивированию его же гидрохиноном в отношении его конденсации в диакрил.

— и Dufraisse: Soc. 127, 1—4; С. 1925, 1, 2144.

Так называемое отравление окислительных катализаторов.

— — и Lotte: С. r. 180, 993—98; С. 1925, II, 1410.

Самоокисление и „антиоксигенное“ влияние. Ответственной за каталитические свойства является часть молекулы катализатора, способная окисляться.

N. R. Dhar, Z. anorg. 144, 289—303; С. 1925, II, 1247.

Отрицательный катализ при реакциях окисления.

Во многих случаях явления отрицательного катализа, индуцированного окисления и образования молекулярных комплексов находятся в тесной связи друг с другом.

— и Palit, J. Phys. Chem. 29, 799—307; С. 1925, II, 1329.

Индукцированное окисление углеводов. При окислении углеводов воздухом в щелочном растворе в присутствии гидроперкиси церия и железа первая не оказывает каталитического влияния. Эта реакция является примером индуцированного окисления.

Jorissen и van den Pol: R. 44, 805—09; С. 1925, 1, 217.

Индукцированное окисление.

Duchesne и Delépine: Вл. 35, 1311—17; С. 1925, 1, 217.

Самоокисление кротонowego альдегида.

Получение кротоновой кислоты.

Underwood, J. R. Proc. Nat. Acad. Sc. Washington 11, 78—80; С. 1925, 1, 1936.

Эксперименты по катализу.

Фенолы, являющиеся отрицательными катализаторами, препятствуют окислению хлороформа кислородом воздуха и могут в некоторых случаях повышать стойкость красок в отношении света; в качестве примера приводится их действие на малахитовую зелень.

Winkelman: Ind. and Eng. Chem. 17, 871; С. 1925, II, 1812.

Старение катализатора в присутствии и отсутствии антиоксигенных средств.

Faradoire, С. r. 182, 61—63; С. 1926, 1, 1899.

Быстрая окисляемость высыхающих масел и „стабилизаторы“.

Sputh и Wood: Ind. and Eng. Chem. 18, 691 (1926).

Вещества, препятствующие окислению ненасыщенных органических соединений.

Влияние стабилизаторов зависит от температуры и концентрации. Приводятся опыты по изучению влияния ряда соединений на окисление масел, жиров и каучука. Сильнее всего препятствуют окислению амины и фенолы.

Bicknese; Pharm. Tijdschrift v. Ned. Indie 2, 288—89, С. 1925, II, 1614.

Способ приведения эфира, содержащего перекись этила, в пригодное для наркоза состояние.

При хранении эфира над железом в порошке не наблюдалось образования перекиси. Эфир, содержащий перекись этила, после взбалтывания с 5% порошкообразного железа становился снова годным к употреблению.

Патентная литература

Moitte и Dufraisse: Франц. пат. 573 677 от 23. 2. 23; с. 1925, I, 1526.

Предохранение от окисления путем применения „антиоксигенных“ веществ.

Commercial Solvents Corp.: Америк. пат. 1 550 869 от 15. 12. 24; С. 1926, I, 227.

Стабилизирование нормального масляного альдегида.

К альдегиду добавляют 0, 01—0,25% гидрохинона, резорцина, пирогаллола или иода хлора, брома.

Окисление предельных алифатических углеводов

Fabre¹ дает описание методов окисления парафинов, применявшихся в Германии за время войны. Kissling² дает обзор работ по окислению углеводов нефти. А. Grün³ в реферате по химии жиров за 1919—1922 года подробно описывает получение жирных кислот из углеводов.

Ubbelohde и Eisenstein⁴ обрабатывают парафин в присутствии стеариновокислового марганца кислородом, к которому примешивают до 2 1/3% водяного пара.

Тем же катализатором пользуются Salway и Williams⁵ в своей работе по окислению парафина в жирные кислоты.

Kelber⁶ в своих исследованиях по окислению парафина работал, применяя в качестве катализаторов соединения марганца, платиновые металлы и тетраокись осмия.

Loeffl⁷ изучал каталитические свойства в отношении той же реакции—ряда соединений свинца, ртути, марганца, ванадия, хрома и никкеля, а Piotrowsky и Jakubowitz⁸ занимались исследованием влияния различных катализаторов на окисление углеводов нефти.

Blunk⁹ указывает, что наилучшим катализатором для окисления парафина является коллоидальное железо при 120—150°, что разрешает противоречивые данные Fahrion'a¹⁰.

Water¹¹ изучает окисление нефтяных углеводов в присутствии блестящих металлических стружек или окиси металла в порошке, при чем оказывается, что окисление протекает успешно, если масла предварительно подвергались действию света.

Напротив, более ранние опыты Grün'a и Wirth'a¹² не обнаружили никакого влияния ультрафиолетового света на окисление парафинов.

Далее указания Water'a,¹³ будто окислению благоприятствует присутствие серы, находится в прямом противоречии с данными Siebeneck'a,¹⁴ по которым сера, селен и теллур действуют задерживающим образом на ход окисления, что вполне согласуется с антиоксигенными свойствами серы.

Schneider¹⁵ в своем систематическом исследовании по окислению насыщенных углеводов нашел, что окись ртути не обладает каталитическими свойствами. Напротив, по английскому патенту Schmidt'a¹⁶ производится окисление парафина в жирные кислоты при 100—120° в присутствии окиси ртути или окисленного парафина.

Работы Schneider'a, проведенные частью в присутствии катализаторов, частью без них, дали также несколько иные результаты, чем параллельные исследования Grün'a.¹⁷ Последний объясняет это расхождение различной скоростью перемешивания газов по время реакции.

¹ Fabre, J. Pharm. et Chim. 23, 94—98, С. 1921 IV, 205; Am. Parf. 16, 323—24, С. 1922, II, 280.

² Kissling, Ch. Ztg. 45 (1922), 1140.

³ Grün, Ch. Ztg. 47 (1923), 898.

⁴ Ubbelohde и Eisenstein, С. 1920, II, 23.

⁵ Salway и Williams, Soc. 121, 1343—48; С. 1923, I, 36.

⁶ Kelber, В. 53, 66—71, С. 1920, II, 349; 1567—77, С. 1921, II, 236.

⁷ Loeffl, Ch. Z. 44, 561—62, С. 1921, II 864; Seifens. Z. 47, 622—24, С. 1921, II, 864 (см. также Герм. пат. 346 697 от 13. 9. 18, С. 1922, II 453)

⁸ Piotrowsky и Jakubowitch, Petrol. 19, 5—9, С. 1923, II 493; Przemysl. Chem. 6, 193—201, С. 1923, II, 645.

⁹ Blunk, Seife 7, 257—58, С. 1921, IV, 1337.

¹⁰ Fahrion, Petrol 17, 736, Ch. Z. (1922), 46, 1140.

¹¹ Water, J. Ind. a. Eng. Chem. 13, 901—03, С. 1922, II, 48.

¹² Grün и Wirth, Angew. 33, 291—92, С. 1921, II, 325.

¹³ Water, loc. cit.

¹⁴ Siebeneck, Petrol. 18, 281—86, С. 1922, II, 1187; 1193—96, С. 1923, II, 62.

¹⁵ Schneider, Ges. Abh. Z. Kenntn. d. Kohle 4, 134—42, С. 1921, II, 376; 5, 129—31, С. 1922, IV, 1068.

¹⁶ Schmidt, Англ. пат. 142 507, Chem. Ztg. 46 (1922), 1140.

¹⁷ Grün, В. 53, 987, С. 1920, III, 479; Angew. 36, 125—26, С. 1923, II, 935.

Еще раньше Schrauth и Friesenhahn,¹ придерживаясь аналогичной точки зрения, придавали больше значения эмульгирующему действию катализатора, чем его роли переносчика кислорода.

Francis² с сотрудниками занимался изучением скорости окисления парафина воздухом в присутствии скипидарного масла.

Химические фабрики в Вормсе³ (Chemische Fabriken Worms) окисляют парафин кислородом под давлением в присутствии небольших количеств азотной кислоты и окиси ванадия.

Mathesius, получая жирные кислоты из углеводов, производил окисление воздухом или кислородом под давлением в присутствии больших количеств воды и щелочей; пользуясь окисью никкеля в качестве катализатора, ему удавалось сильно повысить выход жирных кислот.

Тот же катализатор вместе с медными и марганцовыми солями применяет также Германское нефтяное акц. о-во⁴ (Deutsche Erdöl Aktien-Ges.)

По методам Пардубицкой фабрики Акц. О-ва производства минеральных масел⁵ (Pardubitzer Fabrik ber Akt.-Ges. für Mineralölindustrie) и фирмы Schicht⁶ присутствие катализаторов не является необходимым; однако, как раз при работе по первому из двух упомянутых методов применение окиси ртути в качестве катализатора значительно сокращает время реакции.

Plauson и Vielle⁷ окисляют парафин в присутствии щелочей и кислород-содержащих катализаторов, получая жирные кислоты.

Winternitz и Teichner⁸ проводят окисление углеводорода постепенно, предварительно удалив непредельные соединения; в качестве катализатора они пользуются стеариновокислым цинком. Мало отличается от этого метода способ химической фабрики Troisdorf⁹ (Chemischen Fabrik Troisdorf).

Тот же принцип постепенного окисления углеводородов по удалении непредельных соединений встречается в методе Акц. О-ва Centra Wien¹⁰.

В противоположность всем до сих пор применявшимся методам, по которым пользуются в качестве катализаторов тяжелыми металлами, патент Красочных фабрик б. Bayer и Co.¹¹ предлагает окислять парафин в жирные кислоты в присутствии легких металлов.

Американский патент Bibb'a¹² вводит применение газообразных катализаторов, например, окислов азота, серы, углерода; эти катализаторы направляют реакцию, главным образом, в сторону образования альдегидов и спиртов.

Относительно окисления метана в формальдегид имеются подробные исследования Schoenfelder'a,¹³ Wheeler'a и Blair'a¹⁴ и Elworthy¹⁵. По их данным этот путь получения формальдегида едва ли является особенно удачным. Впрочем патент Исследовательского Института Plauson¹⁶ рекомендует получение формальдегида из метана и двуокиси углерода над металлическими обрезками, а патент Patart¹⁷ описывает образование метилового спирта из метана и кислорода в присутствии катализаторов.

Pascal: La Technique moderne 17, 257-65; Bl. Federation Ind. Chim. de Belgique 4, 333; C. 1926, I, 995.

Применение катализа в химической индустрии и каталитические реакции окисления.

Тютюнныхиков: Z. Ang. 37, 300-02; C. 1925, II, 1114.

Окисление нефтяных масел воздухом.

Добавление окисей, или еще лучше уксуснокислых солей различных металлов значительно повышает окисление. подымая выход в благоприятных условиях с 25% до 90%.

¹ Schrauth и Friesenhahn, Chem. Ztg. 1922, 1140.

² Francis, Soc. 121, 496—513, C. 1922, III, 1221; 125, 381—93, C. 1924, I, 2240.

³ Chem. Fabr. Worms, Англ. пат. 156 252 от 4. I. 21, C. 1921, II, 1084.

⁴ Erdöl Akt. Ges. Франц. пат. 520 106 от 9. 7. 20; Англ. пат. 148 882 от 10. 7. 20; C. 1922, II, 1233.

⁵ Pardubitzer Fabr. Франц. пат. 22 509 от 13. 2. 19 (добавление к Франц. пат. 505 126). C. 1922, II, 1234; Швейц. пат. 82 057 от 27. 11. 17, Англ. пат. 131 301 от 13. 8. 19; 131 302 от 13. 8. 19. 131 303 от 13. 8. 19; 133 027 от 13. 8. 19, C. 1922, II, 1234.

⁶ Schicht, Швейц. пат. 94 451.

⁷ Plauson и Vielle, Англ. пат. 156 141 от 31. 12. 20, C. 1921, II, 1084; Франц. пат. 533 577 от 31. 3. 21, C. 1922, II, 1026.

⁸ Winternitz и Teichner, Англ. пат. 174 642 от 30. 1. 22, C. 1922, II, 1055; 174 643 от 20. 1. 22. Teichner, Франц. пат. 521 228 от 27. 7. 20; Англ. пат. 148 358 от 9. 7. 20, C. 1912, II, 1232; Амер. пат. 1 436 214 от 29. 9. 20, C. 1923, II, 368.

⁹ Dr. Hülsberg, Chem. Fabr. Troisdorf, Голланд. пат. 6 151 от 8. 1. 17, C. 1922, II, 1234.

¹⁰ Centra, Франц. пат. 546 270 от 24. 1. 22; 546 269 от 24. 1. 22, C. 1923, IV, 214.

¹¹ Bayer, Герм. пат. 346 520 от 2. 12. 17, C. 1921, II, 460.

¹² Bibb, Амер. пат. 1 392 886 от 27. 10. 19, C. 1922, IV, 943.

¹³ Schönfelder, В. Ges. f. Kohlentechnik IV (1923), 247-63, C. 1923, IV, 206.

¹⁴ Wheeler и Blair, Chem. and Ind. 42 (1923), Т, 260-65, C. 1923, III, 1553.

¹⁵ Elworthy, Proc. Frans. Roy. Soc. Ca. 16, III, 93-104, C. 1923, IV, 811.

¹⁶ Plauson'sches Forsch. Inst. Герм. пат. 367 343 от 10. 9. 19.

¹⁷ Patart, Франц. пат. 540 543 от 19. 8. 21, C. 1923, II, 631.

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik Герм. пат. 405 850 от 3. 6. 21; С. 1925, 1, 587; Франц. пат. 552 416 ст 1. 6. 22; С. 1923, IV, 471; Герм. пат. 434 923 от 19. 8. 22.

Продукты окисления парафиновых углеводородов и т. п.

Через исходный материал продувают воздух при 160° в присутствии непористых тел: стекла, фарфора, меди, железа, марганца или алюминия, при чем последние при спокойном состоянии парафина должны возвышаться над его поверхностью.

— Герм. пат. 407 245 от 27. 5. 22; С. 1925, 1, 2133.

Применение метода патента 405 850 к получению окисленных продуктов из горного воска.

Pataky и Nellenstein: Англ. пат. 239 178 от 21. 7. 25; С. 1926, 1, 3292.

(Каталитическое) окисление углеводородов в жирные кислоты.

Жирные кислоты постоянно отгоняют во время реакции; получаются также кислоты более или менее высоко-молекулярные.

E. Flammeg и Chr. Kelber: Герм. пат. 406 866 от 22. 5. 19; С. 1925, 1, 1354.

Получение окисленных продуктов из углеводородов путем обработки последних кислотом (воздухом) в присутствии катализаторов.

Применяются в качестве катализатора марганцовые соли смоляных кислот.

Kaiser: Франц. пат. 538 099 от 27. 10. 24; С. 1925, II, 1285.

Получение формальдегида из метана путем каталитического окисления.

Указываются, как катализаторы, окиси металлов, в особенности окиси и гидроокиси меди, железа, марганца и хрома.

Carbide u Carbon Chem. Corp: Франц. пат. 582 377 от 30. 5. 24; С. 1925, 1, 1805; Канад. пат. 243 844 от 1. 4. 24; С. 1926, 1, 491.

Получение формальдегида из этана, пропана, бутана и других углеводородов парафинового ряда.

Углеводороды нагревают в атмосфере кислорода (воздуха) в отсутствии каких-либо металлических частей.

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik: Герм. пат. 408 184 от 28. 9. 20; С. 1925, 1, 1811.

Способ получения органических продуктов окисления путем каталитического окисления углеводородов (за исключением метана).

Окисление производится углекислым газом при красном калении (400°), в качестве катализаторов могут служить обычные переносчики кислорода.

Vakelite Co: Герм. пат. 421 215 от 9. 12. 22; С. 1926, 1, 2838.

Получение метилового спирта и формальдегида из метана.

Производится окисление метана кислородом (воздухом) при высокой температуре (красном калении) и несколько повышенном давлении. Катализаторами служат неметаллы, например, пемза, глиняные черепки, асбест, кварцевый песок и т. п.

Dreyfus: Англ. пат. 226 248 от 22. 6. 23.

Способ получения уксусной кислоты, ацетона и уксусного альдегида или смеси из метана и окиси или двуокиси углерода.

Смесь газов пропускается при 500° над каким-либо из обычных гидрирующих катализаторов в присутствии углекислой соли какого-нибудь щелочного или щелочно-земельного металла.

Окисление непредельных алифатических углеводородов

Vogt и Nieuwland, ¹ а также ряд более ранних патентов указывают, что наилучшим катализатором для перевода ацетилен в уксусный альдегид является определенной крепости раствор сернистой ртути в серной кислоте.

Точно также рекомендуемое Gluud'ом и Schneider'ом ² применение 1/2 — 1% раствора сернистого серебра в серной кислоте для получения спиртов из коксовых газов представляет собой повторение метода, описанного в английском патенте красочных фабрик б. Bayer и Co ³ (Farbenfabriken vorm. Bayer u. Co; в последнем, кроме того, упоминается благоприятное действие некоторых эмульгирующих средств на адсорбцию этилена серной кислотой.

Окисление ацетилен ведется двумя путями: по одному методу переходят через промежуточные непрочные соединения с серной кислотой, по другому окисление ведется через посредство катализаторов.

Все патенты, относящиеся к окислению по первому методу, применяют соли ртути в качестве катализаторов.

Plauson и Vielle ⁴ получают уксусную кислоту и уксусный альдегид путем электролитического окисления в присутствии ртутных солей.

¹ Vogt и Nieuwland, А. м. 43. 2071 — 81, С. 1922, 1, 1067.

² Gluud и Schneider, В. 57 254 — 55, С. 1924, 1, 1351, В. Ges. f. Kohlentchnik 1923 220 — 31, С. 1924, 1, 1765.

³ Bayer, Англ. пат. 185 757 от 8. 9. 22, С. 1923 IV, 657.

⁴ Plauson и Vielle, Герм. пат. 322 600 от 6. 7. 18, С. 1920, IV, 387; Англ. пат. 155 835 от 24. 12. 20, С. 1921, II, 627; Англ. пат. 156 147 от 31. 12. 20, С. 1921, II, 3061; Франц. пат. 532 909 от 29. 3. 21, С. 1923, II, 1247.

О-во сталелитейных и железолитейных фабрик в Фирмини¹ (Soc. des aciéries et forges de Firminy) и Griesheim Elektron² при том же ходе работы добавляют еще соли железа и ванадия.

Для получения уксусного альдегида, свободного от уксусной кислоты, Griesheim применяет при регенерации как раз столько кислорода, сколько нужно для окисления катализатора.

Soc. Anon. des Produits chim. Etabl. Malétra³ и Стокгольмская суперфосфатная фабрика⁴ (Stockholms Super-Fosfat Fabrik) точно также регенерирует свой катализатор, состоящий из ртутных и железных солей, электрическим током.

Во избежание осмеления альдегида Weinmann⁵ применяет растворы ртутных солей и хлористых железа и алюминия без свободной кислоты:

Shawinigan Comp.,⁶ с одной стороны, и Dreyfus⁷, с другой, рекомендуют употребление сосудов из кремнекислого железа, а Plauson и Vielle⁸ из разных кислотоупорных сплавов металла; смотря по условиям работы получаются уксусный альдегид, уксусная кислота или винилосерная кислота.

Sander⁹, ведущий реакцию образования уксусного альдегида непосредственно после получения самого ацетилен, пользуется окисью ртути в качестве катализатора.

Точно так же Sakom¹⁰ производит распыление окисляющей жидкости, содержащей ртутные соли, ацетиленом.

Т-во электрохим. промышленности¹¹ (Consortium f. Elektrochem. Industrie) проводит ацетилен не в самый раствор ртутной соли, а в пары над ним, и затем вымывает альдегид из отходящих газов на основании принципа противотока; остающийся газ, после добавления свежей порции ацетилена снова идет в работу.

Хим. О-во фабрик на Роне¹² (Soc. Chim. des Usines du Rhône) готовит уксуснокислый ацетилен, пропуская ацетилен в раствор ртутных солей в ледяной уксусной кислоте.

По методам, провозящим окисление в газообразной фазе, ацетилен с водяным паром прогоняется над катализатором, нагретым до высоких температур.

Bender¹³ в своем американском патенте вводит в качестве катализатора древесный уголь, пропитанный обычными окислительными катализаторами; регенерация производится просто нагреванием на воздухе.

Wohl¹⁴ снова отбрасывает применение древесного угля; увеличивая количество воздуха, он получает уксусную кислоту наряду с уксусным альдегидом.

Chem. Verein Rhenania¹⁵ в Штольберге проводит окисление в присутствии естественных минералов, содержащих гидратные и окисные соединения железа. По другому, более позднему патенту, то же О-во предлагает применение минералов, поглощающих воду при повышенной температуре.

¹ Soc. des Aciéries. Швейц. пат. 88 185 от 13. 11. 19 С. 1923, II, 570.

² Griesheim, Герм. пат. 360 417 от 11. 8. 16, С. 1923, II, 403, 9 360 418 от 4. 3. 17 С. 1923 II, 403; Франц. пат. 518 104 от 13. 3. 19 С. 1921, IV, 355, Австр. пат. 89 3; 94 от 4. 4 14, С. 1924, 1, 2543, Австр. пат. 92 319 от 28. 8, 19, С. 1924, 1, 2542 (Grünstein); Амер. пат. 1 477 951 от 16. 3. 20, С. 1924, 1, 2543.

³ Etabl. Malétra. Франц. пат. 23 148 от 15. 20, С. 1922, II, 1172 (добавление к Франц. пат. 497 479); Англ. пат. 165 085 от 19. 5. 21, С. 1922, II, 1172 (добавление к Англ. пат. 140 784); Швец. пат. 89 717 от 11. 3. 20; 96 137 от 12. 5. 21, С. 1923, II, 524.

⁴ Stockh. Superf. Fabr. Англ. пат. 155 775 от 22. 12. 20; С. 1921, II, 1061; Франц. пат. 530 753 от 1. 12. 20, С. 1922, II, 573; Швейц. пат. 93 577 от 15. 12. 20, С. 1922, IV, 759.

⁵ Weinmann, Герм. пат. 362 983 от 21. 10. 20, С. 1923, II, 524; Швейц. пат. 91 865 от 15. 10. 19, С. 1923, II, 525.

⁶ Shawinigan Co., Амер. пат. 1 384 842 от 26. 11. 17. С. 1922, IV, 1086; (Matheson) Швейц. пат. 89237 от 26. 9. 19, С. 1923, II, 571.

⁷ Dreyfus, Амер. пат. 1 361 974 от 4. 6. 17, С. 1921, II, 557; Швейц. пат. 89 373 от 7. 6. 17, С. 1923, II, 571 (добавление к Швейц. пат. 78 947).

⁸ Plauson и Vielle, Англ. пат. 156 152 от 31. 12. 20; С. 121, II, 1061; Герм. пат. 350 493 от 29. I. 19, С. 1922, II, 1135; Франц. пат. 532 913 от 29. 3. 21, С. 1923, II, 1246; Швейц. пат. 97 057 от 30. 3. 21, С. 1923, IV, 659.

⁹ Sander, Франц. пат. 524 752 от 23. 9. 20, С. 1922, II, 201.

¹⁰ Sakom, Герм. пат. 389 403 от 31. 1. 20, С. 1924, I, 1867.

¹¹ Cons. f. Elektr. Ind. Герм. пат. 383 528 от 17. 8. 17, С. 1924, I, 1589.

¹² Soc. Chim. des Usines du Rhône, Герм. пат. 322 746 от 25. 4. 17, С. 1920, IV, 437; Герм. пат. 350 364 от 18. 10. 17, С. 1822, IV, 155; Герм. пат. 334 554 от 24. 4. 17, С. 1921, II, 1019.

¹³ Bender, Амер. пат. 1 355 299 от 20. 6. 19, С. 1921, II, 645.

¹⁴ Wohl, Англ. пат. 154 579 от 4. II. 20, С. 1921, II, 557; Швейц. пат. 92 403 от 4. II. 20; С. 1922, II, 1217.

¹⁵ Rhenania, Герм. пат. 365 285 от 14. 9. 13, С. 1923, II, 404; Франц. пат. 524 958 от 30. 6. 20, С. 1922, II, 403; Австр. пат. 89 922 от 24. 12. 15, С. 1923, II, 191; Швейц. пат. 92 120 от 12. 8. 20, С. 1922, II, 874; Герм. пат. 369 515 от 3. 6. 16; Швейц. пат. 93 485 от 17. 8. 20, С. 1922, IV, 761 (Stuer и Grob); Амер. пат. 1 421 743 от 11. 11. 16, С. 1922, IV, 712.

Завод для отделения золота и серебра от руды ¹ (Gold u. Silberscheideanstalt) переводит ацетилен, в зависимости от применяемого катализатора, в альдегид, уксусную кислоту или ацетон. Ацетилен, освобожденный от отравляющих катализатор веществ (т. е. от фосфорных соединений), при прохождении над урановой кислотой при 550° дает уксусный альдегид, над молибденовой кислотой — уксусную кислоту и над окисью железа или минералами, богатыми окисью железа, — ацетон.

Далее ацетон получается по методу Lonza-Werke ² путем каталитического окисления ацетилена над окисью тория.

Slansky: Chem. Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse и Harze 31, 277—80, 281—82, С. 1925, I, 788.

О каталитическом окислении льняного масла.

Окисление особенно ускоряется металлами, обладающими основными свойствами и их солями.

Eibner и Pallauf: Chem. Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse и Harze 3 2. 81—95, 97—100; I. 1925, II, 353.

Об ускорении высыхания жирных масел сиккативами.

— и Ried: Chem. Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse и Harze 32, 233—49; С. 1926, I, 531.

О самоокислении при высыхании жирных масел.

Vollmann: Farben - Ztg. 30, 1742—44; С. 1925, II, 699.

О катализе при высыхании льняного масла.

Taradoire: С. r. 182, 61—63; С. 19 6, I, 1899.

Быстрое окисление высыхающих масел и стабилизаторы.

Прекрасным сиккативом для высыхания скипидарного масла являются марганцовые соли смоляных кислот. Т. к. реакция сама по себе протекает настолько быстро, что происходит воспламенение бумажной ткани, пропитанной скипидарным маслом, то ее приходится замедлять добавлением фенолов, аминов или серы. Последняя особенно хорошо действует при повышенной температуре.

Smith и Wood: Ind. and Eng. Chem. 18 (1926), 691.

Вещества, тормозящие окисление непредельных органических соединений

Rhodes и Ling: Ind. and Eng. Chem. 17, 508—12; С. 1925, I I, 699.

Окисление китайского древесного масла.

Наилучшими сиккативами оказались соединения кобальта.

— и Goldschmidt: Ind. and Eng. Chem. 18, 566—70; L. d. Deutsch. Öl-u. Fettindustrie 1926, 456.

Влияние различных угольных пигментов на окисление льняного масла.

Высыхание льняного масла задерживается добавлением колоты.

Ludwig: Ind. and Eng. Chem. 17, 1160—61; С. 1926, I, 1324.

Каталитическое действие свинца и марганца при высыхании китайского древесного масла.

Опыты показали, что наилучшее действие получается при добавлении 0,03% марганца или 0,26% свинца.

Ellis-Foster Co.: Амер. пат. 1 516 720 от 17. 12. 21; С. 1925, I 1548.

Обработка нефтяных масел.

Получающуюся при расщеплении нефтяных масел смесь жирных и ароматических углеводородов смешивают с недостаточным для полного окисления количеством воздуха и прогоняют над раскаленным катализатором.

— Амер. пат. 1 516 756 от 12. 5. 22; С. 1925, I, 1548.

Получение ароматических соединений из нефтяных масел (см. Амер. пат. 1 516 720).

Joive: Франц. пат. 552 152 от 14. 10. 21; С. 1925, I, 574.

Приготовление уксусного альдегида из ацетилена.

Ацетилен вводится в сосуд, содержащий воду, металлическую ртуть и хлорное железо реакция ведется при энергичном перемешивании.

Soc. Chim. des Usines du Rhône: Амер. пат. 1 532 190 от 25. 9. 24; С. 1925, II, 92.

Получение уксусного альдегида из ацетилена.

Смесь ацетилена с кислородом пропускают через разбавленную серную кислоту, содержащую серноокисное железо, серноокисную медь или металлическую ртуть.

A. Wacker, Ges. für elektrochem. Industrie: Герм. пат. 409 947 от 21. 4. 23; С. 1925, I 1909.

Приготовление шавелевой кислоты.

Ацетилен пропускают вместе с четырехокисью азота или низшими окислами азота и кислородом через серную кислоту, содержащую ртуть.

Окисление ароматических углеводородов

В основу всех методов каталитического окисления ароматических углеводородов, за малыми исключениями, положен один общий принцип. Углеводород, подлежащий окислению,

¹ Gold-u. Silberscheideanstalt, Австр. пат. 88 631 от 20. 9. 17; 38 632 от 20. 9. 17 С. 1923, II, 807.

² Lonza - Werke, Франц. пат. 561 377 от 24. 1. 23, С. 1924, I, 17 11; Англ. пат. 192 392 от 24. 1. 23, С. 1924, I, 17 11.

пропускается над катализатором при температуре, лежащей выше его температуры кипения, но ниже красного каления.

Так, по патентам Weiss и Downs'a, ¹ перенесенным на Barrett Co. из бензола, прогоняемого над V_2O_5 при 400° получается малеиновая кислота, а из толуола при $400-500^\circ$ малеиновая кислота, бензойный альдегид и бензойная кислота.

Применяя тот же метод к окислению *o*-крезола, Barrett Co. синтезируют салициловый альдегид и салициловую кислоту, в то время, как A. Weiss ² получает оксиальдегиды из фенолов, обрабатывая последние нитросоединениями, например, нитробензолом, в спиртовом растворе в присутствии катализаторов.

Патент Craver'a, перенесенный на Barrett Co, ³ описывает метод получения альдегида из толуола, применяя в качестве катализатора окись урана или молибдена, к которым иногда примешивается окись меди; альдегида получается всего 90%; кроме того небольшие количества продуктов разложения.

Selden Co ⁴ prepares из толуола при $350-450^\circ$ бензойный альдегид и бензойную кислоту, пользуясь, как катализаторами, окисями элементов пятой и шестой группы периодической системы.

Wohl, ⁵ работая в общем по той же схеме, применяет окись ванадия или молибдена, осажденного на пемзе.

Отличается от описанных способов способ Eckert'a ⁶, который переводит толуол в бензойную кислоту, окисляя его кислородом при действии света в присутствии антрахинона. После 6-недельного действия света получается 40% бензойной кислоты.

Как Barrett Co, так и Wohl, окисляли также нафталин по тому же методу, как и толуол, при чем в качестве главного продукта получали фталевый ангидрид.

Патент Downs'a, перенесенный на Barrett Co, ⁷ вводит употребление Al_2O_3 в качестве катализатора при окислении нафталина; по этому патенту на каждую часть нафталина берется 16 частей воздуха.

По другому патенту того же О-ва можно получить 80% фталевого ангидрида из нафталина, применяя катализатор, состоящий на 65% из V_2O_5 и 35% из окиси молибдена, наряду с небольшими количествами окисей марганца и меди; при этом скорость протекания паров над раскаленным до 450° катализатором регулируется так, чтобы соприкосновение длилось 0,5 секунды.

По патенту Andrews'a, перенесенному на Selden Co, ⁸ достаточно и одной только окиси молибдена. Andrews прогоняет пары нафталина, смешанные с азотом и воздухом, над катализатором, нагретым до $350-450^\circ$.

Gibbs и Conover ⁹ устанавливают превосходство окиси ванадия над всеми другими катализаторами для реакции рассматриваемого типа.

Ata & Co в патенте, перенесенном на Британскую ализариновую компанию ¹⁰ (British Alizarine Co), предлагает примешивать к смеси паров нафталина с воздухом еще окислы водорода и водяной пар; получается фталевая кислота. Окислы азота, по указаниям автора, исполняют двойную роль, ускоряя с одной стороны окисление нафталина, и с другой, регенерируя катализатор, состоящий из окиси титана, осажденной на пемзе.

Green и Porter в своем методе, переданном британской корп. по изготовлению красителей (British Dyestuffs Corp.) ¹¹, употребляют в качестве катализатора хлорокись ванадия $VOCl_3$ для получения фталевого ангидрида, а Green ¹² проводит окисление α -нитронафталина во фтал-

¹ Weiss и Downs, Амер. пат. 1 374 720 от 11. 6. 19, С. 1922, II, 1055; Англ. пат. 165 076 от 2. 4. 21. С. 1922, II, 1140; Франц. пат. 535 086 от 6. 5. 21, С. 1922, IV, 760; Гол. пат. 6 037 от 17. 12. 18, С. 1922, IV, 889; Герм. пат. 365 894 от 16. 3. 20, С. 1923, II, 405; Амер. пат. 1 380 277 от 12. 12. 19, С. 1921, IV, 587.

² A. Weiss, Франц. пат. 546 570 от 31. I. 22.

³ Barrett Co., (Craver) Англ. пат. 189 091 от 12. 9. 21, С. 1923, II, 745; Англ. пат. 189 107 от 23. 10. 21, С. 1923, II, 745; Франц. пат. 565 210 от 18. 9. 22, С. 1923, IV, 802.

⁴ Selden Co., Швейц. п. т. 88 382 от 19. 10. 17, С. 1923, II, 526.

⁵ Wohl, Англ. пат. 156 244 от 4. I. 21. С. 1921, II, 1065; Англ. пат. 156 245 от 4. I. 21, С. 1921, II, 1065; Франц. пат. 532 163 от 15. 3. 21, С. 1922, II, 1219; Герм. пат. 347 610 от 23. 6. 16, С. 1922, II, 700; Англ. пат. 145 071 от 16. I. 21; С. 1922, I, 1218; (В. А. S. F.) Герм. пат. 379 822 от 29. 6. 16; Швейц. пат. 88 819 от 16. I. 20, С. 1923, II, 997; 95 229 от 16. 3. 21, С. 1923, II, 334; Герм. пат. 349 089 от 19. 12. 16, С. 1922, II, 946.

⁶ Eckert, Англ. пат. 182 487 от 30. 6. 22, С. 1923, II, 1029; 553 262 от 24. 6. 22. С. 1923, IV, 593; Герм. пат. 383 030 от 3. 7. 21, С. 1924, I, 1713.

⁷ Downs (Barrett и Co.), Амер. пат. I 374 722 от 10. 7. 26. С. 1922 II, 1055.

⁸ Selden Co (Andrews), Англ. пат. 153 252 от 16. 2. 21, С. 1921, II, 314; Швейц. пат. 87 967 от 19. 10. 17, С. 1921, IV, 357.

⁹ Gibbs и Conover, J. Ind and Eng. Chem. 11, 103 1—32, С. 1921, 1, 176; 12, 1017—18 С. 1921, 1, 322; 14, 120—25, С. 1922, 1, 809 (см. также Sch fader. Brennstoff. Chem. 3 (1922), 138).

¹⁰ Brit.-Alizarine Co, Англ. пат. 182 843 от 9. 2. 21, С. 1923, IV, 880.

¹¹ Brit. Dyestuffs Co, Англ. пат. 164 785 от 10. 1. 20, С. 1922, II, 1140.

¹² Green и Green, Англ. пат. 183 044 от 29. 7. 22; 554 178 от 19. 7. 22, С. 1923, IV, 879.

имид воздухом или кислородом при 320—370° точно также над окисью ванадия или молибдена.

Senseman и Nelson¹ дают описание метода окисления антрацена в антрахинон по патенту Gibbs и Conover'a, перенесенному на Selden. Co.²

В качестве катализатора применяется V₂O₅, превращающийся во время реакции в смесь высших и низших окислов, достигая при этом своей наивысшей активности.

Выходы составляют всего лишь 40-60% теоретических, достигая в лучшем случае 81,2% Barrett Co. по методу³, принятому от Weiss'a и Downs'a, окисляет антрацен в присутствии V₂O₅ при 300-500° и 1-2 атм. давления.

Wohl⁴ применяет свой метод окисления толуола также и к окислению антрацена. Работая в жидкой среде с кислотной реакцией в присутствии переносчика кислорода при повышенном давлении, он получает количественные выходы.

Его метод близко подходит к методу Химических фабрик в Вормсе⁵ (Chemische Fabriken Worms), растворяющих антрацен в ледяной уксусной кислоте или другой безводной среде, обрабатывающих его небольшими количествами какой-нибудь азотистой соли или четырехокисью азота в присутствии водоотнимающих средств и подвергающих его действию кислорода под давлением; иногда добавляются какие-нибудь переносчики кислорода. Получающийся антрахинон, по указаниям патентов, свободен от нитросоединений.

Аценафтен⁶ и фенантрен⁷ точно также могут окисляться по описанным способам в парообразном состоянии над V₂O₅.

Sudborough, Watson и Narayanan: J. Ind. Inst. of Science 8,1—7; С. 1926, 1, 19. Фотохимическое окисление ароматических углеводородов.

Повторение методики Eskert'a с тем изменением, что к окисляемому углеводороду добавляется до 50% воды.

Downs: J. Soc. Chem. Ind. 45 (1926), Т. 188—93.

Каталитическое окисление органических соединений в парообразной фазе.

Необходим постоянный контроль над температурой, ибо реакция требует вполне определенных температурных пределов. Описывается получение бензойных альдегида и кислоты из толуола, фталевого ангидрида из нафталина и антрахинона из сырого антрацена.

Union Carbide Co.: Амер. пат. 1 463 255 от 20. 4 17, С. 1925, I, 1131.

Получение бензойной кислоты и ее солей.

Дибензил обрабатывается кислородом или кислород содержащими газами при повышенной температуре (150—500°) под давлением в присутствии какого-нибудь переносчика кислорода, вроде перекиси марганца или окиси железа, и гидроокисей или углекислых солей щелочных металлов. Carbide and Carbon Chem. Co.: Англ. пат. 197 319 от 24.4.23; Амер. пат. 1 502 941 от 4. 5. 22; Кан. пат. 238 730 от 9. 4. 23; Франц. пат. 565 153 от 16. 4. 24; Швейц. пат. 106 554 от 17. 4. 23; С. 1925, I, 1132.

Приготовление бензойного альдегида и бензойной кислоты.

Дибензил обрабатывают кислородом или воздухом при 150—284° в отсутствие какого-либо переносчика кислорода.

Barrett Co.: Амер. пат. I 515 299 от 7. 12. 18; С. 1925, I, 1130.

Получение малиновой кислоты посредством окисления бензола.

Катализатор распределяют тонким слоем на горизонтальных пластинках, расположенных друг над другом. Между отдельными пластинами находятся холодильные приспособления для регулировки температуры.

Способ может быть применен также к окислению других органических и неорганических соединений.

Green: Англ. пат. 249 973 от 6. 2. 25.

Получение окисленных продуктов, например, антрахинона, фталевого ангидрида; (из углеводородов путем окисления воздухом в присутствии катализаторов (окиси ванадия).

Для отнятия избыточного тепла в пространства между слоями катализатора вбрызгивается вода.

Ellis - Foster Co.: Амер. пат. 1 560 297 от 4. 4. 19; С. 1926, I, 1713.

Метод окисления ароматических соединений. Окисляемое соединение ароматического ряда (например, толуол) прогоняется в парообразном состоянии в смеси с кислород-содержащими

¹ Senseman и Nelson, J. Ind. and Eng. Chem. 15, 521-24 С. 1923, IV, 289.

² Selden Co. Gibbs и Conover, Швейц. пат. 88 190 от 19. 10. 17, С. 1922, II, 547; 90 866 от 21. 10. 20, С. 1922, II, 574; Амер. пат. 1 417 367 от 7. 6. 17, С. 1923, II, 1029.

³ Barret - Co., Амер. пат. 1 355 098 от 1. 11. 18, С. 1921, II, 1065 (Weiss и Downs), Амер. пат. 1 374 721 от 11. 6. 9, С. 1922, II, 1035.

⁴ Wohl, Герм. пат. 388 382 от 27. 1. 12, С. 1924, 1, 2635.

⁵ Chem. Fabr. Worms Гол. пат. 5401 от 17. 5. 15, С. 1921, II, 560; Герм. пат. 350 494 от 2. 12. 19, С. 1922, II, 1142; Гол. пат. 7 521 от 29. 11. 20, С. 1923, II 337; Швейц. пат. 91 564 от 1. 12. 20 С. 1922, II, 745; Франц. пат. 528 373 от 10. 12. 20, С. 1922, II, 443; Швейц. пат. 91 090 от 1. 12. 20, С. 1922, II, 443; Франц. пат. 528 567 от 14. 12. 20, С. 1922, II, 443; Англ. пат. 156 215 от 3. 1. 21, С. 1921, II, 962, 156 538 от 5. 1. 21, С. 1921, II, 1065; 156 540 от 5. 1. 21, С. 1921, IV, 262, 169 145 от 1. 7. 21, С. 1922, II, 145.

⁶ Barrett Co, Амер. пат. 1 439 500 от 29. 5. 20, С. 1924, 1, 2823 (Bailey и Craver.)

⁷ Lewis и Gibbs, Амер. пат. 1 288 431 от 10. 1. 18.

газами (воздухом) и водяным паром при температурах, лежащих между 200 или 500° над катализатором, содержащим железо, ванадий, хром или серебро.

Badische Anilin u Soda-Fabrik: Герм. пат. 408 184 от 28. 9. 20; С. 1925, I, 1811.

Способ синтеза органических соединений путем каталитического окисления углеводородов.

В качестве окисляющего средства применяется углекислота.

Окисление толуола в бензойный альдегид.

Seudel и Seudel, Chem. Co. Амер. пат. 1576999 от 16. 7. 21; С. 1926, I, 3631.

Окисление боковых цепей в ароматических соединениях. В частности окисление толуола в бензойную кисл. ту.

Окисление ведется посредством азотной кислоты (прибл. 40% -ой) под давлением в 3—5, 6 атм. в присутствии окислов марганца (перекиси марганца).

Материалом для аппаратуры служат высокопроцентные сплавы кремнистого железа.

Окисление спиртов

Maugé¹ дает описание технического метода каталитического окисления метилового спирта в формальдегид.

По указанию Thomas'a² наилучшим катализатором для этой реакции является серебро. Бобров³ находит, что посеребренный, позолоченный или помедненный асбест действуют лучше сплошной медной сетки, но длительность активности в первом случае меньше. Barrett Co.⁴ по патенту, переданному ей Bailey и Craver'ом, применяет окись ванадия в качестве катализатора и работает при 275°.

Mailhe⁵ описывает окисление этилового спирта в уксусную кислоту. Реакция ведется при 260—270° в присутствии тонко раздробленного медного катализатора, полученного из $Cu_2O_3(OH)_2$. Moureu и Mignonas⁶ пользуются для окисления серебряным катализатором, наилучшим из всех катализаторов по Senderens' у.⁷

Rosenmund и Zetzsche⁸ проводят окисление бензилового спирта в присутствии палладиевого катализатора. Они находят, что окисление в бензойный альдегид протекает лучше всего, если реакция ведется в кумоловом растворе при добавлении хинолина и м-динитробензола.

Vackhaus⁹ в своих патентах, переданных Спиртовой промышленн. компании в САСШ (United States Industrial Alcohol Co), описывает аппаратуру и методику превращения спирта через уксусный альдегид в уксусную кислоту.

Seth Bliss Hunt¹⁰, пропуская смесь вторичного спирта и водяного пара при 415-480° над медью или сплавами меди, получает соответствующий кетон. Так, например, из изопропилового спирта в присутствии покрытых медью железных сружек получается 75% ацетона.

Для той же реакции Williams¹¹ применяет катализаторы из сплавов меди с цинком и работает при 500—800°.

Баденская анилиновая и содовая фабрика¹² с успехом применяет катализаторы, содержащие борные соединения; в качестве примера приводится окисление бензилового спирта в бензойный альдегид при 200—300°.

О-во перегонных заводов Индо-Китая¹³ (Soc. des Distilleries de l'Indo-Chine) окисляет бутиловый спирт в парообразном состоянии над платиновым катализатором, получая непосредственно масляную кислоту, тогда как Adams и Legg¹⁴ сначала окисляют спирт при 280—320° над тонко раздробленной медью в альдегид, а затем последний уже в жидком состоянии при 75° в присутствии маслянокислого марганца переводится в кислоту.

¹ Maugé, Rev. gén. mat. col. 27, 184—87, С. 1923, II, 401.

² Thomas, Am. 42, 867—882, С. 1920, III, 307.

³ Бобров. Ж. Р. Ф. Х. О. 50, 130—136, С. 1923, III, 610.

⁴ Barrett Co. (Bailey и Craver) Амер. пат. 1 383 059 от 25. 5. 20, С. 1921, IV, 1060; Англ. пат. 163 980 от 16. 3. 21, С. 1622, II, 1171; Англ. пат. 533 900 от 8. 4. 21, С. 1622, IV, 43; Швейц. пат. 95 372 от 22. 4. 21, С. 1923, II, 186; Кан. пат. 228 038 от 18. 4. 22, С. 1923, IV, 770.

⁵ Mailhe С. г. 170, 517—19, С. 1920, I, 817; Büll. 27, 330—35, С. 1920, III, 231; Caoutchouc et guttapercha 17, 10574—76, С. 1921, I, 131; Франц. пат. 526 567 от 7. 5. 20, С. 1923, II, 571.

⁶ Moureu и Mignonas, С. г. 170, 258—1, С. 1920, I, 526; С. г. 171, 562, С. 1921, I, 356.

⁷ Senderens, Ann. de Chim., 13, 266—83, С. 1920, III, 831.

⁸ Rosenmund и Zetzsche.— В. 54, 1092—98, С. 1921, III, 162.

⁹ Vackhaus, Амер. пат. I 388 841 от 24. 6. 18, С. 1922, IV, 587; Амер. пат. I 400 205 от 15. 9. 18, С. 1922, II, 443. U. S. J. A. Co., Амер. пат. I 437 483 от 5. 12. 22.

¹⁰ Seth Bliss Hunt, Англ. пат. 173 539 от 30. 6. 20, С. 1922, II, 808; Франц. пат. 523 108 от 27. 8. 20, С. 1922, II, 142; Амер. пат. I 497 817 от 13. 8. 18, С. 1924, II, 1631.

¹¹ Williams, Амер. пат. I 40 876 от 3. 7. 23.

¹² Badische Anilin u. Soda Fabrik, Герм. пат. 397 212 от 29. 4. 21, Англ. пат. 199 883 от 2. 5. 22, Франц. пат. 550 293 от 19. 4. 22, С. 1924, II, 1023.

¹³ Soc. des Dist. Англ. пат. 156 755 от 7. 1. 21, С. 1921, II, 803.

¹⁴ Adams и Legg, Англ. пат. 173 004 от 20. 7. 20, С. 1922, IV, 943; Франц. пат. 543 569 от 15. 1. 21, С. 1923, I, 1152.

Delaby и Dumoulin: С. г. 180, 1277—79; С. 1925, II, 154.

Изомеризация винил-алкиловых спиртов $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{R}$ в этилаллилкетоны $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{R}$. При окислении винил-алкиловых спиртов воздухом в присутствии серебра, осажденного на асбесте, не получаются соответствующие непредельные кетоны.

Delaby: С. г. 182, 140—142; С. 1926, I, 2323.

О каталитическом окислении винилалкиловых спиртов в винил-алкилкетоны в присутствии палладиевой черни.

Окисление, неудавшееся в присутствии серебра, было успешно проведено в присутствии палладиевой черни.

Zetzsche и Zala: *Herv.* 9, 288—91; С. 1926, I, 3323.

Метод дегидрогенизации спиртов.

Происходит связывание газообразного кислорода.

Holzverkohlungs A.-G.: *Герм. пат.* 402 849 от 2. II. 12; С. 1925, I, 294.

Получение формальдегида путем окисления метилового спирта в присутствии контактных веществ.

В качестве последних применяются металлические пары, образующиеся, например, при получении тонких слоев одного металла, в особенности из платиновой группы, на другом, например, на серебре.

Etabl. Barbet: *Герм. пат.* 403 429 от 27. 10. 23; 571 904 от 13. 10. 23; *Англ. пат.* 206 158 от 25. 10. 23; С. 1925, I, 294.

Установка для получения формальдегида из метилового спирта.

Катализатор имеет форму двух соосных трубок; через одну протекает необходимый для реакции воздух, а через другую выделяющаяся из катализируемой массы смесь газов и паров.

Badische Anilin u. Soda-Fabrik: *Герм. пат.* 420 442 от 29. 2. 24; С. 1926, I 2243.

Способ получения формальдегида из синтетического метилового спирта.

Перед окислением метиловый спирт тщательно очищают от примеси летучих соединений железа.

Hunt: *Амер. пат.* I 541 545 от 18. 5. 18; С. 1925, II, 1797.

Метод каталитического окисления вторичных спиртов.

Смесь вторичных спиртов и непредельных углеводородов из нефти проводится в парообразном состоянии вместе с воздухом и водяным паром над раскаленным катализатором, содержащим медь.

Holzverkohlungs Industrie A. - G.: *Герм. пат.* 422 729 от 19. 12. 23; С. 1926, I, 2839.

Krause и The Roessler and Hasslacher Chem. Co.: *Амер. пат.* I 581 641 от 4. 6. 24; С. 1926, I, 3628.

Каталитическое окисление этилового спирта в уксусный альдегид.

Серебро, служащее катализатором, применяется в форме проволочных сеток и т. п.

Farbwerke Höchst: *Герм. пат.* 413 448 от 13. 4. 22; С. 1925, II, 429.

Приготовление формальдегида из диметилового эфира.

Эфир, смешанный с кислородом (воздухом) проводят над катализатором (медным или серебряным) при 350° , при чем реакция ведется в отсутствии воды.

Окисление окиси углерода

Taylor и Jones¹ изучают механизм реакции восстановления окиси меди окисью углерода и приходят к заключению, что явление контактного катализа объясняется адсорбцией, о чем говорилось уже раньше.

Benton² исследует ряд катализаторов со стороны их пригодности для окисления СО. На основании своих исследований он строит теорию активности окислительного катализатора.

Проблемой удаления следов СО из атмосферного воздуха при обыкновенной температуре занимается ряд американских исследователей: Scallione и Merril,³ Rogers, Piggot, Balken и Jenning,⁴ Ray и Anderegg,⁵ Almquist и Bray,⁶ Whitesell и Frazer,⁷ Lamb, Bray и Frazer⁸.

За исключением Ray и Anderegg⁵, которые окисляют СО озонированным воздухом в присутствии катализаторов, все остальные применяют катализатор, состоящий преимущественно из перекиси марганца, при чем его следует оберегать от соприкосновения с водяным паром. Особенно рекомендуется в качестве катализатора голкалит I, состоящий из 50% MnO_2 , 30% CuO , 15% Co_2O_3 и 5% Ag_2O .

¹ Taylor и Jones, *J. Phys. Chem.* 27, 625—71, С. 1924, I, 150.

² Benton, *Am.* 45, 900—907, С. 1924, I, 531.

³ Scallione и Merril, *Am.* 43, 1982—2002, С. 1922, I, 633.

⁴ Rogers и сотруд., *Am.* 43, 1973—82, С. 1922, I, 633.

⁵ Ray и Anderegg, *Am.* 43, 957—978, С. 1922, I, 952.

⁶ Almquist и Bray, *Am.* 45, 2305—22, С. 1924, I, 281.

⁷ Whitesell и Frazer, *Am.* 45, 2841—51, С. 1924, I, 853.

⁸ Lamb, Bray и Frazer, *J. Ind. and Eng. Chem.* 12, 213—21, С. 1920, IV, 640.

Lamb и Vail: Am. Soc. 47, 123—42; С. 1925, 1, 1558.

Влияние воды и двуокиси углерода на каталитическое окисление окиси углерода и водорода кислородом.

Подвергается измерению задерживающее влияние, оказываемое водяным паром на каталитическое окисление окиси углерода и водорода при помощи кислорода воздуха в присутствии гопкалита в качестве катализатора.

Последний обнаруживает большую активность при окислении окиси углерода, чем водорода.

Frazer и Greider: J. phys. Chem. 29, 1099, 1104; С. 1926, 1, 31.

Теплота окисления окиси углерода и водорода в присутствии перекиси марганца при 0°С.

Wope и Andrews: Proc. Roy. Soc. Ldn; Ser. A. 109, 459—76; С. 1926, 1, 578.

Изучение горения в присутствии катализаторов. Соединение окиси углерода с кислородом при контакте с поверхностью золота.

Proc. Roy. Soc. Ldn, Ser. A. 110, 16—34; С. 1926, 1, 1926.

Изучение горения в присутствии катализаторов. Соединение окиси углерода с кислородом при контакте с никкелем, медью или их окисями.

Патентная литература

Katz: Амер. пат. 1 578 666 от 12. 3. 25.

Методика и аппаратура для количественного определения окиси углерода.

Окись углерода прогоняется через гопкалит, и производится измерение повышения температуры.

Окисление альдегидов и кетонов

E. Müller¹ пишет об одновременном окислении и восстановлении формальдегида в присутствии коллоидального осмия или металлического осмия *in statu nascendi*: реакция идет по схеме:



Большой промышленный интерес представляет каталитическое окисление уксусного альдегида в уксусную кислоту.

Красочные фабрики б. Fr. Bayer и Co.² пользуются при этом кизельгуром в качестве катализатора, тогда как Брит.-целлюлозная и химическая Co³ (British Cellulose a. Chemical Manufacturing Co) для той же цели применяет каолин.

Т-во электрохимич. пром.⁴ (Consortium für Elektrochemische Industrie и Schawinigan Co)⁵ употребляют марганцовые соли в качестве катализатора, при чем последняя работает под давлением.

Dreyfus⁶ окисляет уксусный альдегид в жидком состоянии в присутствии золы животного угля или окиси железа в качестве катализатора, а химические фабрики в Вормсе⁷ (Chem. Fabriken Worms) применяют смесь кобальтовой соли с медной или хромовой.

О-во сталелитейных и железодельных заводов в Firminy⁸ (Société des Acieries et Forges de Firminy) подвергает паральдегид электролитическому окислению в серноокислом растворе в присутствии солей металлов, могущих обладать различной валентностью.

Для получения формальдегида из уксусного альдегида по методу Т-ва Электрохим. пром.⁹ (Consortium für Elektrochem. Industrie) смешивают последний с кислородом или воздухом и прогоняют над легко восстанавливающимися окисями металлов.

Та же фирма готовит из уксусно-альдегидной смолы путем каталитического окисления шеллакоподобные искусственные смолы.

Lonza-Werke¹⁰ переводят кротоновый альдегид в кротоновую кислоту, окисляя его в присутствии уксусно-кислого марганца при температуре, лежащей ниже 40°; реакция ведется в растворе ледяной уксусной кислоты.

¹ E. Müller, В. 54, 3214—16, С. 1922, 1, 447 (см. также Müller, Phys. Chem. 5, 627—28, С. 1923, 1, 895; E. Müller, Phys. Chem. 107, 347—56, С. 1924, 1 1737).

² Bayer и Co., Герм. пат. 299 782 от 27. 1. 16, С. 1921, IV, 513.

³ Brit. Cell. Ch. Man. Co., Англ. пат. 14 304 от 21. 8. 19. С. 1921, II, 557.

⁴ Cons. El. Ind., Герм. пат. 305 550 от 18. 1. 14, С. 1920, II, 187.

⁵ Schawinigan Co., Швейц. пат. 86 380 от 29. 10. 19, С. 1921, II, 124; Швейц. пат. 87 755 от 29. 9. 19, С. 1921, II, 803, Англ. пат. 154 368 от 9. 9. 19, С. 1921, II, 557; (Matheson). Амер. пат. 1 410 207 от 26. II. 17, С. 1923, II, 1247.

⁶ Dreyfus, Англ. пат. 154 680 от 28. 8. 19. С. 1921, II, 557; Англ. пат. 156 916 от 17. 10. 19. С. 1921, II, 1062.

⁷ Chem. Fabr. Worms, Швейц. пат. 100 180 от 21. 4. 22, С. 1924, I, 1712.

⁸ Soc. des Acieries, Швейц. пат. 88 186 от 13. 11. 19, С. 1923, II, 571.

⁹ Cons. f. elek. Ind. Англ. пат. 178 842 от 18. 4. 22, С. 1922, IV, 941; Англ. пат. 185 107 от 15. 8. 22, С. 1923, II, 754.

¹⁰ Lonza Werke. Англ. пат. 165 782 от 27. 6. 21, С. 1922, II 1172:

Commercial Solvents Corp.: Амер. пат. I 580 137 от 31. 8. 22. Канад. пат. 249 868 от 30. 5. 23; С. 1926, I, 2510.

Способ приготовления нормальной масляной кислоты из маслянокислого альдегида. Производится окисление в присутствии маслянокислого марганца в качестве катализатора. — Амер. пат. I 580 740 от 20. 2. 23.

Аппаратура для каталитических реакций.

Каталитическое окисление других соединений

Опыты Spoehr'a¹ показывают, что наилучшими катализаторами при окислении углеводов воздухом являются закисные соли железа.

Diamalt-Gesellschaft² получает сахарную и винную кислоту путем окисления углеводов кислородом в присутствии катализаторов, или же азотной кислотой или окислами азота.

O dell³ окисляя крахмал в винную кислоту, при помощи азотной кислоты, применяет в качестве катализаторов окись ванадия или молибдена.

Backhaus⁴ окисляет барду в щелочном растворе при 160—250° над окисью железа, ванадия или церия; получают органические кислоты.

Auer Gesellschaft⁵ добивается полного разрушения органических субстанций, проводя окисление их в щелочном растворе кислородными соединениями азота или хлора под давлением в присутствии катализаторов.

Whittier: Ind. and Eng. Chem. 16, 744—45; С. 1925, II, 17.

Каталитическое окисление галактозы.

Окисление галактозы азотной кислотой ускоряется в присутствии ванадиевой кислоты.

Dhar и Pabit: J. Phys. Chem. 29, 299—807; С. 1925, II, 1329.

Индукционное окисление углеводов.

Англ. пат. 536 424 от 3. 6. 21, С. 1922, IV, 759; (Odinga) Амер. пат. I 445 544 от 14. 6. 21. С. 1923, IV, 802.

Патентная литература

Wacker Ges. für Elektrochem. Industrie: 409 948 от 8. 5. 23; С. 1925, I, 1910.

Приготовление щавелевой кислоты из углеводов, целлюлозы и целлюлозу-содержащих материалов.

Исходный материал подвергают действию смеси кислорода и окислов азота в присутствии достаточно крепкой серной кислоты и с применением катализаторов (ванадиевой кислоты) или без них.

Kolsky: Амер. пат. 446 012 от 16. 12. 21; С. 1925, II, 1798.

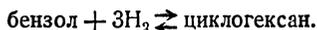
Способ приготовления щавелевой кислоты в присутствии фосфорной, с применением катализаторов, вроде ванадиевой кислоты или без них.

Каталитическая дегидрогенизация

В ходе своих исследований по нафтенам Зелинский⁶ пришел к выводу, что только гексагидроароматические углеводороды поддаются дегидрогенизации. Так например, 1-2-диметилциклогексан легко переводится в ксилол над платинированным асбестом при 300°, в то время, как 1-1-диметилциклогексан остается без изменения.

Таким образом Зелинский установил, что среди нафтенов имеется только немного гексагидроароматических углеводородов.

Дегидрогенизация циклогексана начинается при 150° и заканчивается при 407°, таким образом температура является решающим моментом в сдвиге равновесия в уравнении



Зелинский тем самым подтверждает наблюдение, еще раньше сделанное Mailhe'ем

¹ Spoehr, Am. 46, 1494—1502, С. 1924, II 937.

² Diamalt A. G., Австр. пат. 89 263 от 14. 12. 16; Кан. пат. 233 734 от 25. 8. 17, С. 1924 I, 2234.

³ O dell, Амер. пат. I 425 605 от 14. 12. 15; С. 1924, I, 2010.

⁴ Backhaus, Амер. пат. I 396 007, I 396 008, I 396 009, I 396 010 от 22. 10. 17, С. 1922, II, 338.

⁵ Auer Ges. Франц. пат. 559 515 от 7. 12. 22; Амер. пат. I 499 798 от 10. 10. 22; Англ. пат. 217 685 от 6. 4. 23, С. 1924, II, 1741.

⁶ Zelinsky, В. 56, 787-88, С. 1923, I, 1435; В. 56, 1716-18, С. 1923, III, 433; В. 56, 1723-24, С. 1923, III, 435; В. 56, 1718-23, С. 1923, III, 435; В. 56, 1249-55, С. 1923, III, 181; В. 57, 42-58, С. 1924, I, 654; В. 57, 669-71, С. 1924, I, 2407; В. 57, 667-68, С. 1924, I, 2407; В. 57, 1066-70, С. 1924, II, 838; В. 57, 2055-60.

⁷ Mailhe, Caoutchouc-Guttapercha, 17, 10584-85, С. 1921, I, 717.

Далее он нашел, что для дегидрогенизации гексагидроароматических углеводородов наиболее подходящим катализатором является платина, в то время как для дегидрогенизации пиперидина более пригоден палладий.

Ему удалось дегидрировать октагидроинден в индентетрагидрид как в присутствии палладия, так и никкелированного глинозема.

Дегидрируя декагидронафталин при 300° над палладием, ему не удалось найти тетрагидронафталин, как промежуточное соединение.

На примере циклогексана и тетрагидронафталина Зелинский показал, что тетра- и дигидропроизводные ароматических углеводородов, в противоположность соединениям, содержащим двойную связь в боковой цепи, при пропускании их в парообразном состоянии над палладинированным асбестом, подвергаются необратимому разложению по реакции



Kaffer¹ применил метод работы Зелинского к исследованию первичной смолы углей и таким образом установил, что она содержит декагидронафталин и его производные.

Pfaff и Brunk² далее развивают метод Зелинского, применяя его к смеси алифатических углеводородов и нафтенов; так, они нашли, что при прохождении над никкелевым катализатором, содержащим окись алюминия, алифатические углеводороды претерпевают распад до метана.

Попытка Elworthy³ получить из природного газа ненасыщенные соединения при пропускании его над пемзой, углем или окисью меди, не увенчались успехом.

Смоленский⁴ считает, что образующаяся при перегонке нефти сажа действует дегидрирующим образом на перегоняющиеся пары.

Lowe и James⁵ основывают на дегидрирующем действии накаленной до красна нихромовой проволоки способ получения дифенила из бензола.

По вопросу о каталитическом гидрировании спиртов имеются работы Sabatier и Kubota,⁶ по которым наилучшим катализатором для амилового спирта при 350° является окись марганца, работа Engelder's⁷, дегидрировавшего этиловый спирт в присутствии никкеля и Franke и Hintenberg's⁸, приготавливающих триметилкусусный альдегид из третичного бутилового спирта над раскаленными докрасна латунными стружками.

Здесь следует также упомянуть о работе Brusa,⁹ по которой безводный серноокислый цинк действует на спирты дегидрирующим образом, в противоположность его действию на альдегиды и кислоты. Из получающихся при реакции альдегидов низшие члены легко конденсируются в производные кротонового альдегида.

Sabatier и Kubota,¹⁰ Mailhe¹¹ и Helfer¹² сообщают о каталитическом разложении альдегидов и кетонов в присутствии тяжелых металлов или их окисей при 300—400°. Работы указанных исследователей показывают, что не получается одного определенного продукта реакции, а состав получаемой смеси зависит, между прочим, и от температуры реакции.

Marshall и Stedman¹³ разлагают формальдегид на окись углерода и водород, применяя в качестве катализаторов никкель, серебро, платину или палладий.

Hinshelwood¹⁴ находит, что платина и серебро оказывают дегидрирующее влияние на муравьиную кислоту, при чем повышение температуры более благоприятствует дегидрирующему действию металлов, чем стекла.

Norman¹⁵ объясняет имеющее иногда место при каталитическом гидрировании вторичное возрастание иодного числа начинающейся дегидрогенизацией.

Levey,¹⁶ повышая температуру реакции, сознательно вызывает это явление.

Зелинский: Известия Росс. Акад. Наук 1923, 183—90; С. 1926, 1, 2876.

Дегидрогенизационный катализ, как метод исследования нафтен. (см. В. 56, 1718; С. 1923, III, 435.

¹ Kaffer, В. 57, 1261-65, 1924, II, 2217.

² Pfaff и Brunk В. 56, 2463—64, С. 1924, 1, 280.

³ Elworthy, Proc. Trans. Roy. Can. 16, III, 105—08; С. 1923, IV, 811.

⁴ Smolensky, Przemysl Chem. 6, 250—73, 881—31, С. 1923, IV, 510.

⁵ Lowe и James, Am. 45, 2666—69, С. 1924, 1, 1664.

⁶ Sabatier и Kubota, С. r. 173, 17-22, С. 1921, III, 1348: 212—16, С. 1922, I, 493.

⁷ Engelder, J. phys. Chem. 21, 676—704, С. 1921, III, 763.

⁸ Franke и Hinterberger. M. f. Chem. 43, 655—60, С. 1923, I, 1417.

⁹ Brus, Bull. 33, 1433—40. С. 1924, I, 1737.

¹⁰ Sabatier и Kubota, С. r. 172, 733—36, С. 1921, I, 833.

¹¹ Mailhe, Bull. 31, 863—67, С. 1923, I, 405; Bull. 33, 632—37, С. 1923, III, 1221.

¹² Helfer, Helv. 7, 950—57, С. 1924, II, 2483.

¹³ Marshall и Stedman, Proc. Trans. Roy. Can. 17, III, 53—61, С. 1924 II, 457.

¹⁴ Hinshelwood, Soc., 121, 168—76, С. 1923, III, 661; Soc. 123, 1014—25, С. 1923, III, 829; Soc. 123, 1333—38, С. 1924, 1, 1656 (см. также Schierz, Am. 43, 447—468 С. 1923, III, 195).

¹⁵ Norman, Umsch. a. d. Geb. d. Fette, — 30, 3—5, С. 1923, IV, 469 (см. также Arentz, Ch. Umsch. a. d. Geb. d. Fette, 30, 105—06, С. 1923, IV, 889.

¹⁶ Levey, Амер. пат. 1 374 589 от 16. 8. 16, С. 1921, IV, 145.

- Изв. Росс. Акад. Наук 1923, 191—202; С. 1926, I, 2876.
Кинетика дегидрогенизационного катализа (см. С. 1923, III, 181).
- Изв. Росс. Акад. Наук 1923, 203—04; С. 1926, I, 2876.
О декагидронафталине в его отношении к дегидрогенизационному катализу (см. С. 1923, III, 435).
- Турова-Поллак: В. 58, 1292—98; С. 1925, II, 1274.
О дегидрогенизации декалинов.
- Транс-декалин легче поддается дегидрогенизации, чем смесь обоих изомеров. В качестве катализатора применялся платинированный уголь; реакция проводилась при 300°.
- В. 57, 2058—59; С. 1925, I, 371.
Необратимое каталитическое превращение непредельных циклических соединений. Контактное превращение лимонена.
- Constable и Palmer: Proc. Roy. Soc. Ldn. Ser. A. 107, 255—69; С. 1925, II, 260.
Каталитическая активность меди. Сравнение скорости дегидрогенизации различных спиртов.
- Изучается дегидрогенизация этилового, пропилового, бутилового, первичного изобутилового, изоамилового, изо-пропилового спиртов и циклогексанола в присутствии медного катализатора.
- Proc. Roy. Soc. Ldn. Ser. A. 107, 270—86, С. 1925, II, 261.
Каталитическая сила меди. Объяснение периодических изменений активности катализатора. Несколько опытов по активированию катализатора путем чередующихся окисления и восстановления. Исследование влияния давления на скорость дегидрогенизации спиртов.
- Proc. Roy. Soc. Ldn. Ser. A. 108, 355—78; С. 1925, II, 881.
Механизм каталитического разложения Теория дегидрогенизации спиртов в присутствии медного катализатора.
- Nature 116, 28—79; С. 1925, II, 2122.
Влияние разбавляющих веществ во время начальных стадий каталитических реакций.
- Proc. Cambridge Philos. Soc. 22, 738—50; С. 1926, I, 10.
Аппарат для изучения влияния „отравителей“ и смешанных паров на активность катализатора.
- Willmott: Analyst, 50, 13—16; С. 1925, I, 209,
Аппарат для каталитической дегидрогенизации спиртов.
- Zetzsche и Zala: Helv. 9, 288—91; С. 1926, I, 3323.
Метод дегидрогенизации спиртов.
- Выход альдегидов при дегидрогенизации спиртов, к которым добавлен хинолин или динитробензол, значительно повышается в присутствии веществ, способных отдавать свой кислород (например, окись меди). Бензойный альдегид получается из бензилового спирта в количестве 93,50%.
- Chakravarty и Ghosh: Quart. J. Indian. Chem. Soc. 2, 142—49; С. 1926, I, 1360.
Дегидрогенизация метилового спирта и формальдегида в присутствии медного катализатора. Изучение условий равновесия системы $\text{HCHO} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$.
- Дегидрогенизация формальдегида представляет собой обратимую реакцию.
- Komatsu и Masumoto: Memoire Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto Ser. A. 9, 15—21; С. 1926, I, 1361.
Исследования активности катализаторов. Сравнительное изучение каталитической активности меди, восстановленного никкеля и окиси тория.
- При каталитическом разложении циклогексанола никкель при 200—300° оказывает почти исключительно окисляющее действие, окись тория при 300° почти исключительно дегидратирующее в то время, как действие меди занимает среднее положение и мало зависит от изменений температуры.
- Masumoto: Memoire Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto, Ser. A. 9, 219—24; С. 1926, I, 1643.
Исследования соединений ряда камфары.
- Каталитическое влияние восстановленной меди на борнеолы.
- Изучается влияние различно приготовленного медного катализатора.
- Diels и Gädke: В. 58, 1231—33; С. 1925, II, 1046.
О дегидрогенизации холестерина.
- Delaby и Dumoulin: С. r. 180, 1277—79; С. 1925, II, 154.
Изомеризация винил-алкиловых спиртов в этилалкиловые.
- Опыты проводятся в присутствии медных и никкелевых катализаторов.

Патентная литература

- Naugatuck Chem. Co.: Амер. пат. 1541 175 от 7. 5. 24; Франц. пат. 574 083 от 3. 12 23; С. 1925 II, 1805; Амер. пат. I 551. 874 и I 552 875 от 7. 5. 24; С. 1926, I, 495.
Приготовление стирола и его гомологов путем пирогенетической гидрогенизации ароматических углеводородов при 450—700° в железных трубках.
- Roessler и Hasslacher Chem. Co.: Амер. пат. I 555 539 от 29. 6. 22; С. 1926, I, 1289.

Способ получения уксусного альдегида.

Пары спирта прогоняются над сплавом меди с каким-нибудь металлом, способным продлить жизнь катализатора (например, сплав с цинком в равных долях). Температура реакции 400—450°.

Commercial Solvents Corp: Амер. пат. 1 576 544 от 25. 7. 24; С. 1926, 1, 3628.

Способ получения нормального масляного альдегида.

Смесь норм. бутилового спирта с 2-18% воды прогоняется в парообразном состоянии при 200—350° над содержащим медь катализатором.

Амер. пат. 1 580 143 от 16. 6. 23.

Способ приготовления бутилового эфира масляной кислоты из бутилового спирта.

Нормальный бутиловый спирт в парообразном состоянии пропускают над дегидрирующим медным катализатором при 260—320° и извлекают эфир из реакционной смеси путем фракционированной перегонки.

Каталитическая дегидратизация

Отщепление воды у спиртов

В своих работах по каталитической дегидрогенизации и дегидратизации спиртов Sabatier и Kubota,¹ с одной стороны, и Engelder,² с другой, вновь подтверждают водоотщепляющее влияние окиси тория и окиси алюминия.

Gilfillan³ изучает в этом же направлении еще третий катализатор — голубую окись вольфрама, а Goris⁴ переводит этиловый спирт на 96,6% в этилен в присутствии смеси равных частей Al₂O₃ и пемзы при 326°.

Senderens⁵ обезживает амидовый спирт брожения при 340—350° в присутствии силиката алюминия; Trautz и Winkler⁶ получают пропилен из пропилового и изопропилового спиртов в присутствии графитной тигельной массы в качестве катализатора. Briner⁷ připravляет бутилен из бутилового спирта при 480° над Al₂O₃.

Read и Prisleу,⁸ пользуясь тем же катализатором, получают изобутилен из изобутилового спирта при 500°.

Ramart и Blondeau⁹ перегоняли фенол-этиловый спирт при 400° над инфузорной землей, при чем происходили перегруппировки.

Whitacker¹⁰ и Backhaus¹¹ применяли фосфорную кислоту, как катализатор, для получения этилена из этилового спирта.

Pease и Young¹² изучали ход реакции образования этилена из этилового спирта в присутствии Al₂O₃, при чем оказалось, что в качестве промежуточного продукта всегда образуется эфир. При температуре в 260° получался максимальный выход его—60%. Выше 275° эфир сразу по образовании разлагается.

Для получения дибензилового эфира из бензилового спирта Senderens¹³ пользовался серной кислотой определенной крепости в качестве катализатора.

Эти исследования Senderens распространил и на другие спирты.

Brown и Reid: J. Phys. Chem. 28, 1077—81; С. 1925, 1. 37.

Каталитическая дегидратация спиртов.

Наилучшими катализаторами для превращения этилового и бутилового спиртов в этилен и бутилен из числа катализаторов, вроде окиси тория, окиси алюминия, окиси вольфрама и силикагеля, оказываются окиси алюминия и вольфрама.

Adkins и Perkins: Am. Soc. 47, 1163—67; С. 1925, II, 259.

Дегидратация спиртов в присутствии окиси алюминия.

Если количество катализатора очень мало, а исходного спирта вдвое больше, чем действительно дегидратизируется, то образование олефина является линейной функцией температуры.

¹ Sabatier и Kubota, С. г. 173. 17—22, С. 1921, III, 1348.

² Engelder, J. phys. Chem. 21, 676—704, С. 1921, III, 763.

³ Gilfillan, Am. 44, 1323—33, С. 1922, III, 1370.

⁴ Goris, Chim et Ind. II, 449—52, С. 1924, П.; см. также Brown и Reid, J. phys. Chem. 28, 1077—81.

⁵ Senderens С. г. 171, 916—19, С. 1921, 1, 401.

⁶ Trautz и Winkler, J. pr. 104, 44—52, С. 1923, I, 1213.

⁷ Briner, Helv. 7, 374—76, С. 1924, I, 2678.

⁸ Read и Prisleу, Am. 46, 1512—15, С. 1924, II, 820.

⁹ Ramart и Blondeau, С. г. 176, 1320—22, С. 1923, III, 206.

¹⁰ Whitacker, Амер. пат. 1 421 640 от 17. 7. 19, С. 1922, IV, 708.

¹¹ Backhaus, Амер. пат. 1 402 336 от 19. 12. 18, С. 1923, IV, III.

¹² Pease и Young, Am. 46, 390—403; С. 1924, I, 1909.

¹³ Senderens, Ann. de Chimie 18, 117—45—88, С. 1923, I, 588 89; С. г. 176, 813—16, С. 1923, I, 1566; С. г. 177, 15—19, С. 1924, I, 1351; С. г. 177, 1183—86, С. 1924, I, 1367; С. г. 178, 1412—15, С. 1924, II, 322.

Скорость дегидратации спиртов возрастает в следующем порядке: нормальный бутиловый, нормальный пропиловый, изо-бутиловый, этиловый, изо-пропиловый, вторичный бутиловый. Катализаторы для этих опытов были приготовлены из азотнокислого и пропиловокислого алюминия.

— и Lazier: Am. Soc. 47, 1719—22; С. 1925, II, 1506.

Дегидрогенизация и дегидратация спиртов в присутствии окиси цинка, как катализатора.

Окись цинка действует как дегидрогенизирующим, так и обезвоживающим образом. Характер ее влияния зависит от способа приготовления катализатора. Для первичных спиртов отношение между реакциями гидрогенизации и дегидратации, повидимому, независимо от температуры.

Am. Soc. 48 (1926), 1671.

Реакция спиртов в присутствии окиси цинка, как катализатора.

и. Bischoff: Am. Soc. 47, 807—26; С. 1925, II, 3.

Органические реакции на поверхности окиси титана. Адсорбция некоторых газов окисью титана.

Противно указаниям Sabatier и Maible (С. г. 154, 561; С. 1912, I, 1290), авторы не получили альдегида при пропускании муравьиной кислоты с какой-нибудь высшей жирной кислотой над окисью титана при 300°. Далее они подвергали дегидратации уксусную кислоту, ацетон, бутиловый и этиловый спирты и уксусно-этиловый эфир. Род и количества продуктов реакции зависят от характера воздействия катализатора, который в свою очередь является функцией способа приготовления последнего. Между активностью катализатора и его адсорбционной способностью зависимости нет.

Levy: R. A. L. 2, 419—22; С. 1926, I, 2999.

Различные виды окиси тория и их каталитическое действие при дегидратации различных спиртов.

Rudisill и Engelder: J. Phys. Chem. 40, 106—19; С. 1926, I, 2286.

Каталитическая активность окиси титана.

Изучение каталитического влияния ряда различно-приготовленных препаратов окиси титана на разложение спирта.

Kubota, Fujimura и Akash: Scient. Papers Inst. Phys. and Chem. Research,— 2, 185—93; С. 1925, II, 469.

Об образовании нового диоксидифенила из резорцина.

Пары резорцина подвергаются каталитической дегидратации при 500—550° над голубой окисью вольфрама. В результате реакции были получены следующие продукты: бензол, фенол, неизменный резорцин, окись дифенилена, диоксидифенил и продукты осмоления.

Briner, Plüss и Paillard: Helv. 7, 1046—56; С. 1925, I, 489.

Исследования по каталитической дегидратации феноло-спиртовых систем (см. Briner, Helv. 7, 282; С. 1924, I, 2693).

Окись алюминия и окись тория оказывают разное влияние на смесь фенола с метиловым спиртом. Как показывает опыт, окись алюминия при достаточно повышенной температуре действует на метиловый спирт не только обезвоживающим, но и дегидрогенизирующим образом.

Plüss: Helv.— 8, 507—12; С. 1926, I, 380.

Исследования по каталитической дегидратации феноло-спиртовых систем. II. Нафтол-спиртовые системы.

Изучение поведения нафтол-спиртовых систем целиком подтвердило прежние выводы автора относительно механизма реакции. Замена окиси алюминия окисью цинка и алюминием дала отрицательные результаты.

Ипатьев и Клюквин — В. 58, 4—12, С. 1925, I, 1191.

Явления полимеризации при одновременном действии окиси алюминия и металлического железа при высоких температурах и давлениях.

Авторы исследовали полимеризацию этилена, полученного из этилового спирта путем дегидратации, в момент его образования при 400—450° и 240—260° атм. давления. При этом они нашли, что получается больше низко-кипящих углеводородов, чем при полимеризации готового этилена.

Орлов и Разуваев: Вл. 37, 1576—77; С. 1926, I, 1971.

О реакции между метиловым спиртом и фенолом при высокой температуре и под давлением.

Фенол с шестикратным количеством метилового спирта при 440° и 200 атм. давления в присутствии окиси алюминия дает в виде главного продукта реакции о-крезол; м и п-крезолы не получается. Аналогично этиловый спирт дает о-этил-фенол.

Kesting: Z. ang. 38, 362—63; С. 1925, II, 390.

Получение этилена из этилового спирта путем контактных реакций.

Wohlam: J. Am. Pharm. Assoc.— 14, 114—18; С. 1925, I, 2215.

Условия, наиболее благоприятные для получения пропилена из пропилового спирта.

Реакция проводится при 360—370°; катализатором служит глинозем, регенерируемый для повторного катализа путем прокалывания; при этом выжигается осевший на нем углерод.

Prévost и Lespiau: Вл. 37 и 704—11; С. 1925, II, 1594.

О диацетилене (бутадине).

Дегидратация метилвинилового спирта в присутствии окиси алюминия при 340°.

— С. г. 182, 853—55; С. 1926, I, 3216.

Dumoulin: С. г. 182, 974—76; С. 1926, I, 3527.

О каталитической дегидратации винил-алкиловых спиртов.

В качестве катализатора применяется окись алюминия.

Pease и Joung: Am. Soc. 46, 2397—2405; С. 1925, I, 481.

Положение равновесия в спирто-эфирной реакции при 130° и 275°.

При 130° катализатором служила серная кислота, при 275° окись алюминия.

Clark, Graham и Winter: Am. Soc. 47, 2748—54; С. 1926, I, 823.

Каталитическое приготовление эфира из спирта в присутствии окиси алюминия.

Авторы устанавливают, что положению равновесия реакции $2C_2H_5OH = (C_2H_5)_2O + H_2O$ в присутствии окиси алюминия соответствует температура в 250°.

Senderens: С. г. 179, 1015—19; С. 1925, I, 481.

Общий метод получения эфиров.

Перегонка алифатических спиртов в присутствии серной кислоты определенной концентрации.

Wuyt: С. г. 180, 671—73; С. 1925, I, 1860.

Общий метод получения эфиров.

Претензия на право приоритета против Senderens'a.

Senderens: С. г. 180, 790—93; С. 1925, I, 2555.

Получение циклогексанов путем каталитической дегидратации цикло-гександиолов.

Катализатором служит серная кислота.

С. г. 181, 698—700; С. 1926, I, 1132.

Приготовление эфиров жирного ряда.

В качестве дегидратирующего средства применяется серная кислота. Вторичные спирты при равном молекулярном весе с первичными требовали меньше серной кислоты.

С. г. 182, 612—15; С. 1926, I, 3038.

О превращении ароматических спиртов в простые эфиры.

Получение ароматических эфиров из спиртов в присутствии серной кислоты. Метод дает хорошие выходы первичных, вторичных и ненасыщенных спиртов. Бензиловый спирт, например, дает при обыкновенной температуре в присутствии половинного по его весу количества серной кислоты по прошествии 8 суток 70% бензинового эфира.

Jatkar и Watson: Chem. and Ind. 45, (1926), 168. T.

Алаун, как катализатор при синтезе эфиров.

Отщепление воды из альдегидов, кетонов и кислот

На основании своих исследований по каталитической активности окиси алюминия различного способа приготвления на разложение муравьиной кислоты и сравнение ее с окисями титана—теория Adkins'a¹ выводит заключение, что активность катализатора обуславливается не химическим составом, а физическими свойствами катализатора.

Он считает также, что катализатор и катализируемое вещество образуют во время реакции промежуточные непрочные соединения „полимолекулы“.

Т-во Электрохимической пром.² (Consortium für Elektrochem. Industrie) использует дегидратирующие свойства окисей трех-четырёхвалентных металлов для получения кротонового альдегида из уксусного альдегида при температурах ниже 300°.

Hurd и Tallyn: Am. Soc. 47, 1427—30, С. 1925, II, 1024.

Наилучшие условия для получения кетена из ацетона.

Am. Soc. 47, 1779—82; С. 1925, II, 1591.

Получение кетенов при разложении кетонов, ацетилацетона, диацетила и пинаколина.

Ацетилацетон дает небольшое количество кетена наряду с метаном. При разложении ацетона не образуется ацетил-ацетон в качестве промежуточного продукта. Пинаколиин не дает диметилкетона вовсе и дает очень мало кетена, из чего следует, что кетоны, у которых карбонил связан с третичным углеродным атомом, непригодны для синтеза кетенов.

Патентная литература

Ketoid Co.: Англ. пат. 237 753 от 22. 6. 25; С. 1926, I, 228.

Получение кетена.

Ацетон или уксусный ангидрид подвергают нагреванию до высоких температур (700°), в присутствии сернокислых солей хрома, марганца, алюминия.

Consortium für Elektrochem. Industrie: Герм. пат. 410 363 от 20. 7. 22; С. 1925, I, 2186.

Способ приготовления уксусного ангидрида.

Пары уксусной кислоты проводятся над накаливаемыми контактными веществами, в качестве которых служат фосфорнокислые соли второй и третьей группы периодической системы.

¹ Adkins, Am. 44, 385, С. 1922, III, 486; Am. 44, 2175, С., 1923, I, 1267; Am. 45, 809—15, С. 1924, I, 292; Am. 46, 130—45, С. 1924, I, 996.

² Cons. f. El. Ind., Герм. пат. 349 915 от 29. 11. 19, С. 1922, IV, 43

Алкилирование аминов

Смоленский,¹ примыкая к работам Mailhe,² исследует метилирование анилина в присутствии различных катализаторов.

Повторно пропуская монометиланилин вместе с метиловым спиртом над Al_2O_3 при 300° , он получал до 95% диметиланилина. Выше 300° получались побочные продукты.

Над SiO_2 при 300 — 320° анилин переходит в монометиланилин.

Заменяя анилин аммиаком, он получал моно-, ди- и триалкиламины.

Противно результатам Смоленского, Brown и Ried³ нашли, что SiO_2 (в форме силикагеля) начинает проявлять активность лишь с 365° , при чем продукты реакции, кроме моно- и диалкиламинов, содержат еще олефины и альдегиды. Катализатор по прошествии нескольких часов теряет свою активность.

Прекрасных результатов добились Adkins и Lazier,⁴ нагревавшие анилин с алкилалюминиевыми окисями в трубках под давлением при 250 — 350° в течение 3 часов. Получались свободные третичные амины. Например, этиланилин получается в количестве 94%.

Попытки Mailhe⁵ конденсировать спирты с ацетанилидом в присутствии Al_2O_3 при 370 — 80° в соответствующие алкилированные производные не увенчались успехом. Каждый раз кислотный остаток отщеплялся.

В другом ряду экспериментов проводится алкилирование ароматических аминов в присутствии галоид-содержащих катализаторов.

Так, Hill и Donleavy⁶ алкилировали ароматические амины в присутствии хлористой меди, бромистого натрия или хлористого кальция.

Dupont de Nemours Co.⁷ применяет в качестве катализатора иодопроизводные углеводородов. Она же, по методу, описанному в переданном ей патенте Tanberg's, получает почти количественный выход дифениламина из анилина, работая под давлением при 275 — 325° в присутствии 2% воды и 0,5—3% какого-нибудь хлористого соединения, например, соляной кислоты, хлористого железа или хлорбензола.

Во время как опыты Смоленского по получению аминов при действии аммиака на спирты протекали успешно, попытка Briner's⁸ применить тот же метод к приготовлению анилина из фенола и аммиака дала мало удовлетворительные результаты. В лучшем случае 12% фенола превращался в анилин. Добавление алкилированного анилина к парам спирта привело к еще худшим результатам.

Howald и Lowy⁹ точно также потерпели неудачу при попытке получения анилина из хлорбензола и аммиака в присутствии катализаторов. Напротив, Miller's¹⁰ удалось синтезировать фенилендиамин из п-ди-хлор-бензола и аммиака в присутствии комплексной сернокислой аммонийно-медной соли в качестве катализатора при 20 — 40 атм. давления.

Далее Howald и Lowy¹¹ получали до 95% нафтиламина в результате реакции между β-нафтолом и аммиаком в присутствии Al_2O_3 при 450° .

Gibbs¹² готовил фталимид из нафталина и аммиака или какого-нибудь первичного амина в присутствии кислорода и V_2O_5 или MoO_3 при 400 — 500°

Brown и Ried: J. Phys. Chem. 28, 1067—76; С. 1925, 1. 37.

Алкилирование аммиака в присутствии катализаторов.

Проводится количественное изучение алкилирования аммиака метиловым, этиловым, норм. пропиловым и норм. бутиловым спиртами в присутствии различных катализаторов при температурах до 500° .

Dogrell: Soc. 127, 2399—2407; С. 1926, I, 1361

Каталитическая реакция между этиловым спиртом и аммиаком в присутствии окиси алюминия.

Катализатором служит прокаленная гидроокись алюминия, осажденная аммиаком. Наиболее высокая температура образования амина 300° . С уменьшением скорости движения смеси паров спирта и аммиака выход амина падает.

Dupont de Nemours Co: Амер. пат. 1 450 678 от 24. 2. 20; С. 1925; II, 1804.

Приготовление фталимида и его азот-содержащих производных

¹ Смоленский, Roc. Chem. 1, 232—42, С. 1923, III, 204.

² Mailhe, Франц. пат. 23 891 от 31. 8. 18, С. 1922, IV, 760 (Доп. к франц. пат. 488151 от 21. 4. 17).

³ Brown и Reid, Am. 46, 1836—39, С. 1924, II, 1681; J. Phys. Chem. 28, 1067—76.

⁴ Adkins и Lazie, Am. 46, 741—46, С. 1924, 1, 2422.

⁵ Mailhe, Bull. 33, 81—83, С. 1923, III, 1358.

⁶ Hill и Donleavy, J. Ind. a. Eng. Chem. 12, 636—44, С. 1920, III, 925; J. Ind. a. Eng. Chem. 13, 504—09, С. 1922, I, 18.

⁷ Dupont de Nemours Co (Tanberg), Амер. пат. I 422 494 от 31. 5. 12, С. 1924, 1, 2823; (Houlehan) Англ. пат. 145 743 от 2. 7. 20, С. 1922, IV, 375.

⁸ Briner, Helv. 7. 282-94, С. 1924, 1, 2692.

⁹ Howald и Lowy, Ind. and Eng. Chem. 23, 397; С. 1924, 1, 480.

¹⁰ Miller, Амер. пат. 1 445 637.

¹¹ Howald и Lowy, loc. cit. Амер. пат. I 449 423 от 1. 4. 22.

¹² Gibbs, Амер. пат. I 450 678.

Grosvenor: Амер. пат. 1 445 637 от 27. 6. 19; С. 1925, II, 1800.

Способ получения п-фенилендиамин. Исходят из п-дихлорбензола и аммиака в присутствии высоко-дисперсной сернокислой медно-аммониевой соли. Реакция ведется под давлением и при повышенной температуре.

Синтез нитрилов

Mailhe¹ опубликовывает ряд своих работ по синтезу нитрилов. Методика его заключается в пропускании эфиров кислот, хлорангидридов или ангидридов в парообразном состоянии в смеси с аммиаком над окисью алюминия.

Каталитическая конденсация

Конденсация альдегидов при действии аммиака

Чичибабин² пропускал формальдегид, уксусный альдегид, акролеин и пропионовый альдегид по отдельности или в смеси с различными количествами аммиака над окисью алюминия при температурах выше 200°.

Среди изолированных им продуктов конденсации находились, между прочим, пиридин и его производные.

Ошарина: Ж. Р. Ф.-Х. О. 57, 319—41; С. 1926, I, 3336.

Исследования продуктов конденсации изо-валерианового альдегида с аммиаком в присутствии катализатора окиси алюминия.

При конденсации изо-валерианового альдегида с аммиаком образуется три соединения, строение которых было установлено: валеритрин, γ -изо-бутил- β - β -ди-изо-пропилпиридин и β - β -ди-изо-пропилпиридин.

Конденсация окиси углерода при действии аммиака

Относительно конденсации окиси углерода при помощи аммиака имеется точно также ряд работ.

По патенту К. Н. Мейера,³ переданному Баденской анилиновой и содовой фабрике, получают из аммиака и окиси углерода при высоком давлении и температурах выше 100° формамид. Катализаторами служат пемза, глиняные черепки или металлы (медь).

Другой патент Баденской анилиновой и содовой фабрики⁴ описывает получение синильной кислоты при пропускании окиси углерода и аммиака над стекловидным глиноземом при 500—600°.

Если к смеси окиси углерода с аммиаком добавлять водяной пар и пропускать над топовым древесным углем, пропитанным хлористой медью, то уже при 90—100°, как указывает Dubosc,⁵ получаются хорошие выходы муравьиной кислоты. Та же реакция в присутствии платинированного асбеста начинается только при 110°, а в присутствии окисей железа, хрома, лития, никкеля или меди—выше 130°.

Опыты Newland'a⁶ показывают, что смесь окиси углерода, водорода и аммиака при пропускании над тонко-раздробленным никкелем, осажденным на диатомовой земле, при 250—280° дает немного гексаметиленетрамина.

Завод по отделению золота и серебра от руды⁷ (Gold- u. Silberscheide - Anstalt) приготовляет цианистый водород, смешивая окись углерода с аммиаком и пропуская смесь над адсорбционным катализатором (активным углем), покрытым пленкой металла или окиси металла, в то время как Beindl⁸ синтезирует синильную кислоту из водорода, азота и окиси углерода, пропуская их над нагретыми контактными веществами, например, U, Ti, Wo, Rh, Os, Mo, Mg, Al, Fe, Co или Ni.

¹ Mailhe, Caoutchouc et Guttapercha 15, 9245—50, С. 1920, I, 114; 17, 10 185—88, С. 1920, I, 565; С. г. 170, 813—15, С. 1920, I, 889; Bull. 27, 226—29, С. 1920, III, 85; Ann. de Chim 18, 185—228, С. 1920, III, 184.

² Чичибабин, Ж. Р. Ф.-Х. О. 54, 402—11, С. 1923, III, 1025; 54, 411—13, С. 1953, III, 102; 54, 413—16, С. 1923, III, 1026; 54, 602—10, С. 1924, I, 912; J. pr. 107, 122—28 (доклад), С. 1924, I, 2605; J. pr. 107, 129—58, С. 1924, II, 308(09).

³ Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Герм. пат. 390 798 от 10. 7. 21; Франц. пат. 553 619 от 4. 7. 22; Англ. пат. 203 812 от 20. 6. 22, С. 1924, I, 1868 (см. также Meyer и Orthner В. 54, 1705, С. 1921, III, 1348; В. 55, 857, С. 1922, I, 1137).

⁴ Badische Anilin. u. Soda-Fabrik, Франц. пат. 568 423 от 6. 7. 23, С. 1924, II, 545.

⁵ Dubosc, Rev. prod chim. 27, 433—34, С. 1924, II, 1456.

⁶ Newland, Am. 44, 2061, С. 1923, I, 93.

⁷ Gold- u. Silberscheide-Anstalt, Англ. пат. 207 830 от 3. 12. 23, С. 1924, I, 1592.

⁸ Beindl, Амер. пат. 1 492 193 от 6. 4. 23; Амер. пат. 1 492 194 от 29. 4. 24, С. 1924 II, 1402.

Bredig и Eloed: Франц. пат. 574 220 от 6. 12. 23; С. 1925, 1, 898. Швейц. пат. 114 698 от 10. 3. 24.

Способ получения цианистого водорода из окиси углерода и аммиака в присутствии силикатов или карбидов редко-земельных элементов в качестве катализаторов.

Gold- u Silberscheide-Anstalt: Франц. пат. 574 055 от 1. 12. 23; С. 1925, 1, 898. Англ. пат. 242 68, от 14. 6. 24; С. 1926. 1. 2150.

Способ приготовления синильной кислоты из окиси углерода и аммиака.

Badische Anilin- u Soda-Fabrik: Англ. пат. 220 771 от 5. 7. 23; С. 1925, 1, 575. Швейц. пат. III 785 от 1. 8. 24; Амер. пат. 1 572 698 от 9. 2. 26; С. 1926, 1, 3628.

Способ приготовления синильной кислоты из окиси углерода и аммиака.

— Франц. пат. 576 392 от 28. 1. 22; С. 1925, 1, 1242. Англ. пат. 233 080 от 19. 2. 24; С. 1926, 1, 491. 606 842 от 25. 11. 25. Швейц. пат. 115 707 от 6. 4. 25.

Способ синтеза синильной кислоты и цианидов.

I.-G.-Farbenindustrie A.-G. Амер. пат. 1 567 3212 от 20. 5. 25.

Способ получения формамида из эфиров муравьиной кислоты и аммиака под давлением. Eichwald: Франц. пат. 595 399 от 18. 6. 24; С. 1926, 1, 1290.

Способ получения синильной кислоты из окиси углерода и аммиака.

В качестве катализаторов применяются наряду с окисью железа также окиси щелочных и щелочно-земельных металлов, осажденных на телах, обладающих большой поверхностью.

Конденсация ацетилена

Синтез азотсодержащих продуктов конденсации

По поводу конденсации ацетилена с аммиаком в присутствии окиси алюминия при 400—425° имеются недавно опубликованные работы Чичибабина,¹ относящиеся к более ранним годам. Среди продуктов реакции он нашел, кроме водорода и нейтральных соединений, главным образом, третичные основания.

Союз химических фабрик (Verein Chemischer Fabriken) Rhénania² описывает метод конденсации, при котором применяются в качестве катализаторов боксит, луговая железная руда и пермутиты. Между прочим, получают пиридин и ацетонитрил; для очистки последнего приводится особый способ.

Majima³ нагревает ацетилен с анилином вместо аммиака до 600—700° и получает до 34% индола.

Rhénania Verein Chem. Fabriken A. G. Aachen: Герм. пат. 415 684 от 3. 8. 22; С. 1925, II, 1563.

Метод приготовления азотсодержащих продуктов конденсации из ацетилена и аммиака.

Во изменение Герм. пат. 365 432 вместо луговой железной руды или боксита применяются другие встречающиеся в природе гидраты окисей железа или руды, преимущественно из них состоящие (бурый железняк или лимонит).

Синтез серосодержащих продуктов конденсации

Союз химических фабрик Rhénania⁴ и независимо от них Чичибабин⁵ в вышеописанных методах заменяли аммиак летучими сернистыми соединениями (например, сероводородом). Чичибабин получал при этом до 40% тиофена.

Чичибабин и Багдасарьянц: Ж. Р. Ф. - X. О. 56, 141-48; С. 1926, I, 870.

Конденсация ацетилена с сероводородом в присутствии окиси алюминия.

Tomkinson. Soc. 125, 2264-6; С. 1925, I, 511.

Конденсация ацетилена с сероводородом в присутствии катализаторов.

Подтверждаются результаты работ Чичибабина.

Синтез углеводов

Kaufmann⁶ и Lonza-Werke⁷ получали из ацетилена в присутствии меди или медных соединений купрен, строение которого выяснено работами первого.

¹ Чичибабин, Ж. Р. Ф. - X. О. 54, 611-34, С. 1924, I, 912 J. 107, 109-21, С. 1924, I, 2605.

² Rhénania, Франц. пат. 524 958 от 30. 6. 20, С. 1922, II, 203; Швейц. пат. 95 317 от 17. 8. 20; Австр. пат. 88 669 от 24. 12. 15, С. 1923, II, 191; Герм. пат. 365 432 от 21. 11. 13, С. 1923, II, 408; Герм. пат. 367 538 от 7. 7. 18; Герм. пат. 382 091 от 8. I. 20; Герм. пат. 387 962 от 10. 8. 16, С. 1924, 2399.

³ Majima, В. 55, 3854-59.

⁴ Rhénania, Швейц. пат. 92 686 от 27. 7. 16, С. 1922, IV, 712; Австр. пат. 88. 626 от 8. 7. 16, С. 1923, II, 191;

⁵ Чичибабин, J. pr. 108, 200-08, С. 1924, II, 2135.

⁶ Kaufmann, В. 55, 267-82, С. 1922, I, 535; В. 56, 2533-36, С. 1924, I, 547.

Lonza-Werke¹ подмешивали к ацетилену 5—10% азота, благодаря чему, как они утверждают, повышается выход купрена.

Зелинский² конденсировал ацетилен при 600-630° в присутствии активного древесного угля; реакция протекала без взрыва. Получалось, между прочим, 35% бензола и 10% других ароматических углеводородов.

Kovache и Trikot: Chim. et Ind. 13, 361-72; C. 1925, I 2552. Chim. et Ind. 13, 537-47; C. 1925, II, 1953.

Опыты по синтезу бензола путем конденсации ацетилена при нагревании.

На основании своих работ авторы приходят к заключению, что пока пирогенетический синтез бензола не имеет практического значения.

Патентная литература

Lonza-Werke; Кан. пат. 238 888 от 18. 6. 23; C. 1925, I, 2655.

Синтез купрена.

Герм. пат. 407 485 от 30. 12. 22; C. 1925, I, 1804.

Получение твердых продуктов конденсации из ацетилена.

Ацетилен, к которому иногда примешивают индифферентный газ, приводят в соприкосновение с какими-нибудь медь-содержащими контактными веществами (например, медной бронзой).

Реакция ведется в жидкой среде с точкой кипения выше 200° (например, в расплавленной стеариновой кислоте).

Ufere: Франц. пат. 572 661 от 5. 11. 23; C. 1925, I, 2203. Пат. 103 645 от 12. 12. 22; C. 1925, II, 505.

Приготовление синтетического дегтя.

Ацетилен пропускают под обыкновенным давлением над катализаторами при температурах ниже 750°. Если поддерживать температуру 400—500°, то получается продукт, богатый бензолом, в то время как при температуре 500—750° получается продукт с преимущественным содержанием антраценового масла.

Каталитическое разложение

Mailhe³ проводит опыты по получению синтетической нефти из растительных и животных масел.

Комбинируя процессы дегидрогенизации, крэкинга и полимеризации в присутствии катализаторов-металлов, вроде меди и алюминия, с одной стороны, и хлористых солей металлов, с другой,— ему удалось получить из растительных масел все естественные компоненты нефти.

Далее имеются описания разложения олеиновой кислоты, льняного, касторового, орехового масла и китового жира.

О получении легких масел из тяжелых углеводов путем расщепления последних под влиянием катализаторов имеется тоже ряд работ.

Mallet⁴ описывает крэкинг тяжелых углеводов в присутствии катализаторов по работам Mailhe, Sabatier и Blanchet.

Виноградов⁵ указывает, что каталитическое разложение нафтенов может служить средством для получения ароматических углеводов. Зелинский⁶ дает описание своих опытов по разложению соляровых масел в присутствии хлористого алюминия с получением бензина.

Несколько позже Grignard⁷ публикует результаты своих работ по разложению гидроароматических и алифатических насыщенных углеводов в присутствии 20—30% хлористого алюминия.

Bradley и Parr⁸ специально занимаются изучением процесса расщепления продуктов разгонки угольной смолы, в частности, ксилола, в присутствии различных контактных веществ.

¹ Lonza-Werke, Англ. пат. 200 087 от 22. 6. 23, C. 1924, I, 445 ; Герм. пат. 393 549 от I. 7. 22, C. 1924, I, 2635.

² Zelinsky, B. 57, 264-76, C. 1924, I, 1170; C. r. 177, 882 85, C. 1924, I, 1765.

³ Mailhe, C. r. 173, 358—59, C. 1921, IV, 1190; C. r. 174, 873—74, C. 1922, III, 34; C. r. 173, 658, C. 1922, II, 540; Bull. 31, 249—52, C. 1922, IV, 70; Chal. et Ind. 2, 813—14, C. 1922, IV, 388; Ann. de Chem. 17, 304—32; C. 1922, IV, 1206; Chal. et Ind. 3, 1144—46, C. 1922, IV, 1206; Caoutchouc et Guttapercha, 19, 11473—75, C. 1923, I, 38; Bull. 31, 679—81, C. 1923, I, 192; Bull. — 31, 681—87, C. 1923, I, 192; Bull. 31, 863—67; C. 1923, I, 405; Bull. 31, 567—70, C. 1923, II, 147; Bull. 33, 632—37, C. 1923, III; C. r. 176, 37—39, C. 1923, IV, 28; C. r. 177, 202—04, C. 1923, IV, 503; C. r. 177, 329—31, C. 1923, IV, 889; Chal. et Ind. 5, 3—5, C. 1924, I, 2846.

⁴ Mallet. Gas-Journ. 159, 475—76, C. 1922, IV, 968.

⁵ Виноградов. Нефтяное и сланцевое хозяйство 5, 484—88, C. 1924, II, 261.

⁶ Зелинский. Techn. wirt. Nachr. 1922, 193—97, C. 1923, IV, 476.

⁷ Grignard. C. r. 178, 2149—52, C. 1924, II, 834.

⁸ Bradley и Parr, Chem. Met. Eng. — 27, 737 44, C. 1923, II, 148.

Midgley¹ исследовал влияние различных соединений, содержащих металлы, на крекинг-процессы, при чем нашел, что окиси металлов не обладают каталитической силой в отношении указанных реакций. Оказалось, что особенно хорошо действует на разложение ароматических соединений селеновокислородное железо, нанесенное на пемзу при помощи воска.

Патентная литература по вопросу о расщеплении высококипящих углеводородов в присутствии катализаторов чрезвычайно обширна, и подробнее остановиться на ней здесь нет возможности.

Schellenberg: Abh. z. Kenntn. d. Kohle —7, 9—12; С. 1926, I, 3298.

О разложении метилового спирта в присутствии металлов и окисей металлов.

Tropsch и Schellenberg: Abh. z. Kenntn. d. Kohle 7, 13—14; С. 1926, I, 3298.

О разложении метилового спирта в присутствии железа, олова и алюминия.

Филиппович: Abh. z. Kenntn. d. Kohle 7, 37—43, С. 1926, I, 3298.

О разложении окиси углерода в присутствии катализаторов или без них.

Сводка литературы по данному вопросу.

Tropsch и von Philippovich: Abh. z. Kenntn. d. Kohle 7, 44—45; С. 1926, I, 3298.

Сравнительные опыты по разложению окиси углерода в присутствии контактных веществ.

E. Müller и F. Müller: Z. El. Ch.—31, 41—45; С. 1925, I, 1558.

Каталитическое разложение формальдегида.

В качестве катализаторов применяются металлы платиновой группы.

Tropsch и Roehlen: Abh. z. Kenntn. d. Kohle 7, 15—36; С. 1926, I, 3298.

О каталитическом разложении формальдегида.

В качестве катализаторов используются различные окиси и углекислые соли металлов.

E. Müller и F. Müller: Z. El. Ch.—30, 493—97; С. 1925, 482.

Каталитическое разложение муравьиной кислоты.

Катализаторами в данной работе служили платиновые металлы.

Z. El. Ch. 31, 45—46; С. 1925, I, 1559.

Каталитическое разложение пировиноградной кислоты под влиянием платиновых металлов. Z. El. Ch. 31, 46—50; С. 1925, I, 1559.

К вопросу о ходе органических реакций.

Теория каталитического расщепления муравьиной кислоты.

Tropsch: Abh. z. Kenntn. d. Kohle —7, 1—8; С. 1926, I, 3298.

О каталитическом разложении муравьиной кислоты.

Безводная муравьиная кислота при 355° в присутствии катализаторов распадается на двуокись углерода и водород; легче всего реакция идет в присутствии чистого или луженого железа, с большим трудом в присутствии меди и хуже всего в присутствии алюминия. В тех же условиях, но в присутствии стеклянной ваты, асбеста, пемзы, углекислых кальция или лития или окиси тория, кроме вышеуказанных продуктов реакции, образуются окись углерода и вода. Окись алюминия направляет реакцию почти исключительно в сторону образования последних.

Engelder и Nelson: J. Phys. Chem. 30, 470—75, С. 1926, I, 3531.

Термическое разложение муравьиной кислоты.

Авторы пропускали безводную муравьиную кислоту при 250—550° через пирексовые, неглазированные феррофоровые, а также травленные и нетравленные кварцевые и медные трубки. При 450° происходит распад на 90% с образованием окиси углерода и водорода.

Wescott: J. Phys. Chem. 30, 476—79; С. 1926, I, 3531.

Каталитическое разложение муравьиной кислоты.

Авторы изучают каталитическое влияние небольших количеств чистой окиси титана, окиси алюминия или чрезвычайно тонко раздробленного металлического никкеля на термическое разложение газообразной безводной муравьиной кислоты. Оказалось, что низкие температуры благоприятствуют разложению на водород и двуокись углерода, в то время, как при более высоких температурах, в особенности в присутствии никкелевого катализатора, образуется больше окиси углерода.

Müller и Peutral: С. r. 179, 831—43; С. 1925, I, 357.

О способе быстрого пирогенетического разложения муравьино-метилового эфира и о принципе наименьшего изменения молекулы.

Разложение муравьино-метилового эфира в платиновой трубке при 1150° дает, главным образом, формальдегид, окись углерода и водорода.

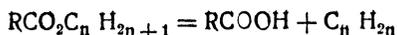
Peutral: Вл. 37, 562—68; С. 1925, II, 462.

О характере внезапного пирогенного разложения муравьино-метилового эфира при высокой температуре.

Mailhe: Saatchou et Guttapercha — 22, 12936—39; С. 1926, I, 1961.

О разложении эфиров вторичных алкоголей.

Эфиры вторичных алкоголей и одноосновных кислот при температурах ниже 400° в присутствии окисей алюминия, тория или титана ведут себя как эфиры первичных алкоголей. Главная реакция выражается следующим уравнением:



¹ Midgley, Ind. and Eng. Chem. 16, 365—66, С. 1924, II, 1538.

Побочная реакция:



Rearce и Ott: J. Phys. Chem.—28, 1201—10; С. 1925, I, 195.

Исследование механизма каталитического разложения уксусного эфира под влиянием никеля при различной высокой температуре.

Исследование проводилось в пределах температур 300—450°. Оказалось, что с повышением температуры растет выход двуокиси углерода и метана. После долгого употребления одного и того же катализатора количество образующихся двуокиси углерода и метана падает, а окиси углерода и водорода возрастает.

Mailhe: Bl. 37, 305—11; С. 1925, I, 2068.

Разложение кислот в присутствии солянокислых солей металлов.

Пары кислот прогоняются при 570—600° над хлористыми кальцием, натрием или барием. При этом разложение идет по двум направлениям:

1. С образованием двуокиси углерода и насыщенных углеводородов.
2. С образованием симметрического кетона, разлагающегося далее на окись углерода и остаток, дающий в свою очередь этиленовые углеводороды, теряя водород.

С. г. 180, 1111—13, С. 1925, I, 2554.

О каталитическом разложении хлорангидридов кислот.

Пары хлорангидридов прогоняются при 420° над слабоактивным никкелем. Алифатические хлорангидриды дают при этом окись углерода, хлористый водород и олефины. Хлористый бензол наряду с окисью углерода образует, главным образом, бензол и хлорбензол.

Култашев и Кудряшева: Ж. Р. Ф.-Х. О. 55, 383—96; С. 1925, II, 714.

О каталитическом разложении уксусной кислоты древесным углем.

Стадников и Ивановский: Нефтяное и сланцевое хозяйство 8, 470—75; С. 1926, I, 1909.

Превращение жирных кислот в углеводороды.

Реакция проводится в присутствии осажденного на асбесте железа при 400°, при чем получаются почти исключительно алифатические углеводороды. Из этих опытов следует, что нефти, содержащие преимущественно нафтенновые углеводороды, едва ли могли образоваться из жиров.

Magsson и Bauerschäfer: Ch. Z. 49, 1045; С. 1926, I, 1490. Petroleum 22 (1926), 815.

Каталитическое образование углеводородов нефти из жиров.

Авторы указывают, что превращение начинается при гораздо более низких температурах, чем приводимые Mailhe¹ м; при этом, прежде всего, образуются тяжелые углеводороды. Реакция проводилась в присутствии поваренной соли при температурах ниже 300°.

Ragaz, Paillat и Briner: Helv. 8, 225—29; С. 1925, II, 251.

Исследование крэкинг-процесса и хлорирование его продуктов.

Авторы подвергли крэкингу американскую нефть над железом в качестве контактного вещества при 650—675°. Из 30 см³ нефти было получено 4 литра этилена и пропилена. Хлорирование продуктов реакции производилось при помощи сухого хлора без катализаторов.

Herbst: Z. Ang. 39 (1926), 194-96.

О расщеплении твердого парафина на ниже-кипящие соединения путем нагревания до кипения в присутствии активного угля.

Патентная литература

Benzonaphène: Англ. пат. 231 157 от 10.3.25; С. 1925, II, 1722, Франц. пат. 592 184 от 24.3.24 С. 1925, II, 2339.

Приготовление жидких углеводородов и газов.

Для получения нефтеподобных жидкостей из тяжелых минеральных масел или жиров животного или растительного происхождения последние нагревают до 450—600° в присутствии окиси церия или восстановленной меди и затем подвергают при той же температуре действию окиси тория и восстановленного никкеля.

Франц. пат. 592 196 от 26.3.24; С. 1925, II, 2334.

Аппаратура для вышеописанного процесса.

Nièse: Англ. пат. 230 339 от 11.7.24, С. 1925, II, 1647.

Расщепление масел или их паров в присутствии расплавленных контактных масс (например, расплавленного свинца).

Allg. Ges. f. chem. Ind.: Англ. пат. 244 697 от 19. 12. 24.

Крэкинг углеводородов в присутствии катализатора.

Катализатор готовят, действуя хлористым алюминием на высоко-кипящие компоненты минеральных масел, не содержащие растворимых в жидком сернистом ангидриде субстанций.

Расщепление аминов

Относительно расщепления аминов имеются работы Urson¹ и Sands² и Mailhe³. Исследования первых показывают, что этиламин разлагается при 500° на аммиак, цианистый

¹ Urson и Sands. Am. 44, 2306-10, С. 1923, I, 894.

² Mailhe. С. г. 176, 689-91, С. 1923, III, 916; С. г. 176, 1156-61, С. 1924, I, 1354; С. г. 176, 1716-19, С. 1923, III, 747; Caoutchouc et Guttapercha 20, 11 829-32, С. 1923, III, 1074; Bull. 35, 363-65, С. 1924, I, 2579.

водород и ацетилен; при 700° уже цианистого водорода нет ни следа, зато получается больша́я ацетилэна; наконец, при 1000° амин распадается на элементы.

Mailhe занимался изучением разложения амидов алифатических и ароматических аминокислот.

Оказалось, что анирид муравьиной кислоты при 400° в присутствии глинозема дает анилин наряду с небольшими количествами бензонитрила, в то время как в присутствии никкеля реакция идет в сторону образования анилина и симметричной дифенил-мочевины. Напротив, высшие гомологи амида муравьиной кислоты в присутствии никкеля при 400° дают нитрилы. Попытки Mailhe остановить разложение анилидов на стадии образования вторичных аминов не увенчались успехом.

Mailhe: Вл. 37, 1394-97, С. 1926, 2, 1152.

О каталитическом разложении амидов.

При прохождении ароматических амидов над никкелем при 420° отщепляется окись углерода и образуется амин. Алифатические амиды точно так же, прежде всего выделяя окись углерода, переходят в амины, но последние далее дегидрируются, отщепляя 2 молекулы водорода и превращаясь в нитрилы.

Каталитическое присоединение галоидов

Присоединение галоида или галоидоводорода к олефиновым углеводородам

Norrisch¹ на основании своих работ по бромированию этилена устанавливает, что абсолютно сухие вещества в отсутствии соединений, обладающих полярностью, не вступают друг с другом в реакцию, но уже одного присутствия стекла, как вещества, обладающего этим свойством, достаточно для наступления реакции.

Известен ряд способов присоединения галоида или галоидоводорода к ацетилену.

Акц. о-во карбонизации дерева² (Holzverkohlungs-Industrie A.-G.) в Констанце хлорирует ацетилен в присутствии водяного пара и катализаторов (хлористых меди, железа или кальция) или без последних.

Röhm и Haas³ готовят симметричные галоидопроизводные ацетилена действием света на смесь ацетилена и галоида. Они же получают бромистый этилен из ацетилена и бромистого водорода в присутствии небольших количеств окислительных газов.

Dow Chemical Co.⁴ хлорирует ацетилен в присутствии пористого катализатора, вроде древесного угля, а химическая фабрика Griesheim-Elektron⁵ пользуется в качестве катализаторов окисями металлов группы железа или минералами, содержащими подобные окиси.

Компания химических препаратов Алэ и Камарга⁶ (Compagnie des Produits chimiques d'Alais et de la Camargue) готовит симметричный тетрахлорэтан, пропуская смесь хлора с ацетиленом над контактной массой, состоящей из железных стружек и индифферентного субстрата.

По способу, патентованному Th. Goldschmidt A.-G.⁷, пропускают газы, получающиеся при сухой перегонке каменного угля, торфа, минеральных масел и т. п. материалов, в смеси с хлором над катализаторами, вроде хлористых железа, меди или сурьмы; при этом непредельные углеводороды, и среди них в первую очередь этилен, присоединяют хлор.

Красочные фабрики б. Bayer и Co⁸ (Farbenfabriken vorm. Bayer и Co) описывают хлорирование этилена в присутствии активного угля и переносчиков галоида.

Wibaut⁹ с сотрудниками занимался изучением влияния, оказываемого BiCl₃ и BiBr₃ на присоединение газообразного хлористого или бромистого водорода к этилену и изопропилену. Оказалось, что хлористый водород энергичнее присоединяется в присутствии хлористого, чем бромистого висмута. Температуру во время реакции поддерживали от 120 до 200°.

Химические фабрики б. Weiler ter Meer¹⁰ (Chem. Fabriken vorm. Weiler ter Meer) готовят хлорэтил из этилена и сухого хлористого водорода в присутствии пористых тел по

¹ Norrisch, Soc. 123, 3006-18, С. 1924, 1, 1764.

² Holzverkohlungs- A.-G., Америк. пат. 1418 882 от 3. 2. 21, С. 1923, 2, 1152; Англ. пат. 174 635 от 27. 1. 22, С. 1922, IV, 941.

³ Röhm и Haas, Герм. пат. 368 467 от 24. 7. 19; Герм. пат. 394 194 от 10. 5. 24, С. 1924, II, 1022.

⁴ Dow, Chem. Co., Америк. пат. 1 437. 636 от 5. 12. 22

⁵ Griesheim, Герм. пат. 368 892 от 12. 12. 19, С. 1923, II, 907; Герм. пат. 372 194 от 6. 5. 20, С. 1923, II, 1088.

⁶ Co. d'Alais, Австр. пат. 93 604 от 31. 8. 20, С. 1924, 1, 1866.

⁷ Goldschmidt, Франц. пат. 147 909 от 9. 1. 20, Франц. пат. 533 296 от 29. 3. 21, С. 1922, IV, 393.

⁸ Bayer, см. примечание 1 на стр. 368.

⁹ Wibaut, Kon. Ac. Amsterdam, 33, 481—95, С. 1924, II, 2446.

¹⁰ Weiler ter Meer, D. R. P. 369 702 от 30. 3. 21, С. 1923, II, 906.

давлением и при температурах выше 100°. Тот же метод, но без применения давления, патентуется красочными фабриками б. Bayer и Co. ¹ (Farbenfabriken vorm. Bayer и Co.).

Карбидная и угольная Ко. химикалий ² (Carbide and Carbon Chemicals Co.) готовит галоидгидрины из олефинов (этилена), пропуская последние в воду поочередно с хлором; катализаторами служат окись меди, хлористая или основная хлористая медь.

Мережковский: В. 56. 1157—62; С. 1923, III, 193.

О действии брома на углеводороды.

Описывается бромирование пропилена, изобутилена и три-бром-изобутилена при температуре водяной бани в присутствии катализаторов или без них.

Berl и Bitter: В. 57, 95—99; С. 1924, I, 749.

Об образовании хлорэтила из этилена и хлористо-водородной кислоты над безводным хлористым алюминием при 130—170°.

Алексеевский: Ж. Р. Ф.-Х. О. 55, 403—32; С. 1925, II, 642.

Исследования в области адсорбции и гетерогенного катализа.

Приводится новый способ получения дихлорэтилена из этилена и хлора при 120—125° в присутствии угля; при более высоких температурах образуется гексахлорэтан.

Miller: Ind. and Eng. Chem.—17, 1182—83; С. 1926, I, 1288.

Применение активированного угля в качестве катализатора позволяет хлорировать этилен при 300—350° непосредственно в гексахлорэтан с выходом в 90%.

Prins: R. 45 (1926), 80.

Заметка относительно метода синтеза 1, 1, 2-три- и 1, 1, 1, 2-тетрахлорэтана.

Метод заключается в присоединении хлористого водорода к симметричному дихлор-или трихлор-этилену в присутствии хлористого алюминия.

Holzverkohlung Akt.-Ges.: Амер. пат. 1 516 350 от 1. 9. 22; С. 1925, I, 1010.

Способ хлорирования ацетилен.

Goldschmidt и Matter, Герм. пат. 298 931 от 23. 5. 15, С. 1922, II, 1170. Франц. пат. 533 295 от 29. 3. 21; С. 1922, II, 1171.

Способ непрерывного синтезирования хлористого этилена.

Этилен, смешанный с сравнительно небольшим количеством хлора, приводит в соприкосновение с катализатором, температура которого поддерживается от 30 до 120°. Полученный хлористый этилен выделяют из отходящих газов путем охлаждения, а остаток, не вступивший в реакцию, снова возвращают в аппарат, где производится хлорирование.

Wibaut: Англ. пат. 209 722 от 19. 12. 23; Франц. пат. 574 800 от 20. 12. 23; С. 1925, I, 895.

Метод синтеза галоидпроизводных углеводородов.

Газообразный этилен, пропилен или высший олефин, или смесь газов, содержащих один или несколько из этих углеводородов, пропускают вместе с газообразным хлористым или бромистым водородом над какими-нибудь соединениями металлов пятой группы периодической системы (хлористого или бромистого висмута, окиси висмута или сурьмы и т. п.) при температурах ниже 250°.

Farbwerke Höchst: Англ. пат. 216 368 от 26. 6. 23; Франц. пат. 563 041 от 11. 5. 23; Швейц. пат. 104 789 от 15. 5. 23, С. 1925, I, 1240.

Синтез хлорэтила.

Этилен или содержащий его газ приводят в соприкосновение с хлористым водородом и сернистым ангидридом. Реакция ведется различно: в присутствии катализаторов (активного угля, боксита, колчеданных огарков) или без них, и при обыкновенных или повышенных давлениях и температуре.

Carbide a. Carbon Chem. Corp.; Амер. пат. 1 518 182 от 17. 5. 22; С. 1925, I, 1129.

Получение хлоропроизводных углеводородов.

Олефины подвергают действию хлористо-водородного газа под давлением в присутствии хлористого алюминия и в отсутствии воды.

— Амер. пат. 1 545 742 от 17. 5. 22; С. 1925, II, 2090.

Получение хлористого изопропила.

На пропилен действуют газообразным хлористым водородом при 15 атм. давления в отсутствии воды. Наличия хлористого алюминия не требуется.

— Амер. пат. 1 560 625 от 18. 7. 24; С. 1926, I, 1713.

Синтез хлоропроизводных углеводородов.

Безводные олефины обрабатывают сухим хлористым водородом в присутствии безводного хлористого алюминия.

Naugatuck Chem. Co.: Амер. пат. 1 541 174 от 14. 9. 22; С. 1 925, II, 1795.

Получение хлористого винила из ацетилен.

Ацетилен пропускают через нагретую приблизительно до 90° соляную кислоту, в которой растворено немного хлорной ртути.

Suida: Англ. пат. 229 298 от 10. 5. 25; Франц. пат. 591 753 от 19. I, 25; Швейц. пат. 113 348 от 17. I. 25; С. 1925, II, 2090.

Получение хлорэтила.

¹ Bayer, D. R. P. 361 041 от 17. 7. 20, С. 1923, II, 475; Франц. пат. 532 735 от 25. 3. 21; Англ. пат. 177 362 от 23. 2. 21, С. 1923, II, 476. (см. также Berl, В. 57, 95—99, С. 1924, I, 799).

² Carbide and Carbon Chem. Co., Ам. пат. 1 496 675 от 2. 2. 18, С. 1924, II, 1510.

Этилен или газ, его содержащий, обрабатывают сухим хлористым водородом под давлением при температурах ниже 50° в присутствии хлористого алюминия или железа или двойных соединений последних с этиленом.

Chem. Fabriken v. Weiler ter Meer: Герм. пат. 417 170 от 24. 2. 24; С. 1925, II, 2089.

Синтез хлорэтила из этилена и хлористого водорода в присутствии хлористых металлов.

Отработанные катализаторы оживляют газообразным хлором при повышенной температуре. — Англ. пат. 235 521 от 14. 2. 25; С. 1926, I, 2240.

Хлорэтил из этилена и хлористого водорода в присутствии катализатора.

Реакция ведется в каком-нибудь растворителе (см. Англ. пат. 229 298).

— Герм. пат. 420 441 от 5. 2. 24; С. 1926, I, 2241.

Хлорэтил из этилена и хлористо-водородного газа.

Газообразная смесь проводится при повышенном давлении над пористыми телами, питанными жидким двойным соединением хлористого алюминия с этиленом.

Goldschmidt и Neuss: Герм. пат. 402 991 от 14. 3. 20; С. 1925, I, 1257.

Способ получения бензиноподобных смесей углеводородов.

Низко-молекулярные непредельные углеводороды, в частности полученные путем крэкин-процесса, обрабатывают сухим газообразным хлористым водородом при температурах, исключающих возможность разложения углеводородов и образования существенных количеств хлористых соединений, в присутствии железа или других подобных ему катализаторов.

Введение галоида в парафиновые углеводороды

Schleede и Luckow¹ изучали хлорирование метана в самых разнообразных условиях как в присутствии катализаторов, так и без них. Подробные результаты опубликованы в *Berichte. Holzverkohlungs-A.-G.*² в Констанце описывает метод хлорирования метана при помощи $SbCl_5$ в присутствии свободного хлора. Реакция ведется при 250° в присутствии $CuCl_2$ в качестве катализатора.

По другому способу, применяемому той-же фирмой, хлорирование можно проводить также и в присутствии хлористых солей щелочно-земельных металлов. В этом случае реакция ведется в атмосфере индифферентного газа, например, перегретого водяного пара, при 650° или же в расплавленных хлоридах.

Активный уголь в качестве катализатора используют Ohio Fuel Co.,³ импрегнирующая его никкелем, Карбидная и угольная компания химикалий (Carbide a. Carbon Chem. Co.),⁴ хлорирующая метан в отсутствии влаги, при повышенной температуре, а также Lacy⁵.

Leiser и Ziffer⁶ приводят способ хлорирования метана под влиянием света, а германское нефтяное Акц. О-во (Deutsche Petroleum A.-G.)⁷ бромнрует метан в присутствии железа или других металлов при температурах выше 200°.

Мережковский: В. I. 37, 831—71; С. 1925, II, 2137.

О действии брома на углеводороды. Бромирование изо-пентана.

Бромирование проводилось в присутствии железа. Полученные автором результаты расходятся с результатами работ Kronstein'a и с выводами последнего.

Патентная литература

Tizard, Chapman и Taylor: Англ. пат. 214 293 от 14. 12. 29; С. 1925, II, 1223.

Способ галоидирования углеводородов (метана) и их производных.

Исходный материал, подлежащий галоидированию, проводят над галоидными солями металлов (например, хлорной медью, осажденной на пемзе) при 500° и давлении не менее 0,01 атм. Катализаторы регенерируются обработкой газообразным хлором. В отсутствие кислорода метан дает количественные выходы четырех-хлористого углерода. В присутствии водяного пара или окиси меди образуется фосген.

Введение галоида в спирты

Gault и Guillemet⁸ на основании своих работ указывают, что при хлорировании бутилового спирта, проведенного ими при различных условиях, добавление порошкообразного

¹ Schleede и Luckow, В. 55, 3710—26, С. 1923, I, 400.

² Holzverkohlungs. A.-G. Англ. пат. 195 345 от 6. 10. 22, С. 1924, I, 1866; Герм. пат. 378 137 от 18. 10. 20; Англ. пат. 186 270 от 22. 11. 21, С. 1923, IV, 657; Швед. пат. 54 968 от 7. 10. 21, С. 1924, I, 1867; Герм. пат. 393 550 от 6. 9. 21, С. 1924, II, 1021. Относительно хлорирования этана см. также: Швейц. пат. 102 754 от 16. 1. 21, С. 1924, I, 2630; Герм. пат. 387 542 от 30. 1. 21, С. 1924, I, 1867.

³ Ohio Fuel Co., Амер. пат. 1 432 761 от 4. 5. 20.

⁴ Carbide and Carbon Chem. Co., Амер. пат. 1 422 838 от 7. 7. 20, С. 1924, I, 2821.

⁵ Lacy, Австр. пат. 88 549 от 4. 7. 14, С. 1923, II, 806.

⁶ Leiser и Ziffer, Австр. пат. 89 298 от 14. 2. 19, Голланд. пат. 7 983 от 9. 1. 20, С. 1923, II, 995; Амер. пат. 1 459 777 от 14. 2. 20, С. 1924, I, 1867.

⁷ Deutsche Petroleum. A.-G., Австр. пат. 91 533 от 24. 6. 19, С. I, 1709.

⁸ Gault и Guillemet, С. г. 175, 367—69, С. 1923, I, 817.

- I. K. Graub. „Новые исследования в области нефти“. *Petroleum* 26, 913—19 (1930).
Обзор, включающий также данные о применении катализаторов в отдельных процессах переработки нефти.
- G. Morgan. „Органические синтезы под давлением“. *Chemistry and Industry* 50, 104—109 (1931).
Обзор разнообразных процессов, имеющих значение в технике и проводимых под давлением и в присутствии катализаторов.
- Е. Х. Фрицман. „Водородистый палладий и его каталитические свойства“. *Журн. Прикл. Химии* 3, 455—500 (1930).
„Катализ“. III конф. по физико-хим. вопросам 20/23 мая 1928 г. Сообщ. о научно-техн. работах в республике. Выпуск XXVI, Н. Х. Т. И. Ленинград, 1930, 1—207.
- Книга содержит доклады (частью обзорного характера):
Н. Н. Семенов. „Цепная теория положительного и отрицательного гомогенного катализа“.
А. А. Бах-Николаева. „Об отрицательном катализе“.
А. И. Лейпунский. „К теории гетерогенного катализа“.
И. И. Жуков. „Роль неоднородности катализаторов при гетерогенном катализе“.
А. Н. Фрумкин. „К теории действия промоторов“.
М. В. Поляков. „Активирование H_2 в контакте с Pd“.
Е. Н. Гапон. „Каталитические явления при кристаллизации гетерополярных соединений“.
Л. В. Писаржевский. „К вопросу о механизме каталитических явлений“.
Ю. С. Залькинд. „Каталитическое гидрирование органических соединений в присутствии платины или палладия“.
А. А. Баландин. „К теории дегидрогенизационного катализа“ и др.
- Доклады, прочитанные на 34 съезде Бунзеневского общества прикладной физической химии. 9—12 мая 1929 года. *Chem. Zeitung* 53. № 40. 389 и № 41 399 (1929).
F. Haler. „Четыре замечания о гетерогенном катализе“.
M. Bodenstein. „Роль стенок сосуда при газовых реакциях“.
H. Kruyt. „Молекулярная ориентировка в абсорбционном слое и гетерогенный катализ“.
H. Taylor. „Об активных местах в катализаторах“.
M. Pol. „О процессе активации на граничащих поверхностях“.
W. Frankenburger и Mayerhofer. „Изучение атомно-распределенного железа“.
- J. C. W. Frazer. „8-ой обзор о контактном катализе“. *J. Phys. Chem.* V. XXXIV, 2129—2179 (1930). В обзоре уделено преимущественное внимание работам физико-химического характера: о природе каталитических поверхностей, об адсорбции, о механизме гетерогенных реакций и т. д.
Из работ по органической химии цитируются работы по синтезу метанола и высших алкоholes и некоторые работы по гидрированию и окислению.
Экспериментальное исследование теории гетерогенных реакций.
Adkiens и Felmann: *Z. Phys. Ch.* 131. 347—62 (1928).
Изучена реакция между Hg и J и подвергнут обсуждению механизм гетерогенных реакций на основе теории адсорбции Volner'a.
W. Frankenburger: *Z. Electroch.* „Кинетика гетерогенного катализа“. 35, 278—83 (1929).
Финкельштейн и Мажовец: „Исследование кинетики сгорания окиси углерода“ *Ж. Р. Х. О.* 60, 1601—28 (1928).
E. Wiesel: „Механизм каталитического разложения перекиси водорода коллоидальным серебром“. *Z. phys. Chem.* 143, 81—93 (1929).
С. Липатов. „Сорбция и химические явления“. Новый класс гетерогенных химических реакций. *Ж. Р. Х. О.* 59, 112—20 (1927).
Е. Гапон. „Механизм полимеризации диэтиленовых углеводородов“. *Ж. Р. Х. О.* 62, 1385—93 (1930).
Л. Писаржевский: „Механизм явлений катализа“. Изв. Украинского научно-исслед. института физической химии. 20, 10—35 (1929). Изложение некоторых соображений о роли адсорбции и активирования металлических поверхностей катализаторов в реакциях катализа.
А. А. Баландин; „Теория гетерогенного катализа“. *Z. phys. Ch.* 13, 2. 289 (1929).
Предложенная Баландиным — „Гипотеза мультиплетов“ — объясняет ряд фактов, наблюдаемых при катализе: 1) отсутствие строгого параллелизма между адсорбцией и катализом, 2) специфичность действия катализаторов и др.
Приложение теории к большому числу экспериментальных данных, добытых ранее, благодаря работам P. Sabatier и Н. Зелинского, дано А. Баландиным во второй его работе *Z. phys. Ch.* 13, 3. 167 (1929).
Polanyi и Goldmann исследовали адсорбцию активным углем легко конденсирующихся паров при различных степенях насыщения и развили потенциальную теорию адсорбции, несколько отличную от теории Langmuir (см. также Polanyi, *Zeitchr. f. Electroch.* 35, 431 (1929)).
Обзор современного состояния — третьей адсорбции — теории капиллярной конденсации дан в работе Patric, *Colloid Symposium Annual* 7, 129 (1930). Теплота адсорбции

исследовалась: 1) Taylor, Z. f. Electroch. 35, 342 (1929); 2) Mc-Kie, J. chem. Soc. 1928, 2870; 3) Marshal и Braston-Cook, J. Amer. Ch. Soc. 51, 2019 (1929).

Pietsch и Kotowsky: Z. Electroch. 35, 582 (1929), изучили сравнительную активность катализаторов на гранях и поверхностях кристалла. На гранях химические реакции протекают более активно нежели на поверхностях, ч.о, повидимому, объясняется большей скоростью растворения в первом случае.

Кратковременное существование, при распаде органических соединений радикалов метила и метилена показали Paneth, B. 62, 1355 (1929), а мегина—Haber и Vonhoeter, Z. phys. Ch. A. 137. 763 (1928).

Цепная теория Christiansen и Perrin получила дальнейшее развитие в работах Н. Н. Семенова, Z. Physik. 48, 571 (1928); 43, 109. (1927); Hinshelwood и Thomsen, Proc. Roy Soc. 118. A (1928); 12, A, 610 (1929); 124, A. 219 (1929); Bodenstein, Z. Electrochemie 35, 535 (1929) и др. Горение газовых смесей (CH₄, CO, гексана и др.) исследовано Berl и Vausch, Z. phys. Ch. A. 145, 347, 451 (1929); Berl и Werner, Z. ang. Chem. 40, 245 (1927).

Окисление алифатических углеводородов в присутствии ангидегонаторов (тетраэтил свинца и пентакарбонил железа) изучено Berl и Winnacher (Z. phys. Ch. A. 145, 161 (1929); A. 148, 36 (1930). Наконец теория антиокислительного действия изложена Ch. Mougeu и Ch. Dufraisse, C. r. 185, 1548 (1977). По мнению авторов, их теория, базирующаяся на нестойких соединениях перекисного типа, лучше приложима к явлениям автоокислции нежели цепная теория, в сущности совпадающая с ортодоксальным определением понятия о катализаторах.¹

Приготовление катализаторов

Хлористый алюминий. P. Gragghs. Ind. Eng. Chem. 23, 152—60 (1931).

Данные о производстве и потреблении в красочной и нефтяной промышленности.

Приготовление высокоактивного железа. (Ber. Ges. Kohlentechnik 3. Heft 1. 96 (1929).

Метод сос.ог в том, ч.о окись железа восстанавливается сначала водородом, затем при 200—250° окисью углерода и наконец в заключение при 350° опять водородом.

Осми́й, как гидрирующий катализатор. Н. Зелинский и Турова-Поляк. Ber. 62, 2865-69 (1929).

Рекомендуется 25% Os — азбест, как катализатор, позволяющий производить гидрирование при более низких температурах, чем Pd, Pt или Ni. Он был применен для гидрирования бензола, циклогексана, мезилена, индена, ацетона, циклопентанона и др. Как дегидрирующий катализатор Os действует слабее.

Катализаторы из платиновой черни. G. Taylor, G. Kistiakowsky и G. Perry, J. Phys. Chem. 34, 748—52 и 799—820 (1930).

Для приготовления тремя различными методами катализаторов были определены: 1) величины частиц, 2) рентгенографические спектры, 3) каталитическая активность в реакциях гидрирования и окисления. Каталитическая активность галлия. Brown, Brothers, Etsel J. Phys. Chem. 3, 456—8 (1928).

Каталитические свойства рения. Н. Тропсч и В. Кассиле. Ber. 63, 2149 (1930). Каталитические свойства рения аналогичны таковым молибдена и осмия. Особенно целесообразно применять смешанный катализатор: рений-медь.

Способ приготовления активного палладиевого катализатора для промышленных целей.

Е. Алексеевский, А. Мусакин и И. Макаров. Ж. Прикл. Химии, т. III, (1930) 863.

Способ приготовления активного платинового катализатора для промышленных целей.

Е. Алексеевский и И. Макаров. Ж. Прикл. Химии. т. II. 857 (1930).

Приготовление и свойства дегидратирующего глиноземного катализатора для промышленных целей

Е. Алексеевский и И. Прейс. Ж. Прикл. Химии. т. II. 859 1930.

Физические свойства и получение силикагеля.

O. Ruff, P. Mutner, Ztschr. f. angew. Chem. 40, 428 (1927).

Коллоидная кремнекислота и ее адсорбционные свойства. А. П. Окатов. Ж. Прикл. Химии, т. II., 21—25 (1929).

Зависимость каталитической активности пятиоксида ванадия от способа связи его с силикагелем.

Ададуров и Боресков. Ukrainskü Khem. Zhurn. 4, Techn. Pt. 259—66 (1929), Chem, Abst. 1930, 55—85.

¹ Экспериментальные работы Ch. Mougeu и Dufraisse приводятся далее в разделе окислительного катализа.

Приготовление катализаторов: патенты

Получение $AlCl_3$ (патент Guf. Refining Co, Chim. Ind. 171, 1930). Боксит обжигают во вращающихся печах при 90° , затем смешивают с коксом, перемалывают и брикетируют, удаляя влагу. Брикеты помещают в особые печи и подвергают их действию хлора. Пропуская его 8—10 часов после предварительного нагрева брикетов до $850-860^\circ$, получается 94% $AlCl_3$, остальные 6% включают хлориды Fe, Ti и Si. Обзор патентованных методов получения активного угля A. Bräuer и J. Reitstötter. Ztschr. f. angew. Chem. 41, 536 (1928).

Получение тетраэтилсвинца. H. Daudt, Америк. пат. 1705 723 (1929). Метод получения тетраэтилсвинца действием магний-этилхлорида на соли свинца. Метод значительно удешевляет стоимость, вследствие применения магний-этил-хлорида вместо магний-этил-бромиды или иодида.

Метод приготовления катализаторов с гелем SiO_2 .

W. Patrick, Амер. пат. 1 695 740 (1928).

Излагается метод приготовления активного геля и способы нанесения на него Pt, Fe и т. д.

Каталитическое гидрирование

Каталитическое гидрирование под уменьшенным давлением. Восстановление метилгептена.

R. Escourgon, Bul. Soc. Chimie 43, 1101 (1928).

В то время как обычные методы гидрирования в приложении к метилгептену приводят к образованию углеводов или к дегидратации алкоголя, гидрирование при разрежении 15—20 мм дает соответственный насыщенный алкоголь.

О механизме каталитического гидрирования фенолов.

V. Grignard и G. Mingasson (С. г. 185, (1552).

Заметка о гидрировании жирных кислот и нейтральных масел отдельно и в смеси. R. Pelly, J. Soc. chem. Ind. 46, 449—54 (1927).

В присутствии Ni гидрирование кислот, взятых отдельно, протекает медленнее нежели масел, в смеси скорости сравниваюся.

Селективное гидрирование K. Williams, J. Soc. chem. Ind. 46, 446—447 (927).

Данные гидрирования олеиновой и линоленовой кислот (и их глицеридов) при совместном присутствии обоих компонентов.

Каталитическое гидрирование под давлением в присутствии солей никкеля. XII. Алкил-антрахиноны. J. v. Braun и O. Mayer и L. Fieser, An. 459, 287—304. (1927).

Каталитическое гидрирование в присутствии окиси платины. О механизме процесса. An. Soc. Esp. fiquim 25, 411—421.

О побочных продуктах гидрирования под давлением пиридина. Садиков и Михайлов. Бер. 61, 421—427 (1928).

Каталитическое гидрирование различных типов непредельных соединений, гидрирование систем с сопряженными связями. С. Лебедев и А. Якубчик, Chem. Soc. 133, 823 (1928). Авторы провели гидрирование изопрена, а также смесей его с этиленовыми углеводородами и установили 4 возможных типа присоединения водорода.

Защитив альдегидную группу при гидрировании соответственного ацетала, Siegmund прогидрировал фенилсульфусный альдегид в присутствии коллоидальной Pt.

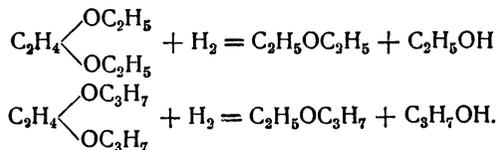
О получении дигидро- и тетрагидро-нафталинкарбоновых кислот. A. Leon и A. Charro [An. Soc. Esp. fiqui. 24, 423—29 (1928)].

Получается гидрированием β -нафталинкарбоновой кислоты в присутствии окиси платины. О каталигическом гидрировании ксантофила. L. Zeichmeister и P. Puzson. Ber. 61, 2003—2009 (1928).

Ксантофил, гидрируемый Pt чернью в уксуснокислом растворе, присоединяет 22 атома водорода, обладая следовательно 11 двойными связями. Пергидроксантофил — бесцветная, густая, не кристаллизующаяся жидкость.

О гидрировании ацеталей. M. Sabaпe. С. г. 188, 1257 (1929).

В присутствии активного никкеля при $200-210^\circ$ ацетали гидрируются с хорошим выходом в симметричные или смешанные эфиры-окиси.



Каталитическое гидрирование под давлением в присутствии никкеля.

α - и β -окси и аминодериваты антрацена. J. v. Braun и O. Bayer. Ref. Bull. Soc. Chim. France. 46, 1652 (1929).

Каталитическое гидрирование под уменьшенным давлением. V. Grignard и Velon. Bull. Soc. Chim. France. 45, 389 (1929).

Низкотемпературное гидрирование смазочных масел в присутствии Ni. F e r b e r, Chem. Abs. 23, 2815 (1929).

Смазочные масла с высоким содержанием непредельных углеводородов гидрируются, как это ранее было показано Spilker (Z. angew. Chem. 39, 997 (1926), в высокоскоростные масла при обычных условиях гидрирования (180—200°) и при минимальном крэкинге.

Гидрирование некоторых разветвленных соединений над Ni. H. A d k i n s, W. Z w e t m a n и H. S t a n i e r. J. Amer. Chem. Soc. 53, 1425 (1931).

Проведено гидрирование под давлением трифенилкарбинола, трифенилметана, циклогексил-фенилметана, 1, 3, 5 трифенилбензола, трифениламина, 1, 3, 5 триметилбензола и 22', 44', 66' гексаметилбензола. Авторы не отмечают, что гидрирование некоторых из этих соединений и в аналогичных условиях было уже проведено В. И п а т ь е в ы м и Б. Д о л г о в ы м.

Катализаторское гидрирование органических соединений над новым катализатором.

H. A d k i n s и R. C o n n o r. J. Amer. chem. Soc. 53, 1091 (1931).

Авторы дают метод приготовления катализатора и приводят результаты гидрирования с ним 21-го соединения. Катализатор имеет некоторые преимущества перед никелем в ряде случаев гидрирования в виду его большей стойкости к ядам.

Палладий как катализатор. Влияние HCl на гидрирование изонитрозокетонов W. H a r t u n g, J. Am. chem. Soc. 53, 2248 (1931).

Гидрирование нафталина в присутствии K и Na. C u y o t. Chem. et Ind. 1928. 410. Na и сплав K и Na являются прекрасными катализаторами при 300° и давлении 100 атм. Они нечувствительны к обычным ядам и позволяют работать с неочищенным водородом.

Катализаторское гидрирование азинов, V. Гидрирование кетазинов. K. A. T a i п а л е и П. В. У с а ч е в, Ж. Р. Х. О, 62, 1241—58 (1930).

Проведено гидрирование ряда кетазинов и по скорости гидрирования определена сорбционная емкость ряда радикалов.

Катализаторское гидрирование изохинолина. J. R a n e d o и A. V i d o l, An. Soc. Esp. fis. quim. 28—76—8 (1930).

Изохинолин в присутствии PtO при обыкновенной температуре присоединяет 2 молекулы H, образуя тетрагидро-изохинолин.

Катализаторское гидрирование оксимов и их превращение в β-гидроксиламины G. V a v o n e t K r a u c i n o v i c. Bul. Soc. chim. Fr. 43, 231 (1926).

Приводится ряд примеров гидрирования оксимов и альдегидов в присутствии платиновой черни в алкогольном растворе.

Селективное действие катализаторов гидрирования.

M. B o u r g u e l и V. G r e d y, C. r. 189, 757—9 (1929).

Гидрирование ацетиленовых соединений до этилена в присутствии Pd.

Катализ в отверждении жиров и катализаторские яды.

H. P i n c a s s. Seifensieder-Zt. 56, 248 (1929).

Краткое описание процесса регенерации активного Ni—B o l t o n ' a, а также метода удаления ядов W e i n l o r g e r ' a.

Гидрирование дибензилалцетона и дибензилденацетона под давлением. В. И п а т ь е в и Н. О р л о в. Ж. Р. Ф. Х. О. 537 (1927).

Катализаторское гидрирование под давлением параокситрифенилкарбинола и параокситрифенилметана.

В. И п а т ь е в и Б. Д о л г о в. Ж. Р. Х. О. 507, (1928).

Гидрирование флуорантена и его производных.

J. v. B r a u n, Ber. 63, 2648—12 (1930).

Катализаторское действие восстановленной меди при высоких температурах и давлениях. K o m a t s u, S u g i n o, H g i w a g a. Proc. Imp. Acad. Japan 6, 194—7 (1930). Chem. Abs. 4271 (1930).

C₈H₈ в присутствии восстановленной меди под давлением 80 атм. при температуре 200—230° и длительном (30 часов) нагревании дал 15% циклогексана. Нафталин дал количественно при 200° — C₁₀H₁₂, а при 260° — C₁₀H₁₈. Фенол при нагревании в тех же условиях, что и бензол, дал 58%—циклогексанола, 3% дициклогексильного эфира, 10% циклогексана.

Катализ под уменьшенным давлением. V. G r i g n a r d. Bull. Soc. chim. Belg. 37, 41—62 (1928).

Обзор работ по гидрированию под уменьшенным давлением олефиновых алкоholes, нитрилов, галоидгидринов спиртов, фенолов и т. д.

Деструктивное гидрирование и бергнизация

Термическое разложение некоторых производных нафтил-метана при гидрировании под давлением. В. И п а т ь е в и Б. Д о л г о в. Bull. Soc. Chim. France 45. 950 (1929).

Пирогенетическое разложение древесного дегтя под давлением водорода. В. И п а т ь е в и А. П е т р о в. Ber. 62, 401, (1929).

Исследовано разложение в присутствии Al₂O₃ + Fe₂O₃ и при температуре 440° различных образцов дегтя и некоторых индивидуальных соединений, входящих в состав дегтей (циклогексанола, гомоизофорона, диэтилового эфира, пирокатехина и пальмитиновой кислоты). Отмечено легкое восстановление насыщенных циклических кетонов в соответственные нафтенны и образование в I-ю фазу из непредельных циклических кетонов — фенолов, переходящих

в ароматические углеводороды лишь при длительном гидрировании. Распад эфиров двухатомных фенолов идет аналогично распаду самих двухатомных фенолов с образованием преимущественно простого фенола и бензола. Предельные жирные кислоты при длительном (8 часов) деструктивном гидрировании, образуя бензиновые углеводороды, частично газифицируются с образованием углеводородов метанового ряда. Несмотря на то, что оптимальные условия крэкинг-гидрирования для различных компонентов не совпадают, образцы древесного дегтя в указанных условиях давали все же большие выходы легких углеводородов, нежели при дистилляции с фосфорной кислотой по *Melamid* 'у. Высокипящие продукты крэкинг-гидрирования в отличие от исходного материала обладали лучшим запахом и большей стойкостью.

Крэкинг под давлением водорода первичного дегтя одного из углей Донецкого бассейна. В. Ипатьев, А. Петров и И. Иванов. *Вег.* 63, 331 (1930).

Опыты велись при 4-часовом нагревании при начальном давлении 70 атм., отмечено частичное восстановление фенолов в углеводороды и преваширование в этих условиях (при отсутствии размешивания и гидрирующих катализаторов) процессов дегидрогенизации над процессами гидрирования, что приводит к ароматическому характеру бергинизата.

Гидрирование под высоким давлением нейтральной и фенольной частей первичного дегтя. S. Fashiro и S. Ando, *J. fuel. Soc. Japan.* 9, 102/104 (1930).

Гидрирование и крэкинг торфяного дегтя под давлением водорода. Б. Климов и В. Ланин. *Журнал прикладной химии* 3, 727—740 (1930).

Деструктивное гидрирование древесного дегтя. Ehrlich и Ssypna. *Petroleum Zeitschr.* 26, 1043 (1930).

Гидрирование древесного дегтя представляет интерес уже в силу того, что этот материал лишен серы. Были поставлены опыты гидрирования дегтя без катализаторов и в присутствии: 1) угля, 2) Al_2O_3 , 3) Ni и 4) Zn—Cd. Результаты во всех случаях почти тождественны. Ni дает немного больше угля и газа, Al_2O_3 — меньше фенолов, что, повидимому, указывает на их гидратацию (очевидно, имеется в виду уже дегидратация продуктов гидрирования, т. е. циклогексана).

Установки для гидрирования. Standard-Oil и I. G. в Bayway N. Mockler. *Oil gas J.* 29 № 6, 29, 146 (1930).

Данные о ходе строительства и соображения о значении процесса для американской нефтяной промышленности.

Гидрирование нефтяных масел

Высокое парциальное давление водорода увеличивает скорость реакции собственно гидрирования и предохраняет от реакций полимеризации, ведущих в конечном итоге к образованию кокса. Пользование теми или иными катализаторами может быть рекомендовано лишь при знании структуры исходного материала. Так, в случае высокомолекулярных соединений с непредельными боковыми цепями, предпочтительно не пользоваться катализаторами, давая возможность олефинам полимеризоваться, но не гидрироваться, и предотвращая водородом лишь образование кокса. Против применения контактов говорит также и то, что пока не найдены еще контакты, благоприятствующие образованию только бензинов. R. McKeen und A. Szupa. *Journ. Inst. Petr. Technol.* 1:31. 121.

Распределение углерода, водорода, азота, серы и кислорода в продуктах гидрирования эоценового бурого угля.

При бергинизации одного эоценового венгерского бурого угля было прослежено распределение отдельных элементов по твердым, жидким и газообразным продуктам. Из всего углерода, введенного с углем в реакцию, в жидких маслах оказалось лишь 53,40%, в газах 21,70%, в твердом остатке 21,70%. Водород распределяется следующим образом: 29,80% в маслах, 21,8% оказалось неизрасходованным в газах, остальное количество пошло на образование воды и газообразных углеводородов, часть содержалась также в твердом остатке. 96,70% серы, содержащейся в угле, оказались связанными прибавленной окисью железа; масла показали содержание серы равным всего 0,39%, 41,0% угольного азота отщепились в виде аммиака, 31,40% азота оказались находящимися в масле в виде органических оснований. Кислород угля на 46,00% пошел на образование углекислоты, 35,60% на воду и 15,50% падало на фенолысты продукты полученного жидкого бергинизата. Imge von Makrau, *Vfennstoffchemie* 11, 61 (1930).

Исследование бензина, полученного гидрированием бурого угля без прибавки смолы.

Исследованию подвергался бензин, выкипающий до 230°, полученный из эоценового венгерского бурого угля. Найдено: оснований 3,00%, карболовой кислоты 1,58%, крезолов и высших фенолов 19,42%, ненасыщенных соединений 6,60%, бензола 0,70%, толуола 2,02%, ксилола 2,65%, других ароматических соединений 6,13%, парафинов и гидроароматических соединений 3,80%, потерь 4,10%. Основания имели характер преимущественно третичных. Исследованный продукт не содержал нафталина. I. Varga и I. Makrau, *Brennstoffchemie* 12, 1 (1931).

Гидрогенизация сланцевого масла под высоким давлением

Масло, полученное перегонкой манджурских сланцев, содержит значительное количество непредельных углеводородов и образует большое количество пека и газов при обычной пере-

гонке. Кроме того, дистиллаты заключают много ненасыщенных соединений, обуславливающих значительные потери при очистке серной кислотой. При каталитическом гидрировании в присутствии восстановленного никкеля под давлением водорода, (начальном) 75 атм. и при температуре 280—290° поглощалось значительное количество водорода, в результате чего содержание твердых парафинов возрастало с 12,24% в некоторых случаях до 20%. Потери при перегонке и при очистке значительно сокращались. Y. Tanaka и K. Fujisawa. J. Soc. chem. Ind. Japan 33, № 2 (1930).

О барзасском горючем сланце

В статье приводится опыт бергинизации смолы барзасского горючего сланца в присутствии смешанного катализатора, состоящего из CoO , MnO_2 и молибдата аммония на пемзе. Фракция смолы, кипящая выше 300°, при бергинизации дала 70% масла, выкипающего до 300°. Н. А. Орлов. Химия твердого топлива № 4 (1931).

Обзор состояния работ по бергинизации

В статье, касающейся лишь научных исследований, посвященных вопросам бергинизации углей и смол, указывается необходимость согласовывать требования на выхода жидкого продукта с химической структурой исходного материала и выдвигается значение углубленного научного анализа процесса, позволяющего прийти к тем же выводам, что и экспериментирование в крупном заводском масштабе, без крупных затрат последнего. Н. А. Орлов. Химия твердого топлива № 2 (1931).

Гидрирование и обессеривание эстляндского сланцевого масла.

Сланцевое масло заключает 1—1,5% серы, не удаляемой обычными методами очистки. При нагревании масла в присутствии катализатора (восстановленная болотная руда, восстановленная смесь 9 ч. NiO и 1 ч. Cr_2O_3) под начальным давлением 100 атм. водорода до 300—410° содержание серы падает до 0,02%, исчезает неприятный запах. Содержание фенолов падает с 29% до 20,8%. Опыты, произведенные в паровой фазе, показывают быструю утомляемость катализаторов. I. Hüsser. Technika Ajakiri 9, 162 (1930).

Гидрирование минеральных масел.

Рассматриваются физические и химические свойства продуктов, полученных при гидрировании. I. N. Beall, Refiner and natural Gasoline Manufacturer 9, № 9 (1930).

Каталитические реакции сернистых соединений нефти

Опыты производились с богатыми серою нефтями, при чем действие никкелевого и железного катализаторов испытывалось как в паровой, так и в жидкой фазе в присутствии водорода или без него.

Содержание серы в нефти, пропускаемой через никкель, уменьшилось на 67,6%, в присутствии водорода на 71,2% железо оказалось менее деятельным. В жидкой фазе действие катализаторов проявляется слабее. Авторы считают, что при одновременном действии водорода на поверхности катализатора образуется не постоянный сульфид и что восстановление этого сульфида водородом играет при обессеривании важную роль. Изменяя отношение парциального давления водорода к давлению сернистых соединений можно повысить деятельность катализатора. I. C. Elgin, G. H. Wilder и H. S. Taylor, Industr. Engin. Chem. 22, 1284 (1930).

Действие никкелевого катализатора на чистые сернистые соединения в углеводородных растворах.

Исследованию подвергались растворы бутилмеркаптана, изобутилмеркаптана, пропила сульфида, изобутилсульфида и тиофена в нефти в их отношении к никкелевому катализатору. Меркаптаны и сульфиды дают с катализатором, пришедшим уже благодаря предшествующей работе в стационарное состояние, отщепление сероводорода, чего не наблюдается при тиофене. Меркаптаны разрушаются легче сульфидов, тогда как тиофены требуют добавления водорода. Тиофеновая сера свежим бессернистым катализатором сначала удаляется легко, однако вскоре действие сильно ослабляется.

Количество удаляемой серы вполне зависит от строения сернистого соединения. Следствием этой работы является объяснение, почему нефти, богатые тиофеном, обессериваются трудно. Так как при крекинге меркаптаны и сульфиды переходят в тиофены, то понятна трудность обессеривания крекированной нефти. I. C. Elgin, Ind. Engin. Chem. 22, 1290 (1930).

Исследование действия катализаторов Fe_2O_3 и FeCl_3 на гидрогенизационный крекинг нефти из Рагузы

Наибольшие выхода легких углеводородов (77,5%) были получены при гидрировании с 11% FeCl_3 , остаток дистиллата составлял 11%. При употреблении FeCl_3 выделения кокса не наблюдается. M. G. Levi, C. Padovani и A. Mariatti. Annali Chem. appl. 20, 361 (1930).

Гидрирование топлива

Авторы различают три фазы гидрирования угля: ниже 300°, между 350—400° и между 400—500°. Прибавление катализатора Ni_2O_3 или Fe_2O_3 лишь незначительно снижает темпера-

туру гидрирования, зато значительно ускоряет процесс. Этот эффект повышается при переходе к молибдатам и хлоридам. В случае одного угля примесь молибдата аммония повышает выход жидкого продукта на 30%. Добытые с катализатором масла богаты серой(?). Fe_2O_3 обессеривает лучше, нежели Ni_2O_3 . Однако в последнем случае содержание фенолов и непредельных меньше. Хорошо обессеривает молибдат аммония. В. Hlavica и E. Tréa, Chemicky Obzor 6,66, 85, 117 (1931).

Каталитическое гидрирование бурого угля и полукоккса

Влияние температуры полукоксования на гидрирование полукоккса.

Катализаторы увеличивают выход и качества масла. Особенно повышается выход бензиновой фракции применением NiCl_2 , CaCl_2 , NiO , $\text{ZnO} + \text{KOH}$, $\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$. Хлориды тяжелых металлов действуют энергичнее окислов. Результаты каталитического гидрирования более благоприятны таковых полукоксования. Полукоккс исследованного угля (Hedvika) поглощает больше водорода и дает меньшие жидких продуктов. Чем выше температура, при которой получается полукоккс, тем меньше выхода жидких продуктов получаются при гидрировании.

Патентная литература по катализу в деструктивном гидрировании

Патентная литература по бергинизации чрезвычайно обширна именно в части, касающейся применения катализаторов, назначение которых сводится к ускорению реакции, снижению температуры процесса и направлению его в желаемую сторону.

1. Приготовление металлических катализаторов (Ni, Co, Cu) обычно заключается в осаждении их из растворов солей на известный субстрат (англ. пат. 281 218). Указывается также приготовление активных катализаторов действием водорода на аммиачные растворы солей (англ. пат. 282 410 и добавление к англ. пат. 281 218).

Согласно франц. пат. 651 891 деятельные катализаторы получают электролитическим осаждением или размолом в шаровой мельнице. При работе с катализаторами под большими давлениями охлаждение контактной массы до температуры, независимой от температуры реагирующего газа, достигается пропусканьем другого газа над катализаторами, помещенными на особых подставках (франц. пат. 638 869).

Давно известный факт, что некоторыми присадками можно активировать деятельность катализатора, был использован и для приготовления контактов для деструктивного гидрирования. В качестве активаторов английский патент 631 459 защищает применение трудно восстанавливаемых окислов 4 и 7 групп, а также щелочи. Путем травления поверхности контакта HCl или HgCl_2 также достигается повышение активности (франц. пат. 651 891). Некоторые газы, как-то NO , O_2 , CO_2 , SO_2 , N_2 , воздух служат для той же цели (англ. пат. 311 251). Об активировании катализаторов присадками кислородных соединений щелочных земель, редких земель, магния и бора см. герм. пат. 307 580. В качестве активаторов предложены также соединения K, Rb, Cs и Li (франц. пат. 626 117).

Для регенерирования контактов, служивших для бергинизации нефтей, тяжелых масел и т. д. в контактное пространство вводят пары легких углеводородов, иногда вместе с парами воды (франц. пат. 637 022). В качестве субстрата, несущего катализатор, предложены магнезия или магнезит (англ. пат. 295 587 и 275 670). Для катализаторов англ. пат. 281 218 рекомендуют кизельгур, силикагель, древесный уголь. О пористых материалах в качестве субстрата см. швейцарск. пат. 127 721.

Металлические катализаторы

Жидкие металлические катализаторы, температура плавления которых лежит ниже температуры реакции, предложены для получения легкого топлива из угля и т. п. под атмосферным или повышенным давлением в присутствии водородсодержащих газов, паров, метана и проч. (англ. пат. 235 828, 285 879 и франц. пат. 648 625). $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, SnCl_2 , AgNO_3 , CuO порознь или в смеси, нанесенные на пористые массы с прибавкой не менее одного металла 1-7 гр., защищает швейц. пат. 127 721. W и Cr и их соединения W_2O_7 , W_2O_9 , Cr_2O_3 , также их смеси с Mo , Co , Ni , Fe , Cu , Ag , $\text{Al}(\text{OH})_3$, MgO , ZnO , K_2CO_3 и т. д. могут служить заменой Mo катализаторов (англ. пат. 251 264). Отличные катализаторы образуют также смеси окислов 3—7 групп, порознь или в соединении с Pt, Ru, Co, Au, Cd и т. п., осажденные на металлы или сплавы с активированной поверхностью (англ. пат. 651 891).

Отравостойкими по отношению к сере контактами согл. англ. пат. 299 020 являются В, Р, Аг, Se, Fe в соединении с другими элементами 2—8 гр. и особенно б гр. (например, фосфор Са, Мо, W, As_2O_5 , (бораты) Ti и Fe).

Расщепляющими катализаторами могут служить катализаторы 2, 3 и 4 групп вместе с хлористым рутением, напр. $\text{Al}(\text{OH})_3$, боксит, актив. уголь, пропитанный H_3PO_4 , MgO с 10% хлористого рутения, $\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, силикаты Cu, Zn, Ag, окиси Ti, Be, Si (англ. пат. 302 253), $\text{Al}(\text{OH})_3$, боксит, уголь, флоридин, животный уголь, силикаты серебра, V_2O_5 , MnO_2 и т. д. слугат согласно англ. пат. 293 887 293 906 преимущественно для получения ароматических углеводородов, при работе под давлением и при температуре выше 500°. В, Al, Ti, Si, V, Ta, Mo, чистые или в смеси с Co и Ag (до 10%), служат для гидрогенизационного крекинга (англ. пат.

276 001, 300 703). Гидрирование может иметь место и при сравнительно низких температурах, если в качестве контактной массы применяются кислородсодержащие соединения щелочных земель, редкие земли в смеси с В и Mg (герм. пат. 307 580). По французскому патенту 612 327 и швейцарскому 123 330 водяной пар при высокой температуре и любом давлении может служить для расщепления высомолекулярных углеводородов, если наряду с гидрирующими катализаторами (Ni, Fe, Co, Cu) добавляют еще щелочные и щелочноземельные металлы. Катализаторы, не вызывающие отложения угля, указаны во французском патенте 630 344, к ним относятся SiO_2 , пемза, фарфор, BaCO_3 , уголь, пропитанный солями Ba, В, Wo. Также действует прибавка металлоидов В, As, Sb, Bi, P, Se, S, Si. В качестве растворимых металлических катализаторов защищаются ацетил-ацетонаты алюминия и хрома, также бутириацетонаты Wo, Mo, Cr, V, Mn, U, Nb, Zr, Ce, Sn, Ti, Al, Cu, Zn, Co, Ni (англ. пат. 337 046). Галоиды, особенно иод, в свободном состоянии или в легко отщепляемой форме защищает англ. пат. 277 974. Карбиды, например, SiC вместе с элементами 5 группы (кроме азота) предусмотрены англ. пат. 275 664. При бергинизации газом, содержащим наряду с водородом также CO и CO_2 , рекомендуется применение катализаторов, служащих для синтеза метанола (англ. пат. 257 256).

Обессеривающие катализаторы

Для обессеривания исходного материала обработкой его водяным паром или водородом под давлением применяются катализаторы, заключающие Fe и Mn (франц. пат. 620 632). Обессеривание достигается также пропусканием углеводородов в смеси с водородом через металлические окислы или гидроксиды (герм. пат. 290 563).

Непрочные металлические соединения, как-то нитриды, недокиси, сульфиды многовалентных металлов, как-то В, W, V, Mo, U, Mn, Fe и Cr, предлагает для деструктивного гидрирования английский патент 302 354.¹

Разложение метанола и восстановление окиси углерода

Разложение CH_3OH на CO и H_2 , в присутствии Zn — Cr — катализаторов исследовано Fröhlich и Tenske.²

Разложение над катализатором: 10 Zn — 1 Cr_2O_3 , изучено также Плотниковым и Ивановым³. Авторы установили, что разложение начинается при 250°, достигает оптимума при 300—325°. Некоторое влияние на активность катализатора оказывают условия его восстановления.

Huffman, Barnlet и Dodge⁴—по методу разложения метанола подыскивали лучшие катализаторы для обратной реакции его синтеза. Ими было найдено, что наибольшей активностью обладают смеси Zn (58—88) — Cr (42—12).

Разложение метанола над окисью цинка изучено H. Dohse'm.⁵ Установлено, что разложение над данным катализатором проходит промежуточную стадию образования формальдегида и идет по уровню:



Синтез и полимеризация формальдегида исследованы H. Vogel'em.⁶ Автор синтезировал HСОН из CO и H_2 и полимеризовал его в смесь, состоящую главным образом из формозы и небольших количеств α -акрозы.

Каталитические реакции формальдегида в присутствии родиевой черни исследованы Л. Чугаевым.⁷ Формальдегид легко разлагается с родиевой чернью при 100° в присутствии щелочи, образуя муравьиную кислоту.

¹ Приведенным кратким списком ни в какой мере не исчерпывается обилие катализаторов, предложенных в различных патентах для целей деструктивного гидрирования. Более полный обзор см. C. Zerbe, Chem. Ztg. 1931 г., стр. 4, 18, 38, 94 и 114. Огромное большинство катализаторов, предлагаемых для бергинизации, никогда и никакому лабораторному или полужаводскому испытанию не подвергалось (частное сообщение б. работника одной крупной германской фирмы). Выборка патентов на них диктуется отнюдь не научными соображениями, а есть результат своеобразной постановки патентного дела за границей, где чисто спекулятивные операции с патентами являются зачастую немаловажной статьей дохода как отдельных предпринимателей, так и многих крупных объединений. Целый ряд заявок оказывается взаимно исключающим друг друга или является ничего не значащим добавлением к ранее выбранным патентам.

К сведениям, сообщаемым промышленными предприятиями в виду их нередко рекламного характера, следует относиться с крайней осторожностью и проверять их сопоставлением с результатами лабораторных работ.

² Ind. Eng. Ch. 20, 1727 (1928).

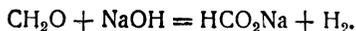
³ Ж. Хим. Пром. 6, 13. 940.

⁴ Ind. Eng. Ch. 20, 1327 (1928).

⁵ Z. phys. Ch. 8, 159—79 (1930).

⁶ Helv. Chim. Acta II. 370—1 (1928).

⁷ Изв. платин. инст. 7, 210 (1929).



О природе угля, выделяющегося при каталитическом разложении окиси углерода, сообщил Tokonosuke Natanabe.¹

Разложение окиси углерода над кобальтом исследовано H. Bahr и V. Jessen.² Авторами установлено образование в качестве промежуточной формы карбида Co_2C . Карбид обладает пирофорическими свойствами и потому не мог быть ближе исследован.

Синтез метана из окиси углерода и водорода над Ni_3C , более активным, чем Ni, исследовали H. Bahr и Th. Bahr.³

Исследование активности различных катализаторов, используемых для синтеза метанола, и действие активаторов явились предметом обстоятельного исследования Audibert и Raineau.⁴

Некоторые сложные катализаторы для синтеза метанола исследованы также В. Плотниковым, К. Ивановым и Д. Поспеховым⁵. Наилучшие результаты получены с катализатором: $\text{Cu}, \text{ZnO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$. Близкие результаты дают также катализаторы: $\text{Cu}, \text{MgO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{Cd}, \text{ZnO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$. Далее синтез метанола как в статической, так и циркуляционной литературе исследовался: Morgan, Taylor и Headly;⁶ Brown и Galloway⁷ и Lewis и Grulich.⁸ Термодинамические расчеты реакции образования метанола проведены Smith,⁹ а также Newitt, Byrne и Strong¹⁰.

Детальный обзор литературы по синтезу метанола (включая также и патентную), начиная с 1913 года, дан Б. Н. Долговым.¹¹ Обзор содержит также некоторые данные опытов Ин-та высоких давлений, цифровой материал о размерах производства метанола, калькуляцию его стоимости и т. д.

Синтез из водяного газа алкоholes высших, чем метанол, изучался и G. Najla и M. Strada¹² В присутствии ZnO (активная форма получается низкотемпературным кальцинированием некоторых смитсонитов) и щелочей при 400° и под давлением — образуется смесь высших алкоholes, свободная от CH_4 и др. углеводородов. В присутствии же металлов 4-ой и 8-ой группы имеет место частичное образование и углеводородов.

P. Fröhlich и D. Gryder¹³ приводят данные образования синтеза над $\text{Zn}, \text{Mn}, \text{Cr}$ — контактом. По мнению авторов промежуточной ступенью конденсации метанола в высшие спирты является диметилловый эфир. Каталитическое образование метанола и высших алкоholes под давлением и в аппаратуре непрерывного действия изучено E. Berl и V. Vemann¹⁴. Dersei¹⁵ показал, что при пропускании CO и H_2 над теми же катализаторами, которые дают метанол, но с меньшей скоростью, — образуются алкоholes высшего молекулярного веса.

Каталитическое восстановление окиси углерода под атмосферным давлением исследовалось Shinjiro Kodama.¹⁶ Реакция начинается при 160° , наимыгоднейшая температура 252° ; выше — большая часть CO — разлагается с образованием CO_2 . При 248° — $84,4$ л газовой смеси, пропускаемые со скоростью 5 л в час, дают $3,85 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$, $0,45 \text{ cm}^3$ тяжелых углеводородных фракций и $0,4 \text{ cm}^3$ бензина.

Синтез высших углеводородов из водяного газа под атмосферным давлением исследован также E. Berl и K. Jungling.¹⁷ Опытные данные подтверждают прежние исследования F. Fischer и H. Tropesch.¹⁸ О механизме реакции образования высших углеводородов из водяного газа сообщается в работе Smith, Hawk и Golden.¹⁹ Авторы отвергают путь образования углеводородов через карбиды — наиболее вероятный путь:

1. Ассоциация CO и H_2 на поверхности катализатора.
2. Разложение комплекса, частично с образованием олефинов и воды.
3. Соединение олефинов с продуктами ассоциации, дающее в зависимости от условий или конечные продукты или промежуточные соединения, которые затем распадаются на олефины и воду. Олефины в условиях реакции частично гидрируются в предельные углеводороды.

¹ Bull. Inst. Phys. Chem. Research. Tokyo 8, 288 — 92, Ch. Abstr. 2, 37 — 8 (1929).

² Ber. 63, 2226/2237. (1930), 3, Ber. 61, 2465 (1928).

³ Ber. 61, 2465 (1928).

⁴ Ind. Eng. Chem. 20, 1105 (1928).

⁵ Ж. Хим. Пром. 1931 № 5, 6, стр. 472.

⁶ Chem. et Ind. Fran. 117, (1928).

⁷ Ind. Eng. Chem. 20, 960 (1928).

⁸ Ind. Eng. Chem. 20, 286 (1928).

⁹ Ind. Eng. Chem. 20, 283 (1929).

¹⁰ Proc. Roy. Soc. 123, A. 236 (1929).

¹¹ Ж. Хим. Пром. 1931. № 5 — 6, стр. 457—472.

¹² Giorni Chimi industri, appl. 12, 169 — 74 (1930).

¹³ Ind. Eng. Ch. 22, 1051 — 57 (1930).

¹⁴ Zeit. ang. Ch. 44, 34/39. (1931).

¹⁵ Chem. Abstr. 23, 3661 (1927).

¹⁶ Sci. Papers. Inst. Ch. Res. Tokyo 12, 211 — 214 (1930).

¹⁷ Z. angew. Ch. 43, 435/440 (1930).

¹⁸ Brennstoffchemie 7, 97 (1926); Ber. 59, 830 (1926) и Brennstoffchemie 9, 21 (1928)

¹⁹ J. Amer. Ch. Soc. 52, 322/32 (1930).

Синтез жидких углеводородов под обыкновенным давлением исследовался также M. Levi, C. Padovani и M. Busi,¹ а влияние щелочей на железо, медные катализаторы—Sh. Kodama и K. Tsumiga.² Добавление щелочей благоприятствует образованию высших алко-голей. Активность катализаторов вначале возрастает, но затем падает быстрее, чем без щелочей. Sh. Kodama³ показал также, что наилучшим ускорителем реакции образования масел в этих условия является добавка к кобальтовому катализатору MgO. Худшие выхода дает BeO. Еще более плохие ZnO и CdO.

Синтез высших углеводородов из водяного газа с катализатором: гидроокись Co, Mn и Cu, под атмосферным давлением и при температуре около 250°, был осуществлен также David Smith, Ch. Hawk и D. Reynolds.⁴

Обзор литературы по синтезу бензина из окиси углерода и водорода под обыкновенным давлением с приведением чертежей и описания опытной установки и соображений экономического характера дан F. Fischer.⁵ О возможности замены дорогого кобальтового катализатора, более дешевым катализатором, состоящим из Ni, ThO₂ и кизельгура, недавно сообщили F. Fischer и K. Meyer⁶.

Максимальные выходы на вошедшую в реакцию окись углерода 65% жидких продуктов и 35% газообразных. Стойкость катализатора почти безгранична.

Наконец возможность проводить синтез углеводородов из окиси углерода также и в жидкой среде установлена F. Fischer и K. Petars.⁷ В силу хорошей теплопроводности, при проведении реакции в растворе, елe, устраняются местные перегревы, что позволяет точно поддерживать желательную температуру реакции. Последнее обстоятельство ставит газовую реакцию в наилучшие условия при проведении ее как в лабораторной, так и заводской практике.

Патентная литература

Приготовление катализаторов, состоящих из окислов меди и цинка, для получения муравьиной кислоты или конверсии высокомолекулярных углеводородов (H. Nielsen, амер. пат. 1 665 175; Chem. Abstr. 1928, 1832.). Синтез метанола с катализатором ZnCO₃, осажденным в коллоидном состоянии. (H. Anny Dreifus, фр. пат. 653 — 554. Ch. Abstr. 3716, 1929). Синтез метанола в присутствии Cu, Mg и др. металлов (фр. пат. 652.898; Ch. Ab. 3716, 1929).

Синтез в присутствии наиболее активных цинкхромовых катализаторов защищается английскими патентами: 599 588; 252 361; 598 966 и т. д. Применение той или иной аппаратуры для синтеза оговорено в английских патентах: 231 285 и 237 030, фр. пат. 575 913 и 980 905 и в швейцарских патентах 108 071 и 110 286, а использование метанола в равнообъемной смеси с керосином в качестве моторного горючего в ам. пат. 1 516 907.

Для каталитического получения из CO и H₂ альдегидов и алкоголей, англ. пат. 313 061 (Chem. Ab. 1930, 861) предлагает пользоваться при высоких температурах и давлениях хро-мово- и азотнокислыми соединениями Co в смеси с Zn, Cr и Mn.

Получение углеводородов и кислородсодержащих соединений также под давлением в присутствии в качестве катализатора окисей железа и меди, защищает фр. пат. 639 441.

Наконец низкиокпящие непредельные углеводороды, свободные от кислород-содержащих соединений, согласно немецк. пат. I. G. Farb. A. G. 677 973 (Ch. Ab. 1930, 3247) могут быть получены в присутствии катализатора, состоящего из металла 8-ой группы (100 частей), щелочи (0,3 — 0,1 части) и S (0,15 — 0,4 части). Сера может быть заменена Te или Se.

Окислительный катализ

А. Окисление предельных, непредельных и ароматических углеводородов

K. Joshikawa. Окисление метана 1. Гомогенное окисление метана под обыкновенным давлением. Bull. Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo). 10 № 3, 251 — 5 (1931).

CH₄ окисляется при 600° воздухом, образуя CO, CO₂, CH₂O и HCO₂H; при 700° — образуя H₂, HNO₃, является промотором и способствует протеканию реакции при 500° Тетраэтил-свинец дает противоположный эффект. Конверсия метана на водород и окись угле-рода. F. Fischer и H. Troppsch, Brennstoffchemie 39 — 46 (1928).

Н. А. К л ю к в и н. Конверсия метана. Монография. Изд. Мосхимэнергостроя. Москва 1930 г. Экспериментальные данные и литературный обзор.

L. a u n g и S. o u k u r. Окисление метана и этана в присутствии катализаторов Ind. Eng. Ch. 20, 1052 — 5 (1928).

¹ Atti III Congr. naz. ch. pura applicata 1930, 718 — 29.

² J. Soc. Chim. Ind. Japan 34, 1314/16 (1931).

³ Ibid. 33, 6013 (1930).

⁴ Ind. Eng. Ch. 20, 1341 — 8 (1928).

⁵ Brennstoffchemie 1930, 489.

⁶ Brennstoffchemie 1931, 225 — 232.

⁷ Brennstoffchemie 1931, 286 — 293.

Сampbell и Th. Gray. Окисление различных газов в присутствии окиси меди, хромово-кислого свинца и окиси кобальта. *J. Soc. Ch. Ind.* **49**, 450/53. — Исследовано окисление смесей метана с: 1) водородом, 2) этиленом и 3) окисью углерода при температуре от 310 — 705°.

Окисление норм. гексана. Brunnep и Rideal. *J. Ch. Soc.* **133**, 2824 (1928).
 Venerson и S wearingen. Каталитическая активность пропитанного металлом силика-геля. *J. Amer. Ch. Soc.* **50**, 2872—8 (1928).

Исследовано окисление этилена над следующими металлами: Ag, Au, Pt, Pd.
 С. С. Медведев и Е. Н. Алексеева. Окисление непредельных углеводородов кислородом в присутствии катализаторов. Труды Инст. им. Л. Карпова.

Сборник в честь А. Н. Баха. 1927 г., стр. 110 — 127.
 Исследованы продукты окисления циклогексена и метилциклогексена, полученные в присутствии OsO_2 , Al_2O_3 , Mn_2O_3 и др. катализаторов.

А. Bowen и А. Nasch. Образование антрахинона окислением паров толуола. *Nature* **120**, 621 (1927).

При пропускании паров толуола над зернами Al_2O_3 с V_2O_5 при 400° образуется наряду с бензойным альдегидом и бензойной кислотой также и небольшое количество антрахинона.

А. Jaeger. Новый каталитический процесс утилизации сырой коксовой смолы. *Ind. Eng. Chem.* **20**. 1330 — 5 (1928).

Избирательным окислением, проводимым при 360 — 440°, удаляются все примеси и остается чистый антрацен. В качестве катализаторов используются окиси металлов, а стабилизаторов — соединения щелочных, щелочно-земельных и др. не восстанавливаемых металлов.

Maxted, *J. Soc. Ch. Ind.* **47**, 66 (1928) показал, что ванадиево-кислородное олово является весьма эффективным окислительным катализатором, окисляя нафталин во фталевый ангидрид при 250 — 300°, по крайней мере на 100° ниже, чем в присутствии V_2O_5 .

В. Окисление кислород-содержащих соединений, автооксидация и детонация ¹

R. Kuhn и K. Meyer. Автооксидация (самоокисление) бензальдегида. *Naturwissenschaften* **16**, 1028 — 9 (1928).

Прибавление небольших количеств Te, Cu, Ni или Mn ускоряет окисление бензальдегида.

K. Backstrom. Автооксидация бензальдегида, тентилового альдегида и сернисто-кислого натрия. *J. Am. Ch. Soc.* **49**, 1460 (1927).

Автор приводит экспериментальные данные окисления указанных альдегидов и развивает цепную теорию отрицательного катализа и действия антикатализаторов.

K. Takeuchi. Каталитическое окисление камфоры, *Bull. Inst. Ph. Ch. Research. (Tokyo)* **9.875. 7** (1930), *Chem. Ab.* 1931. 940.

Камфора окисляется в паровой фазе воздухом — в присутствии металлов 5-ой и 6-ой группы, — главным образом в малеиновую кислоту. Выход последней однако не превышает 10%.

W. Kuentzel. Каталитическое окисление окиси углерода в присутствии водорода. *I. Am. Ch. Soc.* **52**, 437/44 и 445/55 (1930).

Исследовано окисление CO в присутствии гопкалита (смесь MnO_2 и CuO).

Ch. Moureu, Ch. Dufraisse и R. Chauv. Автооксидация и действие антиокислителей в применении к проблеме действия антидетонаторов. *C. r.* **184**. p. 413, а также *Chim. et Ind.* **V. 17**. № 4 стр. 531, *Chim. et Ind.* **18**, № 1.3 и *Ann. de l'office National des Comblifiques*, **2**, 232 — 252 (1927).

Ch. Moureu, Ch. Dufraisse и J. Ibbnston. Автооксидация и действие антиокислителей. Действие различных катализаторов на автооксидацию фурил-этилена. *Bull. (4.)* **43**, 586 (1928).

Ch. Moureu, Ch. Dufraisse и M. Badoche. Автооксидация и действие антиокислителей. Каталитическое свойство мышьяка и его соединений. *C. r.* **187**, 1092. (1928).

Ch. Moureu, Ch. Dufraisse и P. Laplagne. Автооксидация и действие антиокислителей. Каталитические свойства кремния, бора и их соединений. *C. r.* **187**, 1266 (1928).

H. Gilman, O. Sweeny и L. Robinson. Эффекты ветвления алкильной группы на антидетонационные свойства бутил-свинцовых соединений. *Rec. Tr. Chim.* **49**, 205 — 207 (1930).

Третично-бутил триэтил-свинец по детонационным свойствам выше бутил-триэтил-свинца и примерно равен тетраэтил-свинцу.

M. Bodenstein. Механизм окисления ацетальдегида и углеводородов. *Ztschr. phys. Ch. Abstr.* **12**, 151/64 (1931).

По мнению автора причина детонации лежит в первичном отщеплении водорода; так как парафиновые углеводороды отщепляют его легче, чем непредельные и ароматические, то они и детонируют сильнее.

Патентная литература

H. Dreyfus. Кислород-содержащие органические соединения из метана и водяного пара. *Брит.* **337**, 410. July 24. 1929. *Chem. Abstr.* 1931, 2152.

¹ Новейшая литература, использованная в дополнительных главах: „Роль катализа в крэкинг-процессе“ и „Катализ и бергинизация“, — в этом и других разделах литературных дополнений не цитируется.

CH_4 и водяной пар подвергаются нагреванию до 800° и под давлением 500 и более атмосфер в присутствии катализаторов: Zn, Mg, Ca, Al, Cr, Mn, V, Mo, Co, Ni и др., образуя при этом: этиловый спирт, ацетальдегид, уксусную кислоту. Аппаратура предпочтительна медная, выложенная медью, или сталь, содержащая V, Mn, Ni.

A. Jaeger. Каталитическое окисление органических соединений Ам. пат. 1709. 853.

Для увеличения выхода формальдегида из метилового спирта предлагается применять окиси щелочных, щелочноземельных и других, не восстанавливаемых водородом соединений, совместно с соединениями Mo, V. Образование спиртов и альдегидов из углеводов при окислении их в газовой фазе малыми количествами кислорода в присутствии различных катализаторов защищается англ. пат. 290 613 (Chem. Abstr. 1929, 846). Фр. пат. 665 760. Кетоны (Holzverkohlung — Ind. A. G. Ch. Abstr. 1930, 861).

В качестве катализаторов для получения кетонов из органических соединений, не содержащих группы COOH, предлагаются пористые металлы, покрытые слоем окислов Ca, Mn или Cr.

Англ. пат. 312 388. Кислород-содержащие органические соединения из бензиновых углеводородов I. G. Farb. A. G.

Воздух, кислород, окислы азота пропускаются через бензин при температуре около 180° , в присутствии олеатов или резинатов Mg, Al или Mn. Получаются жирные кислоты или их эфиры.

В другом патенте I. G. Farb. (298 — 704) защищается добавка к окислительному катализатору: азотистых соединений — $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, анилина, пиридина, хинолина и др. Жирные кислоты: W. Hall и W. Halde mann (англ. пат. 287 064).

Муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная и др. кислоты получают из первичных спиртов около 350° при обработке их паров над восстановленными металлами для дегидрогенизации, а затем над окисями металлов для окисления альдегидов в кислоты.

I. G. Farb. Окисление парафина (немец. пат. 522. 361. Март 19. 1927.; Ch. Abstr. 1931. 301).

Парафины окисляются воздухом при 170° в присутствии Mn — мыла 0,5% и $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ — 0,3%.

W. Caspary. Каталитическое окисление толуола и др. летучих веществ. Америк. пат. 1,674 589.

Окисление толуола в бензальдегид, нафталина в фталевый ангидрид и т. д. рекомендуется проводить в присутствии окислов V, суспендированных в тонко-измельченном состоянии в парах реагирующих веществ.

A. Jaeger. Окисление аценафтена. Англ. пат. 318 627. Ch. Ab. 1930, 2145. В качестве катализатора предлагаются ванадаты и молибдаты Fe, Ag, Mn, Al или вольфраматы, танталаты и хроматы комплексных солей. Температура $350 - 420^\circ$. В соответствии с условиями реакции могут быть получены: аценафтилен, аценафтохинон, гемимеллитовая, малениновая кислоты, нафталиновый альдегид и др. продукты.

Согласно английскому пат. 212 928 (Thomson Husbon C^o) автоокислация трансформаторных и других масел может быть предотвращена добавкой гидрохинона.

Регулирование температуры каталитических реакций окисления.

E. Capon и C. Andrews. Америк. пат. 1 735 951 Ch. Ab. 1930, 670.

При экзотермических реакциях, например, окислении нафталина во фталевый ангидрид, избыток тепла предлагается удалять путем кипячения в сфере реакции соединений, имеющих т. к., близкую к нужной температуре реакции.

Дегидрогенизация

J. Ghosh и J. Bakshi. Действие ядов на скорость дегидрогенизации в присутствии меди и церия, 1) метанола и 2) формальдегида. J. Indian Ch. S. 6, 649 — 71 (1929). Исследованы реакции:

1) $\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{HCOH} + \text{H}_2$ и 2) $\text{HCHO} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$, в присутствии MgCl_2 , CHCl_3 , Hg_2I_2 и Br, J. Wibaut и J. Overkoff. Каталитическая дегидрогенизация никотина. Rec. trav. ch. P. B. 47, 935 (1928).

В присутствии платинированного азбеста никотин дает 3, 2 никотинин и водород.

J. Wibaut, C. Molster. Каталитическая дегидрогенизация пирролидина. H. Kaufmann и A. Lenssen. Rec. tr. ch. P. B. 49, 1127 — 30 (1930).

Пирролидин дегидрогенизуется в пиррол над Pt азбестом при 360° .

О каталитической дегидрогенизации гидроароматических соединений.

W. Treibs и H. Schmidt, Ber. 60, 2335 — 2341 (1927).

Пиперитон и пулегон в присутствии Ni и Co при 200° дают тимол и ментон, фенхильовый спирт — фенхон и т. д.

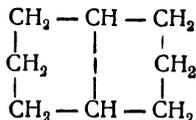
Н. Зелинский и М. Гавердовская. Образование систем с конденсированными кольцами в дегидрогенизационном катализе. Ber. 61, 1049 — 53 (1928).

Исследовано образование над платинированным углем — 9 фенил-флуорена из дициклогексил-фенил-карбинола и др. аналогичные реакции.

Синтез циклоктана и его отношение к дегидрогенизационному катализу.

Н. Зелинский и М. Фрейман, Ber. 63, 1485 — 8 (1930).

Циклоктан, приготовленный из азелаиновой кислоты и пропущенный над Pt-углем при 300°, дегидрогенизовался лишь частично, теряя 2 атома Н и превращаясь в насыщенный бициклический углеводород



Н. З е л и н с к и й и И. Т и ц. Каталитическая дегидрогенизация бициклических углеводородов. Вег. 64, 183 — 8 (1931).

Патентная литература

- J. G. Farb. A. G. Альдегиды из алкоholes. Англ. пат. 331 — 883. Ch. Ab. 1931, 115.
 Катализатор — восстановленная медь, активированная добавкой фосфатов Zn, Na или Ba, а также окисями Cr, Mn, Mg.
 J. G. Farb. A. G. Кетоны. Англ. пат. 318 124 (Chem. Abstr. 1930, 2140).
 Патент защищает получение кетонов из алифатических, циклоалифатических или ароматических алкоholes в присутствии меди, активированной солями щелочно-земельных металлов и металлов 1-ой и 8-ой группы.
 Дегидрирование органических соединений. I. G. Farb. A. G. Англ. патент 333 975. Июнь, 1929. Chem. Abs. 1931, 709.
 Катализатор для дегидрирования нефтяных фракций, богатых нафтенами, предлагается готовить следующим образом: Уголь активируется Co, Te или металлами 5-ой или 7-ой группы (или их окисями) и обрабатывается в течение 4-х часов H₂S при температуре 350°. Рекомендуется также добавка P, As или Sb, или соответственных кислот или их солей.

Дегидратация

- S. v. Alphen. Образование эфиров из алкоholes. Rec. tr. ch. P.B. 49, 754 — 61 (1930).
 Исследование реакции образования простых эфиров в присутствии разнообразных катализаторов. Автором принимается нижеследующий механизм образования эфиров 2ROH = R₂O + H₂O, а образование промежуточных соединений ставится под сомнение.
 S. J atker и H. W atson. О каталитическом получении этилового эфира. J. Soc. ch. Ind. 45, 168 (1928).
 N. D r a k e и Th. S m i t h. Разложение этиленгликоля в присутствии пятиоксида ванадия. J. Am.Ch. Soc. 52, 4558/66.
 Пары гликоля, пропущенные над катализатором, разлагаются при 250-400°, образуя в качестве главного продукта этилен и ацетальдегид и побочных: CO, CO₂ и уксусную кислоту.
 W. J o u n g и H. L u s a s. Состав смеси бутиленов, образующихся при каталитическом разложении нормального бутилового спирта. J. Amer. chem. Soc. 52, 1964 — 70 (1930).
 Исследована дегидратация спирта в присутствии: H₃PO₄, H₂SO₄, Al₂O₃, AlPO₄ и др. катализаторов. Более кислые реагенты благоприятствуют образованию trans-изомера, 2-бутилена, менее кислые — 1-бутилена и cis-изомера, 2-бутилена.
 Термическое разложение первичных алифатических алкоholes. K o z o K a s h i m a. Bull. Ch. Soc. Japan № 8. 4, 177 — 90 (1929).
 Исследовано разложение под атмосферным давлением и в присутствии японской глины ряда алкоholes, при различных условиях нагревания. Интересно отметить, что при дегидратации бутилового спирта получалось 2-бутилена в 2-6 раз больше, чем 1-бутилена. Вероятно, первоначальным продуктом является 1-бутилен, который в результате нагревания с глиной изомеризуется в 2-бутилен.
 A. M a i l h e и R e n a u d i e. Превращение спиртов в нефть. С. г. 185, 1599 (1927).
 Данные дегидратации над окисью урана при 420-440°.
 K. O n o и S. M u y a z a t y. Действие кислот японской глины на цинеол. Bull. Ch. Soc. Japan 2, 207-209 (1927).
 Кислая глина дегидратирует цинеол при 180°, образуя дипентен, п-цимен и дипинен.
 I. J k e d a. Дегидратация борнеола. Sci. Pap. of the Inst. of Phys. Ch. Research. Tokyo № 109 (1927).

Патентная литература

- I. G. Farb. Каталитическое получение эфиров из спиртов, англ. пат. 287 — 846.
 Образование эфиров — под давлением в присутствии восстановленной меди и малых количеств Mn и Mg.
 С. Л е б е д е в. Диолефины. Фр. патент 665 917. (Ch. Abstr. 1930, 1390).
 Диолефины, например, бутадиев, легко получают из спиртов с меньшим числом углеродных атомов (например, из этилового спирта), в присутствии Al₂O₃ и ZnO и предпочтительно под уменьшенным давлением.

- Soc. Kodak — Pathé. Кетены. Фр. пат. 673 051 (Ch. Abstr. 1930, 2474.)
 Ацетон пропускается над губчатой медью через камеру, нагретую до 650 — 670°.
 N. V. Bataaische Petroleum Maatschappig. Спирты из олефинов (англ. пат. 335 551.
 Chem. Abstr. 1931, 1535).
 Олефины гидратируются в паровой фазе в присутствии металлов Pt группы, Au, Ag, Cu, Fe, Ni, Co, Ta, Wl и др., а также их солей.
 Joshio Тапака и Tisutomu Киwата. Борнеол и лимонен, Амер. пат. 1 784 165.
 Chem. Abs. 1931, 305.
 Пинен или материал его содержащий подвергается воздействию органических кислот (например, щавелевой кислоты при 50-100°) в присутствии силикагеля как катализатора. Лимонен отгоняется, а остающийся эфир борнеола — омыляется.
 Каталитическое получение уксусного ангидрида. Фр. пат. 643 114. 1929, 1419. Катализатором служит кислота, летучая при температуре реакции (около 650°), — например, фосфорная кислота. Могут применяться также ее соли.

Каталитическая конденсация

- V. Winkle. А. Полимеризация и пирогенная конденсация олефиновых углеводородов. Полимеризация олефинов. J. Am. Ph. Ass. 17, 544 (1928).
 Пропилен для очистки был оставлен с флоридином в течение около 2-х месяцев. По открытии трубки найдены продукты уплотнения.
 С. Лебедев и Н. Виноградов-Волжинский. О полимеризации амиленов под влиянием силикатов. Ж. Х. О. 441 (1928).
 С. Лебедев и Г. Коблянский. О деполимеризации полимерных форм изобутилена. Бер. 63, 1432/41 (1930).
 Высшие полимеры деполимеризуются при пропускании через нагретый флоридин. Так как диизобутилен является наиболее стойкой формой, то деполимеризация может быть использована в качестве пути получения диизобутилена.
 H. Taylor и D. Hill. Реакция между этиленом, водородом и предельными углеводородами в присутствии ртути. J. Am. Ch. Soc. 51, 2922/36 (1929).
 A. Mailhe. О конденсации этиленовых углеводородов над Ni. J. des Usines à Gaz 54, 289/292 (1930).
 Образование жидких алифатических углеводородов наиболее удовлетворительно проходит при 330°. В присутствии геля SiO₂ и при 650° образуются по преимуществу ароматические углеводороды.
 A. Mailhe и Renaudie. Превращение бутилена в жидкие углеводороды. С. г. 192, 429/31 (1931).
 Бутилен-1, при однократном пропускании через гель SiO₂ при 659-700° дает жидкий продукт с выходом в 33%, который на 21% состоит из ароматических углеводородов. Бутилен-2 при 700° дает выход жидкого продукта — 38%, на 55% состоящего из ароматических углеводородов, среди которых отмечены также и нафталин и антрацен, отсутствовавшие при конденсации бутилена-1.
 A. Mailhe и Renaudie. О каталитической конденсации амиленов. С. г. 192, 561/63 (1931).
 Конденсация над гелем SiO₂ при 670° — 1) изоамилена (3-метилбутилен-1) и 2) пентена-2, показала следующие результаты. Изоамилен дал газообразные продукты крекинга на 47% олефинового характера и на 38% метан; пентен-2 — на 52% олефинового характера и на 34% метан. Жидкие продукты в обоих случаях непредельные и ароматические углеводороды.
 M. Otto. Превращение этилена и его гомологов в масла. Brennstoffchemie, 8, 321 — 3 (1927).
 Исследована полимеризация: этилена, пропилена и изобутилена при комнатной и повышенной температурах в присутствии BF₃. Показано, что Ni является хорошим промотором реакции. Образующиеся смазочные масла по вязкости выдерживают сравнение с нефтяными.
 A. Nasch, H. Stanley и A. Bowen. Синтетические смазочные масла. J. Inst. Petr. Techn. 16, 830/69 (1930).
 Детальное исследование свойств масел, образующихся при конденсации этилена в присутствии AlCl₃ под давлением в 60 атм. при комнатной температуре и при 75° и 100°.

Синтезы с ацетиленом, альдегидами, NH₃, H₂S

- E. Berl и K. Hofmann. Разложение и конденсация углеводородов. 2. Ацетилен. Ztschr. ang. Ch. 44, 259/61. 1931.
 Ацетилен пропускался при 600 — 700° над различными контактами со скоростью 60 л в час. Уголь, активированный Fe и Cu, показал худшие результаты, чем феррофоровые шары при добавке водяного пара к ацетилену. В этих условиях выход жидких продуктов достигал 98,8%.
 Chiko Fujio. Полимеризация ацетилена. J. Chem. Ind. Japan 31, 77 — 83 (1928). Ch. Abst. 1928, 2363.
 J. Reilly и J. Wéewland, J. Am. Ch. Soc. 50, 2564 (1928). Действие ацетилена на ароматические углеводороды в присутствии ртутных катализаторов.

S. Flood и J. Nienland. Каталитическая конденсация ацетилен с фенолами. *Am. Ch. Soc.* **50**, 2566 (1928).

H. Briscoe, J. Peal и P. Robinson. Получение тиофена при действии ацетилен на H_2S . *Am. Ch. Soc.* 1928. 285/.

А. Чичибабин и М. Опарина. Конденсация кротонового альдегида с аммиаком в присутствии окиси. *Ж. Х. О.* 1125 (1927).

Синтез анилина. *Przemysl. ch. B.* **13**. 397 — 401 (1929).

Автор нашел, что при применении никкеля на особом носителе, поглощающем HCl , выход анилина из C_6H_5Cl и NH_3 слегка увеличивается. Малые выходы анилина объясняются не отравлением катализатора, но обратимостью реакции, а также наличием некоторых побочных реакций.

Р. Зимаков. Каталитическое образование HCN из NH_3 и CO . *Ж. Х. О.* **61**, 929 (1929).

Исследована кинетика главной реакции $NH_3 + CO = HCN + H_2O$ (ранее указанной Mailhe и de Godon), а также побочные реакции. В качестве катализаторов испытаны: ThO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , V_2O_5 и UO_2 .

G. Bredig, E. Flood и E. Kortüm. О каталитическом образовании HCN из NH_3 и CO . *Z. Electr.* **36**, 1107/1023 (1930).

Исследовано влияние различных добавок к основным катализаторам на ход реакции и на некоторые соображения о ее механизме.

G. Bredig, E. Flood и E. Denime. К вопросу о каталитическом образовании синильной кислоты. *Z. f. Electroch.* **36**, 992/1003 (1930).

Исследовано образование HCN из NH_3 и 1) этилена, 2) ацетилен и 3) метана.

Наилучшие выходы дает ацетилен. Метан входит в реакцию только при 1000° , в присутствии глинозема как катализатора и в количестве только 16,7%.

G. Bredig, E. Flood и W. König. Об окиси церия, как катализаторе образования HCN . *Z. f. Electroch.* **37**, 2/11 (1921).

Реакции конденсации кислород - содержащих соединений

К. Кипо. Полимеризация метиловых эфиров высоконепредельных кислот. *J. Soc. Ch. Ind. Japan.* **33**. 305 — 312.

Нагревание в атмосфере H_2 и при температуре $230 - 290^\circ$ приводит, по видимому, к образованию полимеров с 4 членными кольцами. (Исходные кислоты содержали 3, 4 и 5 двойных связей).

В. Ипатьев и Г. Разуваев. Конденсация α -окси- и оксокислот при совместном действии катализаторов. *Ж. Х. О.* 1927, 1077.

В. Ипатьев и Г. Разуваев. Конденсация оксокислот под высоким давлением. *Ж. Х. О.* 1928. 908.

Г. Разуваев. Конденсация окси- и оксокислот. *Ж. Х. О.* 1928 912.

В. Ипатьев, Н. Орлов и А. Петров. О взаимодействии фенола с метиловым спиртом при высоких температурах и давлениях. *Ж. Х. О.* 1927, 181.

Bankini Chandra Ray. Каталитическое приготовление алкиланилинов в присутствии окиси тория. *J. Ind. Ch. Soc.* **5**, 383 — 6 (1928).

F. Davis и R. Elderfield. Каталитическое получение метиланилина. *J. Amer. Ch. Soc.* **50**, 1786 — 9 (1928).

A. Guyot и M. Fournier. Каталитическое приготовление первичных и вторичных аминов. *Bull. Soc. Ch.* **47**, 203 — 10 (1930).

Гидрирующие катализаторы (Ni, Co, Cu и Te) были использованы в реакции аминов с алкоголями с целью образования новых аминов.

Суммарно реакция выражается следующим уравнением



Работа проводилась в автоклаве с размешиванием, под давлением 15 — 20 атм.

Патентная литература

Превращение олефинов в высшие олефины и ароматические углеводороды. I. G. Farb. Англ. пат. 336 234, от 4. 5. 1929.

Олефины крекинга нагреваются под давлением до $350 - 800^\circ$ в присутствии Si или $FerroSi$. Предпочтительна атмосфера, стойкая к H_2S и не способствующая огложению C, например, саль V. 2 A.

Маслообразные продукты полимеризации бугадиена и его гомологов получают под действием нагревания и в присутствии Ni, Al, губчатого железа или SiO_2 (I. G. Farb. A. G. фр. пат. 683 284. Chem. Abstr. 1930. 4519).

Образование жидких углеводородов из газообразных олефинов тазов крекинга, коксоваль-ных газов и т. д. Защищается патентом I. G. Farb. (Англ. пат. 309 199, Ch. Abstr. 1930, 377).

Процесс рекомендуется проводить при $750 - 800^\circ$, под давлением и в присутствии железа или меди, покрытых слоем Sn, Al или Cr.

По америк. пат. 1745 028 (Ch. Abstr. 1930, 1390) жидкие углеводороды получаются из газообразных после предварительной их очистки, путем конденсации в присутствии $AlCl_3$ в растворе бензина.

Продукты конденсации, имеющие характер смазочных масел, образуются при действии олефинов на ароматические углеводороды с конденсированными кольцами в присутствии $AlCl_3$ и инертного растворителя (I. G. Farb, Фр. пат. 665 262. Ch. Abstr. 1930, 930).

При пропускании смеси C_2H_4 и C_2H_2 при 525 — 550° через $Cu - Mn$ трубку, покрытую Sn , получается с выходом в 130% бугадиен. Бензол образуется, если эта трубка покрыта Zn или Pb . Графит и хлориды тяжелых металлов также могут служить катализаторами этих реакций. (I. G. Farb. Англ. пат. 316 422. Ch. Abstr. 1930, 1649).

Алкилирование ароматических соединений может проводиться также под действием спирта в присутствии H_2SO_4 и пиросульфатов щелочных металлов (Verley. Англ. патент 288 122. Ch. Abstr. 1929, 395).

Жидкие продукты конденсации нафталина и газообразных олефинов образуются под давлением и в присутствии $AlCl_3$ (I. G. Farb. Фр. пат. 33 807. Ch. Abstr. 1929, 3718). Эта же конденсация может быть осуществлена в присутствии фосфатов Al , Cr , солей Zn и Mn . (I. G. Farb. Англ. пат. 327. 382. Ch. Abstr. 5044, 1930).

Карбазол и его гомологи конденсируются с C_2H_4 в присутствии $AlCl_3$ и др. катализаторов под атмосферным и высоким давлением, образуя продукты маслообразного и смолообразного характера. (I. G. Farb. Англ. пат. 327 746. Ch. Abstr. 1930, 5044).

Диолефины: бутадиен, изопрен и др. легко конденсируются с бензолом, толуолом, мезитиленом, тетралином около 80 — 90° под давлением и в присутствии щелочных или щелочно-земельных металлов, как это отмечается патентом (I. G. Farb. Фр пат. 677 748. Ch. Abstr. 1930, 3247).

Кислород-содержащие органические соединения (кетоны и кислоты) получают, если алифатические углеводороды подвергнуть действию CO под давлением и в присутствии $AlCl_3$. Например C_6H_{12} , нагретый до 60° в присутствии CO и $AlCl_3$ под давл. 126—150 атм., дал кислоту $C_6H_{12}O_2$ с т. к. 190—191° и кетон $C_6H_{12}O$ с т. к. 114—116° (I. G. Farb. Нем пат. 512 718. Chem. Abstr. 1931, 1258)

Жидкая смесь насыщенных алифатических кислород-содержащих соединений получается при действии CO на газообразные углеводороды в присутствии катализаторов и под давлением (M. Casale, Шв. пат. 139 179. Chem. Abstr. 1931, 709.).

Смесь хинолина, пиридина, нигрилов и т. д., пригодная для денагурации спирта и борьбы с вредителями с/хоз., получается при пропускании NH_3 (или анилина, диметиланилина и т. д.) с C_2H_2 , бутадиеном, ацетальдегидом или смесями их над катализаторами, состоящими из металлов 2-ой и 7-й групп при темпер. 300 — 500° (I. G. Farb. Англ. пат. 332:623. Ch. Abstr. 1931, 302).

Ацетальдегид образуется при пропускании смеси C_2H_2 и паров воды при темп. 150 — 500° над окисью алюминия, активированной дегидрогенизующими катализаторами, например, окисями или сульфидами Cd или Zn (Англ. пат. 332, 135 Ch. Abstr. 1931, 304).

Спирты из ацетиленов и водяного пара получают при пропускании указанной смеси над конденсирующими катализаторами (ZnO или соли Al на силикагеле), а затем над металлическими гидрирующими катализаторами (Fe , Cu или Pt) (I. G. Farb. Англ. пат. 334 223. Ch. Abstr. 1931, 963).

Ацетон из ацетиленов и паров воды получается при пропускании смеси при 275° — 725° над катализаторами: ZnO , Fe_2O_3 , $ZnCl_2$ (Com. Solv. Corp. Ам. пат. 1779 676. Ch. Abstr. 1932, 116).

Уксусная и другие кислоты получают конденсацией метилового спирта с CO в присутствии неорганических кислот при темпер. 300 — 400° и под давлением 300 атм.

Катализ пирогенного разложения

А. Разложение индивидуальных соединений

Z. Fischer и H. Bohr. Разложение метана при различных температурах и с различными катализаторами. Ges. Abh. Kenntnis d. Kohle 8, 27 — 94.

Разложение с образованием дегтя и H_2 , при пропускании через фарфоровую трубку, отмечается выше 850°. В присутствии катализатора — $BaSO_4$ отмечается образование небольших количеств непредельных углеводородов. В присутствии ZnO и K_2O разложение начинается при 700°.

C. Padovani и F. Magaldi. Пиролиз метана. Abt. III Congresso naz. Chim. pura appl. 1930, 730 — 9.

Скорость образования непредельных продуктов крекинга увеличивается с возрастанием скорости потока до известного предела, а затем уменьшается. Разведение водородом дает несколько большие выходы непредельных продуктов.

Каталитическое влияние никкеля на термическое разложение метана. Bull. Ch. Soc. Japan. 2 — 289 — 94 (19 7). Ch. Abstr. 1928, 716.

Пирогенное разложение: этана, этилена и пропилена в присутствии катализаторов. F. Frey и D. Smith. Ind. Eng. Ch. 29, 948.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсорбция 31, 36
 Автокатализ 6, 8
 Автооксидаторы 36, 58
 Адипиновая кислота 60, 210
 Азобензол 117, 119, 128
 Азосоединения 117
 Азот 15, 31, 61, 65, 89, 90, 103, 119, 145, 146.
 Азот закись 119
 Азот окислы 6, 8, 10, 38, 59, 90
 Азот окись 119
 Азот окись и двуокись 122
 Азотная к-та 21, 37
 Азотистые соединения 278
 Азотная к-та 6, 8, 14, 26, 44, 59, 64, 75, 76, 90
 Аконитовая к-та 128
 Акридин 65, 115
 Акридон 65
 Акриловая к-та 59
 Акролеин 23, 49, 59, 102, 176, 179
 Активность каталитическая г, 32, 37
 " различн. окислов 173
 Ализарин 65, 78
 Ализариновая синяя 66
 Алициловая кислота 187
 Алкалоиды 206
 Алкил иодистый 72
 Алкилиодиды 217
 Алкилпиперидин 184
 Алкилториаты 181
 Алкилхлориды 218
 Алкилы 21
 " иодистые 24, 25
 " хлористые 22
 Алкилцианиды 25
 Алкоголиз 80
 Алкоголь 5, 8, 17, 19, 75
 " аллиловый 59
 " метилпентиловый 126
 Алкоголяты 71
 " тория 41
 Аллил иодистый 145
 Аллиламин 206
 Аллилен 51, 74
 Аллилкетон 143
 Аллилмеркаптаны 185
 Аллиптиоцианат 143
 Альбумин куриного белка 17
 Альдегид 8, 9, 10, 16, 20, 22, 24, 33, 48, 49, 52, 56, 59, 61, 64, 118, 127, 131, 137, 143, 193, 198, 263
 Альдегид алифатический 104, 118, 121, 139
 " " приготовление 158
 " анисовый 52, 132, 200
 Альдегид ароматический 95, 105, 132.
 " бензойный 22, 24, 35, 39, 52, 59, 61, 62, 64, 77, 93, 105, 127, 132, 139, 140, 149, 197, 199, 200
 Альдегид валериановый 64
 " изомасляный 53
 " гептиоловый 129, 196
 " гликолевый 59, 64
 " глицериновый 56, 58, 64, 165
 " диизомасляный 53
 " изовалериановый 104, 137, 152, 196, 200, 210
 " изогептиловый 152
 " изомасляный 53, 104, 137, 139, 152, 196, 200
 Альдегид каталитическое изготовление 209
 " коричный 58, 59, 126, 129, 158
 " крононовый 6, 14, 22, 52, 74, 102, 131, 196, 197
 Альдегид куминовый 52, 59
 " масляный 53, 149, 196
 " метамасляный 53
 " метапропионовый 53
 " α -метилвалериановый 126
 " метилсалициловый 132
 " о-нитробензойный 197
 " нониловый 210
 " β -оксимасляный 74
 " ортонитробензойный 65
 " парамасляный 53
 " параоксibenзойный 64
 " парапропионовый 53
 " пентадециловый 263
 " пентаизомасляный 53
 " пропионовый 49, 53, 54, 101, 104, 148, 149, 196, 200
 " протокатеховый 64
 " разложение 148
 " салициловый 78
 " стеариновый 135
 " тетраизомасляный 53
 " толуиловый 149
 " триизомасляный 53
 " уксусный 14, 22, 24, 48, 52—54, 61, 64, 74, 75, 104, 106, 139, 149, 193, 198, 200
 Альдегид ундеканал 160
 " фенилпропионовый 126, 129
 " фенилуксусный 129
 Алдегиды алифатические 54
 " ароматические 53
 " ацетилирование 56
 " и кетоны в смеси с аммиаком 190
 " конденсация 56
 " неопределенные 102

- Альдегиды полимеризация 52
 „ приготовление из кислот 210
 „ соединение их со спиртами 193
 „ фенилгидразоны 151
 Альдоксими 49, 201
 „ алифатические 92, 120
 „ жирного ряда 49
 Альдоль 6, 14, 21, 23, 74
 Альдольная конденсация 52
 Аллюминиевое мыло 63
 Аллюминиевые стружки 14, 60, 220
 Аллюминиевый порошок 229
 Аллюминий 8, 14, 26, 157
 „ алкоголяты 71
 „ амальгамы 70
 „ безводный сульфат 172
 „ бромистый 23, 48, 69, 70, 71
 „ водный силикат 177
 „ нитрат 174
 „ окислы 233
 „ окись 19, 41, 173, 174, 175, 176
 252
 „ основные соли 177
 „ сульфат 23, 88, 179,
 „ феноляты 194
 „ фосфат 23, 178
 „ хлористый 6, 11, 21, 22, 38, 41, 42,
 48, 50, 52, 56, 57, 62, 68, 71, 107, 149, 150,
 196, 198, 218, 219, 221, 233, 233, 275,
 276
 „ безводный 62, 153, 180, 201, 217,
 232
 „ этилат 41, 54, 71
 Амарин 47
 Амидалин 26, 78
 ε - Амидокапроновой к-ты лактам 49
 Амидоантарная к-та 75
 Амиды 49, 54, 75
 „ гидролиз 73, 79
 „ жирных кислот 93
 „ замещенные 79
 „ кислот 200
 „ алифатические 120
 „ образование 222
 Амилламин 150
 Амилен 50, 73, 128, 131, 149
 Амилнитрит 26
 Амилсульфид 149
 Амилсукцинофенон 126
 p - Аминобензойная к-та 132
 Аминокислоты 224
 Аминомалоннитрилы 54
 Аминонафто 130
 Аминонитробензол 224
 Аминофенолы 91
 p - Аминоацетилсукцинокарбонная кислота
 133
 Аминоэтанол 64
 Амины 13, 15, 19, 22, 41, 61, 91, 92, 116, 119
 — 121, 126, 142, 150, 182, 183, 198
 Амины алифатические 183
 „ ароматические 110, 151, 183, 195
 „ образование 223
 „ ацелирование 15
 „ атилированные 224
 „ вторичные 92, 103, 104, 182
 „ смешанные алициклические
 183
 „ вторичные и третичные 166
 Амины жирные 150
 „ первичные 9, 165
 „ синтез 166
 „ третичные 92, 166
 Аммиак 18, 24, 35, 37, 41, 59, 61, 78, 90 —
 92, 103, 110, 116, 119, 146, 150, 151, 165,
 167, 181, — 184, 195, 198, 200, 215
 Аммоний азотнокислый 23
 „ бихромат 20
 „ изороданистый 49
 „ нитрат 35, 90
 „ нитрит 61, 90
 „ роданистый 24
 „ хлористый 18, 23, 26
 „ сернистый 7
 „ сернокислый 23
 „ соли 23, 186
 „ хлористый 23, 193
 „ Ангидриды двуосновных кислот
 94
 Анетол 138, 143
 Анизоин 52
 Анизидин 151
 Анизол 7, 82, 110, 199
 Анилиды 21
 Анилин 26, 39, 40, 61, 91, 92, 110, 111, 116,
 119, 126, 128, 132, 135, 138, 143, 146, 150,
 151, 155, 166, 181, 183
 Анилин алкилированный 181
 „ бергинизация 278
 „ бромистый 179
 „ солянокислый 65, 98
 Анилиновая черная 65
 Антидетонаторы 267
 Антрацен 10, 61, 62, 64, 65, 88, 139, 180, 199
 222, 273, 274
 Антрацен состав его бергинизата 275
 Антрахинон 61, 62, 64, 65, 201, 222
 „ сульфокислоты 201
 Аппарат для гидрирования масел 239
 „ Carleton и Ellis 240
 „ Erdmann 239
 „ Kimura 240
 „ Sabatier для гидрирования 83
 „ Schweerer 239
 „ Schlink 239
 „ Wilbo schewitsch 239
 „ Woltmann 240
 Арабиноза 45, 52, 180
 Арабит 64
 Арабикетоза 64
 Арабионовая к-та 45
 Арахидоновая к-та 235
 Арбутин 78
 Аргон 30
 Арилизопианаты 146
 Ароматические соединения 64, 132, 201
 „ синтез 219
 Ароматическое ядро 132, 135, 137, 139
 Асбест 28, 60, 236
 „ платинированный 7, 28, 59, 60
 „ позолоченный 60
 „ никкелированный 91
 „ покрытый медью 60
 „ пос-ребренный 60
 Аспарагин 75
 Аспарагиновой к-ты имид 75
 Асфальт 234
 Аццпфен 114

- Ацетали 20--24, 42, 59, 77, 104, 193
 " образование 20
 " расщепление 73
 Ацетальдегид 19, 21, 52 — 57, (см. уксусн. альдегид).
 Ацетальдоксим 92
 Ацетамид 93, 200
 Ацетанилид 224
 Ацетаты 62, 63, 76
 Ацетил хлористый 67, 221
 Ацетилацетон 106, 140
 Ацетилдифениламин 224
 Ацетилен 9, 10, 22, 50, 57, 61, 62, 74, 75, 99, 102, 103, 117, 118, 120, 122, 127, 129, 227, 231, 264
 Ацетилен дегидрированное 227
 " производные 12
 Ацетиленовая тройная связь 36, 46, 102, 127, 143
 Ацетиленовое кольцо 167
 Ацетиленететрабромид 69, 222
 Ацетилхлорид 48
 Ацетилирование альдегидов 56
 " аминов 20
 " мочевины 21
 Ацетилциклогексен 112
 Ацетилхлорамидобензол 48
 Ацетоброглюкоза 196
 Ацетон 51, 54, 56, 59, 92, 94, 105, 106, 132, 137, 139, 140, 148, 162, 197, 199, 205, 260, 261
 Ацетон оксим 92
 " получение его по методу Squib'a 33
 " из уксусной к. 106
 " этилацеталь 193
 Ацетонитрил 14, 55, 103, 200
 Ацетофенон 12, 93, 109, 124, 132, 221, 260
 " оксим 92
 Ацилоины 160

 Базилинового эфирного масла оксимен 101
 Бакелит 195
 Барит 21, 76
 Баритовая вода 45, 196, 198
 Барий, карбонат 206
 " окись 43
 " углекислый 23
 " хлористый 21, 22, 218
 " " 217
 Безводные окиси металлов 19
 Белое стекло 23
 Бензальдегид 53, 56, 105, 129
 α и β - Бензальдоксим 45
 Бензамид 222
 Бензантрон 167
 Бензгидрол 124, 157, 260, 162, 169, 171, 178, 181, 183
 Бензгидроламини 183
 Бензидин 48
 Бензил 94, 181
 " хлористый 67 — 69, 206, 218, 220
 Бензиламин 64, 103, 111, 116, 151, 165, 182, 206
 Бензиланилин 129
 Бензилацетон 93
 Бензин 233
 Бензинацетофенон 197
 Бензилбензилацетон 127
 Бензилиден хлористый 77
 Бензилиденацетат 57
 Бензилиденацетон 197
 Бензилиденгидриндон 197
 Бензилиденмалоновая к-та 199
 Бензилиденхлорид 77, 221
 Бензилмеркаптан 185
 2-4 - Бензилпиридин 224
 Бензилцианид 145, 215
 Бензилциклогексиламин 183
 Бензин 233, 244, 251
 " бакинский 233
 " крекинга 247
 Бензоат 62, 76, 190
 Бензоил хлористый 39, 122
 Бензоилацетон 94
 Бензоилбензойная к-та 222
 Бензоилпропионовая к-та 94
 Бензоилхлорид 223
 Бензоин 52, 94, 139
 Бензол 7, 10, 25, 35, 42, 57, 62, 64, 66, 71, 87, 89, 91, 93, 97, 105, 107, 118, 122, 123, 129, 137, 139, 145, 148, 154, 156, 166, 180, 181, 208, 220, 225, 253, 255, 257, 259, 260, 272
 " бромистый 221
 " гидрирование его 25
 " полиалкилированный 220
 " полихлориды 97
 " производные его 107
 Бензолное ядро 15
 Бензонитрил 55, 103, 165
 Бензотрихлорид 77
 Бензофенон 92, 94, 129, 139, 157, 160, 162, 178, 200, 208, 221
 Бензойная к-та 35, 61, 77, 111, 128, 129, 132, 156, 187, 188, 190, 208
 Бергинизация 268 — 284
 " азотистых соединений 27, 278
 " ароматических углеводородов 272
 Бергинизация ароматических углеводородов с конденсированными кольцами 277
 Бергинизация древесных отходов 280
 " каменного угля 280
 " кислородсодержащих соединений 277
 Бергинизация конденсированных ароматических углеводородов 273
 Бергинизация ароматических кольчатых систем 282
 Бергинизация кольчатых углеводородов 274
 " нафтен 271
 " нефтяных масел 284
 " олефинов 270
 " парафиновых углеводородов 270
 Бергинизация первичной каменноугольной смолы лисичанского угля 283
 Бергинизация пиридина 278
 " полинафтен 271, 272
 " предельных жирных кислот 278
 " полинафтен 272
 " " трициклических 271
 Бергинизация с молибденовым катализатором 278
 Бергинизация сапропелитовых (сапромикситовых) углей 282

- Бергинизация сернистых соединений 278, 279
 " смол 283
 " тиодифенилмочевины 272
 " фенолов 276
 " угля 280
 " холестерина 276
 Бериллий, окись 157, 163, 192
 Бесплатная лампа 16
 " Matignon и Traney 62
 Бегулол 133
 Бисдиазоуксусная к-та 79
 Бициклооктен 113
 Благородные металлы 32
 Блаугаз 242
 Богхеды 284
 Боксит 28, 174
 Бомба Ипатьева 171
 Борнеол 61, 80, 160, 176
 Бор фтористый 21, 50
 Борнилацетат 80
 Брассидиновая к-та 45, 208
 Бром 13, 26, 44, 67
 Бромаль 199
 Броманилин 98
 Бромбензол 15, 26, 70
 о-Бромбензойная к-та 126
 Бромиды 21, 70, 217
 Бромирование 22, 69
 Бромистоводородная к-та 42; 44, 75
 Бромнафталин 48
 Бромная вода 100
 Бромнитробензол 98
 Бромоводородная к-та 76
 Бромпроизводные 98
 Бромстирол 126
 Бруцин 128
 Бура 134
 Бутан 112
 " разложение 249
 Бутадиен 179
 1-3-Бутадиен 256
 1-3-Бутаналол 52, 135
 Бутандиол 106
 1-3-Бутандиол 179
 2-3-Бутанолон 106
 Бутанон - 2 92
 Бутиламин метил-третичный 104
 п-Бутилацетофенон 93
 Бутилбензол 93, 94, 132
 Бутилен 172, 176, 192
 Бутилизонитрил третичный 104
 п-Бутилэтилбензол 93
 Бутин - 2 51
 Бутираты 62, 212
 Бутарил хлористый 135
 Бутирилнафталин 94
 Бутиролактон 94
 Бутирофенон 92
 Валериановая к-та 35
 Валерилен 51
 Валеролактон 106
 Валерон 102, 127
 Ванадиева к-та 62
 Ванадий, окись 163, 171
 " пятиокись 62, 64, 65
 Ванилин 46, 57, 59
 Величины равновесия для спиртов и кислот 191
 Винилтриметилен 135
 Винная к-та 187
 Висмут 6
 Висмутовое мыло 63
 Виды катализа 6
 Влажность 8, 19, 58
 Внутримолекулярное отщепление воды от кетонов 198
 Вода 8, 10, 12, 18, 23, 24, 40, 58, 59, 73, 169, 170, 198
 Водка 64
 Водоотнимающие катализаторы 157
 Водород 5, 7—9, 11, 13, 14, 16, 18, 20, 23, 25, 26, 31, 33, 39—41, 68, 82, 89, 92, 98, 100, 104, 108, 121, 128, 137, 140, 144, 148, 152, 154—156, 165, 230, 235, 239, 269, 284
 Водород активированный 273
 " бромистый 48, 146, 179
 " для гидрирования 238
 " иодистый 8, 9, 21
 " мышьяковистый 6
 " отнятия его 153
 " перекись 5, 7, 8, 11, 12, 15, 16, 19, 25, 34, 37, 38, 63, 64
 Водород приготовление 83, 238
 " присоединение его 82
 " селенистый 6
 " сурьмянистый 6
 " тетраокись 35
 " фосфористый 173, 192
 " фтористый 26
 " хлористый 18, 26, 70, 193, 197, 199
 " сухой 169
 " цианистый 122
 Водородные ионы 10
 " установки для гидрирования 7
 Водяной газ 95, 96, 97, 235
 " пар 233
 Воздух 59
 Вольфрам, голубая окись 10, 171, 175, 176, 182, 185, 203
 Вольфрам окись 19, 149, 157
 " триокись 177
 Ворвань китовая 235, 237, 240
 Восстановление, не сопровождаемое одновременным присоединением водорода 89
 Восстановление водородом над никкелем 89
 " испорченного катализатора 28
 Восстановление с одновременным присоединением водорода 90
 Восстановление углекислоты 119
 Вулканизация каучука 8
 Высыхание масел 63
 Гадиновая к-та 45
 Галактобиоза 9
 Галактоза 9, 45, 64, 137, 140
 Галоидопроизводные ароматические 97, 224
 " алициклических углеводородов 219
 Галтоза 45
 Гваяковое дерево 36
 Гваякол 138
 Гексаацетилманнит 189
 Гексагидрафталид 130
 Гексагидроантрон 94
 Гексагидроаценафтен 130

- Гексагидроацетофенон 112
 Гексагидробензиламин 111
 Гексагидробензилънилан 129
 Гексагидробензоат 139
 Гексагидробензойная к-та 111, 128, 129, 132, 156
 Гексагидрогваякол 138
 Гексагидродурол 132
 Гексагидроцинхонин 129
 Гексагидрокарвакрол 110
 Гексагидронафталид 130
 Гексагидротимол 110
 Гексагидротолуоловая к-та 130
 Гексагидрофенантрен 114, 155
 Гексагидрофталат 139
 Гексагидротерефталевая к-та 156
 Гексагидрофталевая к-та 130
 Гексагидрофталимид 133
 Гексагидрохлортолуол 132
 Гексагидроцимол 110, 113
 Гексадекан 248
 Гексадешен 252
 Гексадиенал 193, 198
 Гексаметилбензол 51, 170, 220
 Гексаметилентетрамин 116, 196
 Гексаметилэтан 248
 Гексан 12, 100, 249
 2-Гексан 100
 1-3-4-5-7-8 гексаоксиантрахинон 66
 Гексоксибензол 135
 Гексафенилциклогексан 228
 Гексахлор 69
 Гексахлорпропан 57
 Гексахлорпропилен 218
 Гексахлортолуол 69
 α-Гексен 50
 β-Гексен 120
 1-Гексен 73, 246
 2-Гексен 246
 Гексилцикляид 201
 Гекситы 140
 Гексоза 45, 52
 Гелеборин 79
 Гелицин 78
 Гептаизобутиральдегид маслообразный 53
 Гептаметиленовое кольцо, гидрирование 113
 Гептан 121, 245
 „ нормальный 103
 5-Гептантиол 185
 Гептахлорпропан 57, 149, 218, 224
 Гептахлортолуол 69
 Гептен 121
 2-Гептен 50
 1-Гептен 246
 3-Гептен 73, 246
 Гептиламин 92
 α-Гептин 121
 Гераниол 101, 131, 140, 141, 160
 Гетерогенные стистемы 6, 10
 Гетероциклические системы 114
 Гидразин 26, 116, 146
 „ гидрат 17
 „ производные 146
 Гидразобензол 128
 Гидразоны 22, 146
 „ гидролиз 73
 Гидратация 73
 „ сопровождаемая расщеплением молекулы 75
 Гидриды промежуточные 125
 Гидринден 109
 Гидрирование 27, 85, 98, 101, 102, 106, 108, 112, 125
 Гидрирование ароматического и подобных ему ядер 143
 Гидрирование ароматических кислот 139
 „ „ спиртов над никкелем 89
 Гидрирование бензола 25
 „ бензольного ядра 106
 „ в газообразной среде 82
 „ в жидкой системе в присутствии металлических катализаторов 125
 Гидрирование в жидкой среде 236
 „ водородом в момент выделения 123, 144
 Гидрирование в присутствии никкеля 87
 „ дегтей 274
 „ жидких жиров 10
 „ „ „ и масел 235
 „ „ масел 142
 Гидрирование, метод высоких давлений 144.
 Гидрирование над никкелем при низких давлениях в жидких системах 140
 Гидрирование нафталинового кольца 113
 „ ненасыщенных кислот 26
 „ нитрилов 103
 „ октометиленового кольца 113
 „ парами муравьиной к-ты 124
 „ „ спиртов 123
 „ пентаметиленового кольца 112
 „ по методу Ипатьева 125, 136
 „ „ Paal 126
 „ „ „ Wilstatter 125, 129
 „ под атмосферным давлением 144
 Гидрирование с помощью бронзовой болванки по Sabatier и Mailhe 84
 Гидрирование смесью окиси углерода и воды 124
 „ соединений этиленового ряда 137
 Гидрирование, сопровождаемое одновременным расщеплением молекулы 116
 Гидрирование температура 87, 238
 „ тонко раздробленными металлами 39
 Гидрирование триметиленового кольца 112
 „ фенолов 138
 „ этиленовых углеводов 40
 Гидробензол 47, 48
 Гидрогенизация 84—86, 110
 Гидрогенизационный катализ 144
 Гидролецитин 128
 Гидролиз 21, 42, 75—80
 „ амидов 21
 „ в водных растворах 75
 „ в газообразной среде 80
 „ действие при нем кислот и оснований 42
 Гидролиз оксимов 73, 79
 „ семикарбазонов 73
 „ сероуглерода 80
 „ сложных эфиров 75
 Гидролитические расщепления 20, 104
 Гидронафталин 155
 Гидрохлорин 144

- Гидрохинон 36, 89, 106, 110, 138
 Гидроуры 25, 39
 Гипогеевак к-та 45, 235
 Гипохлорит 64
 Гликолевая к-та 187
 Гликоли 59, 64, 127, 179
 " ацетиленовые 130, 135
 Гликолиды 263
 Глина 23, 177
 " кислая японская 245
 Глинзем 19, 20, 23, 31, 33, 124, 149, 163, 167, 171, 176, 178, 182, 189, 193, 200, 201, 203, 207, 212, 216, 218, 259
 Глинзем аморфный 19
 " кристаллический 19
 Глиоксаль 59, 64
 Глицериды 80
 " кислот 235
 Глицерин 7, 16, 22, 23, 26, 48, 56, 58, 59, 64, 165, 179, 188, 189
 Глицерин моноксалат 210
 " регенерированный 210
 " эфиры 75
 Глюкоза 16, 36, 45, 78, 137, 140
 Глюкозиды 9, 4², 78
 " расщепление 73
 Глюконовая к-та 45
 Глютировая к-та 216, 222
 Гомогенные системы 10
 Гомологи бензола 107
 Гопкалит 271
 Горчичные масла 79
 Графит 200
 Графитовые тигли 173, 177
 Гулоза 45
 Гумин 282
 Гуммиарабик 17, 18

 Давление влияниие его на катализ 9,10, 31
 " на скорость омыления 76
 Двойная связь между углеродом и азотом 103
 Двойная связь между углеродом и кислородом 104
 Двойная связь этиленовая 131
 Двойная соль цианистых калия и меди 23
 Двойные и тройные углеродные связи 135
 Двуосновных кислот ангидриды 94
 Дегидратация 19, 260
 " совместная спиртов и углеводородов 180
 Дегидратация спиртов 177
 " фенолов 194
 Дегидрацетугкусная к-та 93
 Дегидрирование 153—168
 " алифатических углеводородов 154
 Дегидрирование ацетиленовых углеводородов 227
 Дегидрирование аминов 165
 " гидроароматических углеводородов 154
 " многоатомных спиртов 165
 " первичных и вторичных спиртов 161
 " спиртов 101, 157, 162
 " углеводородов 147
 Дегидрирующие катализаторы 40, 153—168
 Дегидрогенизация 108, 152, 153—168, 256

 Дегидроморфин 64
 Дегидрослизевая к-та 180
 Деготь каменноугольный 244
 Деготь первичный 283
 Дегти 264
 Дезоксилбензоин 94
 Декагидроантрацен 139
 Декагидроафталин 114, 128, 133, 139
 Декагидронафтол 176
 α - и β -Декагидронафтолы 139
 Декагидро- β -нафтол 114
 Декагидрофлуорен 109, 155
 Декагидрохинальдин 105
 Декагидрохинолин 115, 128, 129, 139
 Декалин 255
 " разложение 256
 Декан 140
 Деканол 140
 Декарбоксилирование 262
 Декстрин 5, 21, 77, 78
 Денитрирование 8
 Детонация бензина в моторе 267
 Деполимеризация 55
 Детонационные характеристики 245
 Действие кислот и оснований при гидролизе 42
 Диазобензол, калиевая соль 49
 Диазобензолгидрат 145
 Диазобромиды 146
 Диазосоединения 22, 145
 " ароматические 15
 Диазосоль 146
 Диазоэфир 8
 Диализ 17
 Диалкилсульфид 150, 184
 " первичный 149
 Диаллилбензол 255
 2 - 4 - Диамегил - 3 - пентанон 92
 Диамилен 50
 Диамины 91
 Диантрил 273
 Диацетил 106
 Диацетилморфин 128, 129
 Диацетоналкоголь 172
 Диацетонитрил 55
 Дибензил 94, 100, 108, 127, 137, 139, 140
 Дибензиламин 103, 182
 Дибензиланилин 181
 Дибензилацетон 127
 p - и o - Дибензилбензол 180
 Дибензилиденацетон 127, 197
 Дибензилкетон 94, 109
 1 - 2 - 4 - Дибромфенол 98
 1 - 1 - Дибромэтилен 220
 Дибромянтарная к-та 44
 Дизинил 47, 51
 Дигалоидные производные 220
 Дигексагидробензиламин 111
 Дигептен 121
 Дигидробензол 179
 Дигидродифенил 257
 Дигидроиндол 134
 Дигидрокамфорон 94, 102
 Дигидросафрол 102, 131, 138
 Дигидросоединения 128
 Дигидротетрагидрофенантрен 114
 1 - 2 - Дигидротетразины 48
 1 - 4 - Дигидротетразины 48
 Дигидрофенантрены 114, 139

- Дициклогексилбутан 108
 Дициклогексилметан 94, 108, 109, 129, 256
 1-5 - Дициклогексилпентон 256
 1-5 - Дициклогексилпропан 108, 109
 Дициклогексилсульфид 150
 Дициклогексилфенилметан 108
 Дициклогексилэтан 137
 α - α - Дициклогексилэтан/108
 α - β - Дициклогексилэтан 108
 1-2 - Дициклогексилэтан 256
 Дициклононан 109
 Дициклопентиламин 92
 Диэтилаллен 14,46
 Диэтилаллиллен 14,46
 Диэтиламин 90, 103, 104
 Диэтиламмоний, хлориды 193
 Диэтиланилин 111, 152, 181
 Диэтилбензол 220
 α - β - Диэгилиндол 115
 Диэтилкарбинол 183
 Диэтилкетон 132
 Диэтилфенол 109
 Додекагидроантрацен 10,88
 Додекагидрофенантрен 114, 155
 Додекагидротрифенилен 155
 Доремол 133
 Доремон 133
 Древесина, бергинизация 279
 Древесные отходы, бергинизация 280
 Дульцит 64, 137, 140
 Дуодецен 50
 Дурол 132
- Железные стружки** 161
Железо 15, 26, 39, 40, 68, 75, 118, 139, 147, 157, 161, 205, 227, 233
Железо борат 63
 „ бромистое 70
 „ восстановленное 32, 227
 „ закись 35, 147, 204 207
 „ металлическое 226
 „ мыло 63
 „ окись 19, 61, 62, 147, 167, 168, 269
 „ опилки 229
 „ пентакарбонил 267
 „ порошок 70, 77
 „ соли 6,23, 64—66
 „ сульфат 65, 179
 „ хлористое 52, 70, 218, 223
 „ хлорное 7, 22, 68, 70, 193, 223, 224, 234, 272
Железо щавелевокислосое 63
Жир гусиный 235
 „ рыбный 237, 240
 „ свиной 235,240
 „ тресковый 235
Жирные альдегиды и кетоны 122
 „ кислоты 204,205
Жиры 235,240
 „ жидкие 235
 „ продажные 241
 „ твердые 137
- Зародышевый метод** 18
Замыкание и изменение кольца 47, 222
 „ кольца вследствие отнятия водорода 66
Замыкание кольца у многоатомп. спиртов, сопровождаемое отщеплением воды 180
- Золото** 11, 18, 60, 68
 „ тонко измельченное 32
- Идоза** 45
Иенское стекло 23
Известковая вода 21, 45
Известь 21, 41, 76, 196, 197, 204, 207, 226
Изготовление чистого этана для холодильных установок 100
Изоамиламин 64, 165, 182, 206
Изоамиланилин 181
Изо милацетат 215
Изоамилкарвеол 133
Изоамилмеркаптан 149
Изоамилнитрит 91,92
Изоамилпиперидин 184
Изоамилцианид 103
Изообутан 112
 „ разложение 249
Изобутилацетат 76
Изобутилбромид 22, 48
Изобутилен 50, 73, 175, 176
 „ распад 251
Изобутилизоамиламин 183
Изобутилниитрит 91, 92
Изобутилцианид 165, 166, 201
Изобутират 76
Изовалериановая к-та 207
Изовалериановой к-ты эфир 101
Изогексан 112
Изодульцит 78
Изокаифен 139
Изокапронитрил 103
Изокро.оновая к-та 126
Изомасляная к-та 54, 192, 205, 207
Изомеризация 44, 220
Изонитрил 103, 121
Изонитрометан 119
Изооктан 245
Изооксимы 49
Изоолеиновая к-та 74
Изопентан 112, 166
 „ пиролиз 249
Изопрен 14, 24, 51, 179, 198
Изопреновая лампа 256
Изопропил иодистый 145
Изопропиламин 92, 182
Изопропилацетилен 46
Изопропилбензоат 215
Изопропилбромид 23, 48
Изопропилиденциклопентанон 126
Изопропилмеркаптан 185
Изопропилнитрит 91
Изопропилциклогексан 107, 108
Изопропилциклопентанон 126
Изопропилэтилен 46, 176
Изосафрол 102, 131, 138, 143
Изоцианиаты 79
Иотуфон 47, 128
Изоферон 261
Изоцианаты 104
Изоцингиберин 133
Изоэйгенол 131, 138
Имиды 73, 75
Ичверсия сахара 10, 21, 42
 „ сахарозы 77
Инданон 197
Инден 52, 258

- Индиго 35, 39, 144
 Индигогин 144
 Индолы 22, 117, 134, 151, 152, 166
 " замещенные 151
 Индуцированные реакции 35
 Инозит 135
 Иод 6, 8, 11, 13, 26, 35-37, 39, 67, 69, 151, 172, 201
 Иод треххлористый 21, 67
 " хлористый 21, 67
 Иодбензол 98
 Иодиды 21
 Иодирование 22, 70
 Иодистоводородная к-та 25, 42, 44, 75, 76
 Иодистый метил 24
 Иодные числа 235
 Иодопроизводные 98
 Иодюр 22
 2-Ионон 100
 α - и β -Иононы 47, 128, 129
 Иридиевая чернь 136
 Иридий 16
 " коллоидальный 17; 60
 Итаконовая к-та 45, 128
- Кадмий 6**
 " восстановленный 203
 " меркапид 149, 150
 " окись 163, 207
 " сернистый 149
 " сульфат 149
 " хлористый 22
- Калий 21**
 " безводный муравьинокислый 202
- Калий бензоат 139**
 " бикарбонат 134
 " бисульфат 23, 179, 188
 " бромистый 146
 " едкий 21, 23, 43, 196
 " сухой 146
 " железистосинеродистый 39
 " железосинеродистый 39
 " иодистый 23, 35, 37, 224
 " медистосинеродистый 64
 " мышьяковистокислый 36
 " перманганат 8
 " платинохлористоводородный 18
 " сульфат 65
 " тетраокись 35
 " ук уснокислый 24
 " фталат 139
 " хлорноватистый 26
 " цианистый 23
- Кальций, карбонат 39, 207**
 " муравьинокислый 209
 " окись 43
 " сульфат 23, 177
 " углекислый 23, 38, 39, 206
 " ук уснокислый 38, 39
 " фенолят 194
- Камфен 128, 146**
Камфарный ангидрид 95
Камфен 118, 128, 133, 139, 140, 155
Камфора 61, 95, 133, 146, 160, 179
Камфорная к-та 61, 206
Камфорон 102
Каслин 22, 63, 177, 179, 198
Каприлен 100
- Капроновая к-та 205, 208**
Карбазол 115
Карбазол, бергинизация 278
Карбиламин 103
Карбонаты 123
Карбоновые кислоты 19
Карвакрол 110, 194, 195
Карваментен 16
Карвоментол 132, 179
Карвоментон 133, 139
Карвон 113, 128, 132, 139
Карвотанкетон 132
Кариофиллен 129
Касторовое масло 81
Катализ, виды его 6
 " в крекинг-процессе 242, 267
 " влияние давления 9, 10, 31
 " влияние температуры 9
 " влияние электричества 32, 173
 " бергинизация 268
 " и растворимость 20
 " история 5
 " минеральными кислотами 186
 " общее объяснение его 37
 " окислительный в присутствии меди 39
Катализ, определение его по Ostwald'у 32
 " побочные реакции при нем 27
 " понятие о нем 5
 " порошкообразное состояние как условие его 32
Катализ промежуточные соединения при нем 37
Катализ скорость как условие его 37
 " сопряженный 33-35, 37
 " теория его, основанная на промежуточных реакциях 43
Катализ физическая теория его 30
 " химическая теория его 33
Катализаторы 5, 12, 141, 226, 245
 " активирующие водород 273
 " активность их 11
 " в молекулярной форме 13
 " в различной степени дисперсности 13
Катализаторы в установках по крекингу 243
 " водоотнимающие 182, 203
 " восстановление их 27, 28
 " дегидрирующие 40, 173, 174
 " действующие по двум направлениям 203
Катализаторы железоглиноземные 273, 277
 " загрязнение их 27
 " измельчение их 11
Катализаторы, испорченные 27
 " количество 9, 10, 237
 " меднохромовые 278
 " металлические 8
 " молибденовые 277
 " бергинизация с ними 278
Катализаторы никелевые 14, 278
 " окиси 194
 " аморфные и кристаллические 18, 19, 27
Катализаторы окисления 36, 58
 " окислы 18, 19, 27, 215
 " омыления 75
 " отравление их 25

- Катализаторы** отрицательные 7, 8
 " отщепляющие водород 203
 " " воду 169, 174
 " поверхность их 11
 " пористые 6
 " постоянство их 237
 " приготовление их 19
 " продолжительность действия 25
Катализаторы селективного действия 266
 " смесь их с недействительными веществами 28
Катализаторы смешанного действия 174, 182
 278 " смешанные никкель - медные
Катализаторы твердые 6, 11
 " устарение их 27
 " физическая конденсация в порах их 33
Катализаторы хлориды 223
 " щелочи 79
 " элементы 173
Каталитическая активность 6
 " " и величина поверхности металла 37
Каталитическая активность тонко измельченных металлов 32
Каталитическая бергинизация и крекинг первичной смолы 283
Каталитическая дегидратация многоатомных спиртов 179
Каталитическая сила 30
 " этерификация в газообразной системе 189
Каталитические реакции 6
 " " механизм их 30
 " " пористость как объяснение их 30
Каталитические реакции с выделяемыми промежуточными соединениями 37
Каталитические реакции с невыделенными промежуточными соединениями 39
Каталитические реакции скорость их 9
Каталитическое гидрирование 27
 " действие окислов 174
 " образование эфиров в жидком состоянии 186
Каталитическое окисление летучих органических соединений 19
Каталитическое отщепление воды от спиртов в присутствии аммиака или аминов 181
Каталитическое превращение спирта в соответственный предельный углеводород 178
Каталитическое разложение ангидридов кислот 211
Каучук 24
 " искусственный 51
 " синтез 193
Кварц 31
Кварцевый песок 172
Квасцы аммонийные 193
Кварцитин 78
Кварцитрин 78
Керосин 72
Кетины 200
Кетогидрофураны 47
γ-Кетокислоты 49
Кетоксисмы 201
 " алифатические 92, 120
Кетоксисмы ароматические 92
 " гидроароматические 92
Кетоны 10, 19, 20, 28, 41, 49, 54, 56, 73, 118, 121, 127, 131, 137, 139, 143, 193, 198, 200, 207, 261, 263
Кетоны алифатические 105, 137
 " алициклические 105, 146
 " ароматические 93, 106, 109, 121, 139 бергинизация 278
 " изомерные насыщенные 101
 " конденсация 56
 " непредельные 102
 " образование в жидкой среде 208
Кетоны, полимеризация 54
 " приготовление 209
 " разложение 148
 " с двумя ароматическими радикалами 94
Кетоны симметричные, получение 206
 " синтез 221
 " хлорированные 57
 " фенилгидразоны 151
 " циклические 49
Кетонокислоты 105
Кетоноспирты вторичные 160
Киофенин 55
Кизельгур 236
Кислород 5, 8, 13, 18, 21, 31, 32, 34, 36, 37, 39, 63, 64, 89, 90, 130
Кислород окисление им 58, 63
Кислород-содержащие соединения 277
Кислотные пары 7
Кислоты ароматические 111, 190, 205, 207, 263
Кислоты влияние их на гидролиз 78
 " двуосновные, их ангидриды 94
 " жирные 8, 22, 75
 " предельные 278
 " как катализаторы 79
 " минеральные 6, 7, 20, 172
 " крепкие 20, 193
 " органические 20, 24
Кислоты органические одноосновные 204
 " простые жирного ряда 187
 " расщепление 41, 75, 210
 " с разветвленными цепями 207
 " этиленового, ряда 235
Клупанодоновая кислота 235
Кобальт 15, 40, 117, 118, 147, 148, 157, 227, 231
Кобальт борат 63
 " восстановленный 32, 147
 " карбонил 147
 " окись 19, 61, 283
 " опилки 229
 " сернистый 277
 " соль 64
 " хлористый 22
 " хлориды 68
Кобальтовое мыло 63
Кодеин 134
Кокс 13, 61, 288
Коллидин 167
Коллоидальные металлы 17
Колхицин 128
Конденсация 23, 44
 " альдегидов и кетонов 198
 " " в жидкой среде 196
 " альдольная 52

- Конденсация в газообразной системе 198
 " вызываемая безводными хлоридами в алифатическом ряду 224
 Конденсация органических соединений по Крафту и Фриделю 22
 Конденсация с выделением спирта 201
 " присоединением разнородных молекул 56
 Конденсация фенолов с альдегидами 195
 Конденсированные кольчатые системы, бергинизация 282
 Кониферин 78
 Контактные установки 5
 Коричная к-та 24, 59, 126, 127, 143, 144, 187
 Крахмал 5, 21, 31
 п - Крезилкарвакрилоксид 194
 Крезол 27, 89, 116, 194, 195, 276
 о - Крезол 109, 160, 194
 Крекинг 225, 232, 242—267
 " бензола 257
 " бициклических нафтенов 256
 " гексадецена 252
 " "п" — гексана 248
 " гидрогенизация 256
 " исследование Gault и Hessel 248
 " кетонов 260, 262
 " кислот 262
 " нафтенов 254
 " нафтеновых кислот
 " непредельных циклических углеводородов 255
 Крекинг оксикислот 263
 " опыты Solant 248
 " парофазный 244, 245
 " синтола 262
 " соединенный с гидрированием 244
 " спиртов 259
 " технология его 247
 " тяжелых нефтяных остатков 256
 " установки для него 243
 Крекингпромышленность, размеры 243
 Кремнекислота 19, 20, 28, 40, 149, 163, 203, 226
 Кремнекислота кристаллическая 174
 Кротонилен 51, 74
 Кротоновая к-та 102, 126, 128, 187, 210
 Ксилол 109, 194
 1-3-4 - Ксилол 194, 195
 1-3-5 - Ксилол 261
 Ксилидин 111
 Ксилоза 45
 Ксилол 35, 54, 67, 68, 123, 132, 232, 252, 259
 м - Ксилол 155, 232
 Ксилоновая к-та 45
 п - Ксилохинон 106
 Кумарон 258
 Куминоин 52
 Кумол 155
 Купрен 121, 228

 Лактом - ε - амидоапроновой кислоты 49
 Лактиды 263
 Лактоны 263
 Ламин 104
 Ламингова масса 89
 Латунь 162
 Лауриновая к-та 208
 Левулиновая к-та 105, 187

 Левулоза 45, 137, 140
 " рацемическая 52, 56
 Лецитин 26, 128
 Лейкосоединения 144
 Лигнин, бергинизация 279
 Лизальбиновая к-та 17
 Лаксоновая к-та 45
 Лимонен 16, 113, 120, 133, 139, 155
 α - Лимонен 47
 Лимонная к-та 7, 26, 178
 Линалол 101, 131, 143
 Линоевая к-та 235
 Литий углекислый 208
 Льняная к-та 128
 Люксова масса 128

 Магний 14, 16, 72
 " безводный сульфат 28
 " порошок 229
 " сульфат 23, 65, 179
 Магний — алкилхлориды 24
 " — иодэтил 54
 " — органические соединения 7, 21, 24, 71, 79
 Маковое масло 63
 Малахитовая зелень 144
 Малениновая к-та 42, 66, 126, 128
 Малоновая к-та 24, 199, 222
 Мальтоза 78
 Маннит 35, 137, 140
 Манноза 35, 45
 Манноновая к-та 45
 Марганец 14, 36, 62, 69
 " ацетат 64
 " борат 63
 " гидрат окиси 63
 " закись 33, 148, 162, 207, 208, 210
 " мыло 63
 " окись 19, 61
 " переокись 19
 " порошкообразный 60
 " соли его 6, 23, 62, 64
 " сульфат 65
 " хлориды 68
 Марена 78
 Масла высоковязкие смазочные 251
 " высыхающие 63, 81
 " гидрированные 240
 " жидкие 137, 235
 " нефтяные 284
 " окисление 63
 " тяжелые смазочные 225
 Масло гвоздичное 240
 " земляных орехов 235, 240
 " какао 81, 235, 240
 " касторовое 235, 241
 " кунжутное 235
 " льняное 235, 240
 " маковое 235
 " миндальное 238, 240
 " оливковое 235, 240
 " рапсовое 235
 " хлопковое 235, 240
 Масляная к-та 102, 192, 205
 Медная бронза 15
 " сетка 15
 " спираль 15
 Медь 6, 9, 10, 15, 33, 39, 40, 49, 60, 61, 118, 119, 121, 123, 140, 149, 156, 157, 158, 1 ,

- 165, 166, 179, 180, 206, 214, 224, 228, 230, 233
- Медь бромистая 22, 146, 151
- в виде проволоки 228
 - в листочках 228
 - восстановленная 32, 60, 147, 155, 157, 173, 227, 235
- Медь восстановленная (фиолетовая рыхлая) 203
- Медь закись 19
- влажная 145
 - иодистая 22, 223, 224,
- Медь коллоидальная 17
- легкая 164
 - окись 19, 61, 62, 140
 - опилки 229
 - оранжево-красная плотная 159
 - порошок 145, 178, 224
 - соли ее 65, 145
 - сульфат 24, 65, 146
 - фиолетовая 158
 - хлористая 22, 71, 145, 146, 151, 224
- Мезаконовая к-та 44, 45
- Мезитил окись 102, 126, 127, 137, 140, 172, 197, 260
- Мезитилен 51, 71, 220, 260
- Мезобензодиазотрон 167
- Мезонафтодизантрон 167
- Мелиссиновая к-та 208
- Ментан 19, 105, 112, 133, 139, 176, 179
- 2—3 — Ментадиол 110
- Ментен 112, 155
- Ментол 132
- Ментон 46, 92, 132
- Меркаптаны 19, 20, 41, 149, 185,
- вторичные 150
 - синтез 184
- Метабромтолуол 70
- Метакрезол 62, 109
- Метаксилол 220
- Металлы 49, 140, 153, 157, 161, 214
- безводные окислы их 19, 153, 173
 - благородные 32
 - катализаторы 153
 - коллоидальные 17
 - неблагородные 140
 - окиси 167, 207
 - окислы 61, 157, 163, 164, 229
 - платиновой группы 36, 60, 135, 144
 - раздробленные 148, 154, 173, 205, 225
 - сернистые 274
 - соли 153
 - хлористые 62
 - щелочно-земельные 206
- Металлорганические соединения 267
- Метальдегид 19, 52, 53
- Метаметилциклогексанол 109, 160
- Метаметилциклогексилламин 111
- Метан 10, 60, 89, 90, 95, 99, 105, 115, 116, 117, 124, 137, 148, 166, 205, 249, 250
- Метанитробензилхлорид 221
- Метанитробензофенон 221
- Метанитротолуол 214
- Метанол 214
- Метастироль 159
- Метатолуидин 110
- Метафталевая к-та 130
- Метахлораль 53
- Метахлоранилин 151
- Метапциклогексиланилин 111
- Метаэнантол 53
- Метил иодистый 145
- β-Метиладипиновая к-та 210
- Метилал 193, 196
- Метилаллен 193
- Метилаллилбензол 255
- Метиламиллацетилен 74
- Метиламин 90, 119, 122
- Метиланилин 25, 111, 151, 181, 183
- Метилацетат 75, 76, 80
- Метилацетилацетон 106
- Метилбензоат 215
- Метилбутан 100
- 2-Метилбутан-1-3-диол 179
- 1 - Метилбутен 100
- Метилбутилфенол 109
- Метилгексанол 102
- 2-Метил-5-гексен 246
- 3-Метил-5-гексен 246
- 3-Метил-5-гептэнон 102
- Метилгептэнон 128
- 3-Метил-гептэнон-5-он 102
- Метиленициклопропан 47
- Метилизобутилкарбинол 127
- Метилизобутилкетон 102, 126, 137, 140
- Метилизонитрил 104
- Метилизопропилбензол 107, 232
- Метилизопропилкетон 198
- п-Метилизопропилциклогексан 107, 112
- 1-3-Метилизопропилциклопентан 94
- Метилиндон 166
- α-Метилиндол 115
- 3-Метилиндол 151
- Метилнитриты 91, 92
- Метилортотолуидин 166
- Метилпентанол 129
- Метилпентаметилен 106
- Метилпентанон 129, 140
- Метилпентен 73
- 3-Метил-2-пентен 246
- Метилпропилбензол 255
- Метилпропилкарбинол 114
- Метилпропилкетон 114
- Метилпропиллоктан 100
- 5М-етилпропилоктен 100
- Метилсерная к-та 76
- α-Метилтетрагидрофуран 114
- Метилтолуидин 166
- 2-Метил-4-фенил-3-бутин-2-ол—127
- Метилформиат 54, 214
- α-Метилфуран 114
- Метилфурфурол 114
- 6-Метилхинолин 114
- Метилцианиды 25, 145
- Метилциклобутан 50
- Метилоциклогексан 47, 107, 108, 110, 113, 129, 135, 139, 154
- Метилциклогексанол 183
- о-Метилциклогексанол 109
- Метилциклогексанон 132
- гидразоны 146
- β-Метилциклогексанон 92
- Метилциклогексилламин 183
- Метилциклогексен 120
- Метилциклопентан 94, 156, 259
- Метилциклопентанкарбоновая к-та 156
- Метилциклопентанон 94

- α-Метилциклопентанон 105
- β-Метилциклопентанон 210
- Метил-β-циклопентанон 105
- Метилциклопропен 112
- Метилэтилacroлеин 140
- Метилэтилацетилванилин 132
- Метилэтилацетилен 46
- Метилэтилбензол 255
- p-Метилэтилбензол 93
- Метилэтилбутадиеп 46
- Метилэтилкарбинол 132
- Метилэтилкетон 132
- α-Метил-β-этилпропенал 126, 129
- Метилэтилциклогексан 112
- p-Метилэтилциклогексан 107, 108
- 1-Метил-2-этилциклогексен 112
- Метод высоких давлений (гидрирование) 144
- Метод гидрирования под атмосферным давлением 144
- Метод синтеза ароматических соединений Фриделя и Крафта 219
- Метоксипропилбензол 138, 143
- Метоксипропилциклогексан 138
- Механизм каталитических реакций 30 сопряженного катализа 37
- Механическое перемешивание жидкостей 11
- Минеральные кислоты 6, 7, 20, 186 соли 23
- Минимальная температура диссоциации 273
- Миристиновая к-та 209
- β-Мирцен 51
- Многогалогидные соединения 218
- Молекулярные расщепления 145
- Молибден 68, 171, 284
 - пятихлористый 69
 - соединения его 277
 - сизая окись 163, 182, 185, 204
 - трехсернистый 277, 279
 - хлориды 69
 - хлористый 22
- Молибденовый катализатор, бергинизация с ним 278
- Молочная кислота 26
- Монобромбензол 69, 98
- 1-4-Монобромтолуол 98
- 1-4-Мон. бромфенол 98
- Монобромэтилен 220
- Монодобензол 98
- β-Моносulьфокислота 201
- Монохлорбензол 68, 97
- Монохлоруксусная к-та 67
- Моноэтиламин 103, 104
- Морфин 134
 - солянокислый 64
- Морфий 26
- Мочевина 20, 104
- Муравьиная к-та 16, 20, 23, 26, 33, 41, 51 58, 78, 124, 144, 149
- Муравьиная к-та разложение 202
- Муратарация 45
- Мыла 63
 - как фактор отбеливания 63
 - степень вредности 26
- Мышьяк 6, 7, 26
- Мышьяков я к-та 170
- Мышьяковистая к-та 18, 26
- Натрий 7, 14, 25
 - азотистокислый 146
- Натрий ацетат 16, 24, 186
 - бензоат 139
 - гидрид 274
 - едкий 21, 43, 148, 196, 197
 - коричнеокислый 39, 140
 - металлический 145
 - муравьинокислый 148
 - безводный 202
 - нитрит 26
 - сангонат 134
- Натрий сернистый 237, 277
 - сульфат 17, 237
 - тартрат 16
 - тетрагидросантонат 134
 - тиосульфат 26
 - углекислый 17
 - уксуснокислый 24, 196
 - фенилпропионат 140
 - фенолят 15
 - формиат 16
 - циклогексилпропионовокислый 139
 - этилат 197
- Нафталин 56, 65, 91, 113, 208, 133, 139, 199, 223, 232, 256, 258, 273
- Нафталиновая к-та 187, 207
 - ангидрид 130
 - натриевые соли 140
- α-Нафталиновая к-та 187
- Нафталиновое кольцо 113
- Нафтап 114
- Нафтены 50, 253, 254
 - бергинизация 271
 - крекинга, строение 253
 - моноциклические 272
 - нефти высокомолекулярные 256
- Нафтиламин 116, 150
- γ-Нафтиламин 91, 120, 151, 181
- β-Нафтиламин 151, 181
- α-Нафтилметилкетон 94
- β-Нафтилметилкетон 94
- Нафтолы 13, 194, 195
- α-Нафтол 114, 116, 139, 144
- β-Нафтол 139, 144
- α-β-Нафтоп. рилы 215
- Неоднородные системы 11
- Неорганические основания 21
 - соли кислородсодержащих кислот 23
- Непредельные кислоты 102, 263
 - ароматические 101
- Непредельные органические соединения 8
- α - Непредельные углеводороды 120
- Неустойчивые соединения 37
- Нефть американская 225, 232
 - галлийская 231
 - кавказская 107, 231
 - мексиканская 233
 - пенсильванская 226
 - переработка 232
 - русская 233
 - теория возникновения 231
- Никелевая пезма 28
- Никкель 7—11, 14, 15, 19, 20, 25, 26, 33 40, 49, 61, 64, 75, 89, 95, 97, 99, 100—108, 110, 112, 114, 121, 136, 137, 139, 141, 113, 147, 148, 151, 155, 156, 157, 161, 165, 166, 178, 198, 214, 226, 227, 229, 236, 238, 272
- Никкель азотистый 90

- Никкель** активный 93, 109
 борат 63
 восстановленный 32, 60, 87, 150, 154, 173, 203, 205, 228, 230, 235, 271, 280
 гидрирование в его присутствии в газообразной среде 88
 как катализатор 82, 87, 88, 116
 карбонил 39, 147, 236
 „ недоокись 20, 142
 „ окислы 141
 „ окись 19, 20, 61, 62, 138, 142, 270, 280, 283
 „ действие ее на углерод 39
 „ опилки 229
 „ отравленный 100
 „ соли 64, 236
 „ органические 236
 „ сульфат 65
 „ хлорстый 22, 237
 α-β-γ Никкель 87
 Нитрагы 39, 90
 Нитрилы 9, 54, 55, 73, 75, 121, 151, 200, 201
 „ алкифатические 103
 „ ароматические 103
 Нитриты 39, 90
 Нитроанилин 120
 Нитроацетофенон 126
 о-Нитробензилденацетон 197
 Нитробензол 39, 40, 66, 91, 119, 122, 123, 126, 135
 Нитробромбензол 120
 Нитрование ароматических соединений 64
 Нитроглицерин 8
 Нитрозные газы 59
 Нитрозоафтаол 25
 1-Нитрозо-2-нафтаол 130
 Нитрозосоединения 24, 90
 Нитрозотерпены 130
 Нитрозофенол 25
 Нитрокетчатка 8
 Нитром тан 22, 56, 90, 119, 122, 199
 Нитро-2-метиллол-2-бутанол-1 56
 Нитро-2-метиллол-2-пропандиол-1-3 56
 α-Нитронафталин 91, 120
 Нитропроизводные 118, 128, 135, 198
 „ алифатические 90
 „ ароматические 91, 142
 Нитропропан 56
 Нитро-2-пропанол-1 56
 Нитро-1-пропанол-2 56
 Нитросоединения 90, 119, 126, 130, 146
 Нитростирол 131
 Н-тротолол 120
 Нитрофенол 64, 91, 120
 Нитрохлорбензол 120
 Нитроцеллюлоза 6
 Нитроэтан 90
 Нонан 100
 Нонилаль 210
 Нониловая к-та 208, 210
 Обессеривание 283
 Облагорживание малоценного топлива 284
 Образование ацетатов 192
 „ простых эфиров 170
 „ сложных эфиров 185
 „ углеводородов в газообразной системе 193
 Образование углеводородов отщеплением воды 172
 Образование фенолгликозидов 196
 „ эфиров в газообразной среде 171
 Образование эфиров в жидкой среде 170
 Обратимые реакции 8
 Однородная среда 6
 Окиси аморфные и кристаллические как катализаторы 9
 Окиси безводные 225
 Окисление 58
 „ автооксидаторами 58
 „ азотной к-той 64
 „ вызываемое веществами, отдающими кислород 63
 Окисление газообразным кислородом 58
 „ гипохлоритом 64
 „ катализаторами 58
 „ масел 63
 „ нитробензолом 66
 „ перекисью водорода 63
 „ перманганатом 66
 „ самопроизвольное 58
 „ серным ангидридом 65
 „ хлоратами 65
 Окислительный катализ в присутствии меди 39
 Окислы, дегидрирующее действие их 164
 „ как катализаторы 18, 19, 27
 „ металлов 61
 Окклюзия 43
 Оксалаты 62
 Оксальуксусная к-та 64
 Оксисбензойная к-та 133
 β-Оксивалериановая к-та 105
 Оксикислоты 263, 264
 1-Оксиантрахинон 65
 Оксам изовалерианового альдегида 201
 „ циклогексанола 49
 „ энантола 201
 Оксимы 92, 120
 „ гидролиз 73, 79
 „ циклических к-тонов 49
 Оксипальмитиновая к-та 263
 Оксистеариновая к-та 26, 74
 1-8-Октадиндиол 131
 Октадиновая двусосновная к-та 131
 Октан 100, 143
 п-Октан 248
 18-Октандиол 131
 1-Октанол 131
 2-Октанол 160, 161
 2-Октанон 160
 α-Октен 120
 1-Октен 100, 143, 246
 2-Октен 246
 3-Октен 246
 4-Октен 246
 Октогидроантрацен 10, 88, 94, 114
 Октогидроиндол 134
 Октогидронафталин 176
 Октогидрофенантрен 114
 Октодненал 198
 Октометиленовое кольцо 113
 Олеиновая к-та 21, 45, 102, 120, 12, 131, 135, 137, 143, 208, 235, 2, 12

- Олефины 245, 252, 254, 261, 270
 . изомеризация 252
- Олово 13, 26, 68, 69
 . закись 162, 203
 . оранжево-коричневая 163
 . раздробленное 162
 . хлористое 22, 57, 69
 . хлорное 223
- Омыление 9, 75 — 80, 237
 . органических хлоропроизводных 77
- Омыление скорость 76
 . эфиров 42, 80
 . и жиров 21
 . сложных 73
- Оранж 128
- Органические нитропроизводные 6
 . кислоты 20, 24
- Ортоанилидин 151
- Ортоксилол 71
- Ортометилциклогексанол 160
- Ортометилциклогексанон 160
- Ортометилциклогексен 160
- Ортонафтоловая к-та 65
- Ортонитробензойная к-та 65
- Ортонитротолуидин 117, 150
- Ортонитротолуол 65, 91
- Освещение как ускоритель окисления масел 63
- Осмевая чернь 136
- Осмий 16, 20, 59
 . двуокись 136
 . коллоидальный 17, 18
 . перекись 62, 65
- Основания неорганические 21
- Отнятие водорода 158
- Отравление катализаторов 25
- Отрицательные катализаторы 7
- Отщепление азота 145
 . аммиака 150
 . анилина 151
 . воды 163, 169
- Отщепление воды безводными окисями 40
 179 . . в газообразной системе
- Отщепление воды от альдегидов и кетонов 196
- Отщепление воды от альдегидов и кетонов в смеси с сероводородом 210
- Отщепление воды безводными окисями в смеси с аммиаком 199
- Отщепление воды от амидов 200
 198 . . от одной молекулы кетона
 . . от оксимов 201
 . . от спиртов в газообразной системе 172
- Отщепление воды безводными окисями в присутствии кислот 185
- Отщепление воды безводными окисями в присутствии сероводорода 184
- Отщепление воды от спиртов в смеси с альдегидами и кетонами 192
- Отщепление воды от фенолов 194
 . . в присутствии сероводорода 195
- Отщепление воды безводными окисями в смеси с аминами 195
- Отщепление воды безводными окисями в смеси со спиртами 194
- Отщепление галоида 145
 . галоидоводорода 217
 217 . . от одной молекулы
- Отщепление галоидоводорода при соединении нескольких молекул 219
- Отщепление молекул 10
 . молекулы хлористой, бромистой и иодистой щелочи 224
- Отщепление одновременное воды и углекислоты 206
- Отщепление окиси углерода 148
 . свободного углерода 149
 . сероводорода 149
- Палладиевая чернь 59, 134, 156, 202
- Палладий 12, 16 — 18, 33, 39, 40, 123, 140
 157, 162, 237, 238
- Палладий водородистый 35
 . губчатый 32, 123, 144
 . коллоидальный 17, 18, 50, 126, 144
 . хлористый 17, 135
- Пальмовое масло 63
- Параамидофенол 151
- Параанилидин 151
- Парабензохинон 66
- Парабутилфенол 109
- Парадиоксидифениламин 151
- Парадифенилбензол 260
- Парлинден 52
- Паракрезол 109
- Параксилол 71, 220
- Паральдегид 9, 19, 21, 52, 53, 196
- Параметилизобутилбензол 223
- Параметилциклогексанол 109, 160
- Параминофенол 150
- Пара-нитрозодиметиланилин 24
- Паранитротолуол 130
- Паратолилальдегид 71
- Паратолуидин 130, 150
- Парафин рангоунской нефти 270
- Парафины, механизм разложения 247
- Парахлоранилин 151
- Парахлорацетанилид 48
- Параэнтол 53
- Пеларгоновая к-та 210
- Пемза 23, 60, 119, 200, 236
 . зерненная 28
- Пентадецилбензол 132
- Пентаметилбензол 220
- Пентаметиленовое кольцо 112
- Пентан 131, 231, 245
 . пиролиз 249
- Пентандиол 140
- 2-4-Пентандиол 179
- Пентанон-2 93
- Пентанон-3 92
- 3-Пентантион 185
- Пентахлорпропан 57
- Пентахлорэтан 224
- Пентаэритрит 21
- 1-Пентен 246
- 2-Пентен 246
- Пергидроантрацен 88, 114, 139, 155
- Пергидроценафтен 271
- Пергидрофенантрон 139
- Пергидрофлуорен 271
- Передвижение атомов 49

- Передвижение двойной и тройной связи 46, 245
- Перенос кислорода 37
- Перилен 167
- Перманганаты 34, 25, 66
- Перхлорбензол 97
- Перхлорэтан 69
- Песок 200
- Петролейный эфир 7
- Пиколин 167
- Пикриновая к-та 64
- Пинаколин 179
- Пинакон 179, 180
- Пинаконы ацетиленового ряда 47
- Пинан 128
- Пинен 26, 35, 36, 47, 51, 113, 128, 133, 139, 140, 155, 230, 232
- α - Пинен 47
- Пиперидин 24, 128, 129, 156, 184, 199, 206
- Пиперидиновые к-ты 129
- Пиперилен 51, 179, 193
- Пиперин 128
- Пиперонал 132
- Пипероналкетон 131
- Пиперонилакриловая к-та 143
- Пиперонилпропионовая к-та 143
- Пиридин 45, 61, 128, 129, 156, 206, 222, 224, 278
- Пиридинкарбоновые к-ты 179
- Пиридинфенолкетон 222
- Пирогаллол 35, 36, 88, 110
- Пирогенетическое превращение кетона в фенол 261
- Пирогенетическое равновесие 225
- " разложение 266
- Пирогенное равновесие между олефинами и нафтенами 254
- Пирогенный синтез 250
- " из газов крекинга жидких бензиновых углеводородов 251
- Пирокатехин 64, 89, 110
- Пиролиз 242
- " зависимость его от нагревания и давления 265
- Пиролиз кислот 262
- " механизм 265
- " парафиновых углеводородов 253
- Пирон 206
- Пиросерная к-та 45
- Пиррол 114, 134, 167, 168, 184, 199
- Пирролыны 198
- Пирролидин 114, 134
- Платина 7, 9, 15, 17 — 19, 36, 37, 40, 58, 82, 121, 122, 157, 162, 214, 229
- Платина губчатая 5, 8, 15, 46, 58, 121, 122, 148, 156, 162, 203, 227
- Платина коллоидальная 16, 17, 26, 33, 59, 128, 129
- Платина коллоидальный гидрат окиси 18
- " мелко раздробленная 61, 147
- " хлорная 16 — 18
- Платиновая жесьть 16, 58, 59
- " проволока 5, 16, 58, 59
- " спираль 16, 18
- Платиновая чернь 5, 8, 9, 16, 26, 33, 58, 59, 122, 130, 133, 148, 149, 156, 227
- Побочные реакции при катализе 27
- Поверхность катализатора 11
- Повышение давления при катализе 175
- " температуры 175
- " образовании эфиров 190
- Поглощение газов раздробленными телами 31
- Поливалериены 51
- Полимеризация 49
- " олефинов в циклические углеводороды 254
- Полимеризация этиленовых углеводородов 21, 49
- Полиметилбензол 220
- Полинафены 272
- " трициклические 271
- Полиозы 77
- Полисахариды 77
- Появспирты 155
- Полифенолы 22, 89, 110
- Полихлориды бензола 97
- Полиэтилбензол 220
- Получение бензина из сырой нефти 233
- Пористость 30
- " угля 14
- „Порог“ 273
- Порох 6, 8
- Постоянство катализатора 257
- Поташ 56, 75, 76
- Превращение спиртов в альдегиды и кетоны 157
- Превращение стереоизомеров 44
- Прибор Bouveault для разложения спиртов 158
- " Sabatier и Senderens 158
- " для дегидратации спиртов 177
- Приготовление веществ кетонного характера 221
- Приготовление катализаторов 19
- " кетонов с двумя различными радикалами 209
- Присоединение водорода 82
- Приспособление для улавливания продуктов гидрогенизации 86
- Пробковая к-та 131, 208, 211
- Продолжительность каталитического действия окислов 174
- Производные бензола с длинными боковыми цепями 107
- Производные гидразина 146
- Промежуточные продукты при расщеплении кислот 41
- Промежуточные соединения при катализе 37
- " " не выделяемые 39
- Промежуточные соединения, поддающиеся изоляции 38
- Пропан 100, 112, 137
- " разложение 249
- Пропил 91, 107
- " нодистый 145
- Пропиламин 104, 182
- Пропилацетилен 46
- Пропилбензол 64, 107
- Пропилбромид 23, 48
- Пропилен 46, 48, 100, 120, 122, 170, 172, 176, 182, 184, 227
- Пропилизоамиламин 183
- Пропилметоксифенол 35, 141
- Пропилнитрит 92
- Пропилноксиметилциклогексаноол 132
- Пропилпропионат 54
- Пропилофенол 138

- Пропилхлорид 48
 Пропилианид 145
 Пропилциклогексан 108
 Пропилциклогексанол 138
 Пропионамид 93
 Пропионат 212
 Пропионил хлористый 224
 Пропионнитрил 85, 103
 Пропионовая к-та 205, 206
 Пропионовый кислоты эфир 101
 Простые кислоты жирного ряда 197
 Псевдоионон 47, 198
 Псевдокумол 220
 Псевдоморфин 64
 Пулегон 102, 105, 128, 129, 132, 139, 156
 Пулегоментол 132
 Пулегоментон 102, 105
- Разложение гидролизом 21
 " кислот 202
 " " одноосновных 262
 " " органических 204
 " парафиновой цепи углеводов 257
 Разрыв кольца 46
 " связей С — С и С — Н в углеводородах 265
 Растворимость 20
 Растворители 12, 13
 Расщепление алкилированных ароматических углеводов 220
 Расщепление глюкозидов 42
 " кислот 41, 75
 " " двуосновных 210
 " " и конденсация углеводов 225
 Расщепление молекулярное 145
 " полисахаридов 21
 " углеводородов 220
 " эфиров глицерина и жирных кислот 75
 Расщепление эфиров кислотами 42
 Рацинолевая к-та 235
 Реакции в газообразной среде 181
 " в жидкой среде 181
 " Гофмана 223
 " замещения 67
 " индуцированные 35
 " Крафта и Фриделя 11, 41, 221
 " обратимые 8
 " самоокисления 35, 37
 " Sandmeyer 22
 " скорость их 12
 Редкие земли 65
 Резит 196
 Резорцин 89, 110, 199
 Ретен 273
 Ретенметилизопропилфенантрен 275
 Рибоновая к-та 45
 Родиевая чернь 135, 202
 Родий 16
 Ртутное мыло 63
 Ртутные пары 7
 Ртуть 6, 26, 39, 64, 70
 " азотнокислая 64
 " водные растворы ее солей 74
 " нитрат 62, 64
 " серноокислая 6, 201
 " сульфат 23, 65
 " хлорная 22, 48
 Рубертриновая к-та 78
 Рутениевая чернь 135
 Рутений 16
- Сабатье и Сендерера прибор для гидрирования 85
 Сабинен 133
 Сажа 200
 Салигенин 78
 Салиретин 78
 Салициловый к-та 264
 Салицин 78
 Сало 240
 " овечье и бычье 235
 Самоокисление 35, 37
 Самоокисляющиеся вещества 35
 Сантонин 134
 Сафрол 131, 138
 Сахара 5, 42
 " превращения их 45
 Сахарная к-та 180
 Сахароза 64 77
 Светильный газ 80
 " фабрикация 95
 Свинец 26, 60
 " перекись 19
 " хлориды 68
 " хлористый 22
 Свинцовое мыло 63
 Себашиновая к-та 208
 Селен 6, 26
 Семена хлопковые 137
 Семикарбазоны 73
 Сенклер Девиля прибор 83
 Сера 6, 7, 13, 21, 26, 27, 67, 70, 237, 284
 " двуокись 9, 13, 21, 38, 70
 " свободная 150
 Серебро 6, 15, 17, 18, 32, 60
 " раздробленное 147
 Серная к-та 73, 76, 77, 146, 170, 186 — 188, 198
 Серная к-та концентрированная 171, 172
 Сернистая к-та 70, 170
 Сернистые соединения 278, 279
 Сернистый газ 39, 44,
 Серновинная к-та 38
 Серноэтиловая к-та 189
 Серноэфирная к-та 73
 Серный ангидрид 8, 59, 66
 Сероводород 7, 39, 41, 141, 168, 237
 Сероуглерод 7, 26, 67, 72, 80, 90, 115 150, 199, 219
 Сесквитерпены 133
 Сильвестрен 113
 Силикаты 23, 63
 Сильные минеральные к-ты 193
 Синильная к-та 7, 54, 78
 " соли ее 26
 Синтез аминов 166
 " искусственного каучука 193
 " смешанных эфиров 194
 Синтил 264
 Синтол 242, 264
 Скатола 151
 Скорость этерификации первичных спиртов жирными кислотами 192

- Слизевая к-та 45, 180, 187
 Смесь катализаторов с недействительными веществами 28
 Смола 54
 . крекирование 283
 . сланцевая 283
 . торфяная 283
 Сода 17, 75, 76
 Соединение спиртов с альдегидами 193
 Соли, их каталитические свойства 177
 Сольвентнафт 54, 226
 Соляная кислота 7, 20, 21, 22, 65, 68, 76, 77, 145, 181, 186, 193, 196, 198, 199
 Сорбит 137, 140
 Сорбитовая к-та 128
 Сопряженный катализ 33, 34, 35, 57
 Сорбоза 45
 Спирт аллиловый 49, 101, 148, 160, 176
 . амиловый 8, 35, 61, 163
 . бензиловый 12, 59, 110, 127, 139, 159, 163, 176, 177, 180 — 183, 185
 Спирт бутиловый 59, 63, 160, 176, 178, 198
 . вторичный 176
 . третичный 176, 192
 . гексилловый 198
 . гептиловый 129, 161
 . изоамиловый 159, 161, 176, 177, 181, 184
 Спирт изобутиловый 54, 61, 63, 161, 162, 176, 177
 Спирт изобутиловый первичный 59
 . изомерный 192
 Спирт изопропиловый 59, 94, 132, 137, 139, 140, 160, 161, 162, 164, 178, 182, 183, 190, 192, 193
 Спирт кониферилловый 78
 . коричный 58, 59
 . альдегидфенилпропиловый 132
 Спирт куминовый 59
 . метиловый 18, 33, 59, 60, 63, 80, 81, 104, 116, 124, 159, 161, 164, 170, 176, 177, 181, 183, 193, 204
 Спирт олеиновый 131
 . октодециловый 131
 . пропиловый 59, 61, 63, 101, 104, 128, 159, 161, 162, 170, 176 — 178, 184, 192, 193
 Спирт триметилкарбинола третичный 59
 . ундециленовый 160
 . фенилпропиловый 129
 . фенилэтиловый 159
 . фенхиленовый 178
 . фурфуроловый 89, 105
 . циклогексилпропиловый 129
 . этиловый 12, 35, 59, 61, 63, 80, 161 — 164, 170, 176, 177, 178, 181, 182, 201, 259
 Спирты 2, 8, 10, 12 — 17, 19, 20, 26, 27, 33, 38, 40, 41, 50, 58, 71, 73, 80, 92, 116, 127, 132, 139, 148, 149, 150, 170, 171, 178, 195
 Спирты алифатические 157
 . первичные 181
 . алициклические 183
 . ароматические 69, 84, 110, 176, 181
 Спирты вторичные 50, 92, 105, 123, 157, 160, 162, 169, 185, 190, 192
 Спирты вторичные непредельные 101
 . циклогексанового ряда 183
- Спирты галогенированные 217
 . гидроароматические 109
 . дегидратация их 177, 180, 194
 . дегидрирование 10, 157, 162
 . многоатомные 179
 . непредельные 49, 101
 . окисление 59
 . пары 62
 . первичные 123, 157, 158, 169, 170, 185
 . жирного ряда 76
 . превращение в альдегиды и кетоны 157
 Спирты разложение 158
 . третичные 50, 169, 192
 . формиаты их 192
 . циклогексанового ряда 176
 . этерификация 80, 192
 Стабилизаторы 8
 Стеарин 235
 Стеариновая к-та 26, 102, 120, 126, 128, 131, 135, 208, 235
 Стекло иенское 204
 . порошок 204
 . толченное 23, 200
 Стереизомеры 44
 Стильбен 100, 120, 127, 176
 Стирол 57, 88, 100, 108, 120, 127, 132, 220
 Стиролэтилбензол 126
 Стрихин 26, 128
 Суберон 211
 Сукцинимид 75
 Сульфаты 76
 Сульфиды щелочных металлов 277
 α - Сульфокислота 201
 Сульфокислоты ароматические 21
 м - и п - сульфокислоты 201
 Сульфурование ароматических соединений 201
 Сурьма 6, 13, 68
 . пятихлористая 223
 . хлористая 22, 51, 69
 Сфатнум 280
- Тавтомерная перегруппировка кетоноформы в энольную 261
 Тагагоза 45
 Таллий 13, 68
 . хлористый 22
 Таллиевое мыло 63
 Талоза 45
 Талослизевая к-та 45
 Теллур 13, 60
 Температура, влияние ее на катализ 9
 . гидрирования 87, 238
 . плавления гидрированных масел и жиров 240
 Теория Williamson 40.
 Теплота абсорбции 31
 . смачивания 31
 Терфталевая к-та 156
 Термическая конденсация газов крекинга в жидкие продукты 244
 Терпентинное масло 21, 226
 Терпены 47, 113, 133, 139, 155
 Терпин 47, 74
 Терпинен 47, 113
 Терпинеол 113, 156
 α - и β - Терпинеол 128

- Терпинолен 47
 Тетраамилен 50
 Тетрабромбуган 70
 Тетрабромэтан 222
 Тетрагидроантрацен 10, 88, 114, 139, 155
 Тетрагидроаценафтен 114
 Тетрагидродоремон 133
 Тетрагидрокарвон 128, 132
 Тетрагидроколхицин 123
 Тетрагидрометилнафталинкарбоновая кислота 130
 Тетрагидронафталид 130
 Тетрагидронафталин 91, 114, 139, 155, 223
 Тетрагидроизфталиновая к-та 140
 Тетрагидропиперин 128
 Тетрагидросантонин 134
 Тетрагидросоединения 128
 Тетрагидротерефталевая к-та 156
 Тетрагидрофенантроны 114, 139, 155
 Тетрагидрофенол 179
 Тетрагидрофурфуретилкарбинол 114
 Тетрагидрохинолин 114, 129, 139, 156
 Тетралин 256
 Тетраметилбензол 220
 Тетраметилдиаминобензгидрол 181
 Тетраметилендиамин 103
 Тетраметиленовое кольцо 112
 Тетраметиллейканилин 181
 1-2-5-7-Тетраоксиантрахинон 65
 Тетраоксифлаванол 78
 Тетратерепентин 51
 Тетрафенилгликозид 196
 Тетрафенилэтан 108, 160, 178
 Тетрафенилэтилен 183
 Тетрахлорэтан 48
 Тетразиламмоний иодистый 12
 Тетразилсвинец 267
 Тетролозая к-та 126
 Тиантрен 150
 Тимол 110, 156, 196
 Тимохинол 110
 Тимохинон 106
 Тиобензофенон 222
 Тиодинафтиламин 70
 Тиодифениламин 70, 270
 Тиоиндиго 144
 Тиокетоны 222
 Тиол бензгидрола 185
 Тиометанал 116
 Тиомочевина 24, 49
 " образование 150
 Тионилхлорид 222
 Тиофен 168, 200
 Тиофенол 21, 70, 150, 195
 Титан, двуокись 149
 " окись 19, 33, 41, 163, 167, 175, 182, 190, 192, 210, 214, 233
 Титановая к-та 40, 190
 Толян 127
 Толилдиметилкарбинол 89, 110
 Толилметилкетон 93
 Толилпропилен 100
 Толихинон 106
 Толуидин 61, 91, 110, 120, 151, 166, 183
 Толуил-ндиаминны 91
 Толуиловая к-та 188, 190, 207
 Толуол 35, 61, 62, 64, 67, 68, 69, 71, 89, 93, 94, 105, 110, 123, 129, 132, 139, 140, 165, 166, 252, 272
 Толуол хлористый 67
 п-Толуолнитрил 103
 Тонкость измельчения как фактор активности твердого катализатора 11
 Торий 40, 124
 " алкоголят 41
 " окись 9, 10, 19, 20, 33, 41, 124, 157, 167, 171, 174, 175, 177, 181, 182, 184, 185, 189, 190, 191, 194, 195, 198, 201, 207, 208, 210, 213, 214, 218
 Торий окись регенерированная 184
 Трегалоза 77, 78
 Триамилен 50
 Триацетат 57
 Трибензиламин 182
 Трибромфенол 69
 2-4-6-Трибромфенол 98
 Тривалерилен 51
 Тригептен 121
 Тридиметилциклогексан 107
 Триизобутилен 50
 Триметиламин 90, 116
 Триметилбензолы 220
 2-2-3 триметил-3-бутен 246
 Триметилгидроксипутилкаклогексан 129
 Триметилен 50, 112
 Триметиленбромид 145
 Триметиленовое кольцо 112
 Триметилизопропилилкаклогексан 108
 Триметилкарбинол 59, 73, 176, 178, 192
 2-4-8-Триметил-4-нонен-6-он 102
 2-2-4-Триметил-3-пентан 246
 2-2-4-Триметил-4-пентан 246
 Триметилпиразолин 47
 1-3-4-Триметилциклогексан 107
 Триметилциклогексанон 105
 Триметилциклогексантиол 185
 Триметилэтилен 46, 50, 100, 120
 Триоксиметилен 51, 52, 54, 104, 193, 196, 199
 Триолеат 235
 Тристеарат глицерина 235
 Трифенилдигидротетразин 48
 Трифенилен 156, 257
 Трифенилкарбинол 89
 Трифенилметан 89, 108, 181, 221
 1-2-4-Трихлорбензол 97
 Трихлор-3-метил-1-пропанол-2 56
 Трихлорфенол 98
 Трихлортилен 57
 Трихлорэт. лтрихлорацетат 54
 Трициклогексилметан 108
 Триэтиламин 12, 90, 103, 104
 Триэтиламмоний, хлориды 193
 Тройная ацетиленовая связь 127, 143
 " связь углерода и азота 103
 Туйан 133
 Туйен 113, 133
 Туйон 47, 128
 Углеводороды 7, 15, 33, 90, 132, 139, 169, 170
 Углеводороды алифатические 226, 232
 Углеводороды алициклические 231
 " алленовые 46, 74
 " ароматические 41, 71, 107, 219, 220, 221, 230, 232, 252, 259, 278
 Углеводороды аром. алкилирование 219
 " бергинизация 272, 273, 274

- Углеводороды аром. разложение 257
 " " расщепление 220
 " " конденсированными
 кольцами 273, 274
 Углеводороды ацилиновые 23, 46, 50, 56,
 74, 227
 Углеводороды высокомолекулярные 225
 " гексаметиленовые 156
 " дегидрирование 147
 " конденсация 57, 225
 " крекинга ацетона 261
 " насыщенные 135
 " нафтеновые 278
 " " разложение 255
 " ненасыщенные циклические
 155
 Углеводороды непредельные 73, 255
 " " образование 198
 " " разложение 250
 " низшие газообразные 172
 " окисление 61
 " олефинового ряда 100, 250
 " парафиновые 247, 270
 " полимеризация 50
 " полифениленовые 108
 " разрыв связей С—С и С—Н
 265
 Углеводороды расщепление 225, 279
 " " с конденсированными кольцами
 273
 Углеводороды с несколькими насыщенными
 связями 51
 Углеводороды тяжелые 34
 " циклические 51, 229
 " циклогексановые 57, 132, 155,
 230, 256
 Углеводороды циклогексеновые 176, 256
 " этиленовые 13, 40, 41, 50, 57,
 73, 117, 118, 169, 171, 172, 182, 212, 226
 Углеводы 140
 Углекислота 16, 23, 31, 35, 41, 58, 59, 60, 64,
 66, 57, 95, 116, 118, 122, 137, 147, 148,
 161
 Углерод 13, 18, 99, 103, 121, 137, 147
 " окись 7, 26, 31, 35, 39, 60, 71, 95,
 105, 116, 118, 122, 123, 147, 149, 161
 Углерод сернистый 67
 " хлорокись 68, 221
 " четыреххлористый 57, 67, 68, 69
 Углеродная цепь, удлинение 226
 Угли сапропелитовые 282
 Уголь 31, 61, 68, 147, 153, 164, 280, 283
 " древесный 13, 43, 63, 236
 " животный 172
 " костяной 13
 " ожигание 268, 269
 Уксусная к-та 7, 8, 9, 13, 18, 24, 26, 35, 38,
 51, 61, 62, 67, 188, 200
 Уксусная к-та ледяная 193
 Уксусный ангидрид 20, 22, 51, 188
 Ундекан 231
 Уран 68
 " закись 185
 " окись 19, 33, 61, 62, 163
 " " 203, 207
 " " зеленая 209
 " " черная 179
 " хлористый 22
 Урановое мыло 63
 Устойчивость растворов 17
 Установка Trillat 59
 Установки для крекинга процесса 243
 " холодильные 97
 Фарнезол 133
 Фарфор платинированный 146
 " пористый 60, 255
 Фелландрен 47
 Фенантрен 114, 134, 135, 139, 155, 199, 258
 Фенантридин 65
 Фенантридон 65
 Фенетол 110
 Фенилацетат 215
 Фенилацетилен 108, 121, 127
 Фенилбензилкарбинол 176
 п-Фенилбензойная к-та 263
 I-Фенилбутан-1-3-дикетон 94
 Фенилгидразины 8, 22, 146
 Фенилгидразон ацетониллацетона 151
 " метилэтилкетона 151
 " пропионового альдегида 151
 Фенилгидразоны 79
 " высших алифатических альде-
 гидов 152
 Фенилгидразоны высших жирных альдегидов
 151
 Фенилгликолевая к-та 187
 Фенилглюкозид ацетилированный 196
 Фенилнафтиленоксид 194
 Фенилизокротоновой кислоты эфир 101
 Фенилизотианат 116
 Фенилкарвокрилоксид 194
 Фенилнафтиламин 151
 Фенил- α -нафтилкетон 167
 Фенил- α -нафтилоксид 194
 Фенил- β -нафтилоксид 194
 Фенилнитрозоаминкалий 49
 Фенилнитроэтилен 199
 Фенил- α -оксикротоновая к-та 49
 Фенилортокрезилоксид 194
 Фенилпиридин 200
 Фенилпропан 92
 Фенилпропилен 92
 ГИЛНИЛ-2-пропилпентаан 100
 ПИЛНИЛ-2-пропилпентен 100
 Фенилпропион т.на.рия 140
 Фенилпропионовая к-та 126, 127, 135, 143,
 144, 207, 208
 Фенилсалицилат 264
 Фенил-п-толилкарбинол 89
 Фенил-п-толилметан 89
 Фенилуксусная к-та 187, 205, 207, 208
 1-Фенил-5-хлорпентаан 223
 1-Фенил-2-хлорэтан 223
 Фенилцианид 145
 Фенилциклогексан 108, 112, 220
 Фенил-1-циклогексен-1 112
 Фенилциклопентаан 223
 1-Фенил-1-этанол 180
 Фенилэтилен 180
 Фенилэтилкарбинол 180
 Фенолы 7—10, 22, 27, 35, 41, 62, 64, 70, 80,
 89, 98, 109, 110, 137, 143, 155, 194, 195,
 198, 261
 Фенолы бергинизация 275, 276
 " пирогенные реакции 277
 Феихан 146, 178

- Фенхон 146
 Фермилхлорид 71
 Ферулен 133
 Фибрин 25
 Физическая теория действия катализатора 30
 Фитен 131
 Фитол 131
 Флуорен 109, 155, 222, 258, 275
 Формальдегид 18, 21, 33, 52, 53, 56, 59 — 61, 104, 148, 149, 159, 163, 164, 195
 Формиаты 76, 134
 • спиртов 192
 Форон 102, 127, 132, 197, 260
 Фосген 68
 Фосфор 7, 13, 18, 35, 67
 • красный 26, 173
 • четыреххлористый 67
 Фосфорная к-та 13, 26, 48
 • сиропообразная 170
 Фосфорный ангидрид 51
 Фруктоза 45
 Фталат калия 139
 Фталевая к-та 187
 Фталевый ангидрид 22, 24, 94, 130
 Фталейн 22
 Фталелуксусная к-та 24
 Фталиды 24
 Фталимид 133
 о-Фталоилхлорид 222
 Фтор 18
 Фтористые соли 21
 Фумаровая к-та 44, 120, 187
 Фурфуран 148, 167
 Фурфурандикарбоновая к-та 180
 Фурфурановое кольцо 180
 Фурфуроин 52
 Фурфуrol 52, 64, 105, 148, 180
 Фурфуrolовый спирт 89, 105
 Фурфурэтилкарбинол 114
- Хелидоновая к-та 206
 Химическая теория катализа 33
 Химическое равновесие 9
 Хин'льдин 115
 Хинализарин 65
 Хинидин 128
 Хинизарин 65
 Хинин 206
 • сульфат 134
 Хинит 110, 138, 179
 Хинолин 45, 88, 114, 128, 129, 130, 156, 196, 205, 278
 Хинон 66, 106
 Хлор 13, 31, 38, 39, 67, 68
 • свободный 237
 Хлоралгидрат 22
 Хлораль 53, 54, 56, 199
 Хлорангидриды кислот 221
 Хлорангидриды кислот восстановление 134
 Хлоранилин 98, 120
 Хлораты 39, 65
 Хлорбензол 26, 97
 о-Хлорбензойная к-та 224
 Хлордериваты 21
 Хлориды 6, 16, 21, 38, 39, 76
 • алифатические, расщепление 218
 • безводные 217
 • диазониев 145
 • металлов 68, 217
 Хлорирование 11, 22, 37, 38, 67
 Хлористоводородная к-та 20, 42, 44, 74
 о-Хлоркоричная к-та 126
 Хлоркртоновая к-та 126
 Хлоркофеин 126
 Хлорная известь 64
 • кислота 43, 75, 76
 Хлорнитробензол 98
 2-4-Хлорнитробензойная к-та 224
 Хлорноватистая к-та 8
 Хлороводородная к-та 76
 Хлоромочевина 222
 Хлоропроизводные алифатические и гидроароматические 72
 Хлороформ 7, 56, 57, 68, 72, 149, 224
 Хлороформацетон 56
 Хлортолуол, 97, 132
 о-Хлорфенол 98
 Хлорциклогексан 220
 Хлорюры 67
 Холестерин 131, 276
 Холодильные установки 97
 Хризен 258, 273, 274
 Хром окись 19, 61, 40, 163, 167, 171, 174, 182, 185, 207
 Хром хлористый 218
 Хромовая кислота 12, 34
 Хромовое мыло 63
- Цезий, тетраокись 35
 Целлюлоза 279
 Церий, желтый гидрат двуокиси 36
 • мыло 63
 • окись 62, 209
 • соли 65
 Циан 26
 Цианамид 55
 Цианистоводородная к-та 26, 103
 Цианэтин 55
 Циклизация 260
 Циклобутан 112
 Циклобутанон 263
 Циклобутен 112
 Циклобутенбромид 70
 Циклогексадиен 112, 115
 1-2-Циклогексадиол 110
 1-3-Циклогексадиол 110
 1-4-Циклогексадиол 110
 Циклогексадион 216
 Циклогексан 8, 10, 14, 25, 26, 59, 87, 88, 97, 106, 108, 109, 111, 112, 116, 122, 129, 137, 138, 139, 154, 271
 Циклогексан разложение 255
 Циклогексановые производные 105
 Циклогексанол 14, 25, 27, 59, 155, 176, 183, 184, 190
 Циклогексанон 92, 105, 109, 128, 129, 132, 160, 197
 Циклогексантиол 185
 1-2-3-Циклогексантириол 110
 Циклогексен 106, 112, 120, 137, 150, 155, 176, 271
 Циклогексеноксид 106
 Циклогексилламин 27, 91, 92, 110, 129, 132, 138, 155, 183
 Циклогексиланилин 27, 110, 111, 138, 155
 Циклогексилдиметиламин 111

- Циклогексилдиэтиламин 111
 Циклогексилдигидразин 146
 Циклогексилденициклогексанон 197
 Циклогексилмеркаптан 150
 Циклогексилметиламин 111
 Циклогексилметилциклогексиламин 183
 Циклогексилпентан 100
 Циклогексил-4-пентен 100
 Циклогексилпиперидин 184
 Циклогексилпропионовая к-та 135
 Циклогексил-1-циклогексен 112
 Циклогексилэтиламин 111
 Циклогексинол 110
 Циклогептадиен 113
 Циклогептан 47, 156
 Циклооктадиен 113
 Циклооктан 47, 113
 Циклооктанон 133
 Циклооктатетрен 133
 Циклооктатриен 133
 Циклооктенон 133
 Циклооктетраен 123
 Циклопарафины 234
 Циклопентан 113, 156
 Циклопентанкетоны 210
 Циклопентанол 105
 Циклопентанон 92, 105, 126, 132, 210
 Циклопентилциклопентанон 105
 Циклопропан 46, 112
 Цимол 89, 112, 155, 156, 232
 о-, м-, п-Цимол 100
 п-Цимол 107
 Цинк 14, 16, 26, 70, 75, 162
 • бромистый 48, 70
 • гравудированный 52
 • металлический 223
 • окись 19, 33, 41, 157, 163, 203, 207, 214, 233
 Цинк серноокислый 9
 • хлористый 6, 22, 50, 52, 68, 70, 151, 170, 186, 196 — 199, 218, 223, 261
 Цинк хлористый безводный 170, 172
 • плавный 189
 Цинковзая пыль 145, 164, 184
 Цинковые стружки 14, 196
 Цинковый порошок 140
 Цинкорганические соединения 72
 Цинхонидин 128
 Цинхонин 128, 129
 Цинхотин 128
 Цирконий, окись 124, 149, 163, 171, 182, 183, 203
 Цитраконовая к-та 44, 128
 Цитраль 132, 140, 160, 198
 Цитронеллол 101
 Шавелевая к-та 7 — 9, 12, 23, 24, 26, 58, 64, 66, 77, 188, 210
 Щелочи 5, 6, 21, 37, 73
 • бисульфаты 186,
 Щелочи как катализаторы 79
 • углекислые 23
 • уксуснокислые 24
 Щелочные земли 21
 • феноляты 224
 Эвдесмен 133
 Элаидиновая к-та 21, 45, 102, 235
 Электрическое влияние при катализе 32, 173
 Электролитическая диссоциация 12, 42
 Элементы как катализаторы 13, 173
 Эмульсин 9
 Энантилиден 103
 Энантол 53, 92
 Энантолукусной кислоты эфир 101
 Энантовая к-та 208
 Энзимы 9
 Эритрен 51, 193
 Эруковая к-та 45, 235
 Этан 10, 100, 103, 115, 126
 • разложение 249
 Этерификация 9, 42, 75
 • кислот 190
 • спиртов 185
 • с уксусным ангидридом 188
 Этил иодистый 12, 24, 53, 72, 145, 224
 • хлористый 42, 68, 193
 Этилалюминат 41
 Этиламин 61, 64, 90, 93, 119, 150, 182, 199
 Этиланилин 111, 151
 Этилацетат 7, 54, 75, 212, 215
 Этилацетилен 46
 Этилбензоат 212, 215
 Этилбензол 64, 88, 93, 100, 107, 108, 120, 121, 123, 126, 127, 129, 201, 220, 232, 260
 Этилбромид 24, 69
 Этилиденгликоли 56
 Этилдифенилен 57
 Этилен 9, 10, 20, 21, 38, 40, 50, 57, 90, 100, 103, 120, 122, 126, 128, 150, 152, 170, 172, 179, 227, 270
 Этилен гидрирование 117
 • разложение 137
 Этиленбромид 24
 Этиленовая связь 137
 • двойная 99, 140, 142
 • окись 106
 Этиленовые производные 19, 120
 Этиленоксиды 48
 Этиленцианид 103
 Этилиденхлорид 220
 Этилизоамиламин 183
 Этилизонитрил 104
 Этилизоцианат 104
 Этилмеркаптан 149
 2-Этил-5-метилгексан 100
 Этилметилэтилен 47
 α-Этилнафталин 94
 Этилнитрат 24, 201
 Этилнитрит 49, 91, 92
 Этилоксалат 216
 Этилолеат 131
 Этилортогалундин 115
 3-Этил-2-пентен 246
 Этилпиперидин 224
 α-Этилпиррол 184
 Этилстеарат 212
 Этилсульфид 149
 Этилтриметилен 112, 135
 Этилформиат 193
 Этилциениды 25, 145
 Этилциклогексан 88, 108, 109, 120, 121, 132, 154, 256
 Эфир акриловой к-ты 101
 • аллиловый 102
 • ацетоуксусный 93

- Эфир бензойный** 88, 111
 . валериановый 76
 . гексагидробензойноэтиловый 113
 . гексагидрофенилуксусный 113
 . гидрокоричной к-ты 101, 112
 . глицерина 235
 . дифениловый 9, 15
 . дициклогексилсильный 138
 . изоамиловый 171, 195
 . фенола 195
 . изобутиловый изомасляной к-ты 53, 54
 . изовалериолуксусной к-ты 161
 . крезолметилсильный 110
 . метилкоричный 101
 . метилсильный 138, 169, 176, 214, 215
 . коричной к-ты 143
 . метилциклогексилметилсильный 110
 . мети этиловый 171
 . олеиновой к-ты 135, 143
 . петролейный 7, 145, 150
 . пропиловый 102, 170, 195
 . фенола 195
 . тетрагидробензойноэтиловый 113
 . тетрагидрофенилуксусный 113
 . трифенилметилсильный 266
 . уксусный 72, 98
 . уксусноэтиловый 72, 145
 . ундециленовый 101
 . фенилизокротоновой к-ты 101
 . фениловый 224
 . фенилпропионовый 143
 . фенилуксусной к-ты 112
 . цетиловый пальмитиновой к-ты 252
 . циклогексилметилсильный 110
 . циклогексилэтиловый 110
 . этилизоамиловый 171
 . этилового и третичного бутилового спирта 171
Эфир этиловый глутаровой к-ты 216
 . β -изобутил- β -оксипропионо-
 вой к-ты 161
Эфир этиловый ортомуравьиной к-ты 22, 193
 . фени уксусной к-ты 215
 . фенола 195
 . щавелевой к-ты 24
 . этилпропиловый 171
Эфиры 6, 9, 10, 15, 20, 23, 26, 38, 40, 41, 50,
 56, 61, 71, 72, 80, 92, 169, 181, 198
Эфиры азотистой к-ты 6, 91
 . азотистые 120
Эфиры алифатические 116
 . алифатических спиртов 215
 . алкильные 19
 . ароматические 194
 . безводные 7
 . бензилалкиловые 116
 . галоидпроизводных жирных кислот
 98
Эфиры гексагидротолуиловых кислот 112
 . глицерина 235
 . 2-2-диметилпропандиола оксипивали-
 новой кислоты 54
Эфиры двуосновных кислот, расщепление 215
 . о- и п-дикрезилсильные 194
 . дифениленовые 194, 195
 . смешанные 194
 . дифениловыы 80, 116, 138, 194, 195
 . изоциановые 104
 . гидролиз 79
 . кетонокислот 160
 . кислот этиленового и диэтиленового
 рядов 235
Эфиры м- и п-крезола 194
 . многоатомных фенолов 224
 . муравьинокислые, разложения 214
 . муравьиной к-ты 191, 192
 . непредельные 102
 . одноосновных кислот, разложение 212
 . оксикислот 235
 . β -оксикислот 160
 . омыление 76, 80
 . органических кислот разложение 212
 . простые 24, 74, 80
 . дифениловыы 194
 . разложение в присутствии аммиака
 215
Эфиры сложные 24, 101
 . метилового спирта 214
 . смешанные 171, 194, 195
 . синтез 194
 . стеариновой к-ты 122, 143
 . сульфационовыы, гидратация 79
 . толуиловых кислот 112
 . феноловыы 110, 116, 194, 215
 . циклогексилалкиловыы 116
 . этиловыы 71, 76, 143, 170, 176, 201
 . α - и β -нафталиновыы кислот
 215
Эффективные моторы с высокими степенями
 сжатия 245
Эйгенол 46, 131, 132, 135, 138, 144
Эйкалиптол 156
Эйкарвон 128
Яблочная к-та 26, 64, 187
Ядовитость, определение ее 26
Яды контактные 284
Янтарная к-та 26, 62, 94, 126, 187, 188

СО Д Е Р Ж А Н И Е

	Стр.
Предисловие редакции	3
Предисловие ко второму немецкому изданию	4
И г л а в а	
Понятие о катализе	5
И г л а в а	
Катализаторы	12
Различные каталитически действующие вещества	13
Элементы, как катализаторы	13
Окислы, как катализаторы	18
Минеральные кислоты	20
Неорганические основания	21
Фтористые, хлористые, бромистые и иодистые соли	21
Неорганические соли кислородсодержащих кислот	23
Различные вещества	24
Продолжительность действия катализатора	25
Смеси катализаторов с недействительными веществами	28
И г л а в а	
Механизм каталитических реакций	30
Физическая теория катализа	30
Химическая теория катализа	33
И г л а в а	
Изомеризация, полимеризация и конденсация	44
§ 1. Изомеризация	44
§ 2. Полимеризация	49
Углеводороды	50
Альдегиды	52
Нитрилы и амиды	54
Кетоны	54
§ 3. Деполимеризация	55
§ 4. Конденсация от присоединения разнородных молекул. Альдегиды и кетоны	56
Углеводороды	57
И г л а в а	
Реакции окисления	58
§ 1. Окисление газообразным кислородом	58
§ 2. Окисление веществами, отдающими кислород	63
И г л а в а	
Различные реакции замещения	67
§ 1. Хлорирование, бромирование, иодирование	67
А. Хлорирование	67
Б. Бромирование	69
В. Иодирование	70
§ 2. Присоединение серы	76
§ 3. Присоединение двуокиси серы	70

§ 4. Присоединение окиси углерода	71
§ 5. Введение атома металла	71
Образование алкоколятов	71

VII глава

Гидратация	73
I. Присоединение частицы воды непосредственное	73
II. Гидратация, сопровождаемая расщеплением молекулы	75
§ 1. Гидролиз в водных растворах	75
§ 2. Гидролиз в газообразной системе	80
III. Алкоголиз	80

VIII глава

Присоединение водорода	82
Гидрирование в газообразной системе	82
Общая часть, применение никкеля	82
Гидрирование в присутствии никкеля	87
Обзор результатов, полученных при гидрировании в присутствии никкеля в газообразной системе	88
Восстановление, не сопровождаемое одновременным присоединением водорода	89
Восстановление с одновременным присоединением водорода	90
Присоединение водорода	98
Прямое присоединение водорода к углеродному атому	99
Этиленовая двойная связь	99
Тройная ацетиленовая связь	102
Тройная связь углерода и азота	103
Двойная связь между углеродом и азотом	103
Двойная связь между углеродом и кислородом	104
Гидрирование бензольного ядра	106
Гидрирование других колец	112
Сероуглерод	115
Гидрирование, сопровождаемое одновременным расщеплением молекулы	116
Применение других металлов вместо никкеля	117
Кобальт	117
Железо	118
Медь	118
Платина	121
Палладий	123
Гидрирование водородом в состоянии выделения	123
Гидрирование парами спиртов	123
Гидрирование парами муравьиной кислоты	124
Гидрирование смесью окиси углерода и воды	124
Гидрирование в жидкой системе в присутствии металлических катализаторов	125
1. Метод Паля	126
Применение коллоидального палладия	126
Применение коллоидальной платины	128
2. Метод Вильштеттера	129
Применение платиновой черни	130
Применение палладиевой черни	134
Применение других металлов платиновой группы	135
3. Метод Ипатьева	136
Применение никкеля	136
Применение железа	130
Применение меди	140
Применение других металлов	140
4. Гидрирование над никкелем при низких давлениях в жидких системах	140
Гидрирование водородом в момент выделения в жидкой среде в присутствии металлов	144

IX глава

Различные молекулярные расщепления	145
§ 1. Отщепление галонда	145
§ 2. Отщепление азота	145
§ 3. Отщепление свободного углерода	147

§ 4.	Отщепление окиси углерода	148
§ 5.	Отщепление сероводорода	149
§ 6.	Отщепление аммиака	150
§ 7.	Отщепление анилина	151

Х глава

Отнятие водорода	153	
§ 1.	Дегидрирование алифатических углеводов	154
§ 2.	Дегидрирование гидроароматических углеводов	154
§ 3.	Дегидрирование спиртов	157
	Применение меди	158
	Применение других металлов	161
	Применение других веществ	162
§ 4.	Дегидрирование многоатомных спиртов	165
§ 5.	Дегидрирование аминов	165
§ 6.	Синтез аминов	166
§ 7.	Замыкание кольца вследствие отнятия водорода	166

ХІ глава

Отщепление воды	169	
§ 1.	Спирты	169
	Образование простых эфиров	170
	Образование углеводов отщеплением воды	172
	Каталитическая дегидратация многоатомных спиртов	179
§ 2.	Совместная дегидратация спиртов и углеводов	180
§ 3.	Каталитическое отщепление воды от спиртов в присутствии аммиака или аминов	181
	Реакции в жидкой среде	181
	Реакции в газообразной среде	181
§ 4.	Отщепление воды от спиртов в присутствии сероводорода	184
§ 5.	Отщепление воды от спиртов в присутствии кислот	185
	Образование сложных эфиров	185
	Каталитическое образование эфиров в жидком состоянии	186
	Каталитическая этерификация в газообразной системе	189
§ 6.	Отщепление воды от спиртов в смеси с альдегидами и кетонами	192
	I. Образование ацеталей	193
	II. Образование углеводов в газообразной системе	194
§ 7.	Отщепление воды от фенолов	194
§ 8.	Отщепление воды от фенолов в смеси со спиртами. Синтез смешанных эфиров	195
§ 9.	Отщепление воды от фенолов в смеси с аминами	195
§ 10.	Отщепление воды от фенолов в присутствии сероводорода	195
§ 11.	Конденсация фенолов с альдегидами	196
§ 12.	Образование фенол-глюкозидов	196
§ 13.	Отщепление воды от альдегидов и кетонов	196
	Конденсация в жидкой среде	198
	Конденсация в газообразной системе	198
§ 14.	Внутримолекулярное отщепление воды от кетонов	198
	Конденсация альдегидов и кетонов с различными другими органическими молекулами	199
	Отщепление воды от кетонов и альдегидов в смеси с аммиаком	199
§ 15.	Отщепление воды от альдегидов и кетонов в смеси с сероводородом	200
§ 16.	Отщепление воды от амидов	200
§ 17.	Отщепление воды от оксимов	201
§ 18.	Сульфуррование ароматических соединений	201
§ 19.	Конденсация с выделением спирта	201

ХІІ глава

Разложение кислот	202	
	Разложение муравьиной кислоты	202
	Разложение одноосновных органических кислот	204
	Выделение углекислоты	205
	Одновременное отщепление воды и углекислоты	206
	I. Получение симметричных кетонов	206
	II. Приготовление кетонов с двумя различными радикалами	209
	Каталитическое приготовление альдегидов	209
	Расщепление двуосновных кислот	210
	Каталитическое разложение ангидридов кислот	211

XIII глава

Разложение эфиров органических кислот	212
§ 1. Эфиры одноосновных кислот	212
Каталитическое разложение муравьинокислых эфиров	214
§ 2. Разложение эфиров в присутствии аммиака	215
§ 3. Эфиры двуосновных кислот	215

XIV глава

Отщепление галоидоводорода и других подобных соединений	217
§ 1. Отщепление галоидоводорода от одной молекулы	217
§ 2. Соединение нескольких молекул, сопровождаемое отщеплением галоидоводорода	219
I. Алкилирование ароматических углеводов	219
II. Синтез кетонов	221
III. Образование амидов	222
IV. Замыкание кольца	222
Образование ароматических аминов с помощью реакции Гофмана	223
Конденсации, вызываемые безводными хлоридами в алифатическом ряду	224
Отщепление молекулы хлористой, бромистой и иодистой щелочи	224

XV глава

Расщепление и конденсация углеводов	225
Действие катализаторов	226
Реакции, протекающие в присутствии водорода	230
Применение безводного хлористого алюминия	232
Переработка нефти	232

XVI глава

Гидрирование жидких жиров и масел	235
--	------------

XVII глава

Роль катализа в крекинг-процессе	242
Углеводороды парафинового ряда	247
Непредельные углеводороды	250
Нафтоновые углеводороды	255
Ароматические углеводороды	257
Спирты, кетоны, кислоты	259
Заклучение	264

XVIII глава

Катализ и бергинизация	268
Парафиновые углеводороды	270
Нафтоны	271
Ароматические углеводороды	272
Ароматические углеводороды с конденсированными кольцами	273
Фенолы	276
Другие кислородсодержащие соединения	277
Азотистые и сернистые соединения	278
Целлюлоза, лигнин, древесина	279
Каменный уголь	280

XIX глава

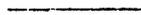
Дополнения по литературе с 1920 по 1926 год включительно	285
Статьи обзорного характера по катализу	285
Физические и химические теории катализа	285
Приготовление катализаторов	288
Приготовление катализаторов из благородных металлов	288
Патентная литература	289
Катализаторы из других тяжелых металлов	290
Патентная литература	294
Регенерирование и оживление катализаторов	303
Каталитическое восстановление	305
К теории каталитического восстановления	305
Гидрирование соединений этиленового ряда	308

	Стр.
Гидрогенизация ненасыщенных жиров и масел	311
Патентная литература	313
Гидрирование соединений ацетиленового ряда	314
Гидрирование ароматических углеводов	315
Патентная литература	317
Гидрогенизация фенолов	318
Патентная литература	320
Гидрогенизация анилинов	322
Патентная литература	322
Гидрогенизация ароматических кислот	322
Восстановление нитрогруппы	323
Патентная литература	325
Способ приготовления α -нафтиламина	326
Гидрирование соединений с двойной связью между углеродом и азотом	326
Патентная литература	329
Восстановление гетероциклических соединений	329
[Патентная литература]	332
Восстановление галоидных соединений	332
Расщепление углеводов с одновременной их гидрогенизацией	333
Гидрирование угля	334
Патентная литература	334
Восстановление СО-группы в альдегидах, кетонах и производных кислот	335
Восстановление окиси углерода	338
Каталитическое окисление	342
К теории каталитического окисления	342
Окисление предельных алифатических углеводов	345
Окисление непредельных алифатических углеводов	347
Окисление ароматических углеводов	349
Окисление спиртов	352
Окисление окиси углерода	353
Окисление альдегидов и кетонов	354
Каталитическое окисление других соединений	355
Каталитическая дегидрогенизация	355
Каталитическая дегидратизация	358
Отщепление воды от спиртов	358
Отщепление воды из альдегидов кетонов и кислот	360
Алкилирование аминов	361
Синтез нитрилов	362
Каталитическая конденсация	362
Конденсация альдегидов при действии аммиака	362
Конденсация окиси углерода при действии аммиака	362
Конденсация ацетилена	363
Синтез азотсодержащих продуктов конденсации	363
Синтез серусодержащих продуктов конденсации	363
Синтез углеводов	363
Каталитическое разложение	364
Расщепление аминов	366
Каталитическое присоединение галоидов	367
Присоединение галоида или галоидоводорода к олефиновым углеводородам	367
Введение галоида в парафиновые углеводороды	369
Введение галоида в спирты	369
Введение галоида в галоидопроизводные алифатического ряда	370
Введение галоида в прочие алифатические соединения	370
Введение галоида в ароматические соединения	370

XX глава

Дополнения из литературы за период с 1-го января 1927 г. по 1-ое августа 1931 года	371
Общие обзоры о катализе и работы теоретического характера	371
Приготовление катализаторов	373
Приготовление и свойства дегидратирующего глиноземного катализатора для промышленных целей	373
Приготовление катализаторов: на литье	374
Каталитическое гидрирование	374
Деструктивное гидрирование и бергинизация	375
Гидрирование нефтяных масел	376
Гидрогенизация сланцевого масла под высоким давлен.	376

	Стр.
О барзасском горючем сланце	377
Обзор состояния работ по бергинизации	377
Каталитические реакции сернистых соединений нефти	377
Исследование действия катализаторов Fe_3O_3 и $FeCl_3$ на гидрогенизацион. крекин- нефти из Рагузы	377
Каталитическое гидрирование бурого угля и полукочса	378
Патентная литература по катализу в деструктивн. гидрировании	378
Металлические катализаторы	378
Обессеривающие катализаторы	379
Разложение метанола и восстановление окиси углерода	379
Окислительный катализ	381
A. Окисление предельных, непредельных и ароматических углеводородов	381
B. Окисление кислородсодержащих соединений, автооксидация и детонация	382
Дегидрогенизация	383
Дегидрагация	384
Каталитическая конденсация	385
Синтезы с ацетиленом, альдегидами NH_3 , H_2S	385
Реакции конденсации кислородсодержащих соединений	386
Катализ пирогенного разложения	387
A. Разложение индивидуальных соединений	387
B. Разложение смесей различных соединений	388
Патентная литература	388
Введение галоидов в присутствии катализаторов	389
Патентная литература	389



Отв. редактор М. С. Пешехерова

Техн. редактор Н. С. Троповская

Сдано в набор 1/II — 32 г.

Подписано к печати 31/XII—32 г.

Бумага 72 × 105.

Колич. зп. в листе 68,000.

Объем 26¹/₈ печ. лист.

Ленгорлит № 37813.

Заказ № 5055.

Тираж 7.000.