

Сравнение активности спиртов и карбоновых кислот в различных условиях

Сравнение активности карбоновых кислот друг с другом, а также кислот со спиртами, производилось по выработанному нами методу, указанному в прежних работах*). Опыты ставились нами как с индивидуальными веществами так и в присутствии различных растворителей, например в бензольном и эфирном растворах.

Исследован следующий ряд кислот: 1. Муравьиная кислота, 2. Уксусная кислота, 3. Пропионовая, 4. Масляная, 5. Валерьяновая.

Интересные результаты были получены при сравнении этих кислот в смеси с пиридином; поэтому наибольшее количество опытов было поставлено для них именно в этих условиях. В тех же условиях были испытаны и некоторые спирты, а именно: метиловый, п-бутиловый и фенол.

Так как все кислоты дали обычную картину изменения электродвижущей силы реакции с натрием, т. е. при переходе от низших представителей ряда к высшим—ЭДС соответственно уменьшается,—наиболее полно в бензольном растворе была исследована только пропионовая кислота. Различные концентрации кислоты на 5 куб. см. бензольного раствора дали следующую картину.

№№ ОПЫТОВ	К-во к-ты в к. см.	ЭДС в мв.	№№ ОПЫТОВ	К-во к-ты в к. см.	ЭДС в мв.
1	1,48	0,35	5	2,96	100
2	1,85	2,30	6	3,33	385
3	2,22	8,30	7	4,07	480
4	2,59	20,0			

То есть кривая изменения ЭДС имеет такой вид (чер. № 1) При постоянной концентрации (2,59 к. см к-ты) ЭДС, в зависимости от времени выражается следующим образом: (чер. № 2). Та же кислота в эфирном растворе (чер. 3).

Таким образом, максимальная электродвижущая сила для пропионовой кислоты без растворителя выражается в 870 милливольт. При одинаковых концентрациях, т. е. 2,59 к. см. кислоты + 2,41 к. см. растворителя, ЭДС в бензольном растворе больше, чем в эфирном (20 и 12 мв.)

*) Б. В. Тронов и Л. П. Кулев „Определение подвижности водорода в орг. соединениях по электродвижущей силе реакции с натрием“.

Прибавление к кислоте пиридина резко повышает электродвижущую силу, которая достигает максимума при определенных соотношениях амина

№№ опытов	Колич. к-ты в к. см.	Колич. пирина на в к. см.	ЭДС в милли вольт	% кислоты
1	0,44	4,32	70	10
2	1,33	3,36	100	30
3	2,22	2,40	560	50
4	2,66	1,92	910	60
5	3,11	1,44	1700	70
6	3,55	0,96	1300	80

и карбоновой кислоты, причем максимальная ЭДС в этом случае значительно больше, чем для чистой кислоты. Приводимая таблица дает картину соотношения между ЭДС и различными концентрациями пропионовой кислоты в смеси с пиридином, или зависимость эта может быть выражена следующей кривой (чер. № 4).

Следовательно, максимальная ЭДС возникает при содержании 70% пропионовой кислоты по отношению к пиридину и повышает в три раза электродвижущую силу чистой кислоты.

Масляная кислота, как и следовало ожидать, дает во всех случаях меньшую электродвижущую силу, но так же, как и для пропионовой кислоты, в смеси с пиридином—максимальная ЭДС соответствует 70% содержанию кислоты в этой смеси и далеко превышает предел, достигаемый с чистой кислотой:

Чистая кислота (без раст-ля)	В бензольном растворе	В эфирном растворе
150 милливольт	16 милливольт 3, 2 к. см к-ты в 5 кб. см. бензола	5, 9 милливольт 3, 2 к. см кислоты в 5 кб. см. эфира

В смеси с пирид

Или соотношения эти для смеси масляной кислоты с пиридином выражаются кривой (чер. № 5).

Для изовалерьяновой кислоты максимальная электродвижущая сила также соответствует 70% кислоты по отношению к пиридину:

№№ опытов	Колич. к-ты в кб. см.	Колич. пиридина в кб. см.	ЭДС милли вольт	% кислоты
1	0,54	3,63	100	10
2	3,78	1,21	750	70
3	4,86	0,4	600	90
4	5	—	70	100

Для кислот муравьиной и уксусной пришлось ограничиться минимальным числом определений—вследствие, с одной стороны, нерастворимости образующихся при реакции солей (для уксусной к-ты), с другой—благодаря выделению большого количества теплоты (для муравьиной кислоты). препятствующим установлению истинного максимума электродвижущей силы в аналогичных с другими кислотами условиях.

Для муравьиной кислоты ЭДС, превышающая ЭДС чистой кислоты, установлена уже при 10% кислоты в смеси с пиридином:

№№ опытов	Количество к-ты в кб. см.	Количество пиридина в кб. см.	ЭДС в милливольт.	% кислоты
1	0,24	4,53	1200	10

Для уксусной кислоты пределом ЭДС является та-же концентрация:

№№ опытов	Количество кислоты в кб. см.	Количество пиридина в кб. см.	ЭДС в милливольтах	% кислоты
1	0,35	4,53	150	10
2	0,63	3,63	135	20

Для сравнения с карбоновыми кислотами нами были поставлены опыты и с некоторыми спиртами так-же в смеси с соответствующими количествами пиридина. Для метилового спирта, например, ЭДС в присутствии пиридина выражена в следующей таблице:

№№ опытов	Количество спирта в кб. см.	Количество пиридина в кб. см.	% спирта	ЭДС в милливольт.
1	0,25	4,53	10	105
2	0,50	4,03	20	125
3	2,00	5,63	50	1050
4	5	—	100	1850

Для бутилового спирта:

№№ опытов	Количество спирта в кб. см.	Количество пиридина в кб. см.	% спирта	ЭДС в милливольт.
1	0,46	3,63	10	12,6
2	2,32	2,03	50	125
3	3,33	1,21	70	155
4	5	—	100	260

Таким образом, для спиртов изменение электродвижущей силы в присутствии пиридина иного порядка, чем для соответствующих карбоновых кислот. Очевидно, спирты ведут себя в смеси с пиридинами так же, как в присутствии других растворителей, например в бензоле. Фенол, имеющий слабо кислотный характер, является исключением:

№№ опытов	Количество фенола в граммах	Количество пиридина в кб. см.	% фенола	ЭДС в милливольт-тах
1	0,47	3,63	10	825
2	0,69	3,43	15	805
3	0,92	3,23	20	775
4	2,55	2,00	50	155

Здесь наблюдается своеобразная закономерность. Максимальная ЭДС соответствует 10% фенола.

С целью выяснения влияния аминов на электродвижущую силу реакции натрия с различными органическими соединениями, нами были поставлены ориентировочные опыты с нитробензолом в смеси с различными аминами:

Опыты	Количество нитробензола в кб. см.	Количество амина в кб. см.	% нитробензола	ЭДС в милливольт-тах	Амины, с которыми ставились опыты
1	2,55	2,02	50	12	C_5H_5N
2	"	4,18	"	2,10	$(C_5H_{11})_2NH$
3	"	3,15	"	0	$C_6H_5N(CH_3)_2$
4	"	2,40	"	4,6	$C_5H_{11}N$

Чистый нитробензол дает ЭДС—1,4 мв.

Интересно влияние аминов на ЭДС реакции натрия с водой. Чистый пиперидин не дает вовсе ЭДС, при прибавлении 10% (молекулярных) воды возникает ЭДС = 3,2. Чистый пиридин дает ЭДС = 4,6 мв. с 10% воды—70 мв. с 20% — 1100 мв. Система из 6 кб. см. пиридина + 1 кб. см. пиперидина + 01 кб. см. H_2O дает — 45 мв. С тем же количеством воды при соотношениях: 4,5 кб. см. пиридина + 0,5 кб. см. пиперидина ЭДС = 30 мв.

Полученные нами данные дают возможность сделать следующие выводы:

1. Сравнение спиртов и одноосновных карбоновых кислот предельного ряда.

№№ по пор.	Число углеродных атомов	ЭДС без растворителей		ЭДС в бензоле в милливольт-тах	
		Спирт	Кислота	Спирт	Кислота
1	C_2	1250	—	550	—
2	C_3	1050	570	120	20
3	C_4	260	150	60	16
4	C_5	100	70	15,2	—

Водород карбоксильной группы в карбоновых кислотах менее активен, труднее реагирует с натрием, чем водород спиртового гидроксила.

2. Влияние пиридина на ЭДС кислот.

а) Изученные нами кислоты дают максимум электродвижущей силы в смесях с пиридином при соотношении 1 мол пиридина + 2 мол. кислоты.

б) Этот максимум значительно превосходит даже ЭДС реакции свободной кислоты с натрием.

№№ п.п.	ФОРМУЛА	ЭДС кисло- ты в миль- вольт.	ЭДС кислоты + +пиридин
1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	570	1700
2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	150	1050
3	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$	70	750

в) величина максимума ЭДС в пиridине меняется с возрастанием молекулярного веса кислоты в том же направлении, как и ЭДС даваемая свободной кислотой или в бензольном растворе.

3. Влияние пиридина на ЭДС спиртов.

№№ п.п.	ФОРМУЛА	ЭДС в бен- золе в молек. конц.	ЭДС в пиридине
1	CH_3OH	850	105 (10%)
2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	550	—
3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	120	—
4	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	60	12,6 (10%)
5	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	15,2	325 (10%)
6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	30,0	775 (20%)

Здесь интересна большая ЭДС у растворов фенола в пиридине при небольших концентрациях фенола.

В последнее время в литературе находит все большее признание взгляд, что электролитическая диссоциация основана прежде всего на комплексообразовании ¹⁾. Распадается на ионы не само растворенное вещество, а продукты его соединения с растворителем. Некоторые авторы начи-

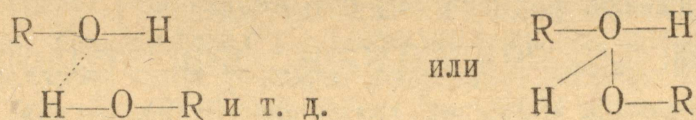
¹⁾ В. Плотников и Избеков „Zt. anord. Chemie. 71“, 328 (1911);
М. Рабинович и Е. Фреденгаген Zt. Phys. Chem 147 345 (1930)
Н. Jasko „Roczniki Chemie“ (1932) 12, 35—47
М. И. Усанович. Ж. О. Х. 2. 443 (1932);
Walden и Birr Zt. Ph. Ch. (1933)

нают обращать внимание на то, что в диссоциации способны не все комплексы, а только имеющие определенное строение. Так, М. А. Рабинович отмечает, что трихлоруксусная кислота с диметилпироном дает проводящую систему, а в H_2SO_4 практически не приводит тока, хотя есть основание допустить и здесь образование соединения. Он объясняет этот факт тем, что, повидимому, химическое взаимодействие уксусных кислот с H_2SO_4 не такое, как с диметил пироном²⁾,

В результате наших опытов последнее положение находит полное подтверждение. Определенная по ЭДС реакции с натрием активность водорода органических гидроксильных соединений по отношению к металлам является хорошим мерилем кислотности данного соединения. И вот оказывается, что относительная кислотность спиртов и карбоновых кислот различается в зависимости от того, берем ли мы их в индивидуальном виде, или смешиваем с водой, бензолом, пиридином.

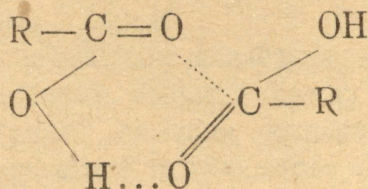
В водном растворе карбоновые кислоты много активнее спиртов. В индивидуальном виде они оказываются имеющими меньшую кислотность. Так же и в бензоле. Пропионовая кислота является, напр., в этих условиях значительно более слабой кислотой, чем пропиловый спирт:

Очевидно, это надо объяснить различным строением комплексов. Спирт образует ассоциированные молекулы $(ROH)_n$ (где и для наших спиртов близко к 3), которые должны быть построены по типу:



В таких комплексах водород довольно активен.

У карбоновых кислот мы имеем достаточно прочные димеры, напр., для уксусной кислоты $((CH_3COOH)_2)$, которые констатированы не только в бензольном растворе, но и в парах (т.-е. при температуре около 120°). Вода, очевидно, разрушает эти димеры, давая $R \cdot COOH \cdot nH_2O$, почему в водном растворе появляется значительная кислотность. Но сам димер $(RCOOH)_2$, повидимому, построен совсем не так, как у спиртов. Вероятнее всего строение типа:

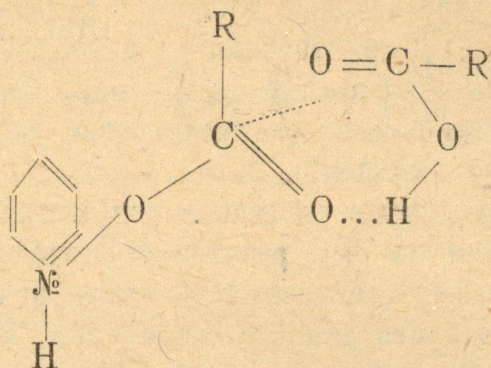


Здесь нет подвижного водорода при оксониевом кислороде подобного тому, что имеется у спиртов.

С пиридином кислота образует вполне определенную соль. Наибольшая

²⁾ Ж. Р. Х. О., 60, 637 (1929).

электродвижущая сила при составе $C_5H_5N \cdot 2 RCOOH$, что указывает на участие в реакции полного димера. Вероятным строением можно считать



Появился водород при аммониевом азоте и усилилась способность этого водорода к замещению металлами. О строении комплекса пиридина с фенолом пока нельзя сказать ничего. Надо думать, этот продукт присоединения совершенно своеобразен. Возможно, что в его образовании участвуют углероды бензольного кольца.

В общем мы видим, что кислотность гидроксильного соединения определяется не только природой самого этого соединения, а в очень большой степени определяется и природой другой составной части раствора. Если сравнить, напр., воду, пропиловый спирт (как представитель спиртов предельного ряда), пропионовую кислоту и фенол, то в различных условиях получаются различные ряды по величине ЭДС.

Водная среда: $C_2H_5COOH > C_6H_5OH > HON > C_3H_7OH$

Чистые соединения: $HON > C_3H_7OH > C_2H_5COOH$ (C_6H_5OH исключается, как твердое вещество при температуре опытов).

Бензольный раствор: $C_3H_7OH > C_2H_5COOH > C_6H_5OH$ (H_2O исключается по плохой растворимости).

Слабый раствор в пиридине: $C_6H_5OH > H_2O > C_2H_5COOH > C_3H_7OH$.

Приходится, следовательно, говорить не о том, что одно соединение является более сильной кислотой, другое более слабой, а о том, что такое-то соединение имеет более сильные кислотные свойства в таких-то условиях.