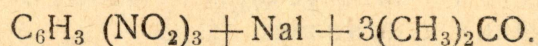


## Комплексы нитросоединений бензольного ряда с кислотами.

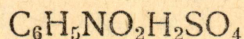
Уже давно известны комплексные соединения <sup>1)</sup>, образуемые пикриновой кислотой и другими подобными ей нитропроизводными со многими органическими веществами, даже с некоторыми углеводородами (нафталин, антрацен и др.). В образовании этих комплексов у пикриновой кислоты принимает участие кислород нитрогруппы. Чем больше имеется нитрогруппы, тем легче вообще данное соединение вступает в реакцию. Так, тетранитрометан реагирует не только с теми сравнительно сложными соединениями, которые могут давать пикраты, но и с некоторыми более простыми веществами жирного ряда и предложен в качестве реактива на двойную связь между углеродными атомами.

В нашей лаборатории найден и изучен <sup>2)</sup> новый класс тройных комплексных соединений, которых не удается приготовить с углеводородами, но зато можно получить с очень многими веществами, содержащими карбонильную группу, двойную или тройную связь углерода с азотом и т. д. Одним компонентом здесь является попрежнему пикриновая кислота или другое полинитросоединение (может быть и хинон, так как пикраты построены подобно хингидронам), второй компонент—альдегид, кетон (от самых простых), сложный эфир, нитрил, героциклический амин типа пиридина и т. д., третий—некоторые соли, из которых особенно подходящим оказался иодистый натрий. Тройное соединение тринитробензола с ацетоном и иодистым натрием имеет, напр., состав



Такие комплексы (образование которых заметно по красной, оранжевой или желтой окраске) легко получаются с тринитросоединениями бензольного ряда. При двух нитрогруппах окрашивание слабее и комплексные соединения очень непрочны (легко разлагаются, напр., небольшим количеством спирта); наконец, нитробензол в этих условиях не дает ничего.

Для нитробензола известно <sup>3)</sup> комплексное соединение с серной кислотой состава



Оно получено в виде кристаллов с определенной точкой плавления.

Определение скорости нитрования различных соединений бензольного ряда показало <sup>4)</sup>, что нитробензол реагирует с азотной кислотой в тысячи раз медленнее самого бензола. Окисляется же он (уксусно-хромовым ангидридом) всего в два раза медленнее <sup>5)</sup>. Такая резкая разница наводила

<sup>1)</sup> Обзоры их см. А. Werner, Ber. 42, 4324—28. 1909. P. Pfeiffer, Lieb. Ann. 404, 1—20. 1914. P. Pfeiffer, „Organische Molekülverbindungen“ (Stuttgart, 1922).

<sup>2)</sup> Б. В. Тронов, А. Н. Дьяконова-Шульц, Е. А. Зюнова ЖРХО 59, 333—345. 1927.

<sup>3)</sup> В. Chembuliez, Chem. Zbl. 1923. I/II. 1491.

<sup>4)</sup> Б. В. Тронов и И. Я. Бер ЖРХО 62, 2335—2345. 1930.

<sup>5)</sup> Б. В. Тронов и А. А. Григорьева. ЖРХО. 60, 1014, 1928.

на мысль, что особенная трудность нитрования  $C_6H_5NO_2$  обуславливается не только уменьшением подвижности водородных атомов, а еще и присоединением кислоты к нитрогруппе. Притянувшись комплексно к кислороду группы  $NO_2$ , азотная кислота уже не может (вернее, почти не может, так как комплекс все-таки не должен быть очень прочным) действовать на бензольное кольцо. Для проверки этого предположения были поставлены опыты <sup>1)</sup> действия на нитробензол различных количеств  $HNO_3$ . Результат оказался достаточно характерным.

Таблица № 1

Отношение скоростей нитрования нитробензола.

Отношение количеств $HNO_3$ при 1 гр.— мол. $C_6H_5NO_2$ . . . . .	1 : 0,5	2 : 1	3 : 2	4 : 3
Отношение скоростей нитрования	1,5	150	22	1,7

Числа данной таблицы можно объяснить только тем, что  $HNO_3$  образует с  $C_6H_5NO_2$  два комплексных соединения:  $C_6H_5NO_2 + HNO_3$  и  $C_6H_5NO_2 + 2HNO_3$ , причем первое, очевидно, прочнее. Поэтому в пределах первой граммoleкулы азотной кислоты скорость нитрования возрастает сравнительно немного (по закону действия масс). Прибавление второй молекулы ведет к резкому скачку, при третьей—скачок несколько меньше и только здесь кислота уже начинает непосредственно действовать на бензольное кольцо, так как дальше возрастание скорости опять становится нормальным.

В настоящей работе мы поставили себе целью посмотреть, не будут ли нитропроизводные бензольных углеводородов давать комплексные соединения с карбоновыми кислотами. Для обнаружения образующихся комплексов воспользовались методом определения активности водорода (в данном случае водорода карбоксильной группы) по электродвижущей силе реакции с натрием. В прежних наших работах <sup>2)</sup> этот метод дал хорошие результаты в применении к индивидуальным соединениям с подвижным водородом (изучены главным образом спирты) в чистом виде или в не образующем здесь комплексов растворителе (бензол); затем были взяты системы из двух активных компонентов: карбоновая кислота (иногда вода, спирт, фенол) + амин. Многие из изученных систем давали резкое увеличение электродвижущей силы сравнительно с тем, что получалось при отдельных компонентах. Наличие такого максимума указывает, очевидно, на образование комплекса, в котором водород становится значительно более активным.

Теперь нами изучены с этой стороны нитробензол, мета-динитробензол и  $\alpha$ -нитронафталин, занимающие в комплексе место амина, и кислоты: уксусная, пропионовая, масляная, изомасляная, изовалерьяновая. Опыты ставились в тех же условиях, как и раньше, т. е. в том же приборе, без растворителя или с добавлением бензола. Температура в начале опытов была  $16^\circ - 20^\circ$ , но иногда реакция сопровождалась заметным саморазогреванием, доходящим иногда до воспламенения натрия, особенно при отсутствии растворителя. Поэтому более надежными надо считать результаты, полученные в бензольном растворе. Наиболее сравнимые результаты получены при концентрации 0,025 гр-мол. суммы кислоты и нитросоединения, т. е. 0,025 гр-мол. на 6 куб. см раствора кислоты, или кислоты меньше, но с соответствующим добавлением нитросоединения. Искусственного охлаж-

<sup>1)</sup> Б. В. Тронов и А. П. Григорьева. „Известия Сиб. Физ.-Техн. Ин-та“, вып. 1 1932.

<sup>2)</sup> Б. В. Тронов и Л. П. Кулев. „Определение активности водорода в органических соединениях по электродвижущей силе реакции с натрием“.

Б. В. Тронов и Л. П. Кулев „Сравнение активности спиртов и карбоновых кислот в различных условиях“.

дения мы пока не применяли. При уксусной кислоте, которая (безводная) дала особенно малую ЭДС, были сделаны опыты еще с удвоенными концентрациями.

Для работы брались возможно более чистые кальбаумовские препараты, которые очищались еще перегонкой. Особенное внимание, как оказалось, необходимо обращать на отсутствие воды, так как уже небольшая ее примесь повышает иногда электродвижущую силу в десятки раз. При некоторых веществах (напр., изовалериановая кислота) делались отдельные измерения с разными фракциями, полученными при перегонке.

Опыты дали следующие результаты:

Таблица № 1.

## Уксусная кислота с нитробензолом.

Количество кислоты куб. см.	Количество нитробензола с. с.	% кислоты	Максим. ЭДС в милливольтах	Время достижения макс. мин.	Примечание
0,29	2,26	10	1,8	1	Разбавление до 6 с. с. бензолом.
0,87	1,79	30	15,2	45	
1,45	1,28	50	49,0	25	
1,74	1,02	60	110,0	10	
2,03	0,77	70	45,0	15	
2,32	0,51	80	95,0	25	
2,90	—	100	12,8	30	

То-есть максимальная ЭДС соответствует 60% уксусной кислоты, затем замечается снижение и при 80% возникает второй максимум.

С  $\alpha$ -нитронафталином и метадинитробензолом не наблюдалось таких колебаний, и величина ЭДС приближалась к тому, что дает чистая  $C_2H_4O_2$ . Кислота для этого опыта была приготовлена однократным вымораживанием продажной ледяной уксусной кислоты.

Таблица № 2.

Уксусная кислота с  $\alpha$ -нитронафталином.

Количество кислоты с. с.	Навеска $\alpha-C_{10}H_7NO_2$ гр.	% кислоты	Максим. ЭДС в милливольтах	Время достижения максимума	Примечание
1,74	1,73	60	13,9	12 мин.	Разбавление до 6 с. с. бензолом.
2,03	1,30	70	15,5	30 мин.	
2,32	0,86	80	8,8	28 мин.	
2,61	0,43	90	10,7	20 мин.	

Здесь максимум сдвигается в сторону 70% кислоты. То же наблюдается и с метадинитробензолом (разбавление до 6 с.с. бензолом):

Таблица № 3.

Количество кислоты с. с.	Навеска метадинитробензола в гр.	% кислоты	Максим. ЭДС в милливольтах	Время достижения максимума
2,03	1,26	70	12,7	25 мин.
2,32	0,84	80	11,8	23 мин.
2,61	0,42	90	10,1	25 мин.

Примечание. Вследствие плохой растворимости  $\alpha-C_{10}H_7NO_2$  и  $m-C_6H_4(NO_2)_2$  пришлось ограничиться небольшим числом опытов для этих соединений.

Для сравнения были поставлены также опыты с одной уксусной кислотой в бензольном растворе:

Таблица № 4.

Количество кислоты в с. с.	Количество бензола	ЭДС в милливольтах	Время достижения максимума	
0,29	до 6 с.с.	0	10 мин.	Разбавление до 6 с. с. бензолом
1,45	"	0	10 мин.	
2,03	"	0,20	20 мин.	
2,32	"	0,80	18 мин.	
2,61	э	1,25	17 мин.	
2,90	"	3,20	25 мин.	

Из приведенных таблиц видно, что ЭДС увеличивается параллельно изменению концентрации кислоты в растворе. При этом максимум, соответствующий 100%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , значительно меньше, чем в предыдущем случае (табл. № 1). При детальном исследовании выяснилась причина этого явления. Оказалось, что ничтожное количество воды в уксусной кислоте весьма значительно изменяет величину ЭДС; так опыты с особенно тщательно приготовленной безводной кислотой дали следующие результаты:

Таблица № 5.

Количество кислоты в с. с.	Колич. нитробензола в с. с.	% кислоты	Максим. ЭДС в милливольтах	Время достижения максимума	
0,72	1,28	50	0,4	30	Разбавление до 6 с. с. бензолом.
0,87	1,02	60	0,7	15	
1,01	0,77	70	0,25	25	

Опыты с удвоенными концентрациями.

Таблица № 6.

Количество кислоты в с. с.	Колич. нитробензола в с. с.	% кислоты	Максим. ЭДС в милливольтах	Время достижения максимума		
0,29	2,26	10	1,15	2 мин.	Разбавление до 6 с. с. бензолом.	
0,87	1,79	30	2,2	15 мин.		
1,45	1,28	50	4,3	35 мин.		— 0,4 30
1,74	1,02	60	5,4	25 мин.		— 0,7
2,03	0,77	70	4,95	35 мин.		— 0,2 — 2 м
2,32	0,51	80	3,3	25 мин.		
2,90	—	100	3,0	25 мин.		

Прибавление воды к абсолютной уксусной кислоте изменяет ЭДС в таком порядке:

Количество $\text{CH}_3\text{COOH}$ в с. с.	Колич. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ в с. с.	% кислоты	Максим. ЭДС в милливольтах	Время достижения максимума мин.	% содержание воды в кислоте
1,74	1,02	60	5,4	20	—
"	"	"	55,0	12	1
"	"	"	100,0	15	2

Пропионовая кислота с теми же нитросоединениями дает аналогичную картину, так напр., с  $C_6H_5NO_2$  максимальная ЭДС также соответствует 60%-ам кислоты:

Количество кислоты в с. с.	Количество нитробензола в с.с.	% кислоты	Максим. ЭДС в милливольтах	Время достижения максимума	
0,91	1,27	50	3,6	12 мин.	Разбавление до 6 с. с. бензолом.
1,10	1,02	60	8,4	7 мин.	
1,28	0,77	70	7,6	7 мин.	
1,46	0,51	80	2,7	8 мин.	
1,82	—	100	0,8	3 мин.	

Причем с нитробензолом  $C_6H_5NO_2$  дает несколько большую ЭДС, чем уксусная кислота в тех же условиях.

При других соотношениях кислоты и  $C_6H_5NO_2$  наблюдалась бурная реакция с сильным разогреванием, особенно в точках соответствующих максимальной ЭДС:

Количество кислоты в с. с.	Количество нитробензола в с.с.	% кислоты	Максим. ЭДС в милливольтах	Время достижения максимума в мин.	Примечание
0,28	3,39	10	55	2	Разбавление до 5,5 с. с. бензол.
1,37	1,91	50	105	6	
1,64	1,53	60	400	2 $\frac{1}{2}$	

Прибавление небольшого количества бензола заметно замедляет реакцию и понижает ЭДС:

Количество кислоты в с. с.	Количество нитробензола в с. с.	% кислоты	Максим. ЭДС в милливольтах	Время достижения максимума в мин.	Примечание
1,64	1,53	60	110	10	Разбавление до 6 с. с. бензолом.
1,92	1,15	70	220	3	

С  $\alpha$ -нитронафталином при соотношениях кислоты и нитробензола, указанных в табл № 8, получаются следующие результаты:

Количество кислоты в с. с.	Навеска $C_{10}H_7NO_2$ в гр.	% кислоты	Максим. ЭДС в милливольтах	Время достижения максимума	
1,10	1,73	60	12,3	7	Разбавление до 6 с. с. бензолом.
1,28	1,30	70	16,2	2 $\frac{1}{2}$	
1,46	0,86	80	9,0	2 $\frac{1}{2}$	

То-есть максимум ЭДС так же как и для  $CH_3COOH$  наблюдается при 70%.

С метадинитробензолом пропионовая кислота дает аналогичные результаты, но величина ЭДС при этом значительно меньше, чем при уксусной кислоте:

Количество кислоты в с. с.	Навеска м-С <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> в гр.	% кислоты	Максим. ЭДС в милливольтах	Время достижения максимума	
1,28	1,26	70	6	14 мин.	Разбавление до 6 с. с. бензолом.
1,46	0,84	80	4,15	10 мин.	

С нормальной масляной кислотой в смеси с нитробензолом наблюдается та же закономерность, что и для С<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> и С<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>, т. е. максимум ЭДС соответствует 60% этой кислоты в растворе:

Количество С <sub>6</sub> O <sub>8</sub> O <sub>6</sub> в с. с.	Количество С <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> в с. с.	% кислоты	Максим. ЭДС в милливольтах	Время достижения максимума	
1,12	1,27	50	5,4	3	Разбавление до 6 с. с. бензолом.
1,35	1,02	60	11,9	2	
1,58	0,77	70	7,0	3	
1,80	0,51	80	6,7	3	
2,80	—	100	0,8	2	

При больших концентрациях кислоты наблюдается вместе с увеличением ЭДС и сильное разогревание так же как и при пропионовой кислоте:

Количество С <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> в с. с.	Количество С <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> в с. с.	% кислоты	Максим. ЭДС в милливольтах	Время достижения максимума	
1,67	1,81	50	20	2 мин.	Разбавление до 6 с. с. бензолом.
"	"	"	105	1 мин.	
2,36	1,15	70	120	1/2 мин.	

С α-С<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub> максимум ЭДС достигается при той же концентрации, что и для других кислот:

Количество кислоты в с. с.	Навеска α-С <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	% кислоты	Максим. ЭДС в милливольтах	Время достижения максимума	
1,35	1,73	60	7,1	4,5 мин.	Разбавление до 6 с. с. бензолом.
1,58	1,30	70	11,9	2,5 мин.	
1,80	0,86	80	8,2	2,5 мин.	
	С м-С <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>				
1,80	0,84	60	4,2	4 мин.	"

Значительно активнее в тех же условиях оказывается изомасляная кислота:

Опыты с нитробензолом

Количество кислоты в с. с.	Количество $C_6H_5NO_2$ в с. с.	% кислоты	Максим. ЭДС в милливольтах	Время достижения максимума	
1,12	1,27	50	50	5 мин.	Разбавление до 6 с.с. бензолом.
1,35	1,02	60	55	7 мин.	
1,58	0,77	70	55	7 мин.	
1,80	0,51	80	35	9 мин.	
2,25	—	100	0,4	2 мин.	
С $\alpha$ -нитронафталином					
1,58	1,30	70	35	8 мин.	
С м- $C_6H_4(NO_2)_2$ ЭДС несколько меньше, чем для нормальной $C_4H_8O_2$					
1,80	0,84	80	3,3	6 мин.	

Наиболее активной в комплексе с нитробензолом оказалась изовалериановая кислота, при чем максимум ЭДС соответствует 50% кислоты. Слабое разогревание замечается даже при минимальных концентрациях кислоты в бензольном растворе.

Опыты с  $C_6H_5NO_2$  (до 6 с.с. бензолом):

Количество $1 - C_5H_{12}O_2$ в с. с.	Количество $C_6H_5NO_2$ в с. с.	% кислоты	Максим. ЭДС в милливольтах	Время достижения максимума	Примечание
0,27	2,26	10	10	3 мин.	Разогревание
0,81	1,79	30	40	1,5 мин.	
1,08	1,54	40	45	4 мин.	
1,35	1,78	50	90	3 мин.	
1,62	1,02	60	65	4 мин.	
1,89	0,76	70	55	3,5 мин.	
2,16	0,51	80	48	8 мин.	
2,70	—	100	0,13	3 мин.	

Опыты с отдельными фракциями изовалериановой кислоты

Фракции $1 - C_5H_{10}O_2$	Колич. $C_6H_5NO_2$ в с. с.	Количество кислоты в с. с.	% кислоты	ЭДС в милливольтах	Время достижения максимума
174°—175°	0,76	1,89	70	55	6 мин.
175°—177°	0,65	1,89	70	60	6 мин.

То-есть обе фракции дали почти одинаковую электродвижущую силу. При этом опыты с авились, как в том, так и в другом случае, в бензольном растворе (смесь кислоты с нитробензолом разбавлялась до 6 сс. бензолом).

С  $\alpha$ - $C_{10}H_7NO_2$  и м- $C_6H_4(NO_2)_2$  наблюдалось также небольшое разогревание. ЭДС изовалериановой кислоты с метадинитробензолом меньше, чем для всех других изученных нами кислот.

Опыты с  $\alpha$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub> (до 6 с.с. бензолом).

Количество кислоты в с.с.	Навеска $\alpha$ -C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> в гр.	% кислоты	Максим. ЭДС в милливольтах	Время достижения максимума
1,62	1,73	60	35	5 мин.
1,89	1,30	70	25	6 мин.
2,16	0,86	80	10,8	8 мин.
С м-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (до 6 с.с. бензолом):				
1,89	1,26	70	1,8	6 мин.
2,16	0,84	80	1,2	9 мин.

Для сравнения были поставлены также опыты в нитробензольном растворе для уксусной и пропионовой кислот:

Кислота	Количество кислоты в с.с.	% кислоты	Максим. ЭДС в милливольтах	Время достижения максимума
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	1,74	60	100	5 мин.
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	1,10	60	345	2 мин.

Остальные кислоты в нитробензольном растворе реагируют очень бурно с сильным разогреванием и не могут быть сравнимы в этих условиях.

Кроме того, с целью выяснения зависимости комплексообразования кислот с нитробензолом от времени, были поставлены опыты в следующих условиях:

Смеси кислот с нитробензолом и бензолом ставились в запаянных пробирках на сутки (при комнатной температуре). По истечении этого времени пробирки вскрывались и испытание производилось обычным порядком. Результаты представлены в следующей таблице.

Кислота	Количество кислоты в с.с.	Количество нитробензола в с.с.	Максим. ЭДС в милливольтах	Время достижения максимума	% кислоты
1. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	1,74	1,02	50	20 мин.	60
2. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	1,10	1,02	6,8	7 мин.	60
3. C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1,58	0,77	5,3	3 мин.	70
4. 1 — C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1,58	1,77	51,0	9 мин.	70
5. 1 — C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	1,89	0,76	70	5 мин.	70

То-есть заметного изменения в величине ЭДС не происходит.

Выводы.

В нижеследующей таблице приведены максимальные величины электродвижущей силы при опытах в бензольном растворе одной и той же суммарной концентрации нитросоединения и кислоты (0,025 гр-мол. на 6 куб. см).



## Опыты с нитробензолом

Относительн. количества компонентов		К И С Л О Т Ы				
Нитро-соединен.	Кислота	$C_2H_4O_2$	$C_3H_6O_2$	$C_4H_8O_2$	$1-C_4H_8O_2$	$1-C_5H_{10}O_2$
90%	10%	1,15	—	—	—	25
80	20	—	—	—	—	—
70	30	—	—	—	—	40
60	40	—	—	—	—	40
50	50	0,4	5,0	5,4	60	90
40	60	0,7	8,4	11,9	55	63
30	70	0,25	7,6	7,0	55	53
20	80	—	2,7	6,7	35	43
10	90	—	—	—	—	—
0	100	—	0,98	0,8	0,4	0,13

Опыты с метадинитробензолом

30%	70%	12,7	6,0	—	—	1,8
20	80	11,8	4,15	4,2	3,3	1,2
10	90	10,1	—	—	—	—

Опыты с  $\alpha$ -нитронафталином

40%	60%	—	12,5	7,1	—	35
30	70	—	16,2	11,9	35	25
20	80	—	9,0	8,2	—	10

Из чисел этой таблицы, а также из результатов всех остальных опытов, можно сделать следующие выводы:

1. Все взятые нами карбоновые кислоты дают с нитросоединениями бензольного ряда комплексы, значительно более активные по отношению к металлическому натрию, чем сами кислоты.

2. Состав комплексов, насколько пока можно видеть, колеблется от 1 мол. кислоты до 2 молекул на 1 мол. нитропроизводного. Иррациональный (по крайней мере большей частью) характер кривых (по классификации Н. С. Курнакова) указывает на малую прочность комплексов.

3. Из нитросоединений наиболее активные комплексы дает в общем нитробензол. Близок к нему нитронафталин и заметно отклоняется, как по активности комплексов, так и по отношению к отдельными кислотам, ди-нитробензол.

4. Кислоты с разветвленной цепью углеродных атомов дают в комплексах с нитробензолом и нитронафталином много большую электродвижущую силу, чем кислоты нормального строения. Разница в величине электродвижущей силы реакции нитробензольных комплексов с натрием превышает, кажется, разницу в величинах всех других констант этих кислот. Можно надеяться использовать эту особенность для определения строения кислот.

5. Разбавление смесей бензолом уменьшает электродвижущую силу значительно быстрее, чем следовало бы по простому уменьшению концентрации.

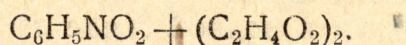
6. Прибавление воды уже в количестве 1%—3% увеличивает электродвижущую силу в десятки раз при уксусной кислоте и почти не влияет при изовалериановой. Думаем, что этот метод можно будет применить для определения небольших количеств воды в кислотах (уксусной, а может быть и некоторых других).

Теоретическое объяснение найденных закономерностей, связанное с выяснением строения изученных комплексов, требует, конечно, дополнительных исследований. Кое-что можно вывести из следующих фактов:

а) Дающий наибольшую электродвижущую силу комплекс нитробензола с изовалериановой кислотой имеет в то же время наиболее определенный состав  $C_6H_5NO_2 + 1 C_5H_{10}O_2$ . Комплексы с малой электродвижущей силой приближаются к соотношению компонентов 1:2.

б) С прибавлением воды (являющейся, повидимому, катализатором) электродвижущая сила комплекса с уксусной кислотой становится близкой к тому, что дает изовалериановая кислота.

Сопоставление указанных фактов наводит на мысль, что комплексы с малой электродвижущей силой содержат димерные молекулы кислот, которые присоединяются к нитрогруппе не распадаясь, напр.:



Эти димерные молекулы, повидимому, легче образуются кислотами нормального строения. При разветвленных цепях могут влиять пространственные заграждения. Как заставляет думать все, что известно о карбоновых кислотах (напр., то, что они в чистом виде и бензольном растворе почти не проводят тока, а с водой делаются довольно хорошими электролитами), в димерах (и, может быть, содержащих их комплексах) активность водорода очень понижена. Вода, вероятно, является катализатором, который раскалывает димер на отдельные молекулы, а они, возможно (если состав комплексного соединения окажется попрежнему равным  $C_6H_5NO_2 + 2C_2H_4O_2$ ), присоединяются к обоим кислородам нитрогруппы. Этому при изомасляной и изовалериановой кислотах могут опять-таки мешать пространственные заграждения.