

Определение электродвижущей силы реакции с металлами, как метод исследования органических соединений.

Задача исследования какого-либо найденного в природе или искусственно полученного органического соединения распадается на следующие части:

1) Выделение данного соединения из смеси, его очистка и определение чистоты.

2) Качественный и количественный анализ вещества и определение его молекулярного веса.

3) Определение строения молекулы, вывод структурной формулы, а если нужно, то и определение пространственной конфигурации.

4) Синтез, т. е. получение из простых веществ или из более простых соединений, что окончательно решает вопрос о строении молекулы данного вещества.

Основным и чаще всего наиболее сложным вопросом является определение строения. Оно производится:

1) Путем определения физических констант вещества: температуры плавления, температуры кипения, удельного веса, показателя преломления, поверхностного натяжения, вращения плоскости поляризации света и др. Для некоторых из этих констант пока установлены только закономерности качественного характера, выражающие их зависимость от строения. Для других констант связь со структурой молекулы может быть выражена количественными формулами. Таковы, например, сложные константы: молекулярная рефракция:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

(n — показ. преломл., M — мол. вес, d — удельный вес)

и парохор $P = \frac{M}{d} \gamma \frac{1}{4}$ (γ — поверхностное натяжение).

Эти константы позволяют вполне определенно различать, например, двойную связь, тройную связь, дают понятие о степени разветвления цепи и т. д.

2) Некоторые физические методы, как рентгеновские лучи, электронные волны, дают возможность почти прямо определять пространственную конфигурацию молекул.

Однако по своему практическому значению в химии все чисто физические способы уступают (по крайней мере пока)

3) химическим методам исследования.

Химические методы определения можно подразделить на:

а) Реакции распада сложной молекулы на более простые. Таковы: гидролиз соединений, имеющих эфирную или амидную связь; действие сильных окислителей, сильное нагревание одного изучаемого вещества или с водородом. Изучая продукты распада, мы узнаем, из каких частей состоит скелет молекулы данного соединения.

б) Качественное и количественное определение функциональных групп, т. е. наиболее активных атомных групп в молекуле: карбоксила, спиртового гидроксиды, альдегидного и кетонного карбонила, нитрогруппы, аминогруппы, двойной и тройной связей и т. д. Такие определения дополняют материал, получаемый при применении предыдущей группы реакций.

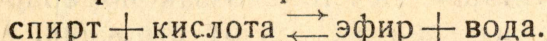
в) Определение активности функциональных групп. Активность той или иной группы атомов настолько зависит от ее положения в молекуле и вообще от состава и строения всей молекулы, что иногда эта группа почти вовсе не дает характерных для нее реакций. Так есть амины, вовсе не присоединяющие кислот (трифениламин), спирты (напр., третичный амиловый) не реагирующие или почти не реагирующие с уксусным ангидридом¹⁾, кетоны, которые не реагируют с бисульфитом, соединения с двойными связями не присоединяющие брома.

Такая зависимость от строения молекулы делает определение химической активности функциональных групп чрезвычайно важным средством исследования органических соединений. При современном состоянии органической химии, когда методы расщепления молекул, а также качественного и количественного определения важнейших функциональных групп уже довольно хорошо разработаны, главной задачей дальнейшего развития науки в этой области надо считать как раз разработку методики определения активности.

Основные способы определения активности функциональных групп:

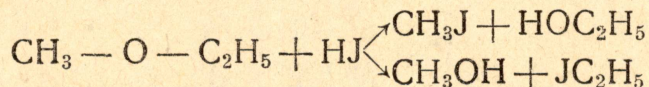
1) Измерение скорости реакций, в которых участвует данная группа.

Скорость реакции может определяться непосредственно, напр., по количеству образующихся продуктов, по убыванию концентрации реагирующих компонентов, по изменению какого-нибудь физического свойства. Иногда вместо абсолютного определения скорости одного процесса определяют отношение скоростей двух или нескольких противоположных или вообще различных реакций. Таковы: изучение равновесной системы:



(одновременно протекающие противоположные реакции);

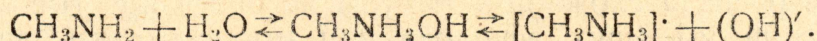
Изучение продуктов расщепления простого эфира галоидоводородной кислотой:



Для полной характеристики хода процесса результаты таких определений должны быть дополнены прямым измерением скорости хотя бы одной из реакций.

2) Определение степени диссоциации.

Константа электролитической диссоциации определяется чаще всего по электропроводности раствора данного вещества в подходящем растворителе (обыкновенно в воде). Как электролитическая диссоциация, так и распад молекулы на нейтральные атомы или группы могут определяться по уменьшению молекулярного веса, по окраске вещества самого или в растворе и другими приемами. Иногда активность определяют путем измерений не на самом веществе, а на каком-нибудь из легко получаемых его производных. Так, хорошим средством для оценки активности азота в аминах является определение константы диссоциации оснований, которые образуются при присоединении к ним воды:



¹⁾ Б. В. Тронов и Н. Х. Сибгагуллин: „О получении сложных эфиров действием уксусного ангидрида на спирты“ (Изв. СТИ № 50, 1929 г.).

3) Определение теплоты образования соединения из элементов (т. е. собственно из соответствующих этим элементам простых веществ). Теплота образования вычисляется по теплоте сгорания вещества в кислороде. Этот прием служит хорошим средством распознавания некоторых активных групп, напр. углеродных атомов, соединенных между собой двойными или тройными связями, дает иногда понятие о степени активности двойной или тройной связи (напр., бензол имеет меньший запас энергии, чем можно было бы ожидать для трех двойных связей, и это вполне соответствует его сравнительно малой химической активности); но находимые результаты указывают только на активность всей молекулы вообще. Теплота образования соединения из элементов не связана непосредственно с тем, насколько активна должна быть та или иная часть молекулы, да еще по отношению к тому или иному реагенту. Естественно, что теплоту образования мы иногда очень мало можем использовать для выяснения строения вещества.

В этом отношении лучше:

4) Определение теплоты, выделяющейся при определенной реакции, напр., теплоты присоединения брома к двойной связи, теплоты реакции с металлами или металлорганическими соединениями веществ, имеющих активный водород. Получаемые цифры характеризуют свойства только одной функциональной группы, а эти свойства, конечно, должны определенным образом зависеть и от природы этой группы и от положения ее и от состава и строения остальных частей молекулы.

5) Определение электродвижущей силы, возникающей при реакции, если последнюю вести так, чтобы химическая энергия переходила в электрическую.

Электродвижущая сила, как известно, является мерой свободной энергии процесса, т. е. той части выделяющейся энергии, которая может быть превращена в работу. Указанный метод принципиально имеет таким образом такое же значение, как предыдущий, где определяется общее количество освобождаемой энергии. Числа получаются вообще далеко не одинаковые, и применение обоих способов к одной и той же реакции, конечно, должно давать особенно ценные результаты в смысле выяснения строения.

Определение активности функциональных групп по возникающей при реакциях электродвижущей силе до сих пор применялось в органической химии чрезвычайно мало. Имевшиеся в литературе по этому вопросу работы касались только реакций окисления—восстановления; напр., довольно широкое применение в электрохимии получил основанный на такой реакции хингидронный электрод.

Между тем в органической химии, как и в минеральной, можно найти очень много таких процессов, которые могут дать электрический ток при соответствующей постановке опыта, при которых несомненно должна возникать электродвижущая сила.

Желая выбрать простой и удобный метод определения активности, охватывающий возможно более разнообразные функциональные группы, мы остановились на определении электродвижущей силы реакции органических соединений с металлами. Металлы, особенно наиболее активные из них, каковыми являются щелочные металлы, могут действовать на следующие группы органических соединений:

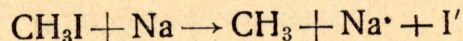
1) Соединения с подвижным водородом.

Из этих соединений у некоторых, как у карбоновых кислот, сульфокислот, фенолов с сильно электроотрицательными заместителями, подвижность водорода настолько велика, что может быть определена по электропроводности или вообще способами, которыми прямо определяют степень электролитической диссоциации. У спиртов, аминов, ацетиленовых и цик-

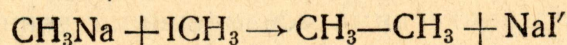
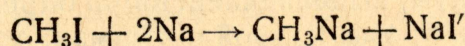
лопентадиеновых углеводородов электролитическая диссоциация происходит в слишком ничтожной для прямого измерения степени. С металлами же, особенно с такими, как натрий, эти вещества реагируют очень заметно. Эта реакция аналогична растворению металлов в кислоте, на чем основаны все гальванические элементы, т. е. должна вполне поддаваться электрометрическому измерению.

2) Галоидные соединения.

При реакции галоидных органических соединений с металлами происходит потеря электрона атомом металла, который переходит в состояние положительного иона. Галоид, входивший в состав нейтральной молекулы органического галогенида, забирает этот электрон и становится отрицательным ионом:



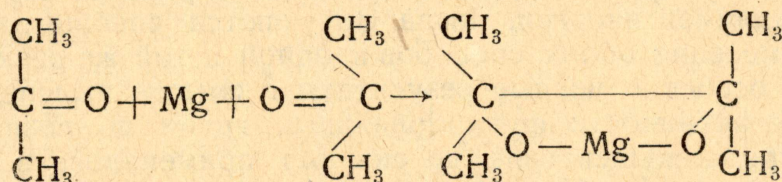
Если эту реакцию написать так:



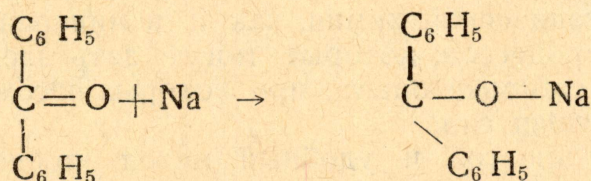
то электронный процесс и здесь будет тот же самый. Происходящий переход электрона от одного атома к другому также должен, конечно, вести к возникновению электродвижущей силы.

3) Непредельные соединения.

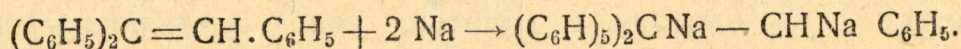
Известно, что альдегиды и кетоны способны присоединять металлы к кислороду карбонильной группы. При этом иногда углеродные атомы двух молекул карбонильного соединения сцепляются друг с другом освободившимися единицами сродства с образованием алкоголята соответствующего пинакона:



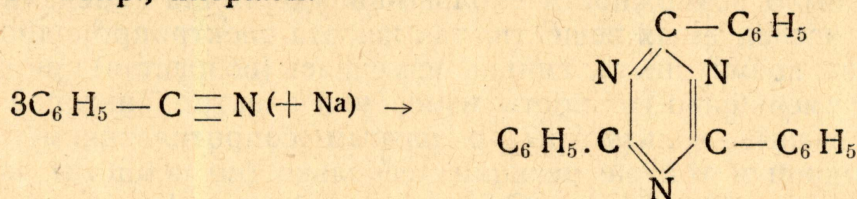
Иногда такого сцепления не происходит, и образуется металлкетил—соединение с трехвалентным углеродом:



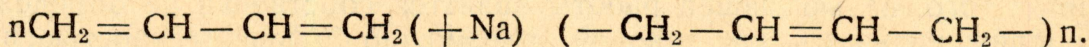
В том и другом случае есть основания думать, что металл перешел в состояние положительного иона (хотя бы и не отделившегося окончательно), т. е. потерял электрон (или электроны), т. е. и здесь может возникнуть электродвижущая сила. При двойных и тройных связях между углеродом и азотом или между двумя углеродными атомами таких продуктов присоединения не удается выделить (кроме некоторых случаев присоединения натрия к двойным связям непредельных углеводородов бензольного ряда, например:



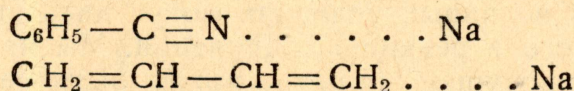
Однако многие вещества, прямо не присоединяющие металла, могут все-таки под влиянием натрия реагировать, переходя в полимеры. Так полимеризируются напр., нитрилы:



Металлический натрий является лучшим полимеризатором при полимеризации бутадиена в каучук:



Довольно вероятно, что сначала здесь происходит непрочное присоединение атома Na к более электроотрицательному из атомов, соединенных двойной или тройной связью:



Эти промежуточные продукты могут быть построены так же, как металл кетилы, и при образовании их тоже можно было ожидать возникновения электродвижущей силы.

Постановка опытов.

В качестве наиболее активного из легко доступных металлов нами был выбран натрий.

Самый прибор, в котором велась реакция, состоял из толстостенной стеклянной пробирки с двумя электродами. Одним электродом служила цилиндрическая платиновая пластинка, прилежавшая к стенкам пробирки. Другой электрод должен был иметь свежую поверхность металлического натрия. Для этого из куска натрия толщиной 9 мм вырезался при помощи короткой стеклянной трубки цилиндр. Трубка вставлялась в пробирку с налитым туда веществом (5—6 куб. см); затем уже в жидкости металл выдавливался посредством латунного стерженька.

Платиновая пластинка и латунный стержень соединялись с полюсами чувствительного вольтметра. Так как нам приходилось иметь дело с самыми разнообразными величинами электродвижущей силы, от десятитысячных долей вольта до целых вольтов, то удобнее всего оказалось пользоваться двумя приборами: чувствительным милливольтметром со шкалой до 16 mv. и вольтметром до 3 v. Оба были соединены с общим коммутатором, от которого шли провода к натрию и платине.

Некоторые органические соединения очень активны по отношению к натрию, и реакция с ними сопровождается большим выделением тепла. Так как поддержание постоянной температуры потребовало бы очень сложных приспособлений, то мы разбавляли такие вещества нейтральным растворителем — бензолом. Температура во время реакции не измерялась. Большой частью она была близка к 15—20°.

Определение электродвижущей силы с помощью вольтметра, конечно, менее точно, чем дают различных систем потенциометры и электрометры. Показания вольтметра выражают, строго говоря, не разность потенциалов, а силу проходящего через него тока. Эти показания дают довольно точную величину для электродвижущей силы только при сравнительно малом со-

противлении изучаемой системы, заметно меньшем сопротивления самого вольтметра.

У нас не было возможности сколько-нибудь точно определить электропроводность исследуемых веществ, так как эта электропроводность не была постоянной во время опыта, сильно изменяясь (возрастая) при растворении натрия. Это уменьшало точность измерений электродвижущей силы. Действительно, разные вольтметры (с разным сопротивлением) показывали иногда для одной и той же реакции несколько (но немного) различные величины разности потенциалов. Однако самый этот факт указывает на то, что во всяком случае сопротивление вещества не слишком превосходило сопротивление вольтметра, т. е. во всяком случае порядок величины получался правильный.

Кроме того, целью нашей работы является собственно не определение электродвижущей силы как таковой, с возможно большей точностью, а разрешение практических вопросов органической химии. Получаемые с нашим прибором цифры могут не выражать точных величин электродвижущей силы, возникающей при той или иной реакции; но эти цифры очень резко зависят от строения исследуемого вещества, от примесей к нему и т. д. т. е. показания вольтметра в данных условиях могут дать определенные указания на природу вводимого в реакцию соединения. Мы находим здесь не прямо величины электродвижущей силы, а может быть некоторые производные величины, зависящие и от электродвижущей силы и от электропроводности. Однако результаты этих измерений в худшем случае, все-таки, так же могут быть использованы в органической химии, как используется, например, парахор., физический смысл которого тоже неясен. Опыт же показывает, что получаемые нами для электродвижущей силы числа часто указывают на более тонкие особенности в строении соединений, чем те, какие могут быть уловлены при помощи молекулярной рефракции или парахора. Предлагаемый нами метод определения электродвижущей силы надо считать в основном практическим методом, который может найти применение прежде всего для определения положения некоторых функциональных групп и вообще для определения строения многих органических соединений. Как мы дальше увидим, этот метод дает хорошие результаты при изучении комплексных соединений, которые, благодаря их нестойкости, часто не удается выделить и исследовать обычными способами. Наконец, определение тех или иных примесей (напр., воды) в органических веществах и вообще анализ смесей также во многих случаях можно бывает этим способом провести очень быстро и достаточно точно.

Электродвижущая сила во время опытов, как правило, никогда не остается постоянной. Чаще всего она в начале быстро (в течение нескольких секунд и во всяком случае в первую минуту) возрастает, потом медленнее падает. Реже наблюдается медленное (иногда до 30 мин.—1 часа) нарастание величины ЭДС. В некоторых случаях она держится на одном уровне в течение 20—10 минут. Во всех опытах мы отмечали ход изменения показываемой вольтметром величины, но выводы делаем главным образом по максимальным цифрам.

Пока нами изучены следующие типы органических соединений:

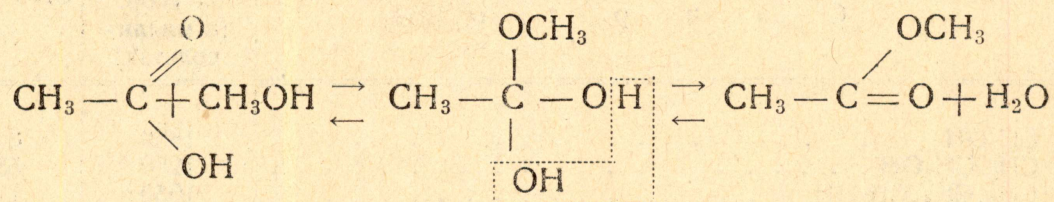
I. Соединения с активным водородом.

Здесь были исследованы:

1) Спирты:

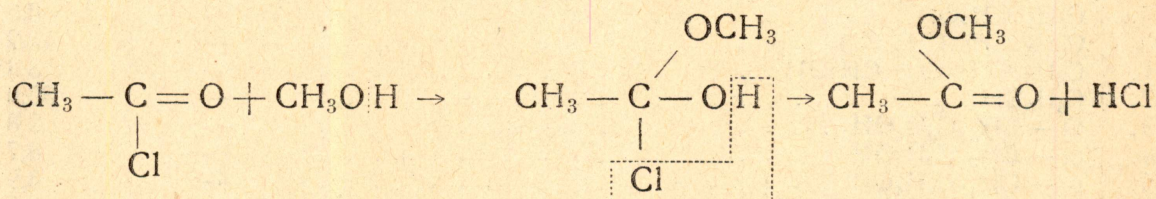
Константа электролитической диссоциации спиртов очень мала и для большей части их не поддается прямому определению по электропроводности. Удобнее определять здесь активность водорода по скорости тех

реакций, при которых этот водород уходит. К таким реакциям относятся этерификация спиртов карбоновыми кислотами, их ангидридами, хлорангидридами, получение простых эфиров действием эфиров бензолсульфоновой кислоты. При всех перечисленных реакциях достаточно доказано ¹⁾, что у спирта в первую очередь отщепляется гидроксильный водород, напр.:



Результаты всех исследований в этой области сводятся к следующим общим правилам:

Легче всех реагирует метиловый спирт. За ним следуют первичные спирты, причем боковые цепи, бензольные кольца и т. д. несколько замедляют этерификацию. Труднее первичных реагируют вторичные спирты, еще труднее третичные и фенолы. Очень характерны цифры относительной скорости этерификации, полученные для реакции с хлорангидридами, которая является наиболее надежной в этом отношении, так как ее никак нельзя толковать без отщепления водорода от кислородного атома. Наиболее соответствующее современным данным толкование этого процесса ²⁾:



Определение скорости взаимодействия спиртов с пара $\text{NO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COCl}$ дало для относительных скоростей числа ³⁾.

Спирты	Относит. скорость реакции	Спирты	Относит. скорость реакции
CH_3OH	100	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	9,3
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	45,7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	21,6
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	35,9	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$	10,7
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	40,2	$\text{CH}_3\text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$	5,4
$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	16,7	$\text{CH}_3\text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	4,0
		$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	1,5

Мы определяли ⁴⁾ электродвижущую силу реакции спиртов с натрием без растворителя и в бензольном растворе. Как будет видно из результатов опытов, более ясные закономерности получаются при проведении опытов с растворами. Здесь избегается большое повышение температуры и кроме того, есть возможность иметь везде одинаковую концентрацию гидро-

¹⁾ Б. В. Тронов, Л. Н. Дьяконова-Шульц, О. И. Гуляева, Н. М. Никифорова ЖРХО 59, 545—62, 1927 г. Ch. Prevost Cr. 185, 1283—5, 1927. Chm. Zbl. 1928. 1. 672 и ряд других работ. B. W. Tronow, N. Ch. Ssibgatullin. Ber. D. Ch. Ges. 62 2850 (1929).

²⁾ H. Staudinger K. Clar, E. Czako. Ber. 44, 1640—1647. 1911.

³⁾ I. F. Norris, A. A. Ashdown J. Am. Ch. S. 47. 873.

⁴⁾ Б. В. Тронов и Л. П. Кулев. Ж. О. Х. 4, 197—202. 1934.

ксила. Октиловые спирты брались в чистом виде, остальные разбавлялись бензолом до эквимолекулярной с ними концентрации.

Результаты приведены в следующей таблице:

№№	С п и р т ы	ЭДС без раствор. (в милли- вольтах)	ЭДС в бен- золе
1.	CH ₃ OH	1850	850
2.	CH ₃ .CH ₂ OH	1250	550
3.	CH ₃ .CH ₂ .CH ₂ OH	1050	120
4.	CH ₃ .CH(OH).CH ₃	260	20
5.	CH ₃ .CH ₂ .CH ₂ .CH ₂ OH	260	60
6.	(CH ₃) ₂ .CH.CH ₂ OH	—	30
7.	CH ₃ .CH(OH).CH ₂ CH ₃	45	2,8
8.	(CH ₃) ₃ COH	4,8	0
9.	CH ₃ (CH ₂) ₃ .CH ₂ OH	—	45
10.	(CH ₃) ₂ CH.CH ₂ .CH ₂ OH	100	15,2
11.	(CH ₃) ₂ COH—CH ₂ CH ₃	0	0
12.	CH ₃ .(CH ₂) ₄ .CH ₂ OH	—	20
13.	(CH ₃) ₂ CH.CH ₂ .CH(OH).CH ₃	—	0,20
14.	CH ₃ .(CH ₂) ₅ .CH ₂ OH	—	8,25
15.	(CH ₃) ₂ CH.CH ₂ .CH(OH).CH ₂ —CH ₃	—	0,10
16.	CH ₃ .(CH ₂) ₆ .CH ₂ OH	—	3,6
17.	CH ₃ .(CH ₂) ₅ .CH(OH).CH ₃	—	0,12
18.	CH ₂ =CH.CH ₂ OH	—	160
19.	C ₆ H ₅ .CH ₂ OH	—	8,3
20.	C ₆ H ₅ .CH ₂ .CH ₂ .OH	—	15,2
21.	C ₆ H ₅ .CH ₂ .CH ₂ .CH ₂ OH	—	3,85
22.	C ₆ H ₅ OH	—	30,0
23.	O—CH ₃ .C ₆ H ₄ OH	—	2,8
24.	m—CH ₃ .C ₆ H ₄ OH	—	8,7
25.	p—CH ₃ .C ₆ H ₄ OH	—	3,9
26.	C ₆ H ₅ .CH=CH.CH ₂ OH	—	0,5
27.	Циклогексанол	—	0,35
28.	CH ₂ OH.CH ₂ OH	770	—
29.	CH ₂ Cl.CH ₂ OH	1100	—
30.	CH ₃ CH(OH).COOC ₂ H ₅	120	—

Числа этой таблицы показывают, что определяемая по электродвижущей силе активность спиртов по отношению к натрию так же зависит от строения спиртов, как и скорость этерификации. Если сравнить наши результаты с тем, что дает, напр., определение скорости реакции с хлористым паранитробензоилом, то мы найдем, что для гидроксильного водорода вторичных спиртов получается активность в несколько раз меньшая, чем первичных; третичные спирты еще в несколько раз менее активны. Очень интересно сравнение триметилкарбинола с третичным амиловым спиртом. Первый дал без растворителя все-таки некоторую электродвижущую силу, для второго ЭДС = 0. Что касается скорости этерификации этих спиртов, то третичный бутиловый, напр., с уксусным ангидридом, хотя и медленно, но образует сложный эфир, а диметилэтилкарбинол даже через 720 ч. не дал ничего. Спирты с разветвленным углеродным скелетом и у нас оказались несколько менее активными, чем их изомеры с прямой цепью.

Наиболее существенная разница с предыдущими данными замечается в зависимости электродвижущей силы от длины цепи спирта. Определение скорости этерификации многих первичных спиртов предельного ряда дает для них довольно близкие величины. У нас наблюдалось резкое падение. Первичный гексиловый спирт дал такую же ЭДС, как вторичный пропиловый, а первичный октиловый почти сравнялся с вторичным бутиловым

Ясно выраженной периодичности у этих спиртов мы не наблюдали. Есть периодичность только у спиртов бензольного ряда с гидроксилом в боковой цепи.

Фенолы у нас, как и при реакциях этерификации, оказались значительно уступающими по активности водорода низшим (хотя первичным) спиртам предельного ряда. Это противоречит установившемуся в науке мнению о большей кислотности фенолов, которое основано на поведении фенолов в водном растворе (растворяются в водных растворах щелочей).

При двух гидроксилах (гликоль) ЭДС реакции с натрием даже меньше, чем у соответствующего спирта с одним гидроксилом. Несколько ослабляют активность водорода также стоящий при соседнем звене хлор и сложнэфирная группа (хлорэтанол и этанол, изопропиловый спирт и эфир молочной кислоты).

2) Карбоновые кислоты.

Активность водорода в органических кислотах изучена очень подробно. Для каждой более или менее исследованной кислоты мы находим в справочниках константу электролитической диссоциации, вычисленную по уравнению Оствальда:

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = K,$$
 где α — степень диссоциации кислоты при концентрации 1 грамм-эквивалента на v литров. Определение степени диссоциации производится почти всегда по электропроводности.

Выведено много эмпирических правил, выражающих зависимость константы диссоциации от состава и строения молекулы кислоты. Слабее диссоциированы одноосновные кислоты предельного ряда (кроме резко выделяющейся муравьиной). Повышают степень диссоциации электроотрицательные атомы и радикалы: галоиды, ОН (кроме некоторых еще не поддающихся объяснению случаев, напр., того, что *p*-оксибензойная кислота слабее бензойной), CN, NO₂, CO, второй COOH. При этом, чем ближе к карбоксилу (вдоль цепи или в пространстве) стоит электроотрицательный заместитель, тем более он усиливает кислотность. Увеличивают степень диссоциации также двойная связь, тройная связь (много сильнее), бензольное кольцо. Очень мало влияет разветвление цепи.

Нами определена электродвижущая сила реакции с натрием лишь немногих монокарбоновых кислот предельного ряда¹⁾. Для твердых соединений наш метод не подходит, а в бензоле дикарбоновые кислоты, оксикислоты и даже монокарбоновые кислоты бензольного ряда не так хорошо растворимы.

Опыты с чистыми кислотами и с бензольными растворами такой же концентрации, как было при спиртах, дали следующие величины электродвижущей силы:

№№	К и с л о т ы	ЭДС чистой кислоты	ЭДС в бензол. растворе	Для первичного спирта—того же строения	
1.	CH ₃ .COOH	—	—	1250	550
2.	CH ₃ .CH ₂ .COOH	570	—	1050	120
3.	CH ₃ .CH ₂ .CH ₂ .COOH	150	20	260	60
4.	(CH ₃) ₂ CH.CH ₂ .COOH	70	16	100	15,2

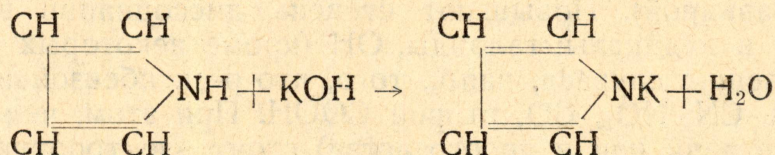
¹⁾ Б. В. Тронов и Л. П. Кулев. Ж. О. Х. 4. 783—789. 1934.

Особенно обращает на себя внимание тот факт, что карбоновые кислоты как в чистом виде, так и в бензольном растворе, дают с натрием значительно меньшую электродвижущую силу, чем спирты с таким же строением углеродного скелета.

Это совершенно противоречит общепринятому представлению о кислотности данных классов соединений, но согласуется с тем, что кислоты в индивидуальном состоянии и в бензоле обладают также и ничтожной электропроводностью. Очевидно, наблюдаемые в бензольном растворе (по понижению температуры замерзания) и в самой кислоте (даже по плотности пара при температурах, немного превышающих точку кипения) димеры почти не имеют кислотных свойств. В водных растворах, согласно современным представлениям о природе электролитов¹⁾, образуются комплексы растворенного вещества с водой, которые уже диссоциируют, как кислоты. Как будет видно дальше, это вполне подтверждается определениями электродвижущей силы тех же кислот в смеси с некоторыми органическими соединениями (нитросоединения амины и др.).

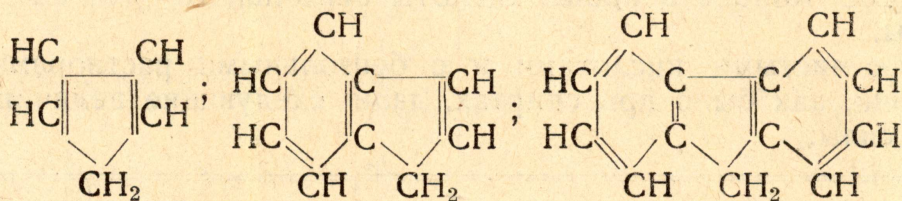
3) Амины и углеводороды.

Первичные и вторичные амины, как известно, могут реагировать с наиболее энергичными из металлов, отдавая свой водород. Еще легче они реагируют с металлоорганическими, напр., магниорганическими, соединениями. Гетероциклический амин пиррол может даже обменивать свой водород на калий при нагревании с КОН.



т. е. определенно ведет себя, как слабая кислота.

То же наблюдается для некоторых углеводородов. В углеводородах ацетиленового ряда водород при углероде с тройной связью также довольно легко замещается металлами. То же в ряду циклопентандиена. Циклопентадиен, инден, флуорен.



реагируют и с металлическим натрием и с магниорганическими соединениями. У флуорена удалось заместить Н на К и при действии КОН (в пиридиновом растворе).

Наши опыты дали, однако, с этими классами соединений только ничтож-

¹⁾ См. например:

В. А. Плотников и Избеков. *Zs. anorg. Ch.* 71, 328, 1911 г.

М. Рабинович и К. Фреденгаген. *Z. phys. Ch.* 147, 345, 1930.

М. А. Рабинович. *Ж. Р. Х. О.* 60, 637, 1929 г.

Hlasko. *Roczniki Chemii* 12, 35—47, 1932 г.

М. И. Усанович. *Ж. О. Х.* 2, 449, 1932 г.

P. Valden u. Birr. *Z. phys. Ch.* 1933 г.

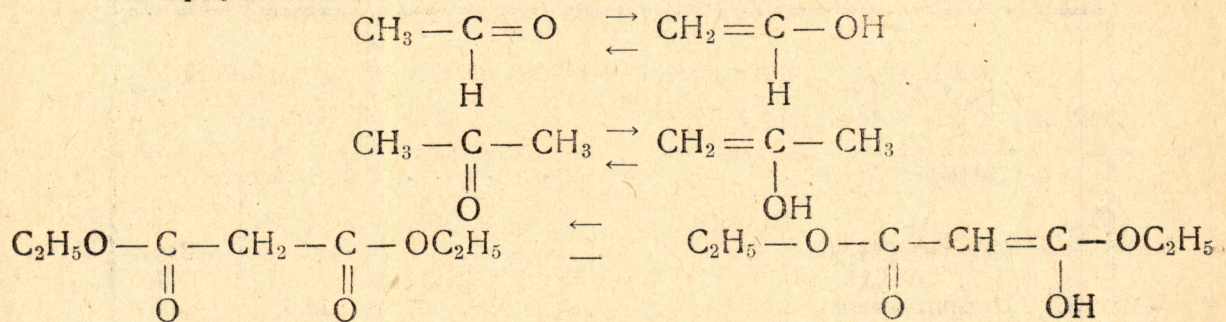
ные величины электродвижущей силы, а иногда и вовсе не дали измеримой ЭДС.

№№	Исслед. соединения	ЭДС (без раств.)
1.	(C ₃ H ₇) ₂ NH	0 mv.
2.	C ₆ H ₅ NH ₂	0,27 "
3.	C ₅ H ₁₀ NH (пиперидин)	0 "
4.	C ₄ H ₄ NH (пиррол)	2.7 "
5.	Инден	0 "

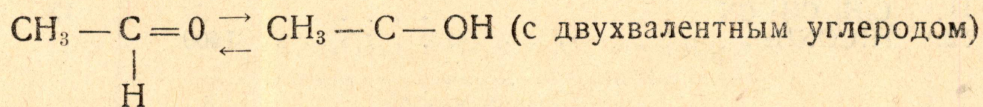
Метод, таким образом (по крайней мере в простом его виде), должен быть признан мало пригодным для исследования аминов и углеводов. Очевидно, у этих соединений активность водорода слишком мала.

4) Энолизируемые (и подобные им) соединения.

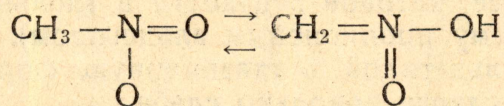
Нами испытан ряд соединений, которые в обычной своей форме не должны иметь непосредственно замещаемого металлами водорода, но у которых такой водород появляется в одной из тавтомерных форм. Сюда относятся прежде всего карбонильные соединения: альдегиды, кетоны, сложные эфиры.



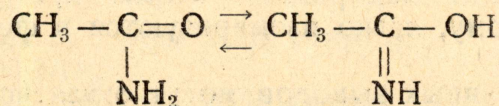
Для альдегидов и эфиров муравьиной кислоты возможна еще другая тавтомерия:



Из азотистых соединений в этом отношении наиболее известны нитро-соединения:



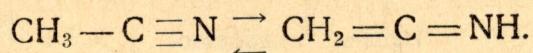
Амиды кислот также существуют в двух тавтомерных формах, но у них



обе формы должны иметь достаточно активный водород.

спиртов, только у третичных спиртов и приближающихся к ним в неко-

Для нитрилов не исключена возможность перехода в форму с водородным атомом при азоте:



Конечно, для всех этих соединений возможна реакция еще по типу непредельных соединений, т. е. прямое присоединение металла к более электроотрицательному из атомов, связанных двойной связью, может—быть, с последующим выделением водорода. Повидимому, в некоторых случаях так и происходит. Однако, некоторые факты говорят о том, что есть вещества, реагирующие сразу в энольной (или подобной ей) форме. Так в молекуле ацетоуксусного эфира карбонил по всем данным должен быть менее активным, чем у ацетона, а электродвижущая сила значительно больше, ацетонитрил дает с натрием электродвижущую силу слишком большую для непредельного соединения. В следующей главе будут указаны методы, позволяющие различать типы активности. Пока приведем только величины ЭДС энолизируемых соединений, полученные опять или с чистыми соединениями или в бензольном растворе такой же концентрации, как в прежних опытах.

№№	Исследуемые соединения	ЭДС чист. соединен.	ЭДС в бензол. растворе
1.	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} = \text{O}$	110	0,59
2.	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} = \text{O} \end{array}$	4,1	—
3.	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	3 90	23
4.	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$		4,8
5.	Циклогексанон	15,6	2,5
6.	$\text{H} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	18	1,8
7.	$\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	30	—
8.	$\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	2,75	—
9.	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	—	250
10.	$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \equiv \text{N}$	470	30
11.	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$	20	12
12.	$\text{H} \cdot \text{CONH}_2$	1400	

Результаты этих немногих опытов приводят к следующим заключениям:
а) Альдегиды слабее кетонов переходят в энольную форму (сравнение ацетона с изомерным ему пропионовым альдегидом).

б) Изомеризация альдегидов в таутомерную форму с двухвалентным углеродом во всяком случае довольно слаба.

в) Ацетоуксусный эфир энолизируется в большей степени, чем малоновый эфир.

г) Нитрилы, имеющие водородные атомы при углероде, соседнем с группой CN, повидимому, легко изомеризуются в форму с водородом при азотном атоме.

Некоторые из сделанных выводов могут оказаться неточными, так как все-таки здесь приходится иметь дело с двумя возможными направлениями процесса.

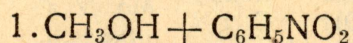
II. Комплексные соединения с активным водородом.

Как уже упоминалось выше, определение активности водорода в спиртах и кислотах по электродвижущей силе реакции с натрием приводит совсем к другому представлению об относительной силе кислотных свойств, чем принималось на основании измерений электропроводности водных растворов. Так как эта разница несомненно объясняется происходящим в воде образованием комплекса исследуемого вещества с растворителем, то было интересно проследить, как будут вести себя такие комплексы в нашем приборе.

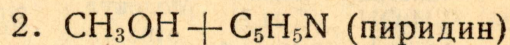
Определять электродвижущую силу реакции с натрием в водных растворах не имело смысла. Поэтому мы решили применить такие органические растворители, которые могли бы давать комплексы с гидроксильными соединениями, а сами были бы возможно менее активны по отношению к металлам. По имевшимся в литературе сведениям наиболее подходящими растворителями должны были оказаться нитросоединения и амины. Кислоты с аминами могут образовать соли, которые нельзя отнести к комплексным соединениям, но, как заставляют думать результаты опытов, это происходит не всегда; кроме того солеобразование также оказывает определенное влияние на активность водорода, так что соли не менее комплексов заслуживали внимания в нашей работе.

Нами изучены пока следующие системы:

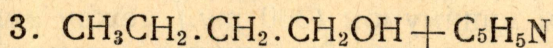
1) Спирты с нитросоединениями и аминами.



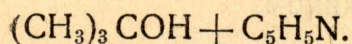
Молекулярный %		
Спирта	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	ЭДС в <i>mV</i>
0	100	0,9
10	90	80,0
20	80	110
50	50	850
100	0	1850



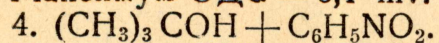
Молекулярный %		
CH_3OH	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	ЭДС в <i>mV</i>
0	100	4,6
10	90	105
20	80	125
50	50	1050
100	0	1850



Молекулярный %		
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	ЭДС в <i>mV</i>
0	100	4,6
10	90	12,6
50	50	125
70	30	155
100	0	260



Максимум ЭДС = 6,1 *mV*. (при 20% спирта).



Максимум ЭДС = 4,3 *mV*. (при 20% спирта).

Результаты этих опытов показывают, что взятые нами спирты или не образуют комплексов с аминами и нитросоединениями или, если дают комплексы, то по активности водорода они мало отличаются от самих спиртов. Только у третичных спиртов и приближающегося к ним в неко-

торых отношениях циклогексанола замечен небольшой максимум ЭДС в смесях с пиридином и нитробензолом¹⁾.

2. Фенолы с нитросоединениями²⁾.

Фенолы дали совсем другую картину.

Приведем величины максимальной электродвижущей силы для нескольких смесей нитробензола с фенолом, тремя крезолами и нафтолами:

Фенолы	Максим. ³⁾ ЭДС в <i>mv.</i>	Молекулярн. %	
		фенола	C ₆ H ₅ NO ₂
C ₆ H ₅ OH	1400	25	75
o—CH ₃ C ₆ H ₄ OH	820	—	—
m—CH ₃ C ₆ H ₄ OH	1100	—	—
p—CH ₃ C ₆ H ₄ OH	900	—	—
α—C ₁₀ H ₇ OH	1350	10	90
β—C ₁₀ H ₇ OH	1200	10	90

3) Фенолы с аминами⁴⁾.

Наиболее подробно изучены смеси фенолов с пиридином. Приводим цифры для системы C₆H₅OH + C₅H₅N.

№№	Навеска C ₆ H ₅ OH (в <i>гр.</i>)	Колич. C ₅ H ₅ N (в <i>куб. с.</i>)	Молекул. отнош.	ЭДС	№№	Навеска C ₆ H ₅ OH (в <i>гр.</i>)	Колич. C ₅ H ₅ N (в <i>куб. с.</i>)	Молекул. отношен.	ЭДС
1.	0,23	5	—	355	8.	1,87	5	—	565
2.	0,35	5	—	495	9.	2,35	5	1:2,5	1000
3.	0,46	5	—	585	10.	2,88	5	—	170
4.	0,58	5	—	610	11.	3,29	5	—	155
5.	0,6 ⁹	5	1:8	615	12.	3,76	5	—	115
6.	0,92	5	—	500	13.	4,7	0	—	90
7.	1,38	5	1:4	300					

Здесь особенно интересно наличие двух максимумов—615 и 1000 *mv.* с резко обозначенным минимумом (300 *mv.*) между ними. Надо думать, что это соответствует существованию различных⁵⁾ комплексов. Трудно только пока сказать, отвечает ли определенному соединению максимальная или минимальная величина ЭДС. То, что особые точки кривой сдвинуты в сторону пиридина, указывает на участие в комплексах нескольких молекул пиридина на одну молекулу фенола. Определение электродвижущей силы в бензольном растворе (1,41 *гр* C₆H₅OH + 2,8 *куб. см* C₅H₅N + C₆H₆ до 6 *куб. см*). дало максимум (350) при том же соотношении компонентов (приблизительно 1 C₆H₅OH + 2,5 C₅H₅N), какое соответствует главному максимуму в опытах без растворителя.

Крезолы ведут себя в общем также, как фенол. Максимумы ЭДС наблюдались при 20—30%. Так же у фенола с хинолином.

¹⁾ Б. В. Тронов и Л. П. Кулев. „Активность водорода в комплексах спиртов с непредельными органическими соединениями“ (печатается).

²⁾ Еще не опубликованная работа Л. П. Кулева.

³⁾ В некоторых случаях ход изменения ЭДС в зависимости от относительных количеств компонентов не прослежен, а просто сделаны 1-2 опыта со смесями, близкими к оптимальному составу.

⁴⁾ Л. П. Кулев. „О природе комплексов фенолов с аминами“ (работа печатается).

⁵⁾ Ж. Х. П. 7, № 8—9 (1930).

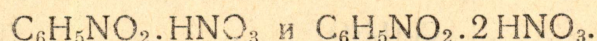
В смесях фенола с ароматическими аминами (анилин, диметиланилин) электродвижущая сила постепенно возрастает с повышением содержания C_6H_5OH . Триэтиламин дал большое повышение ЭДС (до 850 mv) при 90% фенола.

Можно думать, что молекулы пиридина присоединяются не к гидроксилу фенола, а к углеродным атомам бензольного кольца. При этом электронные соображения делают вероятным присоединение не азотного атома, а соседнего с ним углерода к отрицательно заряженным углеродам (орто и пара) фенола. Тогда комплекс имел бы состав $C_6H_5OH \cdot 3C_5H_5N$, что не противоречит результатам наших опытов. С триэтиламином, азот которого более способен к реакциям присоединения, может получаться просто соль, при чем не исключена возможность ассоциации молекул фенола.

4. Кислоты с нитросоединениями.

В литературе есть указания, что нитробензол дает комплексные соединения с некоторыми минеральными кислотами. Так с H_2SO_4 образуется¹⁾ кристаллическое вещество состава $C_6H_5NO_2 \cdot H_2SO_4$.

Как показало изучение кинетики нитрования нитробензола²⁾ он должен давать с азотной кислотой два комплекса:



Образованием таких соединений приходится объяснить очень медленное действие на $C_6H_5NO_2$ малых количеств HNO_3 — до 1 гр мол., значительно более быстрое нитрование второй молекулой и еще большее ускорение при прибавлении третьей молекулы кислоты. Только третья молекула оказывается не связанной группой NO_2 и может свободно реагировать с бензольным ядром.

Все указанные факты заставляли ожидать образования подобных же соединений и с карбоновыми кислотами. Это вполне подтвердилось определением электродвижущей силы реакции соответствующих смесей с натрием³⁾. Нами были взяты нитросоединения: $C_6H_5NO_2$, $m-C_6H_4(NO_2)_2$ и $\alpha-C_{10}H_7NO_2$ в комбинации с кислотами: CH_3COOH , $CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$, $(CH_3)_2CH \cdot COOH$, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot COOH$. Так как сами по себе такие смеси слишком энергично реагировали с Na, то пришлось их разбавлять бензолом: $n/200$ гр мол. $RCOOH + 1/200$ (10 — n) гр мол. $RNO_2 + C_6H_6$ до 6 куб. см.

Благодаря довольно плохой растворимости твердых нитросоединений, не всегда удавалось проследить изучаемую систему полностью. Опыты дали следующие величины электродвижущей силы (см. табл. на стр. 386):

Найденные величины ЭДС иногда во много раз превосходят то, что давали сами кислоты в соответствующей концентрации, т. е. 0,05 гр мол. $+ C_6H_6$ до 6 куб. см. Так пропионовая кислота без нитросоединений дала 0,98 mv, масляная — 0,8 mv, изовалерьяновая даже 0,13 mv, т. е. в 700 раз меньше, чем смесь ее с нитробензолом. Такая разница может быть объяснена только образованием какого-то соединения, по активности водорода значительно превосходящего взятую кислоту. Положение максимума электродвижущей силы указывает на несколько различный состав получающихся комплексов. Во многих случаях он, повидимому, близок к 2 мол. кислоты на 1 мол. нитропроизводного, но иногда, как в наиболее активном комплексе изовалерьяновой кислоты с нитробензолом, находим отно-

¹⁾ E. Chembliez. Chem. Zbl. 1923 I—II, 1491.

²⁾ Б. В. Тронов и А. П. Григорьева. „Изв. СФТИ“ 1932.

³⁾ Б. В. Тронов и Л. П. Кулев. Ж. О. Х. 5.

шение 1:1. Возможно, что одни кислоты присоединяются к нитрогруппе димерными молекулами, другие простыми, что конечно может влиять на кислотность комплекса.

№№	Кислоты	Нитросоединения	Молекулярный % ЭДС		
			Кислоты	Нитро-соединен.	ЭДС в %
1.	CH ₃ .COOH	C ₆ H ₅ NO ₂	60	40	5,4
2.	CH ₃ .COOH	C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂	70	30	(12,7)
3.	CH ₃ .COOH	α-C ₁₀ H ₇ NO ₂	70	30	15,5
4.	C ₂ H ₅ .COOH	C ₆ H ₅ NO ₂	60	40	8,4
5.	C ₂ H ₅ .COOH	C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂	70	30	(6,0)
6.	C ₂ H ₅ .COOH	C ₁₀ H ₇ NO ₂	70	30	16,2
7.	C ₃ H ₇ .COOH	C ₆ H ₅ NO ₂	60	40	11,9
8.	C ₃ H ₇ .COOH	C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂	80	20	(4,2)
9.	C ₃ H ₇ .COOH	C ₁₀ H ₇ NO ₂	70	30	11,9
10.	i-C ₃ H ₇ .COOH	C ₆ H ₅ NO ₂	60	40	55
11.	i-C ₃ H ₇ .COOH	C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂	80	20	(13,3)
12.	i-C ₃ H ₇ .COOH	C ₁₀ H ₇ NO ₂	70	30	(35)
13.	i-C ₄ H ₉ .COOH	C ₆ H ₅ .NO ₂	50	50	90
14.	i-C ₄ H ₉ .COOH	C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂	80	20	(1,9)
15.	i-C ₄ H ₉ .COOH	C ₁₀ H ₇ NO ₂	60	40	(35)

Примечание: числа в скобках могут оказаться не максимальными величинами ЭДС; большее количество нитросоединения не могло быть взято из-за плохой растворимости.

Электродвижущая сила реакции с натрием комплекса кислоты с нитросоединением не находится ни в каком отношении к степени диссоциации той же кислоты в водном растворе. Для тех же пяти кислот находим следующие константы электролитической диссоциации: CH₃.COOH — $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$; CH₃CH₂COOH — $1,34 \cdot 10^{-5}$; CH₃CH₂CH₂.COOH — $1,52 \cdot 10^{-5}$; (CH₃)₂CH.COOH — $1,5 \cdot 10^{-5}$; (CH₃)₂CH.CH₂.COOH — $1,7 \cdot 10^{-5}$.

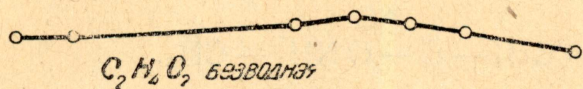
Практически особенно интересна резкая разница в электродвижущей силе комплексов, даваемых кислотами с прямой и разветвленной цепью. Мы не знаем ни одной другой легко определяемой константы, величина которой, напр., для масляной и изомасляной кислот различалась бы в 5 раз. Даже скорость окисления перманганатом для изомасляной кислоты оказалась только в 2,5 раза больше ¹⁾. Возможно, что хорошие результаты для различения кислот с прямой или разветвленной цепью могло бы дать хлорирование при помощи пятихлористой сурьмы, которое рекомендуют, как способ определения углеводов изо-строения ²⁾, но наш метод значительно проще.

1) Б. В. Тронов, М. Т. Яловая, и К. Я. Буданова. „Скорость окисления монокарбоновых кислот предельного ряда перманганатом калия в различных условиях“ печатается.

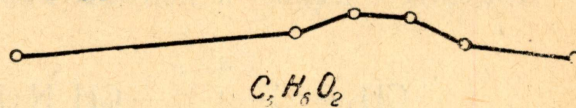
2) См. напр. Б. Л. Молдавский и С. Е. Лившиц. Ж.О.Х. 5,423—431, 1935 г.

ЭДС систем: карбоновые кислоты в смеси с нитробензолом в бензольном растворе.

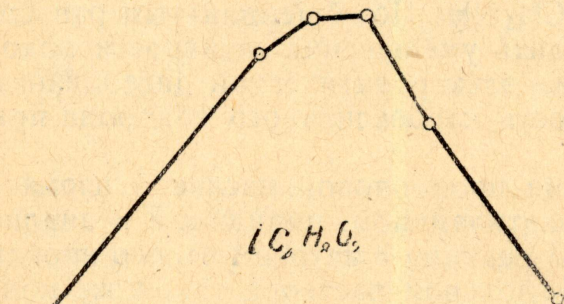
M по абсциссе 1% - 0,8 мм
по ординате 1 тв - 0,8 мм



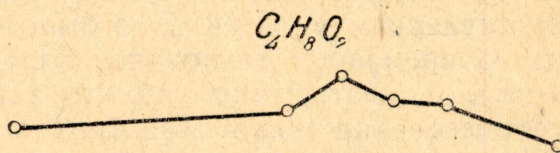
Кривая 1.



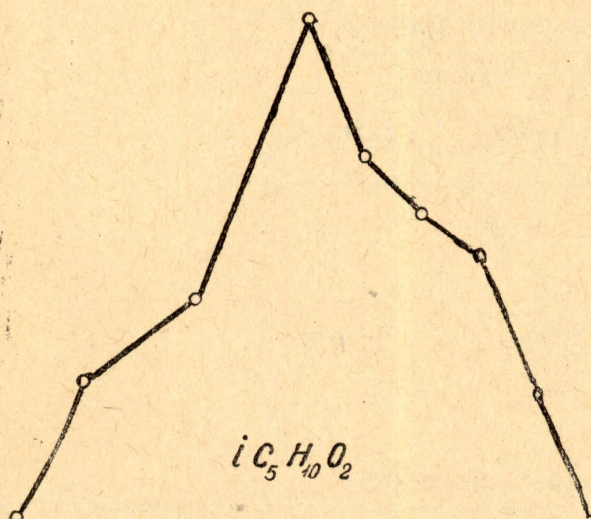
Кривая 2.



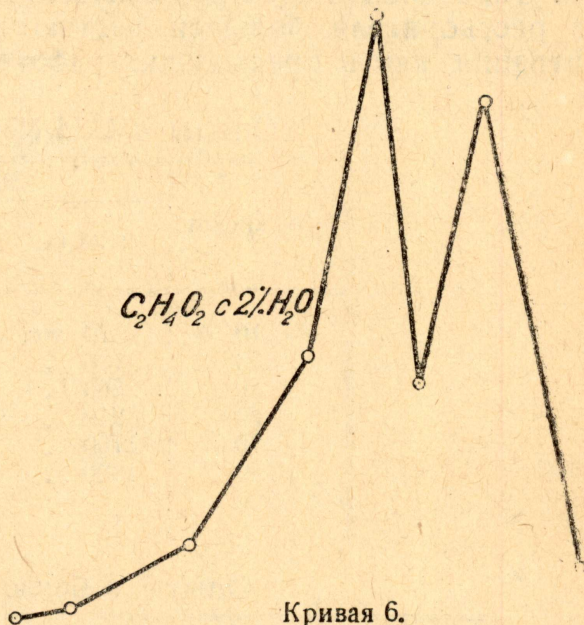
Кривая 4.



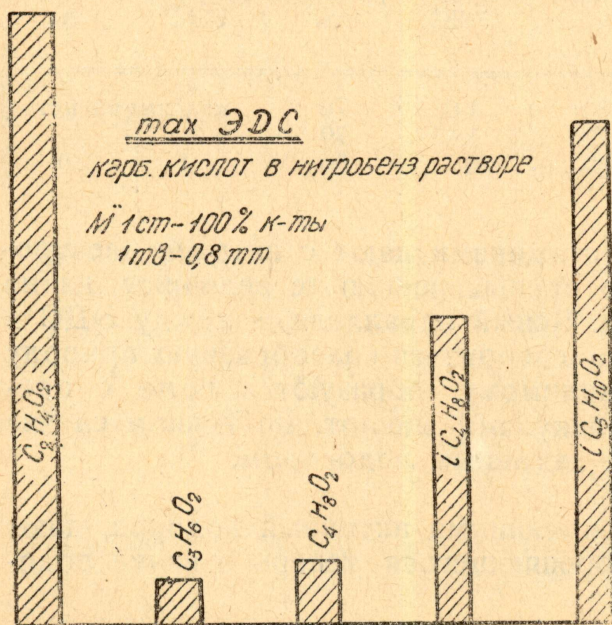
Кривая 3.



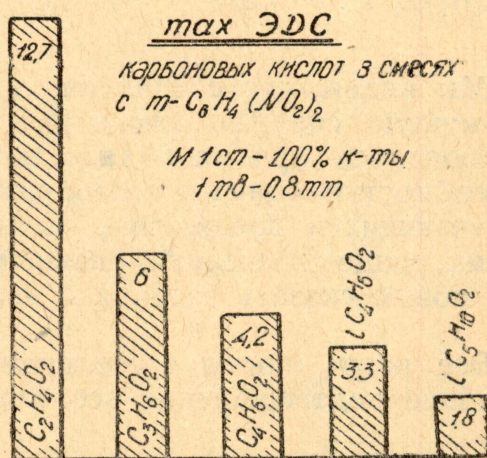
Кривая 5.



Кривая 6.



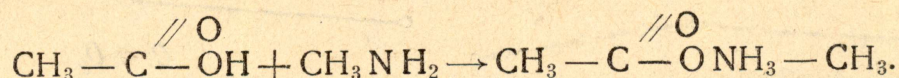
Кривая 7.



Кривая 8.

5) Кислоты и амины.

Кислоты с аминами должны давать соли:



Не исключена возможность, что иногда в образовании соли будет участвовать димерная молекула: $(\text{CH}_3\text{COOH})_2 + \text{CH}_3\text{NH}_2$. По общепринятым раньше представлениям у солей надо было ожидать уменьшения активности водорода. Современное толкование механизма электролитической диссоциации позволило думать, напротив, что активность карбоксильного водорода при солеобразовании может повыситься.

Были поставлены опыты ¹⁾ с кислотами пропионовой, масляной, изомасляной и изовалерьяновой и аминами: триэтиламино, пиридином и анилином. Определение электродвижущей силы реакции с натрием велось иногда без растворителя, большей частью в бензольном растворе такой же концентрации, как в предыдущих работах.

Опыты с $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ без растворителя.

% % кислот	ЭДС при кислотах		
	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$	п $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	і $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$
10	70 <i>mv.</i>	40 <i>mv.</i>	
30	100 "		
50	560 "	175 "	
60	910 "	550 "	
70	1700 "	1050 "	750 <i>mv.</i>
80	1300 "	700 "	
100		150 "	70 "

Опыты в бензольном растворе.

Кислоты	ЭДС самой кислоты	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ макс. ЭДС	% кислоты	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ЭДС	% кислоты	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ЭДС	% кислоты
$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$. . .	0,98	500	80	1,6	70	максимума нет	
п $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. . .	0,8	600	70	1,45	70		
і $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$. . .	0,13	300	80	50	50	2.2	80

Мы видим, что соединения кислот с аминами дают с натрием электродвижущую силу, во много раз иногда превышающую те величины, какие наблюдались при свободных кислотах. Ясный параллелизм между ЭДС и способностью амина и солеобразованию говорит за солеобразную природу получающихся соединений. Соли, повидимому, образуются реже с простыми, чаще с ассоциированными молекулами кислот. Во всяком случае это можно сказать о солях с наиболее активным водородом.

Все наши опыты с соединениями, имеющими активный водород, дают хорошее подтверждение все более укореняющегося теперь в науке поло-

¹⁾ Б. В. Тронви и Л. П. Кулев. Ж.О.Х. 4, Л. П. Кулев. Еще не опубликованная работа.

жения, что кислотными свойствами обладают собственно не сама молекула уксусной, пропионовой, азотной и др. кислот, а комплекс ее с каким-нибудь другим веществом.

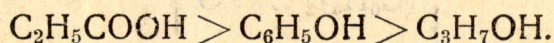
Сравнивая различные соединения между собой по силе кислотных свойств, мы приходим к различным результатам в зависимости от природы растворителя, от концентрации раствора и т. д. Например, вода, пропиловый спирт, пропионовая кислота, и фенол по своей кислотной активности располагаются в такие ряды:

Водная среда: $C_2H_5COOH > C_6H_5OH > H_2O > C_3H_7OH$.

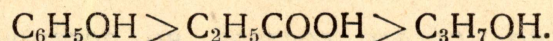
Чистые вещества: $HOH > C_3H_7OH > C_2H_5COOH$ (C_6H_5OH исключается, как твердое вещество при температуре опытов).

Бензольный раствор $C_3H_7OH > C_2H_5COOH > C_6H_5OH$ (H_2O исключается по нерастворимости).

Конц. раствор в пиридине или нитробензоле:



Слабый раствор в пиридине или нитробензоле:



Следовательно, приходится 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.

III. Непредельные органические соединения и образуемые ими комплексы.

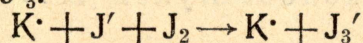
Прямое определение активности непредельных соединений по электродвижущей силе реакции с натрием дало мало результатов. При веществах, которые не могут переходить в форму с активным водородом, электродвижущая сила всегда оказывалась очень небольшой. Даже без растворителя $C_6H_5NO_2$ давал 0,7—0,8 mv. В концентрации $\frac{1}{40}$ гр мол. на 6 куб. см (разбавлено бензолом) получились величины ЭДС:

$C_6H_5NO_2$... 0,3 mv, C_6H_5CN ... 3,4 mv, $C_6H_5CO.CN_3$... 0,1 mv. Для индена ЭДС = 0 (и без растворителя).

Возник вопрос: нельзя ли подобно тому, как было сделано с соединениями, имеющими активный водород, повысить электродвижущую силу путем комплексообразования. В качестве другого компонента комплекса необходимо было выбрать такое вещество, которое само не реагировало бы с натрием.

Самый процесс, вызывающий в наших опытах появление электродвижущей силы, должен заключаться в том, что положительная часть атома притягивается к отрицательно заряженному атому из тех, между которыми находится двойная связь (т. е. к кислороду кетонов, азоту нитрилов и т. п.), а открывающийся от атома натрия валентный электрон уходит во внешнюю цепь. Отсюда можно было думать, что если бы удалось каким-нибудь путем сообщить молекуле исследуемого непредельного соединения отрицательный заряд, то она, молекула, стала бы с большей силой притягивать катион и отталкивать электрон, т. е. электродвижущая сила реакции должна в этих условиях увеличиться. Лучшее всего, следовательно, было бы комплексно присоединить какой-нибудь анион.

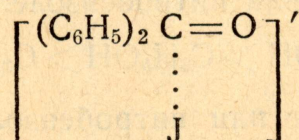
Из наиболее простых анионов особенно хорошо дает комплексы, как известно, иод. Водные растворы иодистых солей растворяют свободный иод с образованием иона J_3^- :



Иодистый натрий образует комплексные соединения с некоторыми органическими веществами: напр., с ацетоном получается ¹⁾ $\text{NaI} \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$.

Для определения активности непредельных органических соединений в одной из работ нашей лаборатории ²⁾ были использованы тройные комплексы иодистого натрия, непредельного соединения (кетона, сложного эфира, нитрила и т. д.), и тринитропроизводного бензольного ряда (тринитробензол, тринитротолуол, тринитрофенол). NaI во всех этих комплексах принимает участие, вероятно, ионом иода ³⁾.

Поэтому мы решили и в работе по электродвижущей силе использовать в качестве второго комплексообразователя тот же иодистый натрий, который, кстати, довольно хорошо растворяется во многих органических веществах (очевидно, как раз благодаря комплексообразованию). С NaI испытуемое соединение, напр. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{O}$, должно дать комплексный анион:



(может быть, несколько другого состава, но построенный по такой же схеме) с нужными нам свойствами.

Однако с иодистым натрием могут давать комплексы не только кетоны и другие соединения с двойными (или тройными) связями. Эта соль растворяется в спиртах, кислотах, аминах. Вполне возможно было, что при растворении в гидроксил-содержащих соединениях электродвижущая сила, даваемая ими, также повысится. Может-быть, водород гидроксильной группы в комплексе с NaI делается более активным. Не исключено также влияние изменения электропроводности. Все это необходимо было проверить опытом.

В следующей таблице приведены результаты определений электродвижущей силы для представителей различных классов органических веществ с прибавлением NaI и без него. Опыты ставились в бензольном растворе различных концентраций и иногда с различными количествами иодистого натрия. Соль не всегда была вполне растворена.

Испытуемые непредельные соединения	Колич. вещества (разбавл. до 6 куб. см. бензолом)	ЭДС в мв	Навеска в гр.	ЭДС с NaI
Инден	3 куб. см.	—	0,01	—
"	6 " (без раств.)	—	0,01	0,25
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{O}$	3 куб. см.	30	0,01	800
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{O}$	1,1 "	0,4	0,01	1,5
"	3 "	2,3	0,01	480
"	2 "	0,45	0,01	50
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	1,3 "	0,1	0,01	35
"	3 "	45	0,005	425
"	3 "	45	0,01	600
"	3 "	45	0,05	700
"	2,4 "	8,2	0,01	190

1) а) В. Menshutkin (С. 1906. II. 1838).

б) Gambi. G. 39, I, 366.

2) Б. В. Тронов, Л. Н. Дьяконова-Шульц, Е. А. Зонова. Ж.Р.Х.О. 59, стр. 333—345, 1927.

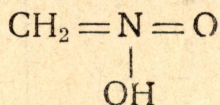
3) Это особенно доказывается некоторыми новыми, еще не опубликованными опытами.

Испытуемые непредельные соединения	Колич. вещества (разбавл. до 6 куб. см. бензолом)	ЭДС в мв	Навеска в гр.	ЭДС С NaJ
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	1,5 "	0,7	0,01	1,3
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	3 "	15,8	0,01	290
$\text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$	1,8 "	0,7	0,01	45
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	3 "	2,8	0,01	300
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	1,8 "	0,3	0,01	25
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	3 "	3,4	0,01	25
$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$	2,1 "	0,85	0,01	5,9
$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$	3 "	0,35	0,01	9,5
Циклогексанон	3 "	2,7	0,01	600
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{O} \cdot \text{CH}_3$	2,1 "	0,7	0,01	310
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{O} \cdot \text{CH}_3$	3 "	2,2	0,01	65
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	1,9 "	0,4	0,01	4,8
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	3 "	1,1	0,01	90
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	2,6 "	0,6	0,01	50
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	3,64 гр	0,1	0,01	25
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	2,3 куб. см.	5,6	0,005	460
$\text{CH}_3 \cdot \text{COOCH}_3$	3 "	2,9	0,01	490
$(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	3 "	0,35	0,01	1,9
$(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	3 "	0,1	0,01	2,3
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	3 "	0,1	0,01	0,7
$\text{CO}(\text{OCH}_3)_2$	3 "	—	0,01	0,1
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	3 "	25	0,01	350
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$	2,5 "	5,7	0,01	175
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$	3 "	0,2	0,01	1,4
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{ONO}_2$	3 "	0,7	0,01	1,2
$\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{ONO}_2$	3 "	0,25	0,01	0,35
$\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{ONO}$	3 "	0,3	0,01	3,5
Пиррол	3 "	0,25	0,01	0,45
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	6 "	—	0,01	—
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (пиридин)	3 "	0,9	0,01	85
$\alpha\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	2 "	0,2	0,01	20
$\beta\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	3 "	0,3	0,01	40
$\beta\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	3 "	0,3	0,01	40
Хинолин	3 "	0,4	0,01	35
CH_3NO_2	1,1 "	0,1	0,01	0,1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	3 "	0,3	0,01	1,8
$\text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{N}$	2 "	0,05	0,01	0,5
$\text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{N}$	3 "	500	0,01	650
$\text{C}_6\text{H}_5\overset{\cdot}{\text{C}}\text{N}$	1 "	55	0,01	60
$\text{C}_6\text{H}_5\overset{\cdot}{\text{C}}\text{N}$	3 "	3,4	0,01	180
$\text{C}_6\text{H}_5\overset{\cdot}{\text{C}}\text{N}$	2 "	1,1	0,01	75
$\text{C}_6\text{H}_5\overset{\cdot}{\text{C}}\text{OCN}$	2,6 "	12,3	0,01	60
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	3 "	200	0,01	290
$\text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{HOH} \cdot \text{CH}_3$	1,5 "	0,35	0,01	2,0
$\text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{HOH} \cdot \text{CH}_3$	3 "	40	0,01	150
$\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	1,9 "	0,3	0,01	3,5
$\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	3 "	30	0,01	50
$(\text{CH}_3)_3 \overset{\cdot}{\text{C}}\text{OH}$	1,8 "	1,0	0,01	1,2
$(\text{CH}_3)_3 \overset{\cdot}{\text{C}}\text{OH}$	3 "	—	0,01	0,3
$\text{CH}_2=\overset{\cdot}{\text{C}}\text{HCH}_2\text{OH}$	1,9 "	—	0,01	0,05
$\text{CH}_2=\overset{\cdot}{\text{C}}\text{HCH}_2\text{OH}$	3 "	310	0,01	400
Циклогексанол	1,4 "	1,3	0,01	1,7
$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$	3 "	0,1	0,01	0,1
$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$	3 "	0,7	0,01	7,3
$\text{CH}_3\overset{\cdot}{\text{C}}\text{OOH}$	2,1 "	0,15	0,01	1,6
$\text{CH}_3\overset{\cdot}{\text{C}}\text{OOH}$	3 "	3,2	0,01	6,6
$\text{CH}_3\overset{\cdot}{\text{C}}\text{OOH}$	2,3 "	0,2	0,01	0,25
$\text{CH}_3\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$	3 "	4,5	0,01	4,5
$\text{CH}_3\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$	2,1 "	0,95	0,01	2,3
$(\text{CH}_3)_2 \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	3 "	0,1	0,01	0,2
$(\text{CH}_3)_2 \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	2,2 "	0,1	0,01	0,15

Из чисел этой таблицы видно, что электродвижущая сила реакции с натрием соединений с двойной или тройной связью, не имеющих возможности переходить в энольную (или аналогичную ей) форму возрастает иногда во много раз. Таковы кетоны (бензофенон), нитрилы (бензонитрил), гетероциклы группы пиридина. У некоторых сложных эфиров (нитраты) ЭДС не меняется; другие сложные эфиры, напр., эфиры бензойной и угольной кислот, занимают промежуточное положение. Разница с кетонами вполне понятна, так как применение других методов¹⁾ тоже показало, что карбонильная группа у кетонов активнее. Среднее же положение занимают нитро-соединения.

Резко понижена активность двойных связей у пиррола. Для индена наблюдалось заметное повышение ЭДС, что, повидимому, надо отнести за счет его неопределенности.

У соединений с подвижным водородом электродвижущая сила реакции с натрием или почти не возрастает, или возрастает не так сильно. Вещества, которые могут, так или иначе, переходить в энольную форму, ведут себя различно, что может быть (хотя с некоторыми оговорками) использовано для решения вопроса, какая форма у них преобладает. Интересно, напр., что нитрометан по нашим опытам оказывается более сходным с кислотами, чем с нитросоединениями, т. е. реагирует в изоформе:



Оказалось даже, что он, подобно карбоновым кислотам, заметно повысил свою активность по отношению к натрию в смесях с нитробензолом и пиридином.

Анализ смесей и стандартизация органических веществ.

Если взять смесь двух соединений, реагирующего с натрием и не реагирующего, то естественно, что даваемая этой смесью с металлическим Na электродвижущая сила будет более или менее резко меняться в зависимости от содержания активного компонента. Приведем результаты некоторых опытов с бензольными растворами спиртов и кислот.

№ п/п	Исследуемые вещества	Колич. вещества в с.с. (в 6 с.с. бензола)	ЭДС	№ п/п	Исследуемые вещества	Колич. вещества в с.с. (в 6 с.с. бензола)	ЭДС	
1	C ₂ H ₅ OH	0,29	—	5	CH ₃ COOH	0,29	—	
	"	0,58	—		"	"	0,58	—
	"	0,87	1,0		"	"	0,87	—
	"	1,45	12,0		"	"	1,74	2,5
2	C ₃ H ₇ OH	0,37	—	6	CH ₃ CH ₂ COOH	0,37	—	
	"	0,74	—		"	"	0,74	—
	"	1,11	0,5		"	"	1,48	—
	"	1,84	10,0		"	"	2,22	10,0
3	i-C ₃ H ₇ OH	0,37	—	7	C ₃ H ₇ COOH	0,45	—	
	"	0,74	—		"	"	0,90	—
	"	1,11	—		"	"	1,35	—
	"	1,85	2,0		"	"	2,7	2,0
4	C ₄ H ₉ OH	0,44	—	8	C ₆ H ₅ OH	0,23	—	
	"	0,90	—		"	"	0,35	—
	"	1,34	—		"	"	0,46	4,2
	"	2,22	3,0		"	"	—	—

¹⁾ См. напр. Б. В. Тронов, Л. Н. Дьяконова-Шульци и Е. А. Зонова. Ж.Р.Х.О. 59,333—345, 1927 г.

Таким образом, по электродвижущей силе реакции с натрием можно определять содержание спирта или кислоты в некоторых растворах.

Однако в этом простейшем виде метод не может найти широкого применения. Мешает:

1) То, что с натрием реагируют очень многие вещества разнообразных классов.

2) Незначительность ЭДС для многих соединений даже в чистом виде.

3) Форма кривой изменения ЭДС с концентрацией. Напр., сравнительно порядочные концентрации (до 10%) спирта, фенола, кислоты в бензоле вовсе не улавливаются.

Границы применения нашего способа во много раз расширяются, если использовать комплексообразование. Приведем несколько примеров:

1) Определение кислот и фенолов.

Мы видели, что электродвижущая сила, даваемая каким-нибудь соединением с подвижным водородом, например, какой-нибудь карбоновой кислотой, возрастает иногда в сотни раз при прибавлении другого вещества (нитробензола и т. п.), которое само по себе очень мало активно по отношению к натрию. Этим значительно повышается точность определения содержания кислот и подобных им веществ. Кроме того мы можем очень легко различить находится ли в растворе спирт, фенол или кислота. Спирт можно отличить потому, что он не дает повышения ЭДС ни с нитробензолом, ни с аминами фенолы и кислоты тоже сходны друг с другом, но с аминами все-таки видут себя несколько различно. Нами пока прослежена подробнее система бензол + фенол, так как с определением содержания фенолов в бензольных углеводородах часто приходится иметь дело на углехимических заводах (фракции каменноугольного дегтя).

Были взяты растворы, содержащие от 1% до 6% фенола. Такие растворы с натрием не давали никакой электродвижущей силы. Прибавление $C_6H_5NO_2$ резко повышало ЭДС. Мы прежде всего установили на примере 1% раствора, какое количество нитробензола даст наибольший эффект. Найдено:

Количество 1% раствора C_6H_5OH в C_6H_6	Прибавлено $C_6H_5NO_2$	Максимальн. ЭДС в мв.
5 куб. см.	1 куб. см.	0,3
4 "	2 "	4,0
3 "	3 "	14,0
2 "	4 "	14,8
1 "	5 "	5,8

Так как соотношения 3:3 и 2:4 дало почти одинаковые результаты, то дальше мы остановились на наиболее простой практически методике: прибавление к исследуемому раствору равного объема нитробензола. С различными концентрациями фенола получилось:

1% ... макс. ЭДС = 14,0; 2% -- 40 mv; 45 mv; 40 mv (разные опыты); 3% ... 65 mv; 60 mv. 4% — 100; 100 mv; 100 mv.

5% — 210 mv; 200 mv

6% — 345 mv; 275 mv

Чистый $C_6H_5NO_2$ (примененный для опытов); 6,2 mv.

Каждый % C_6H_5OH дает, как мы видим, очень заметную разницу в ЭДС. Принимая во внимание ошибки опытов, можно считать, что определение фенола в бензольном растворе можно производить с точностью до 0,1—0,2% (во всяком случае при содержании фенола до 5%).

2) Определение воды.

Очень часто встречающейся примесью в органических соединениях, от которой иногда бывает довольно трудно освободиться, является вода.

Нахождение быстрых и удобных методов определения количества воды в спиртах (напр. этиловом) кислотах (напр., уксусной) и др. имеет большое значение как в практике лабораторной работы, так и в промышленности. Опыты показали, что в некоторых соединениях примесь даже очень небольших количеств воды легко можно распознать, определяя электродвижущую силу реакции с натрием, даваемую самим соединением (т. е., вероятно, содержащейся в нем водой). Так, с пиридином получены такие величины ЭДС:

Чистый пиридин	4 куб. см	+ 2 куб. см	C_6H_6	...	4 mv.
4 куб. см пир.	+ 2 куб. см	C_6H_6	— 1 капля	H_2O (около 1%)	8 mv.
" " " "	" " " "	" " " "	2 " "	(" 2%)	45 mv.
" " " "	" " " "	" " " "	3 " "	(" 3%)	1150 mv.

В других случаях полезно бывает добавить еще какого-нибудь соединения, образующего с испытуемым веществом более активный комплекс. Напр., уксусная кислота, которая сама в условиях наших опытов (см. выше) в смеси с нитробензолом в бензольном растворе давала с натрием максимальную ЭДС . . . 5 mv, при прибавлении 1% H_2O дала 40 mv; 2% H_2O подняли ЭДС до 75; 3% . . . до 112 mv.

Этим путем содержание небольшого количества воды в кислоте может быть определено не менее точно и во всяком случае скорее, чем другими известными способами, тем более, что определению по удельному весу мешает сжатие, происходящее при смешении CH_3COOH с H_2O ; поэтому одному и тому же удельному весу соответствуют иногда два состава смеси.

3) Определение различных других примесей.

В наших опытах случалось иногда, что то или иное органическое соединение вело себя по отношению к натрию не так, как следовало бы по составу к строению этого соединения.

Например, циклогексанол сам по себе давал небольшую ЭДС (как и должно быть), но при прибавлении нитробензола или пиридина электродвижущая сила повысилась во много раз (с 0,15 mv до 24 mv при $C_6H_5NO_2$ и с 0,15 mv до 6,5 mv при C_5H_5N), т. е. циклогексанол оказался похожим на фенол. Так как имевшийся у нас препарат был марки „gereinigt“, т. е. не особенно чист, а получается он технически из фенола, то естественно было объяснить аномальные свойства примесью последнего. Действительно, после промывания, раствором щелочи (удаление фенола) и новой перегонки циклогексанол уже немного только повышал ЭДС при прибавлении комплексообразователей.

Бензиловый спирт, стоявший в течение нескольких лет и, вероятно, отчасти окислившийся в бензойную кислоту, дал очень большое повышение ЭДС при прибавлении триэтиламина. Это повышение исчезло после перегонки спирта над известью.

Пример более сложный, но в то же время очень много обещающий в практическом применении метода, мы имеем при нитробензоле. $C_6H_5NO_2$, как видно из всего предыдущего является одним из лучших вспомогательных реагентов (комплексообразователей), пользуясь которыми можно определить активность, а по ней строение и чистоту многих соединений с подвижным водородом. Мы употребляли для этой цели сначала лучший Кальбаумовский нитробензол. Потом пришлось перейти на препарат нашего производства. Однако он сам давал с натрием ЭДС около 4 mv

(вместо 0,7—0,8 mv для Кальбаумовского). Более тщательным сушением вещества электродвижущую силу удалось только немного уменьшить. В конце концов наш нитробензол был доведен до стандарта Кальбаумовского только фракционированной перегонкой, при чем наименьшую ЭДС дала вторая половина дестиллята. Можно думать, что здесь влияла не только вода, а и еще какие-то примеси.

Интересно было проследить, как сказывается на качестве продукта самый способ его получения, так как различие в методике приготовления вполне могли привести к разному содержанию примесей. Был поставлен ряд опытов, нитрования бензола обычной нитрующей смесью (азотная кислота уд. в. 1,4 и серная кислота) в несколько различных условиях, напр., при простом взбалтывании в течение 5, 10, 20 мин. и т. д, или при нагревании на водяной бане опять в течение разных промежутков времени. Во всех опытах продукт подвергался совершенно одинаковой переработке: промывание водой и содой, сгущение хлористым кальцием и перегонка в пределах двух градусов. Оказалось, что даже после такой обработки все препараты давали настолько различные величины электродвижущей силы реакции с натрием, что можно было безошибочно определить, в каких условиях велось нитрование:

- | | | |
|----|---|----------------|
| 1) | $C_6H_5NO_2$, полученный с нагрев. на водян. бане (5 мин.) | ЭДС = 8 mv. |
| 2) | " " " " " " " (10 мин.) | ЭДС = 6,4 mv. |
| 3) | " " " " " " " (20 мин.) | ЭДС = 4,0 mv. |
| 4) | " " " " " " " (30 мин.) | ЭДС = 2,2 mv. |
| 5) | $C_6H_5NO_2$, полученный без нагр., но при взбалт. (20 мин.) | ЭДС = 25,0 mv. |
| 6) | " " " " " " " (30 мин.) | ЭДС = 55,0 mv. |
| 7) | " " " " " " " (60 мин.) | ЭДС = 25,0 mv. |
| 8) | $C_6H_5NO_2$ получ. без нагр. и взбалт. и разогнанный без обработки водой и содой | ЭДС = 11,4 mv. |

При одинаковых условиях нитрования этим методом можно хорошо различить, в каких температурных пределах проведена перегонка.

$C_6H_5NO_2$	Т кип. 204° — 206°	ЭДС = 6,4 mv.	Образец $C_6H_5NO_2$
"	" " 206° — 208°	ЭДС = 3,0 mv.	приготовлен с
			нагреванием на водной бане (10 мин.).

Какие примеси оказывают здесь влияние на электродвижущую силу, — пока не выяснено. Разрешение этого вопроса будет предметом дальнейшей работы ¹⁾. Однако во всяком случае определение ЭДС реакции с натрием оказывается, очевидно, весьма удобным способом распознавания даже небольших различий в приготовлении вещества и может быть предложено, как одно из самых удобных средств контроля производства некоторых органических соединений. Самое определение ЭДС занимает при нитробензоле всего около 1 мин.

В промышленности по производству чистых органических реактивов принесло бы пользу установление для ряда наиболее важных соединений определенных стандартных величин ЭДС, достижение которых должно служить гарантией чистоты препарата. Иногда этот стандарт может быть установлен по ЭДС реакции с натрием (или другим металлом) чистого вещества; иногда, может быть, полезно будет прибавлять еще какого-нибудь соединения, повышающего активность (подобно нитробензолу или пиридину при фенолах и кислотах), как мы видели на примере уксусной кислоты.

¹⁾ Еще не опубликованная работа Л. П. Кулева и Васильевой.

Заключение.

Из всего сказанного видно, что предлагаемый нами метод определения электродвижущей силы реакции с натрием, будучи, может-быть, не совсем ясным в некоторых частях с физической стороны, может принести определенную практическую пользу в органической химии. Этот метод:

1) позволяет разбираться в таких тонких особенностях строения молекулы, которые при других способах исследования требуют значительно больше работы;

2) очень помогает ориентироваться в большой и крайне мало изученной области комплексных органических соединений;

3) является одним из наиболее простых и чувствительных способов анализа смесей и определения чистоты некоторых органических препаратов.

При дальнейшей разработке метода имеется ввиду:

1) подвергнуть исследованию целый ряд других, еще не затронутых, или почти не затронутых в нашей работе соединений, чтобы выявить детально зависимости между составом и строением молекулы с одной стороны и активностью соединения по отношению к металлам—с другой. Очень интересно, напр., изучить большее число кислот с прямой и разветвленной цепью, содержащее одновременно и активный водород и непредельные группы (напр., нитрофенолы), сернистые органические соединения, сравнить активность обыкновенного и тяжелого водорода в кислотах, спиртах и т. д.).

2) Пересмотреть, с применением нашего метода, вопрос о строении некоторых комплексных органических соединений (хингидроны, пикраты и аналогичные им комплексы и др.).

3) Выяснить влияние растворителей на активность растворенных в них реагирующих с натрием веществ. До сих пор мы применяли в качестве нейтрального растворителя почти исключительно бензол, а между тем некоторые предварительные опыты показывают, что он является не совсем нейтральным.

4) Применить метод электродвижущей силы к определению активности галоидов в органических соединениях, а также к определению активности сложных эфиров особенно легко отдающих спиртовый радикал (как эфиры серной кислоты).

5) Применить вместо натрия другие металлы (напр. магний, который может оказаться более пригодным при галоидных соединениях).

6) Усовершенствовать методику так, чтобы для исследования достаточно было ничтожных количеств вещества. С этой целью намечается использовать некоторые смеси (в которых образовались комплексные соединения), особенно чувствительные к прибавлению посторонних веществ. Так, смесь фенола с пиридином в молекулярном отношении 1 : 4 (1,38 гр C_6H_5OH в 5cc пиридина), дававшая с натрием 300 mv, оказалась резко меняющей свою активность от капли какого-нибудь нитросоединения. С каплей нитробензола получилось 625 mv; с каплей орто-нитротолуола 275 mv; с мета-нитротолуолом 450 mv; методов различать эти нитросоединения при таких малых количествах до сих пор в литературе не было указано.

Можно надеяться, что при надлежащем подборе применяемых в работе смесей этот капельный метод определения строения может найти широкое применение при исследовании органических веществ.