

К МЕТОДИКЕ АНАЛИЗА КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ПО ЭЛЕКТРО-
ДВИЖУЩЕЙ СИЛЕ РЕАКЦИИ С МЕТАЛЛАМИ*Л. П. Кулев*

Нами¹⁾ был исследован ряд органических соединений по электродвижущей силе реакции с натрием, причем для того, чтобы создать одинаковые условия и получить более ясные закономерности, опыты ставились в бензольном растворе. Полученные результаты показали, что электродвижущая сила или, вернее, некоторая средняя величина, зависящая и от эдс, и от электропроводности испытуемого раствора, может служить не только критерием чистоты некоторых веществ, но и дает возможность судить о наличии в них функциональных групп, их положении в молекуле и т. д., т. е. может найти применение в разрешении многих вопросов, связанных со строением органических соединений.

Однако разработанный нами метод имеет несколько ограниченную область исследования, так как ряд веществ, трудно растворимых в бензоле или других подобных ему растворителях, не может быть изучен; электродвижущая сила таких веществ (напр., многих карбоновых кислот, их солей, амидов и т. д.) может быть определена в растворах, которые исключают возможность применения натрия в качестве электрода, поэтому для них должны быть выбраны другие металлы и несколько изменена методика определения. С этой целью предложенный нами ранее прибор был пере-конструирован: платиновая пластинка заменена платиновым тиглем, который служит одновременно электродом и сосудом для испытуемой жидкости. Тигель помещен в эбонитовое гнездо, на дне которого находится медный стержень, снабженный пружиной. Металлический цилиндр плотно закрывается эбонитовой крышкой, в медную втулку которой вставляется стержень для накалывания натрия (если в качестве электрода применяется этот металл); крышка снабжена стеклянным резцом-трубкой с заостренными шлифованными краями. Контакт осуществляется через дно тигля и через медную втулку эбонитовой крышки, которая соединяется с металлическим цилиндром. Приборы для измерения эдс те же, что и применяемые нами в предыдущих работах, т. е. вольтметр со шкалой до 3 вольт и милливольтметр со шкалой до 16 милливольт (Keiser-Schmidt, Berlin. № 370).

При работах с металлическим натрием поступают следующим образом: из куска металла толщиной в 9 мм вырезают стеклянным резцом-трубкой цилиндр ($d=7$ мм), который накалывают через отверстие втулки латунным стержнем и в таком виде помещают в металлический патрон прибора. Плавко нажимая стержень, выталкивают натрий, который погружается в испытуемый раствор, налитый в платиновый тигель. Стержень, на котором укреплен металлический натрий, такой длины (6,5 см), что цилиндр выталкивается целиком из стеклянного патрона, а погружается

в раствор не более, чем на $\frac{3}{4}$ своей высоты, так что жидкость соприкасается только со свежей поверхностью натрия. Следует отметить, что перед опытом стеклянный резец необходимо слегка смочить бензолом.

Для исследования карбоновых кислот в водных растворах вместо натрия применялись другие металлы (Zn, Fe, Sn, Pb и Cu—марки „Kahlbaum“) в виде стержней длиной 7,5 см и диаметром 3,5 мм.

ОПИСАНИЕ ОПЫТОВ.

0,05 г вещества растворялось в 50 куб. см свежее перегнанной дистиллированной воды; 5 см³ этого раствора наливалось в платиновый тигель, который помещался в эбонитовое гнездо цилиндра. Металлический стержень с свежеччищенной перед самым опытом поверхностью погружался в испытуемый раствор (на 1,2 см) через отверстие медной втулки эбонитовой крышки прибора; эдс отмечалась в момент погружения металла, затем через 30 сек и через одну минуту с начала опыта. Во всех опытах с кислотами максимальная эдс наблюдалась сразу же при погружении металла в раствор, затем следовало быстрое падение ее до определенного предела, который оставался постоянным в течение сравнительно большого промежутка времени; поэтому в наших опытах принимался во внимание именно средний отсчет эдс, т. е. через полминуты с момента возникновения ее. При повторных опытах обычно получались точно совпадающие значения эдс для цинка, железа и свинца; для олова же и меди наблюдались более или менее значительные колебания, которые, однако, не очень сильно отличались от средней величины, выведенной из ряда определений. Например, опыты с нормальной масляной кислотой дали такие результаты (таблица 1).

Таблица 1.

	Эдс в милливольтгах с металлами:					Примечание
	Zn	Fe	Sn	Pb	Cu	
1-е определение	95	50	12,6	45	5,5	Как и во всех последующих опытах каждый металл погружался в новую порцию (5 мл) испытуемого раствора.
2-е	95	50	12,9	45	5,0	
3-е	95	50	12,7	45	5,2	
Средний вывод	95	50	12,7	45	5,3	

До приготовления раствора проверялась чистота дистиллированной воды, так как при погружении в нее металлических электродов возникала электродвижущая сила¹⁾; например, после многократной перегонки воды (в стеклянной аппаратуре) получались такие значения эдс: с Zn—4,6; Fe—1,3; Sn—1,3; Pb—2,6; Cu—0,6.

Для того, чтобы включить в круг исследования трудно растворимые в воде кислоты, все опыты ставились в водно-ацетоновых растворах, т. е. навеска вещества растворялась сначала в 5 мл ацетона, а раствор разбавлялся затем до 50 мл водой; такая смесь давала с металлами следующие величины эдс: с Zn—8,4; Fe—3,3; Sn—1,9; Pb—3,2; Cu—1,2.

Свежеприготовленные растворы кислот испытывались при температуре 15—17°; причем выделения пузырьков водорода и повышения температуры

¹⁾ Известно, что удаление следов солей, кислот или щелочей при очистке воды является чрезвычайно трудным делом; поэтому появление эдс можно объяснить наличием ничтожных примесей в дистиллированной воде.

при погружении металлов в жидкость (даже с сильными карбоновыми кислотами) не наблюдалось.

Пока исследован далеко неполный ряд органических кислот, но полученные экспериментальные данные позволяют уже сейчас констатировать наличие определенных закономерностей, характерных для целой группы соединений (таблица 2).

Таблица 2.

Предельные одноосновные кислоты

Формула	Эдс в милливольтгах с металлами:				
	Zn	Fe	Sn	Pb	Cu
HCOOH	205	125	50	100	6,8
CH ₃ COOH	115	60	15	50	5,0
CH ₃ CH ₂ COOH	100	55	13,8	45	6,0
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	95	50	12,7	45	5,0
(CH ₃) ₂ CHCOOH	95	50	15,0	45	5,6
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	55	50	11,9	50	4,8
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COOH	95	55	14,2	40	5,2

Муравьиная кислота, как и следовало ожидать, оказалась наиболее активной со всеми металлами и резко отличается от других членов ряда, начиная же с пропионовой кислоты, только у изомерных валерьяновых кислот разница в величине эдс становится заметной; масляные кислоты могут быть отличимы друг от друга только по электродвижущей силе с оловом и медью. Из непредельных одноосновных кислот исследована твердая кротоновая кислота, для которой получились следующие результаты: с Zn—100 мв; Fe—50 мв; Sn—14,0 мв; Pb—50 мв; Cu—5,0 мв, т. е. с введением двойной связи в молекулу несколько увеличивается активность кислоты и по характеру эдс CH₃CH=CHCOOH должна быть поставлена между пропионовой и нормальной масляной кислотами.

У двуосновных кислот резко заметна разница между отдельными членами ряда, и электродвижущая сила их значительно больше (таблица 3).

Таблица 3.

Формула	Эдс в милливольтгах с металлами:				
	Zn	Fe	Sn	Pb	Cu
1. COOH.COOH	400	250	255	175	65
2. COOHCH ₂ COOH	350	200	160	145	40
3. COOHCH(C ₂ H ₅)COOH	250	110	3,2	100	9,2
4. COOH(CH ₂) ₂ COOH	180	110	11,0	60	14,0
5. COOHCH(CH ₃)CH ₂ COOH	140	60	2,8	50	2,9
6. COOH(CH ₂) ₃ COOH	150	100	11,0	50	7,8
7. COOH(CH ₂) ₆ COOH	100	70	8,8	45	6,6
8. COOH(CH ₂) ₇ COOH	75	55	7,6	40	5,9

Весьма характерно, что щавелевая и малоновая кислоты дали большую эдс даже с оловом и медью, чем они отличаются не только от других двуосновных, но и вообще от всех испытанных нами кислот; наоборот, этилмалоновая кислота с теми же металлами, особенно с оловом, дает ничтожную электродвижущую силу, что наблюдается и у пировинной, т. е. метилантарной кислоты. Непредельные двуосновные кислоты, являясь более сильными кислотами, в общем, ведут себя так же, как и соответствующие им предельные (таблица 4).

Таблица 4.

Формула	Эдс в милливольтгах с металлами:				
	Zn	Fe	Su	Pb	Cu
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$ малеиновая	350	170	5,8	140	25
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \\ // \\ \text{HOOC}-\text{C}-\text{H} \end{array}$ фумаровая	300	150	3,8	110	20
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{COOH} \\ // \\ \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$ цитраконовая	305	155	4,0	110	20
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{COOH} \\ // \\ \text{HOOC}-\text{C}-\text{H} \end{array}$ мезаконовая	255	150	3,5	100	14,0
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{COOH} \\ // \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$ итаконовая	200	105	2,6	75	10,3

Все они обнаруживают весьма малую активность с оловом и довольно значительную с медью; cis-изомеры сравнительно немного отличаются от trans-изомеров, и наличие боковых радикалов (срав. цитраконовую с малеиновой и мезаконовую с фумаровой) оказывает меньшее влияние на величину эдс, чем в ряду предельных двуосновных кислот.

Одноосновные оксикислоты дают сходную картину изменения электродвижущей силы с предельными кислотами той же основности, но, вместе с тем, между ними наблюдается и существенное различие, а именно: в то время как масляные кислоты почти не отличаются друг от друга, изомерные α -оксикислоты, с тем же числом атомов углерода в молекуле, обнаруживают большое различие в величине эдс со всеми металлами (таблица 5).

Таблица 5.

Формула	Эдс в милливольтгах с металлами:				
	Zn	Fe	Sn	Pb	Cu
1. CH_2OHCOOH	210	125	45	95	10,8
2. $\text{CH}_3\text{CH(OH)COOH}$	150	100	40	60	8,0
3. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH(OH)COOH}$	200	105	40	75	8,2
4. $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}(\text{OH})\text{COOH} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	150	80	30	60	7,8

Дикарбоновые оксикислоты характеризуются малой активностью с оловом, т. е. проявляют ту же особенность, что и некоторые ранее упомянутые нами кислоты (таблица 6).

Необходимо отметить, что в первый момент погружения металла в растворы этих кислот со свинцом и медью возникает одинаковая (за исключением яблочной кислоты) электродвижущая сила (с Pb—150 мв, с Cu—10—12 мв), которая уменьшается затем (через 30 сек) до указанных в таб-

лице пределов, благодаря чему становится возможным отличать эти кислоты друг от друга. В ряду трехосновных кислот наблюдаются те же закономерности в изменении электродвижущей силы, что и для двуосновных, т. е. непредельные и оксикислоты активнее предельных, а с оловом и медью они дают сравнительно ничтожную эдс (таблица 7).

Таблица 6.

Наименование кислоты	Эдс в милливольтгах с металлами:				
	Zn	Fe	Sn	Pb	Cu
1. Яблочная	190	100	2,5	60	5,4
2. Винная (левая)	200	105	2,0	95	2,6
3. Виноградная	200	100	2,0	50	4,6
4. Мезовинная	200	105	3,0	60	5,0

Таблица 7.

	Формула	Эдс в милливольтгах с металлами				
		Zn	Fe	Sn	Pb	Cu
1.	$\text{CH}_2(\text{COOH}(\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}))$	150	90	2,0	50	4,5
2.	$\text{CH}_2(\text{COOH}(\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}))$	175	100	2,2	40	6,0
3.	$\text{CH}_2(\text{COOH})-\text{C}(\text{COOH})=\text{CH}(\text{COOH})$	240	100	2,2	50	6,8

Ароматические карбоновые кислоты имеют сходство с соответствующими им представителями в алифатическом ряду, но присутствие в молекуле бензольного кольца сообщает вместе с тем особый характер эдс этих кислот, напр., $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, как представитель одноосновных кислот, напоминает CH_3COOH , но отличается от нее тем, что оказывается более активной к Pb, чем к Fe; фталевая же очень близка по величине электродвижущей силы со всеми металлами к этилмалоновой и весьма сильно отличается от двух первых членов ряда двуосновных жирных кислот (таблица 8).

Таблица 8.

	Формула	Эдс в милливольтгах с металлами				
		Zn	Fe	Sn	Pb	Cu
1.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	75	55	16,2	60	5,8
2.	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OH}(1) \\ \text{COOH}(2) \end{cases}$	175	100	2,5	90	4,4
3.	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OH}(1) \\ \text{COOH}(3) \end{cases}$	125	55	9,0	55	4,0
4.	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OH}(1) \\ \text{COOH}(4) \end{cases}$	80	40	6,5	50	1,8
5.	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{COOH}(1) \\ \text{COOH}(2) \end{cases}$	250	115	2,2	100	8,0
6.	$\text{C}_6\text{H}_6\text{C}(\text{OH})\text{NCOOH}$	155	75	2,8	75	4,6
7.	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CH}_3(1) \\ \text{COOH}(2) \end{cases}$	55	35	5,8	50	4,0
8.	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CH}(\text{CH}_3)_2(1) \\ \text{COOH}(4) \end{cases}$	55	25	4,0	35	4,0
9.	$\text{C}_6(\text{COOH})_6$	330	150	14,0	90	14,4

Своеобразно ведут себя ароматические оксикислоты: по эдс с Zn, Fe, Pb и Cu они располагаются нормально, т. е. на первом месте стоит наиболее сильная салициловая кислота, затем метаоксибензойная и, наконец, параоксибензойная, с оловом же порядок меняется и они должны быть расположены по активности так: $m > p > 0$. Если принять во внимание, что ничтожная электродвижущая сила с оловом характерна для большинства двуосновных кислот, можно представить себе поведение монооксибензойных кислот с этим металлом так: электроотрицательная гидроксильная группа, расположенная в ортоположении к карбоксилу, как бы заменят вторую карбоксильную группу, вследствие чего салициловая кислота ведет себя с металлами аналогично двуосновным кислотам, а именно — фталевой. В мета- и пара-оксибензойных кислотах, благодаря отдаленности друг от друга OH и COOH, это влияние уничтожается, и кислоты приобретают характерные особенности монокарбоновых кислот, т. е. с оловом электродвижущая сила их больше, чем с медью, причем параоксибензойная уступает по активности метаоксибензойной кислоте, так как имеет наиболее изолированные друг от друга гидроксил и карбоксильную группу¹⁾. Радикал CH_3 в орто-толуиловой кислоте не оказывает такого влияния на карбоксил, как электроотрицательная гидроксильная группа, поэтому $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{COOH}$ близка к бензойной кислоте, а куминовая, имеющая боковую цепь в пара положении, уступает по активности той и другой.

Миндальная кислота существенно отличается от оксикислот жирного ряда, для которых характерна значительная эдс с оловом. По своему поведению с металлами она приближается к ортооксибензойной кислоте, что, повидимому, можно объяснить непосредственной близостью гидроксила и карбоксильной группы, привешенных к одному и тому же углеродному атому, связанному с бензольным кольцом.

Меллитовая кислота является наиболее активной из всех исследованных нами ароматических кислот и по величине электродвижущей силы занимает особое место.

Наряду с карбоновыми кислотами испытаны некоторые амиды кислот (таблица 9).

Таблица 9.

	Формула	Эдс в милливольтгах с металлами				
		Zn	Fe	Su	Pb	Cu
1.	HCONH_2	185	65	40	75	5,8
2.	CH_3CONH_2	50	12,0	11,2	15,0	3,4
3.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$	16,0	4,0	2,6	7,0	1,5
4.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CONH}_2$	10,2	4,0	1,8	4,9	1,2

Все они являются менее активными, чем соответствующие им кислоты, но в основном сохраняют сходный с ними порядок изменения электродвижущей силы.

Если сравнить полученные нами значения эдс для карбоновых кислот с их константами электролитической диссоциации, то между ними не всегда наблюдается правильная зависимость, что видно, например, из следующего сопоставления (таблица 10).

1) Аналогичную картину можно наблюдать и при сравнении этих кислот по их константам диссоциации:

1. Бензойная кислота . . . 0,0060
2. о-оксибензойная . . . 0,102
3. м-оксибензойная . . . 0,0087
4. п-оксибензойная . . . 0,00286, т. е. с удалением гидроксильной группы от карбоксила константа уменьшается и для р-оксибензойной кислоты она становится меньше, чем для бензойной кислоты.

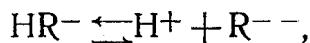
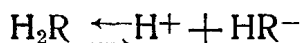
Таблица 10.

№№ пп.	Кислота	Эдс в мв с цинком	Константа электрич. диссоц.	№№ пп.	Кислота	Эдс в мв с цинком	Константа электрич. диссоц.
1.	Муравьиная	150	2,14.10 ⁻⁴	19.	Малеиновая	350	1, 4.10 ⁻²
2.	Уксусная	115	1,86.10 ⁻⁵	20.	Фумаровая	300	9, 4.10 ⁻⁴
3.	Пропионовая	100	1, 3.10 ⁻⁵	21.	Цитраконовая	305	3, 4.10 ⁻³
4.	Масляная норм.	95	1,48.10 ⁻⁵	22.	Мезаконовая	255	7, 9.10 ⁻⁴
5.	Изомасляная	95	1, 5.10 ⁻⁵	23.	Итаконовая	200	1, 5.10 ⁻⁴
6.	Валерьян норм.	55	1, 6.10 ⁻⁵	24.	Трикарбаллиловая	150	2, 2.10 ⁻⁴
7.	Изовалерьяновая	95	1, 7.10 ⁻⁵	25.	Лимонная	175	8, 2.10 ⁻⁴
8.	Гликолевая	210	1, 5.10 ⁻⁴	26.	Аконитовая	240	1,36.10 ⁻³
9.	Молочная	150	1,38.10 ⁻⁴	27.	Бензойная	75	6, 6.10 ⁻⁵
10.	Оксиизо масляная	150	1,06.10 ⁻⁴	28.	Салициловая	175	1,06.10 ⁻³
11.	Щавелевая	400	3, 8.10 ⁻²	29.	м-оксибензойная	125	8,33.10 ⁻⁵
12.	Малоновая	350	1,46.10 ⁻³	30.	п-оксибензойная	60	2, 0.10 ⁻⁵
13.	Этилмалонов.	250	1,27.10 ⁻³	31.	Фталевая	250	1,26.10 ⁻⁴
14.	Янтарная	180	5, 6.10 ⁻⁵	32.	Миндальная	155	4,29.10 ⁻⁴
15.	Пировинная	140	8, 6.10 ⁻⁵	33.	Винная (левая)	200	9, 7.10 ⁻⁴
16.	Глутаровая	150	4, 7.10 ⁻⁵	34.	Виноградная	200	9, 7.10 ⁻⁴
17.	Пробковая	100	2,98.10 ⁻⁵	35.	Мезовинная	200	9, 7.10 ⁻⁴
18.	Азелаиновая	75	2, 5.10 ⁻⁵	36.	Куминовая	55	5,10 ⁻⁵

В то время как константа диссоциации характеризует степень диссоциации кислот, а следовательно дает возможность судить об их „силе“ — величина эдс во многих случаях изменяется менее резко, чем следовало бы ожидать при сравнении кислот друг с другом (срав., напр., малеиновую и фумаровую), а иногда более сильным кислотам соответствует даже меньшая электродвижущая сила (предельные одноосновные кислоты начиная с пропионовой). Такое отсутствие прямой зависимости между эдс и константой диссоциации является естественным, если принять во внимание, что первая зависит от целого ряда совершенно особых причин и определяется в иных условиях, чем электропроводность, по которой устанавливается вторая. Следует отметить, что растворитель оказывает весьма существенное влияние на электродвижущую силу карбоновых кислот.

Так, из таблицы 11 видно, что для одноосновных кислот характерно уменьшение электродвижущей силы в присутствии ацетона, щавелевая же кислота, наоборот, обнаруживает значительно большую активность в водно-ацетоновом растворе, чем в чистой воде. Это интересное явление, конечно, еще должно быть детально изучено на целом ряде двуосновных кислот и с применением различных концентраций водно-ацетоновых растворов,

но тот факт, что диссоциация у более сильных кислот этого ряда происходит в две ступени, т. е. по схеме:



делает вероятным ожидать для щавелевой кислоты своеобразного поведения с металлами и иных закономерностей, связанных с возникновением электродвижущей силы, чем, например, для одноосновных карбоновых кислот ¹⁾. Едва ли здесь имеет место активизирующее влияние ацетона ²⁾ на

Таблица 11.

Кислота	эдс в милливольтгах с металлами					Растворитель
	Zn	Fe	Sn	Pb	Cu	
Муравьиная	425	225	95	150	20	Вода
"	250	125	50	100	6,8	Вода+ацетон
Уксусная	225	150	55	105	20	Вода
"	115	60	15	50	5,0	Вода+ацетон
Пропионовая	200	125	50	75	18,0	Вода
"	100	55	13,8	45	6,0	Вода+ацетон
Масляная норм.	175	115	50	65	13,0	Вода
"	95	50	12,7	45	5,2	Вода+ацетон
Изомасляная	175	110	45	60	10,0	Вода
"	95	50	15,0	45	5,6	Вода+ацетон
Валерьяновая норм	105	95	25	55	8,8	Вода
"	55	55	11,9	50	4,8	Вода+ацетон
Изовалерьяновая.	160	105	45	55	12,0	Вода
"	95	55	14,2	40	5,0	Вода+ацетон
Щавелевая	250	150	155	105	25	Вода
"	400	250	255	175	65	Вода+ацетон

расщепление одновалентного отрицательного иона двуосновной кислоты (по второй схеме), но возможно, что CH_3COCH_3 , соединяясь с молекулами или ионами как одноосновных, так и двуосновных кислот, образуют сложные комплексы с различной степенью активности по отношению к металлам ³⁾. Вероятно, с подобным влиянием ацетона связано и отмеченное нами ранее своеобразное поведение некоторых кислот с оловом, которое не наблюдалось ни в чистой воде, ни в водно-спиртовом растворе для одних и тех же кислот при одинаковой концентрации (таблица 12).

Таблица 12.

Кислота	эдс в мв с Sn	Растворитель	Примечание
Малеиновая . . .	60	Вода	Навеска кислоты 0,05 гр
Фумаровая . . .	40	"	растворена в 50 мл воды
Малеиновая . . .	60	Вода + спирт	" " 5 мл спирта + до 50 мл
Фумаровая . . .	25	"	воды
Малеиновая . . .	5,8	Вода + ацетон	" " до 5 мл ацетона +
Фумаровая . . .	3,8	"	+ 50 мл воды

¹⁾ Более слабые двуосновные кислоты, начиная с глутаровой, дают сходную с одноосновными карбоновыми кислотами картину изменения эдс, вероятно, потому, что у них дальнейшее расщепление одновалентного иона RH сильно замедляется.

²⁾ Ацетон относится к растворителям с хорошей ионизирующей способностью, что наблюдалось, например, по электропроводности в нем некоторых бинарных солей (М. Леблан: „Руководство по электрохимии“, стр. 121, 1931 г.).

³⁾ Образование комплексных молекул, влияющих на величину эдс, отмечалось нами для некоторых систем при работе с металлическим натрием (Б. В. Тронов и Л. П. Кулев „Комплексы нитросоединений бензольного ряда с кислотами“ Ж.О.Х. т. V, вып. 3).

Таким образом, полученные нами для карбоновых кислот величины электродвижущей силы, зависящие от целого ряда физических и химических причин, которые часто не имеют места или принципиально иного характера при определении констант электролитической диссоциации,—не могут служить критерием для сравнения этих кислот друг с другом по их силе, но вместе с тем, так же как и константы диссоциации, несомненно, являются конститутивным свойством соединений, т. е. выражают особенности их химического строения. В одних случаях изменение эдс идет параллельно изменению констант диссоциации, что наблюдается, например, для кислот ароматического ряда (срав. бензойную и изомерные оксикислоты), в других—оно носит совершенно иной характер (эдс с оловом), и это обстоятельство, надо полагать, позволит, может быть даже с большей уверенностью, чем при других методах—различать особенности строения и устанавливать идентичность той или иной кислоты⁴).

ВЫВОДЫ

1. При погружении металлов в водные растворы карбоновых кислот возникает электродвижущая сила, характерная для каждого представителя этого класса соединений; особенно чувствительным к некоторым изменениям в структуре молекул оказалось олово, а именно эдс с этим металлом весьма сильно уменьшается при введении:

1) боковых радикалов, гидроксильных групп и двойной связи в молекулы двуосновных и трехосновных кислот;

2) гидроксильных групп в молекулу ароматической кислоты, особенно в соседнее с карбоксильной группой положение, а также второго карбоксила.

Для одноосновных кислот жирного ряда, наоборот, введением гидроксильной группы эдс (с тем же металлом) увеличивается приблизительно в 2—3 раза (см. оксикислоты).

2. Каждая из исследованных нами кислот дает с металлами настолько характерные и, вместе с тем, с достаточной точностью воспроизводимые при повторных опытах значения эдс, что становится возможным легко и быстро устанавливать идентичность той или иной кислоты¹). Если принять во внимание, что для анализа требуется ничтожно малое количество вещества (опыт показал, что для сильных карбоновых кислот вполне отчетливая картина эдс получается даже при 0,001% содержания их в растворе), то преимущество этого метода перед многими другими является очевидным. Нами был поставлен ряд проверочных опытов по анализу кислот, причем, несмотря на незначительные отклонения от стандартных, установленных заранее величин электродвижущей силы, всякий раз безошибочно определялся по характеру изменения ее тот или иной представитель изученной группы соединений.

Пример: для анализа дан водно-ацетоновый раствор неизвестной кислоты, для которой с металлами получены следующие значения эдс:

с Zn 240—245; Fe—95—100; Sn—1,5—1,7; Pb—50; Cu—5—6.

По таблице находим величины эдс, почти точно совпадающие с приведенными:

с Zn—240; Fe—100; Sn—1,7; Pb—50; Cu—5,5,

которые получены для аконитовой кислоты, что и соответствует правильному решению. Иногда получается менее отчетливая картина, что наблюдалось, например, для некоторых предельных одноосновных кислот,

⁴) Трудно растворимые в воде и водно-ацетоновых растворах кислоты, вероятно, могут быть исследованы в виде натриевых солей, что подтверждается некоторыми последними нашими опытами, не включенными в данную работу.

имеющих близкие между собой значения эдс; в этом случае можно отличать их друг от друга по поведению в различных растворителях (воде, водно-ацетоновых и водно-пиридиновых растворах), в которых они дают уже заметную разницу (см. эдс изомерных валерьяновых кислот в воде и водно-ацетоновом растворе). Следует отметить, кроме того, что пока нами проверено только пять случайно выбранных металлов, и, надо думать, что при большем числе их и иных комбинациях могут быть получены еще более ясные закономерности как для целых гомологических рядов, так и для отдельных представителей карбоновых кислот.

Анализ значительно упрощается, если при определении эдс пользоваться не отдельными порциями раствора, а одной и той же (5 мл), соблюдая определенный порядок (согласно ряду напряжений) при погружении в нее металлов; при этих условиях получают, конечно, другие, но также вполне определенные и характерные для каждой кислоты значения эдс.

Таблица 13

Кислота	Эдс с металлами					Примечание
	Zn	Fe	Sn	Pb	Cu	
Муравьиная	250	110	40	80	4,0	Каждый металл находился в растворе одинаковый промежуток времени (60 сек)
Уксусная	115	55	15,5	45	5,0	
Пропионовая	100	55	11,6	40	6,1	
Масляная норм.	95	40	9,4	40	4,6	
Изомасляная	95	50	13,3	40	5,0	
Малоновая	350	140	110	100	25	
Этилмалоновая	250	95	2,0	90	8,2	

3. По электродвижущей силе с металлами можно определять степень чистоты некоторых веществ; таким способом, например, легко обнаруживаются ничтожные примеси уксусной кислоты в ацетоне и других жидкостях, смешивающихся с водой и дающих в отсутствие кислоты незначительную эдс¹⁾.

В заключение следует указать, что разрабатываемый нами метод, несомненно, имеет ряд недостатков как в аппаратуре, так и в самой методике определения эдс и нуждается еще в дальнейшем усовершенствовании. Тем не менее полученные нами экспериментальные данные указывают на то, что определение электродвижущей силы в новых условиях, с применением ряда металлов, значительно расширяет область исследования тех веществ, которые почти не могли быть затронуты при работе с металлическим натрием, и обещает дать не менее интересные результаты в разрешении ряда вопросов, связанных, например, со строением комплексных соединений и, особенно, с анализом некоторых органических веществ, в первую очередь, карбоновых кислот.

Наряду с этим, в дальнейшей работе должно быть уделено особое внимание изучению целого ряда вопросов, относящихся к электропроводности растворов, поляризации на электродах и изменению ее от прибавления тех или иных органических веществ²⁾, поведению металлических сплавов в растворах этих веществ и т. д., что даст возможность глубже и полнее осветить многие из тех явлений, которые наблюдались нами в предварительных опытах с водными и водно-ацетоновыми растворами карбоновых кислот.

¹⁾ Сюда же следует отнести определение степени чистоты дистиллированной воды, о чем сообщалось выше (см. „Описание опытов“).

²⁾ Изгарышев, напр., наблюдал сильное повышение поляризации при прибавлении метилового и этилового спиртов. В этом отношении интересно проверить и ацетон, особенно — в присутствии карбоновых кислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Тронов и Л. П. Кулев—Определение активности водорода в органических соединениях по эдс реакции с натрием. Ж.О.Х. т. IV, вып. II, 1933 г.
2. Б. В. Тронов и Л. П. Кулев—Определение электродвижущей силы реакции с металлами, как метод исследования органических соединений. Известия ТИИ, 1936 г.
3. М. Леблан—Руководство по электрохимии. 1931 г., стр. 94 и след.
4. Г. Мейер—Анализ и определение строения органических соединений, стр. 359—403. Там же обширная сводка литературы по анализу карбоновых кислот.
5. Walden,—Electrochemie nichtwässriger Lösungen. Leipzig. 1924 г.
6. Chem. Zentr. II, 211, 1916.