

НОВЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ СМЕСЕЙ

ТРОНОВ Б. В. и КУЛЕВ Л. П.

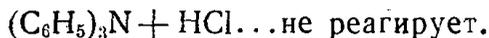
ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

МЕТОДИКА РАБОТЫ

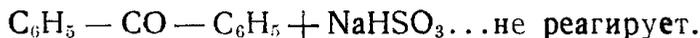
Введение

В исследовании органических соединений большое место занимает определение функциональных групп, т. е. наиболее активных атомных групп в молекуле, например, карбоксила, спиртового гидроксила, альдегидного и кетонного карбонила, нитрогруппы, аминогруппы, углеродной двойной и тройной связи и т. д. На каждую из этих групп имеются характерные реакции, с помощью которых можно установить наличие этой группы в молекуле. В этом направлении в органической химии сделано уже довольно много.

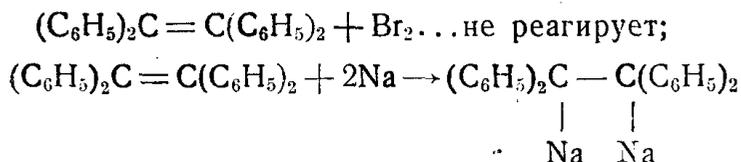
Значительно меньше результатов получено пока по вопросу об определении химической активности функциональных групп. Между тем активность того или иного атома или группы в высокой степени зависит от состава и строения остальных частей молекулы и от положения данной группы в молекуле. По активности функциональной группы мы можем судить о ее положении и сделать, таким образом, еще один шаг в определении строения изучаемого вещества. Кроме того, состав и строение всей молекулы и положение в ней интересующей нас группы иногда настолько влияют на активность последней, что данная функциональная группа может вовсе или почти не давать характерных для нее реакций. Так, аминный азот трифениламина не присоединяет многих даже сильных кислот:



Есть кетоны, не реагирующие с бисульфитом:



Углеродная двойная связь иногда не присоединяет брома, но реагирует с металлическим натрием, т. е. ведет себя иначе, чем такая же связь в простых углеводородах ряда этилена:



Такие аномалии в свойствах атомов и групп становятся понятными, если провести последовательное изучение изменений активности в зависимости от состава и строения всей молекулы.

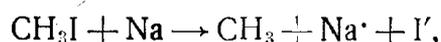
Для определения химической активности функциональных групп применяется целый ряд методов. Сюда относятся: определение скорости реакций, в которых участвует данная группа; определение константы электролитической диссоциации, а она чаще всего выводится из результатов определения электропроводности вещества в подходящем растворителе; определение количества тепла, выделяющегося при реакциях, и т. д. Каждый способ имеет свои преимущества и недостатки и свою область применения.

Большого внимания заслуживает измерение электродвижущей силы, возникающей при реакции органических соединений с металлами. Металлы, особенно наиболее активные из них, каковыми являются щелочные металлы, могут действовать на следующие группы органических веществ.

1. Соединения с активным водородом. К ним принадлежат кислоты (карбоновые, сульфоновые и др.), спирты и фенолы, тиоспирты, первичные и вторичные амины, амиды и имиды, оксимы и т. д., углеводороды, имеющие водород при углероде с тройной связью, и углеводороды с циклопентадиеновым кольцом, карбонильные соединения, переходящие в энольную форму, многие нитросоединения и нитрилы. Все эти соединения более или менее легко реагируют с металлами, причем происходит переход электрона от металла к водороду:



2. Галогеноорганические соединения. При реакции органических галогенидов с металлами металл также теряет электрон:

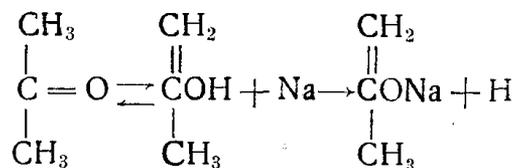


далее

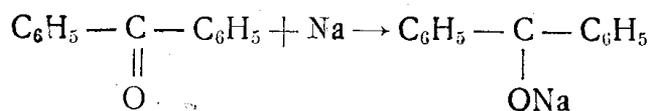
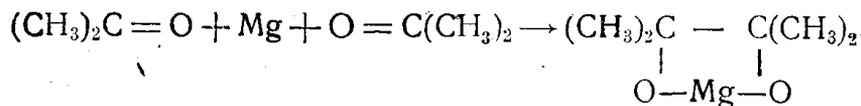


Это тоже должно приводить к возникновению электродвижущей силы.

3. Соединения с двойными или тройными связями. Карбонильные соединения при взаимодействии с достаточно активными металлами или переходят в энольную форму с легко замещаемым водородом:

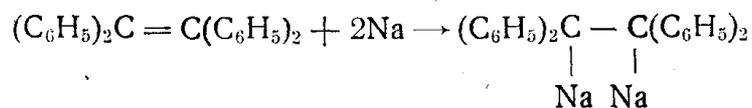


или прямо присоединяют металл к кислородному атому:

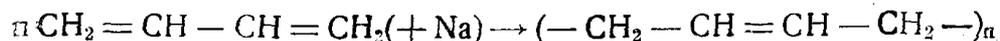


Везде металл переходит в состояние положительного иона, теряя электрон (или электроны), т. е. и здесь должна возникать электродвижущая сила.

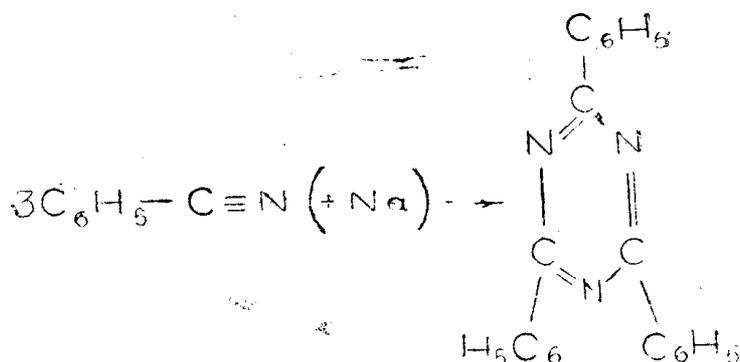
Присоединение металла происходит и при некоторых непредельных углеводородах. Иногда образуется простой продукт присоединения:



В других случаях первоначальный продукт уловить не удастся, и процесс заканчивается полимеризацией:



К такой же полимеризации способны нитрилы:



вероятно, тоже с промежуточным присоединением натрия.

Выбор метода и постановка опытов

Электродвижущая сила, как мера свободной энергии химического процесса, принципиально должна быть признана хорошим критерием активности того или иного органического вещества по отношению к действующему на него металлу. Причиной того, что этим критерием до сих пор редко пользовались, является, повидимому, трудность экспериментирования. Точное измерение ЭДС потенциометрическим методом требует весьма сложной установки. Поэтому, надо думать, мы могли найти в предшествовавшей нашим исследованиям литературе по данному вопросу лишь одну работу Дэннера [49], который исследовал реакцию с амальгамой натрия одного этилового спирта.

Поставив себе целью провести определение активности многих органических соединений, мы решили воспользоваться упрощенным, хотя и менее точным методом, взяв вольтметр, т. е. прибор, применяемый для технических измерений вольтажа различных установок, производящих электрическую энергию.

Вольтметром, основанным на принципе гальванометра, мы определяли электродвижущую силу элемента, составленного из исследуемого вещества и пары металлических электродов. Один электрод был из активного металла (чаще всего натрия), который непосредственно реагировал с органическим соединением; вторым металлом была, в большей части наших опытов, платина. Гальванометр, даже с большим сопротивлением, непосредственно показывает силу проходящего через него тока, а сила тока зависит и от электродвижущей силы и от сопротивления системы, которое в данном случае зависело, главным образом, от электропроводности взятого вещества. Однако здесь это обстоятельство только повышало ценность метода, так как у многих соединений электропроводность и ЭДС, возникающая при реакции с металлами, меняются в зависимости от

структурных изменений параллельно. Раствор более сильной кислоты лучше проводит ток, и при этой же кислоте описанный нами гальванический элемент должен давать большую ЭДС. Следовательно, на показаниях гальванометра при данных условиях разница между двумя веществами скажется более резко, чем если бы мы стали определять ЭДС классическим компенсационным способом или электропроводность при одном и том же источнике тока. Как показали опыты (см. дальше), эти ожидания вполне оправдались, а простота установки, действительно, позволила в короткое время исследовать очень большое число органических соединений.

В первой конструкции нашего прибора [33] испытуемое вещество в количестве 5—6 мл *) наливалось в стеклянную пробирку. В жидкость

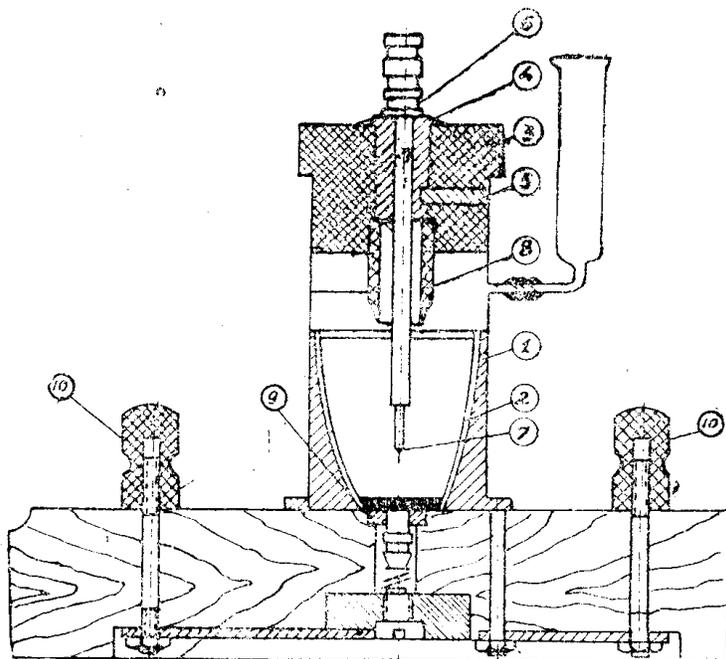


Рис. 1. Схема прибора по электрохимическому исследованию органических соединений.

1. Металлический цилиндр. 2. Платиновый тигель. 3. Эбонитовая крышка. 4. Металлическая втулка. 5. Контактная пластинка. 6. Металлический стержень. 7. Натриевый электрод. 8. Стеклянный патрон. 9. Подвижный контакт. 10. Выводные проводники.

погружалась почти прилегающая к стенке пробирки пластинка из платиновой жести размером 40×66 мм. Пластинка была припаяна к латунному стержню, который соединялся с одним из полюсов гальванометра. В приборе второй конструкции [11] электродом служит платиновый тигель (рис. 1), в который наливается исследуемая жидкость. Тигель опускается в эбонитовое гнездо, находящееся в металлическом цилиндре. Ко дну тигля подведен один из контактов гальванометра. Другой контакт соединен со стержнем, проходящим через стеклянную трубку, которая вставлена в

*) Количество налитой жидкости влияло на показания гальванометра, однако не очень значительно, как показали специально поставленные опыты (см. в экспериментальной части)

закрывающую металлический цилиндр эбонитовую пробку. В опытах с натрием мы брали (это делалось и в первых работах) латунный стержень с острым концом, втыкаемым в пластинку металлического натрия толщиной 9 мм. С помощью отточенного конца трубки (внутренний диаметр 6 мм) из натрия вырезается соответствующей величины цилиндр, который выдавливается уже в момент начала опыта прямо в находящуюся в тигле жидкость. Реагирует таким образом совершенно свежая поверхность металла.

Органические вещества большей частью брались для исследования или без растворителя, или в бензоле, иногда в толуоле.

В опытах с карбоновыми кислотами мы пользовались обыкновенно водными или водноацетонными растворами, причем натрий заменяли другими металлами: магнием, железом, медью, цинком, оловом, свинцом и пр. Эти металлы брались чаще всего в виде стержней диаметром 4 мм или 8 мм, иногда в виде цилиндров, которые навинчивались на латунный стержень. Делались также опыты с тиглями из меди, свинца, сурьмы.

Измерительным прибором служил гальванометр с большим сопротивлением. У нас были гальванометры—вольтметры и милливольтметры с сопротивлением до 2800 ом. Приходилось пользоваться разными приборами, так как измеряемые значения ЭДС были весьма различны—от десятых долей милливольты почти до 2 вольт.

Опыты ставились почти всегда при обыкновенной температуре (16—20°). Влияние изменений температуры было прослежено отдельно на нескольких веществах и смесях. Оно было различно при разных веществах, но при небольших изменениях температуры, во всяком случае невелико [44, 16].

Продолжительность опытов была различна в зависимости от хода стрелки гальванометра. Иногда отклонение стрелки сразу было максимальным, а дальше следовало быстрое или медленное падение. В других случаях наблюдалось постепенное нарастание наблюдаемой величины ЭДС, иногда в течение 30 минут, за которым также шло падение. В некоторых случаях, наконец, гальванометр показывал постоянное значение ЭДС в течение продолжительного времени, до нескольких десятков минут. Такая разница в протекании процесса может обуславливаться изменением самой электродвижущей силы в зависимости от состава раствора (растворение реагирующего металла в жидкости), поляризацией, изменением электропроводности.

Имея в виду прежде всего охватить исследованием, хотя бы рекогносцировочным, возможно большее число соединений и смесей, мы пока не интересовались подробностями процессов, происходящих на электродах и в растворе. В наших опытах всегда делался ряд отсчетов через определенные промежутки времени (например, 5 сек., 10 сек., 20 сек., 30 сек., 1 мин., 2 мин., 5 мин., 10 мин. и т. д.) и для сравнения с результатами других опытов брались максимальные значения.

Для исследования описанным здесь методом были взяты:

1. Индивидуальные органические соединения, именно: а) спирты и фенолы; б) карбоновые кислоты; в) углеводороды с подвижным (замещаемым металлами) водородным атомом; г) амины; д) карбонильные соединения, нитросоединения, нитрилы, которые могут переходить в таутомерную форму с подвижным водородом, а также те, у которых такой переход невозможен; во многих случаях оказалось, что наш метод дает возможность быстро и точно определить строение изучаемого вещества.

2. Смеси органических веществ, где этот способ позволяет обнаруживать образование комплексных соединений и определять состав последних.

3. Вещества, содержащие небольшие количества примесей; некоторые из них можно весьма легко и точно определять и контролировать, таким образом, чистоту продукта.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

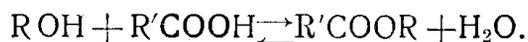
ИССЛЕДОВАНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

I. Спирты и фенолы

Обзор прежних исследований

Активность гидроксильного водорода в спиртах чаще всего определялась по скорости реакций, при которых отрывается этот водород.

Более всего сделано работ по изучению этерификации спирта кислотами:



Очень много определений скорости этой реакции мы находим у Меншуткина Н. А. [18, 19, 20]. Он нагревал спирты с уксусной кислотой и через определенные промежутки времени оттитровывал непрореагировавшую кислоту, затем вычислял константы скорости, количества прореагировавших веществ через 1 час и состояние равновесия. Меншуткин пришел к следующим общим выводам.

Для первичных спиртов, особенно для метилового, скорость и предел этерификации оказываются наибольшими. При эквимолекулярных количествах реагирующих компонентов в состоянии равновесия этерифицировано 65—70%. В течение часа нагревания до 155° с уксусной кислотой первичные спирты реагируют примерно на 50%. У спиртов вторичных часовая скорость при таких же условиях была от 5 до 20%, а предел этерификации достигал только 45—50%. Третичные спирты дали скорость не более 5%, предел—до 20%. Разветвление цепи несколько снижает скорость, мало влияя на состояние равновесия. Непредельные (аллиловый) и ароматические (бензиловый) спирты оказались немного менее активными, чем соответствующие спирты предельного ряда. Фенолы вели себя сходно с третичными спиртами.

Другими авторами было изучено в этом отношении большое число спиртов и самые разнообразные кислоты. При этом результаты не всегда совпадали с тем, что наблюдалось в опытах с уксусной и близкими к ней карбоновыми кислотами, например, трихлоруксусная кислота дала следующие константы скорости (при 25°):

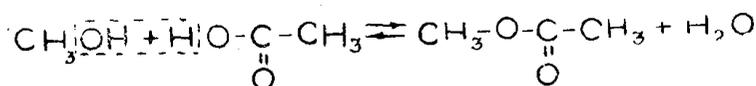
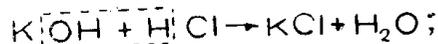
Таблица 1

Спирты	К 10 ⁶
CH ₃ OH	37
CH ₃ . CH ₂ . CH ₂ OH	7.25
CH ₃ . (CH ₂) ₆ CH ₂ OH	18.6
CH ₃ . CHOH. CH ₃	0.98
CH ₃ . CH ₂ CHOH. CH ₃	0.90
(CH ₃) ₃ COH	1.18
(CH ₃) ₂ C—CH ₂ . CH ₃	2.48
 OH	

По отношению к этой кислоте третичные спирты более активны, чем вторичные, хотя сильно уступают первичным.

Как потом выяснилось при детальном исследовании процесса этерификации, эти колеблющиеся результаты объясняются различием в механизме реакции. Многие считали, что этерификация протекает аналогично

нейтрализации кислоты и основания, т. е. у спирта при этом уходит гидроксил, а кислота отдает свой водород:

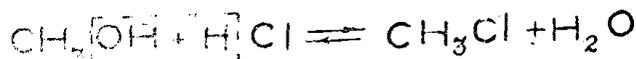


Однако, если бы было так, то скорость реакции со всеми кислотами должна была бы меняться в зависимости от строения спирта в одном направлении. Между тем Петренко-Критченко П. И., Богацкий и Лубман [23] показали, что хлористый водород значительно легче действует на третичные спирты, чем на первичные, вторичные же занимают среднее положение. В следующей таблице сопоставлены относительные величины констант скорости реакций нескольких ароматических спиртов с уксусной, трихлоруксусной и хлороводородной кислотами, причем константа для бензилового спирта принята за 100.

Таблица 2

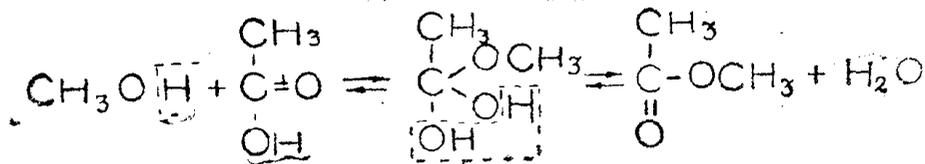
Спирты	Относительные величины констант скорости с		
	CH ₃ COOH	CCl ₃ COOH	HCl
C ₆ H ₅ CH ₂ OH	100	100	100
(C ₆ H ₅) ₂ CHOH	58	15.09	1600
(C ₆ H ₅) ₃ COH	16.4	24.2	7656

С хлористым водородом спирты, несомненно, отдают весь гидроксил:



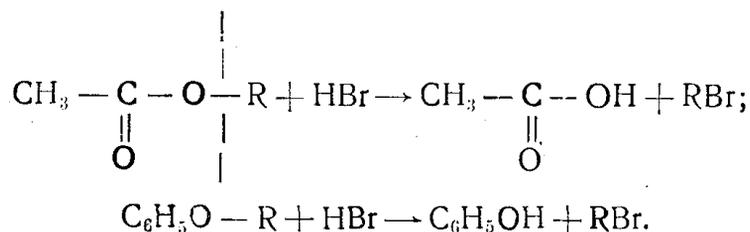
Если третичные спирты здесь реагируют быстрее всех, значит, у них гидроксил легче отрывается. По отношению к уксусной кислоте эти спирты наименее активны. Очевидно, при действии CH₃COOH и подобных ей кислот у спирта разрывается какая-то другая связь, а именно, связь кислорода с водородом (так как углеводородный радикал спирта остается нетронутым).

Эти факты заставили принять [29] для реакции спиртов с карбоновыми кислотами иной механизм реакции:

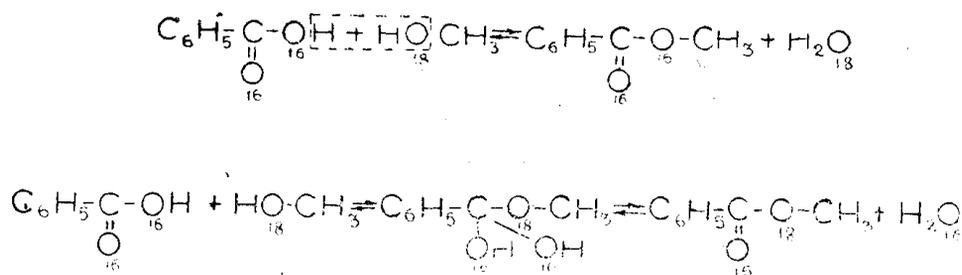


т. е. у спирта уходит гидроксильный водород, у кислоты рвется двойная связь в карбонильной группе. Водород присоединяется к кислороду, группа OCH₃ — к углероду карбонила. Дальше происходит выделение молекулы воды из двух гидроксильных групп, стоящих при одном углеродном атоме.

Такое объяснение этерификации нашло подтверждение в результатах опытов расщепления простых [33] и сложных эфиров [33] галогеноводородами:



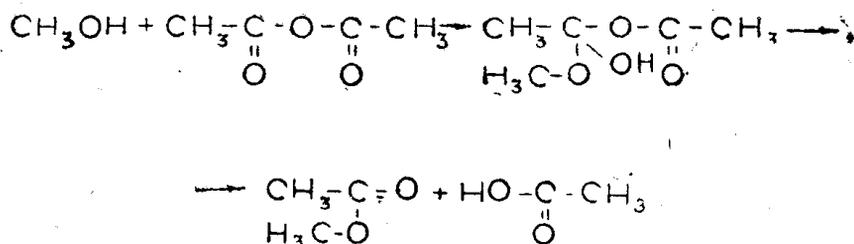
Везде легче рвется связь с кислородом третичных радикалов и труднее—у первичных, т. е. та же связь, как при действии галогеноводородных кислот на спирты. Наконец, наиболее прямое доказательство карбонильной схемы этерификации получено при применении тяжелого изотопа кислорода с атомным весом 18. Была проведена этерификация бензойной кислоты метиловым спиртом, содержащим повышенное количество тяжелого кислорода. Напишем обе возможные схемы реакции:



По старой схеме нейтрализации должна была бы выделиться вода, обогащенная тяжелым изотопом кислорода, что легко можно определить по удельному весу. На самом деле получилась вода с нормальным содержанием изотопов, т. е. кислород спирта остался в молекуле образовавшегося эфира.

Значит, при этерификации спирт отдает свой водородный атом, и скорость этой реакции может, очевидно, служить критерием активности гидроксильного водорода спиртов; если только взята не слишком сильная кислота. Кислоты с очень большой константой диссоциации, например, трихлоруксусная, могут реагировать и по карбонильной схеме и своим водородом (по типу HCl), чем и объясняются указанные выше своеобразные соотношения скоростей реакции с разными спиртами.

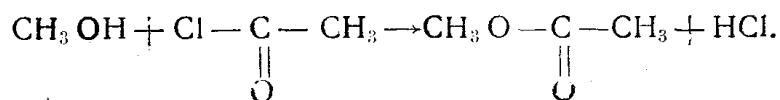
Аналогичные этерификации кислотами результаты дает определение скорости реакции спиртов с уксусным ангидридом [21, 22.]



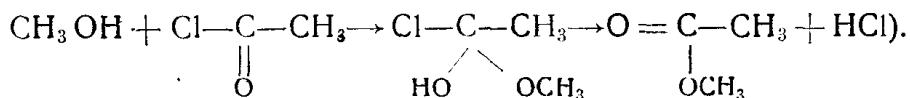
с эфиром бензолсульфокислоты [4]:



с хлорангидридами кислот, где уже по общему уравнению процесса ясно, что выделяется только гидроксильный водород:

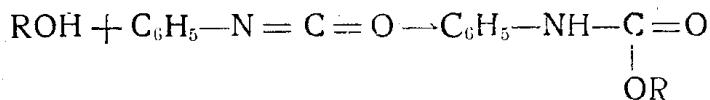


(точнее будет написать:



Большое исследование проведено Норрисом и Ашдауном [51] с паранитробензоилхлоридом. Результаты, полученные ими, для большей части спиртов хорошо совпадают с данными Меншуткина Н. А. Новой является замеченная у ароматических спиртов периодичность между скоростью реакции и расстоянием гидроксильной группы от бензольного кольца. Фенилэтиловый спирт оказался более активным, чем бензиловый и фенилпропиловый.

Сходные соотношения скоростей найдены для реакции с фенилизотиоцианатом:



Если скорость реакции метилового спирта принять за 1, то для первичных спиртов здесь получаются значения от 0.7 до 1, для вторичных около 0.3, для третичных 0.01.

Скорость реакции спиртов с натрием и электродвижущая сила, возникающая при этой реакции

Одним из нас совместно с Игониным Л. А. [5] изучена реакция спиртов метилового, этилового, изопропилового и третичного бутилового с натрием, взятым в виде двухфазной амальгамы.

Для опытов брались химически чистые и совершенно безводные спирты. Так, этиловый спирт перегонялся с разбавленной серной кислотой, кипятился с азотнокислым серебром и едким натром, снова отгонялся, затем два раза кипятился с чистой окисью кальция и после окончательной перегонки хранился в атмосфере сухого азота. Остальные спирты, взятые в виде чистейших препаратов, обезвоживались кипячением и перегонкой с окисью кальция.

Кинетические измерения. Измерение скорости гетерогенной реакции между твердой амальгамой натрия и спиртом производилось по объему выделяющегося водорода в приборе, конструкция которого схематически представлена на чертеже (рис. 2).

Обтекаемая форма реакционного сосуда способствовала равномерному выделению водорода. Трубцы (m) и (n) служили для отвода выделяющегося газа и для наполнения сосуда. Ртутный затвор (b), укрепленный в горле сосуда с помощью резиновой пробки, обеспечивал необходимую герметичность установки. Подвижная часть затвора (c) укреплялась на фарфоровом стержне (s), конец которого был вплавлен в цилиндр из амальгамы (a). Другой конец стержня соединялся с мотором.

Выделяющийся водород собирался в прибор, соединенный каучуком с реакционным сосудом и с измерительной бюреткой. Измерение состояло из следующих манипуляций: в начальный момент уровни в цилиндре и бюретке уравнивались, и производился отсчет, вслед за которым бюретка

опускалась вниз на несколько делений. Это создавало небольшое разрежение в реакционном сосуде. Теперь выделявшийся водород вытеснял соответствующий объем воды из цилиндра, что приводило к поднятию мениска в бюретке. По истечении определенного времени уровни снова выравнивались, и делался новый отсчет. Разность двух отсчетов соответствовала объему выделившегося водорода при данной температуре и атмосферном давлении. Изменением уровня в цилиндре можно было пренебречь ввиду его большого объема. Отсчеты по бюретке производились с точностью до 0.05 мл. В отдельных случаях применялась микробюретка.

Для установления влияния скорости размешивания жидкости на скорость растворения, скорость вращения цилиндра в специально поставлен-

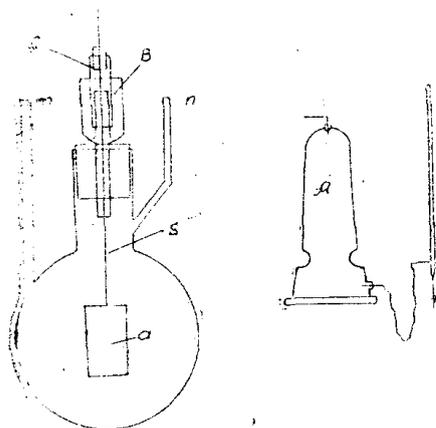


Рис. 2. Прибор для измерения скорости реакции спиртов с амальгамой натрия.

a—цилиндр из амальгамы, *b*—ртутный затвор, *c*—подвижная часть затвора, *s*—фарфоровый стержень, *m* и *n*—тубусы, *A*—сосуд для собирания водорода.

ных опытах менялась в пределах от 120 до 500 оборотов в минуту. Оказалось, что такое изменение не сказывается заметно на скорости растворения. Это обстоятельство говорит за недиффузионный характер процесса. Все последующие измерения производились при постоянной скорости вращения, равной 120 оборотам в минуту.

Прибор устанавливался в масляном термостате. Для опыта брались чистые спирты без растворителей. Амальгама натрия готовилась растворением металлического натрия в ртути. Еще незатвердевшая амальгама выливалась в металлическую форму, в которой заранее был укреплен стержень, служивший в дальнейшем осью для вращения цилиндра. Приготовленный таким образом кусок амальгамы сохранялся под сухим ксилолом. Содержание натрия в нем было равно во всех случаях 7%, общая поверхность—15.2 кв. см. Перед опытом

поверхность цилиндра очищалась кусочком стекла и затем шлифовалась наждачной бумагой.

После сборки прибора и установки его в термостате, в реакционный сосуд вводился через тубус (*m*) спирт и пускался в ход мотор. Одновременно производился первый отсчет уровня в бюретке. Последующие отсчеты делались через 2 минуты (по секундомеру) в продолжение 15—20 минут. Затем производилась установка термостата на новую температуру, и снова брались отсчеты. Во все время опыта скорость выделения водорода оставалась постоянной в пределах 0.05 мл. Лишь единичные отсчеты показывали отклонение в 0.1—0.15 мл.

Полученные результаты представлены в таблице 3, где приведены: температуры, скорости, выраженные в мл водорода в секунду, и значения температурного коэффициента скорости реакции (на 10°).

В таблице 4 даются вычисленные для 25° величины скорости в миллиметрах выделяющегося водорода в секунду, значения относительной скорости реакции (скорость при $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ принята за 100), значения энергии активации (*E*) и константы действия (*A*) по уравнению Аррениуса:

$$K = A \cdot e^{-E/R}$$

Электродвижущая сила, возникающая при реакции этилового спирта с амальгамой натрия, была определена Дэннером [49], который

Таблица 3

Спирты	t° С	Kv (мл/сек)	$\frac{Kt+10}{Kt}$	Средний температ. коэффициент.
СН ₃ ОН	15.3	0.8		3.41
	10.0	1.24	3.44	
	14.5	1.95	3.55	
	28.7	2.82	3.30	
СН ₃ СН ₂ ОН	13.6	0.25		3.05
	18.0	0.33	3.20	
	22.5	0.44	2.96	
	27.0	0.655		
СН ₃ СНОНСН ₃	14.0	0.07		2.84
	18.3	0.086	2.85	
	23.0	0.113	2.80	
	28.0	0.161	2.86	
(СН ₃) ₃ СОН	25.0	0.01		2.44
	30.2	0.0124		
	35.5	0.0162		

Таблица 4

Спирты	Kv (мл/сек)	Относит. скорость реакции	E	A
СН ₃ ОН	2.0	100	24 400	6 · 10 ²³
СН ₃ СН ₂ ОН . . .	0.56	28	13 500	8.5 · 10 ²²
СН ₃ СНОНСН ₃	0.13	6.5	18 300	2.3 · 10 ²³
(СН ₃) ₃ СОН . . .	0.01	0.5	15 600	3.3 · 10 ²³

пользовался компенсационным методом. Было проведено также определение потенциала амальгамы лития в изоамиловом спирте [27].

Нами изучены в этом отношении спирты метиловый, изопропиловый и триметилкарбинол.

Прибор (рис. 3), по образцу примененного Дэннером, состоял из обычного типа водородного электрода (а), т.е. платинового электрода, насыщавшегося водородом (пропущенным для осушения через трубку с фосфорным ангидридом и промывную склянку с фосфорной кислотой) и удерживаемого шлифом (с) капельного амальгамного электрода (b), расположенных возможно ближе друг к другу. Капельный амальгамный электрод (рис. 3, b) представлял сосудик (B), вмещающий около 15 мл жидкости, которая вводилась через отверстие (о). Простенок над шлифом заполнялся ртутью, чтобы облегчить тепловой обмен между амальгамой и термостатом, в который был погружен весь прибор. С помощью платиновой проволоочки амальгама размешивалась для обеспечения равновесия с твердой фазой. Стержень (e) из толстостенной капиллярной трубки, пришлифованной нижней частью, закрывал отверстие капилляра (f) с выступающим сбоку кончиком (m). Последний представлял собою чашечку с небольшим отверстием посредине, посредством которого чашечка сообщалась с капилляром.

Амальгама (скорость ее истечения регулировалась пришлифованным стержнем) заполняла капилляр и образовывала на чашечке капельку диаметром около 2—3 мм. Избыток амальгамы сверх того, что могло поместиться на чашечке, переливался через край последней и скатывался через узкое отверстие (п) в резервуар (к). Отверстие резервуара запиралось пришлифованным стержнем (i), с помощью которого можно было регулировать величину этого отверстия так, чтобы отработанная амальгама свободно проходила в резервуар без попадания в него электродной жидкости. Такая конструкция обеспечивала полное удаление отработанной амальгамы. Для электрического контакта с капелькой служила платиновая проволока (р), проходившая через конец стержня в его капилляр, заполненный ртутью. В ртуть погружался конец проводника от зажима потенциометра.

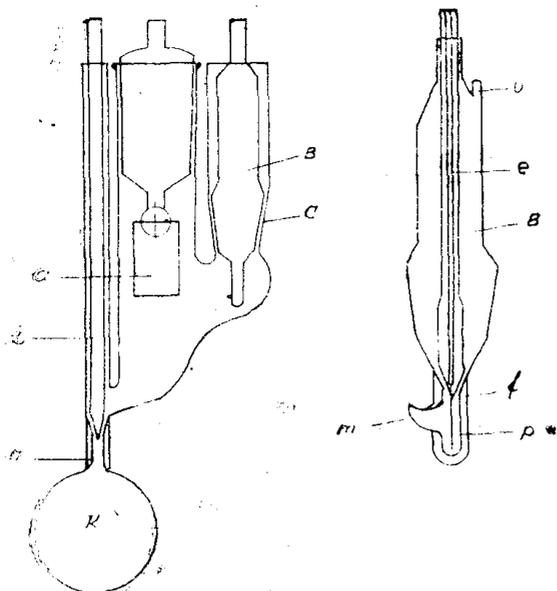


Рис. 3. Прибор для определения ЭДС, возникающей при реакции спиртов с амальгамой натрия.

a — водородный электрод, *в* — капельный амальгамный электрод, *с* — шлиф, *е* — стержень, *ф* — капилляр, *т* — кончик капилляра, *к* — резервуар, *п* — отверстие для стока амальгамы, *и* — стержень, *р* — платиновая проволока.

Между электродами находился спирт, в котором предварительно растворялось небольшое количество натрия. Начальная концентрация алкоголятов в различных опытах была от 0.0089 до 0.0870 г/мол на литр.

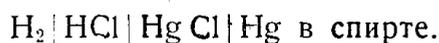
Весь прибор погружался в масляный термостат с терморегулятором, позволявшим держать температуру в пределах нескольких тысячных градуса.

При определении ЭДС в качестве стандартного элемента использовался нормальный элемент Вестона. Максимальные отклонения трех таких элементов, служивших эталонами, не превышали 0.0001 в. Отсчет ЭДС производился низкоомным потенциометром завода „Эталон“ с помощью зеркального гальванометра.

Измерение ЭДС. К навеске спирта прибавлялся отвешенный кусочек металлического натрия. После его растворения жидкость переливалась в электродный сосуд. Количество раствора бралось с таким расчетом, чтобы был до половины погружен платиновый электрод, а при установке на место капельного электрода из его ячейки вытеснялся весь воздух. Сосуд погружался в термостат и с помощью шлифа присоединялся к водородному генератору. Водород (полученный электролизом воды) пропусклся в течение 3—3,5 часов для установления полного равновесия между раствором и платиновым электродом. Перед самым измерением приводился в действие капельный электрод. После установки термостата на новую температуру перед измерением снова пропусклся водород в продолжение 1.5—2 часов.

Результаты определения E и подсчеты E_0 . При пересчете найденных значений ЭДС на E_0 , т. е. на потенциал элемента при термодинамической концентрации электролита, равной единице, большим затруднением явилось почти полное отсутствие в литературе сведений о величинах коэффициентов активности в неводных растворах. Как показано Дэннером, удовлетворительные результаты получаются, если принять равенство коэф-

коэффициентов активности этилата натрия и соляной кислоты в этиловом спирте. Значения активности хлористого водорода в спиртовом растворе получены этим автором при измерении ЭДС цепи:



В таблице 5 приведены: концентрации алкоголята, принятые при подсчете коэффициенты активности (γ), найденные значения ЭДС (E) и значения E_0 , вычисленные по уравнению:

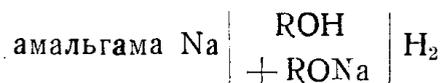
$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln C^2 \gamma^2.$$

Все относится к температуре 25°. Для этилового спирта использованы результаты определений Дэннера. Несколько сделанных опытов дали очень близкие к ним значения ЭДС.

Таблица 5¹

Спирты	Концентр. алког.	Коэффиц. активн. γ	E , подсчит. к 760 мм H_2	E_0 в вольт
CH_3OH	0.0870	0.374	1.180	0.960
	0.0629	0.426	1.208	0.963
	0.0426	0.475	1.221	0.961
	0.0159	0.960	1.255	0.960
				Среднее $E_0=0.961$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Из определений Дэннера среднее $E_0=0.746$			
$\text{CH}_3\text{C(OH)(CH}_3)_2$	0.0521	0.445	0.822	0.570
	0.0248	0.525	0.843	0.553
	0.0135	0.629	0.868	0.565
	0.0115	0.655	0.874	0.526
				Среднее $E_0=0.566$
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	0.0194	0.579	0.780	0.491
	0.0137	0.629	0.787	0.484
	0.0089	0.687	0.706	0.487
				Среднее $E_0=0.487$

Таблица показывает, что определенные потенциометрическим методом значения ЭДС цепи



меняются в зависимости от природы спирта в том же направлении, как и скорость реакции тех же спиртов с натрием, но менее резко. ЭДС метилового спирта превосходит значение этой величины для триметилкарбинола всего в два раза, а по скорости реакции CH_3OH оказывается более активным по отношению к натрию в 100 раз.

Определение активности спиртов и фенолов по нашему методу

а) Опыты с натрием и платиной

Большая часть определений по нашему методу сделана с применением электродов из натрия и платины, притом в приборе старой конструкции [33] (платина в виде жести). Спирты брались или без растворителя, или в бензольном растворе. Концентрация раствора была подобрана так, чтобы содержание в нем гидроксидов было такое же, как в октиловом спирте, имевшем наибольший молекулярный объем из всех исследованных нами спиртов. Для этого навески

1.12 г CH_3OH ; 1.61 г $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 2.10 г $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$

и т. д. разбавлялись бензолом до 5 мл.

Ход стрелки гальванометра в этих сериях был такой: при низших спиртах отклонение стрелки сразу достигало наибольшей величины, затем быстро спадала, при веществах с большим молекулярным весом весь процесс шел медленнее, и максимум наблюдаемой электродвижущей силы достигался иногда только через несколько минут.

Полученные результаты представлены в таблице 6, где приводятся максимальные отклонения стрелки гальванометра, выраженные в милливольтах (как был градуирован прибор).

Таблица 6

Спирты	ЭДС-реакции с Na	
	без раств.	в C_6H_6
CH_3OH	1850	850
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	1250	550
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1050	120
$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	125	20
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	260	60
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$	45	2.8
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	—	30
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	4.8	0
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	—	45
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	100	15.2
$(\text{CH}_3)_2\text{COHCH}_2\text{CH}_3$	0	0
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	—	20
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHOHCH}_3$	—	0.2
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	—	8.25
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$	0.2	0.1
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	—	3.6
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$	—	0.12
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$	—	160
Циклогексанол	—	0.35
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	—	15.2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	—	8.3
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	—	3.85
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$	—	0.50
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	—	30
o- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	—	2.8
m- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	—	8.7
p- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	—	3.9
$\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$	770	—
$\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$	1100	—
$\text{CH}_3\text{CHOH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$	120	—

б) Опыты с другими металлами

Этот род опытов был проведен только с тремя спиртами: этиловым, нормальным бутиловым и первичным изобутиловым, но с самыми разнообразными парами металлов. Были взяты: натрий, алюминий, кальций, железо, медь, цинк, сурьма, платина, свинец в разных комбинациях. Металлы брались в виде тиглей и цилиндриков высотой 10 мм, диаметром 8 мм (тигли: Al, Fe, Cu, Zn, Sb, Pt, Pb; цилиндры: Na, Ca, Cu, Zn, Sb).

Благодаря большой активности этилового спирта по отношению к некоторым металлам, стрелка гальванометра иногда выходила за пределы шкалы, поэтому опыты с C_2H_5OH ставились с применением растворителя бензола. Бутиловый и изобутиловый спирты применялись без растворителя.

Испытуемое вещество наливалось в тигель в количестве 5 мл. Температура была от 18 до 20°. Каждый опыт производился по 2—3 раза с хорошим совпадением. Например, для электродов Fe (тигель) и Na (цилиндр) с раствором этилового спирта концентрации 3 г-мол на литр получены такие значения ЭДС (в милливольтгах).

Таблица 7

№№ опытов	Момент отсчета		
	Начало опыта	Через 0.25 м.	Через 0.5 м.
1	11.20	18.37	3.14
2	11.22	18.345	3.09
3	11.11	18.35	3.11
Среднее	11.2	18.2	3.1

В нижеследующих таблицах (8, 9, 10, 11) приводятся только средние значения максимумов ЭДС.

Таблица 8

C_2H_5OH в C_6H_6 конц. 3 г-мол/литр.

Тигель	Fe	Cu	Cu	Cu	Zn	Zn	Zn
Цилиндр	Na	Ca	Zn	Sb	Ca	Cu	Sb
ЭДС в мв.	18.4	2.9	1.0	0.45	2.02	0.45	0.4

Таблица 9

C_2H_5OH в C_6H_6 конц. 5 г-мол/литр

Тигель	Fe	Fe	Fe	Cu	Cu	Zn	Zn	Zn	Sb	Sb
Цилиндр	Zn	Sb	Cu	Ca	Sb	Ca	Sb	Cu	Cu	Zn
ЭДС в мв.	6.0	0.9	0.8	20	2.9	14.6	1.1	2.5	2.5	4.7
	Pt	Pt	Pt	Pb	Pb	Pb	Al	Al	Al	
	Cu	Zn	Sb	Cu	Zn	Sb	Cu	Zn	Sb	
	0.7	4.0	1.1	2.5	4.7	0.4	2.8	2.7	0.23	

Таблица 10

$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ без растворителя

Тигель	Fe	Fe	Fe	Cu	Cu	Zn	Zn	Sb	Sb
Цилиндр	Cu	Zn	Sb	Zn	Sb	Cu	Sb	Cu	Zn
ЭДС мв.	0.72	1.23	0.67	1.68	1.57	1.50	0.45	1.4	0.9
Тигель	Pb	Pb	Pb	Pt	Pt	Pt	Al	Al	
Цилиндр	Cu	Zn	Sb	Cu	Zn	Sb	Cu	Sb	
ЭДС мв.	1.57	0.36	0.67	0.45	2.13	2.02	1.79	1.12	

Таблица 11

(CH₃)₂CH·CH₂OH без растворителя

Тигель	Fe	Fe	Fe	Cu	Cu	Zn	Zn	Sb	Sb
Цилиндр	Cu	Zn	Sb	Zn	Sb	Cu	Sb	Cu	Zn
ЭДС мв.	0.64	3.65	1.01	4.5	0.9	1.86	0.52	1.57	2.69
Тигель	Pb	Pb	Pb	Pt	Pt	Pt	Al	Al	Al
Цилиндр	Cu	Zn	Sb	Cu	Zn	Sb	Cu	Zn	Sb
ЭДС мв.	2.35	2.58	0.49	1.12	2.13	1.84	2.69	1.84	1.34

Влияние растворителя, концентрации раствора, температуры, величины поверхности электродов

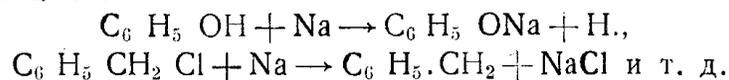
Был проведен ряд определений [24] ЭДС с фенолом, натрием и платиной (тигель) в различных растворителях, в качестве которых брали ароматические углеводороды, их галогенопроизводные, простые и сложные эфиры, нитросоединения, жирные и ароматические амины. Концентрация фенола менялась от 1 г-мол на литр до 8 г-мол на литр (от 0,47 до 3,76 г на 5 мл раствора). Температура была 18—20°. Максимальные наблюдавшиеся значения ЭДС приведены в таблице 12.

Таблица 12

ЭДС в мв при содерж. фенола на 5 мл

Растворители	0.47	0.94	1.41	1.88	2.35	2.82	3.29	3.76
C ₆ H ₆	—	—	—	0.4	1.6	4.2	9.6	18.4
C ₆ H ₅ ·CH ₃	—	0.1	0.4	1.2	2.8	4.2	11	20
C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ (смесь)	—	0.2	0.7	1.8	4.4	10	18.4	—
1, 3, 5 C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	0.1	0.15	0.5	3.6	—	—	—	—
Индан	—	0.1	—	1.3	—	—	—	—
Тетралин	—	0.1	0.6	5.9	—	—	—	—
C ₆ H ₅ ·Cl	0.15	4.4	12.8	35	—	—	—	—
C ₆ H ₅ ·Br	—	3.8	12.2	20	—	—	—	—
o-C ₆ H ₄ Cl ₂	1.5	10	28	—	—	—	—	—
o-CH ₃ C ₆ H ₄ Cl	0.2	3.0	11.6	19.8	—	—	—	—
m-CH ₃ C ₆ H ₄ Cl	0.4	4.4	17.1	—	—	—	—	—
p-CH ₃ C ₆ H ₄ Cl	0.7	6.1	21	—	—	—	—	—
C ₆ H ₅ ·CH ₂ ·Cl	2.1	5.6	11.6	—	—	—	—	—
C ₆ H ₅ ·CCl ₃	30	—	—	—	—	—	—	—
αC ₁₀ H ₇ ·Cl	0.3	1.1	2.1	10.3	—	—	—	—
C ₆ H ₅ ·O·CH ₃	1.7	6.7	13.7	—	—	—	—	—
C ₆ H ₅ ·O·C ₂ H ₅	1.1	2.3	4.5	8.6	18	—	—	—
C ₆ H ₅ ·COOC ₂ H ₅	30	—	—	—	—	—	—	—
CH ₃ ·COOCH ₂ C ₆ H ₅	2.7	12.2	30.5	—	—	—	—	—
C ₆ H ₅ ·NO ₂	30	—	—	—	—	—	—	—
(C ₂ H ₅) ₃ N	—	3.8	25.7	—	—	—	—	—
(C ₃ H ₇) ₂ NH	0.2	3.3	26.8	—	—	—	—	—
(C ₃ H ₇) ₃ N	0.1	2.1	30.1	—	—	—	—	—
(iC ₅ H ₁₁) ₂ NH	0.15	0.9	9.7	—	—	—	—	—
(iC ₅ H ₁₁) ₃ N	0.1	2.6	22.8	—	—	—	—	—
1, 3 CH ₃ C ₆ H ₁₀ NH ₂ (цикло)	5.2	24	30.4	—	—	—	—	—
C ₆ H ₅ ·NH ₂	30	—	—	—	—	—	—	—
C ₆ H ₅ ·CH ₂ ·NH ₂	—	—	—	—	—	—	—	—
C ₆ H ₅ ·N(CH ₃) ₂	0.15	0.4	2.6	4.1	—	—	—	—

При растворителях—хлористом бензоле и бензотрихлориде—наблюдались некоторые аномалии в ходе процесса. Так, с C₆H₅·CH₂·Cl движение стрелки гальванометра дало два максимума, очевидно, соответствовавшие двум реакциям:



С $C_6H_5CCl_3$ получился яркоокрашенный (красный) раствор. Должна была произойти конденсация с образованием хиноидного производного трифенилметана.

Как показало дальнейшее исследование (см. третью часть), резкое повышение наблюдаемого значения ЭДС в таких растворителях, как нитросоединения, амины, сложные эфиры, объясняется комплексообразованием. С этими веществами фенол дает молекулярные соединения, в которых активность гидроксильного водорода по отношению к металлам значительно больше. При галогенопроизводных комплексообразования нет, и их влияние (особенно ярко выраженное у орто-дихлорбензола) надо отнести к большому дипольному моменту. Таково же, вероятно, действие анизола и фенетола. С фенолом же было прослежено влияние температуры [16]. При сурьмяном тигле и цинковом цилиндре гальванометр (сопротивление 2800 Ω) показал:

Таблица 13

Температура	85°	100°	140°	163°
ЭДС в мв.	0.40	0.40	0.90	0.96

Для сравнения приводим еще результаты опытов с нитробензолом при тех же электродах:

Таблица 14

Температура	20°	30°	57°
ЭДС в мв.	0.22	0.22	0.45

Наконец, смесь (комплексообразующая) 60% (молекулярных) $C_6H_5NO_2$ и 40% C_6H_5OH показала (те же электроды):

Таблица 15 а

Температура	17°	18.5°	30°	50°	70°	103°	173°
ЭДС в мв	4.48	4.70	4.93	5.82	6.72	8.29	13.44

Эти результаты показывают, что наблюдаемая в нашем приборе величина ЭДС вообще возрастает при повышении температуры, хотя и без определенных количественных правильностей.

Заметное влияние оказывает также величина поверхности электродов и зависящая от нее площадь сечения жидкости [16]. Эти опыты делались с изопропиловым спиртом. Электродами служили сурьмяный тигель и цилиндры из цинка и меди. Гальванометр был тот же. Температура 18—20°.

Таблица 15 б

Количество жидкости в мл									
	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	3.1	3.25	3.5	4.0
Электр. Sb и Zn ЭДС в мв	—	—	—	—	—	14.5	16.04	18.0	20.0
Электр. Sb и Cu ЭДС в мв	7.45	8.06	8.74	9.18	10.02	—	—	—	—

Повышение наблюдаемой величины ЭДС с возрастанием количества налитой в прибор жидкости надо объяснить, очевидно, уменьшением сопротивления системы.

Сравнение результатов определения ЭДС и скорости реакции

В таблице 16-й сопоставлены результаты определений активности водорода в спиртах по скорости реакции с различными реагентами, по ЭДС реакции с амальгамой натрия и по силе тока в замкнутой цепи, в которой ЭДС возникает благодаря реакции спирта с натрием. В таблице приводятся данные Н. А. Меншуткина о скорости реакции спиртов с уксусной кислотой и с уксусным ангидридом; В. Загребина, изучившего реакцию с эфиром бензолсульфокислоты; Норриса и Ашдауна о скорости реакции с хлорангидридом пара-нитробензойной кислоты. Везде скорость реакции или ЭДС для метилового спирта принята за 100.

Результаты определений Н. А. Меншуткина с уксусной кислотой надо считать менее точными, так как изучалась обратимая реакция, и автор брал не константы скорости; а количества веществ, прореагировавшие за 1 час, причем эти величины были иногда довольно близки к пределу реакции. Это сглаживало разницу между отдельными спиртами.

Таблица 16

Спирты	Относительная скорость реакции с					ЭДС реак. с Na	Сила тока в замкнутой цепи с Na и Pt	
	CH ₃ COOH	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}=\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{C}=\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{COCl} \end{array}$	Амальгама Na		без раств.	в C ₆ H ₆
CH ₃ OH	100	100	100	100	100	100	100	100
CH ₃ CH ₂ OH	81	48.4	48.9	45.7	35	77	67	65
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	81	42.9	35.2	35.9	—	—	57	15
CH ₃ CHOH.CH ₃	45	13.2	16.1	5.4	6	59	6.7	2.4
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	—	41.6	—	40.2	—	—	—	7
(CH ₃) ₂ CH.CH ₂ OH	80	35.9	21.4	16.7	—	—	—	3.5
CH ₃ CH ₂ CHOH.CH ₃	39.5	11.0	—	4.0	—	—	2.4	0.3
(CH ₃) ₃ COH	2.5	0.8	0.8	1.46	1	45	0.25	0
CH ₃ .(CH ₂) ₃ .CH ₂ OH	—	—	—	—	—	—	—	5.3
(CH ₃) ₂ CH.CH ₂ CH ₂ OH	—	—	23.6	—	—	—	13.8	1.8
(CH ₃) ₂ COH.CH ₂ CH ₃	1.4	—	2.6	—	—	—	0	0
CH ₃ (CH ₂) ₄ .CH ₂ OH	—	—	—	—	—	—	—	2.4
CH ₃ (CH ₂) ₅ .CH ₂ OH	—	35.1	—	—	—	—	—	0.97
CH ₃ (CH ₂) ₆ .CH ₂ OH	81	33.7	16.2	—	—	—	0.42	—
C ₆ H ₁₃ CHOH.CH ₃	32	8.1	4.6	—	—	—	0.014	—
CH ₂ =CH.CH ₂ OH	64	25.9	28.1	—	—	—	—	18.8
Циклогексанол	—	12.5	—	—	—	—	—	0.041
C ₆ H ₅ OH	2.5	21.6	—	—	—	—	—	3.5
o-CH ₃ .C ₆ H ₄ OH	—	—	—	—	—	—	—	0.33
m-CH ₃ .C ₆ H ₄ OH	—	—	—	—	—	—	—	1.0
p-CH ₃ .C ₆ H ₄ OH	2.4	—	—	—	—	—	—	0.46
C ₆ H ₅ .CH ₂ OH	66	25	15	9.3	—	—	—	0.95
C ₆ H ₅ .CH ₂ .CH ₂ OH	—	—	—	21.6	—	—	—	1.4
C ₆ H ₅ CH ₂ .CH ₂ .CH ₂ OH	—	—	—	10.7	—	—	—	0.45

Из чисел этой таблицы и всего относящегося к спиртам фактического материала нашей работы можно сделать такие выводы.

1) Скорость действия на спирты самых разнообразных реагентов, отнимающих гидроксильный водород, меняется в зависимости от строения спирта почти одинаково. Если, например, взять (лучше изученные) спирты,

имеющие от 1 до 4—5 углеродных атомов, то у первичных спиртов скорость реакции с натрием, хлорангидридами и ангидридами кислот и с эфиром бензолсульфокислоты оказывается в 2—3 раза меньше, чем у метилового спирта. У спирта с разветвленной цепью скорость реакции еще несколько меньше; у спиртов вторичных она обыкновенно в 4—5 раз меньше, чем у первичных; у третичных бутилового и амилового спиртов в 30—100 раз меньше, чем у метилового. Как уже отмечалось выше, близкие результаты дало и определение скорости реакции с фенилизотиоцианатом (по относительным количествам продуктов при смесях спиртов).

2) Свободная энергия реакции с натрием, определяемая по электродвижущей силе, меняется в том же направлении, но значительно меньше, чем скорость. Для триметилкарбинала ЭДС оказалась всего вдвое меньше, чем для метилового спирта, а по скорости реакции один спирт уступает другому в 100 раз.

Из двух величин, функцией которых является, по уравнению Аррениуса, константа скорости, одна, именно энергия активации, меняется без определенной правильности. Константа действия резко убывает от метилового спирта к третичному, т. е. по мере окружения спиртовой группы углеводородными радикалами (табл. 5).

3) Измеренная гальванометром сила тока в замкнутой цепи, в которой электродами являются натрий и платина, а ЭДС возникает в результате реакции натрия со спиртом, дала для первичных, вторичных и третичных спиртов результаты, лучше совпадающие с константами скорости, чем величины истинной электродвижущей силы. Разница замечается при сравнении спиртов с различной длиной цепи. Наблюдаемые по гальванометру в нашем приборе значения ЭДС резко падают с увеличением молекулы спирта. Однако правильность в соотношении активностей первичной и вторичной спиртовых групп сохраняется у октиловых спиртов так же, как у пропиловых и бутиловых.

Спирты с разветвленной цепью у нас показали заметно меньшую активность, чем их изомеры нормального строения, опять совершенно подобно тому, что показало измерение скорости реакции с ангидридами и хлорангидридами кислот. У ароматических спиртов мы наблюдали такую же периодичность в изменении активности с длиной боковой цепи, какая замечена Норрисом и Ашдауном в опытах с паранитробензоилхлоридом. Таким образом, сила тока в нашем приборе, которая является сложной функцией нескольких физических величин (истинной ЭДС, электропроводности), дает в то же время хорошую характеристику химических свойств спиртов. Интересно также, что часто применяемые в последнее время константы—дипольный момент и энергия связи—в данном случае ничего не дают химикам. Для дипольных моментов одноатомных спиртов предельного ряда найдены величины:

CH_2OH	$1.73 \cdot 10^{-18}$;	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$1.64 \cdot 10^{-18}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$1.66 \cdot 10^{-18}$;	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$1.65 \cdot 10^{-18}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$1.65 \cdot 10^{-18}$;	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$1.66 \cdot 10^{-18}$
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2\text{OH}$	$1.65 \cdot 10^{-18}$;	$(\text{CH}_3)_2.\text{CH}.\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$1.64 \cdot 10^{-18}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOH}.\text{CH}_3$	$1.65 \cdot 10^{-18}$;	$(\text{CH}_3)_2\text{COH}.\text{CH}_2\text{CH}_3$	$1.65 \cdot 10^{-18}$

Для энергии связи С—ОН вычислено (по ультрафиолетовым спектрам поглощения) в кал. на г-молекулу:

CH_3OH — 133.6;	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — 137.5;	n — $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ — 140.9;
n — $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ — 141.9;	n — $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ — 142.3;	n — $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ — 142.7;
n — $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$ — 143.4;	n — $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ — 144.5;	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2\text{OH}$ — 141.2;
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOH}.\text{CH}_3$ — 140.2;	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ — 141.2.

Эти величины относятся, правда, к связи углерода с кислородом, а не кислорода с водородом; возможно, что и дипольный момент имеет большее отношение к этой же связи. Однако по легкости отщепления гидроксильной группы (например, при действии галогено-водородов или при дегидратации) первичные, вторичные и третичные спирты тоже весьма заметно отличаются друг от друга.

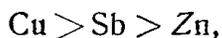
Чтобы получить при работе по нашему методу значения активности отдельных соединений, в частности спиртов, сравнимые друг с другом, надо, очевидно, проводить опыты в одинаковых условиях, при одинаковой концентрации, температуре, поверхности электродов, одинаковом расстоянии между ними. Что касается материала электродов, то, как мы видели, натрий и платина дают значения ЭДС, хорошо совпадающие с результатами определения скорости реакции. Применение других пар металлов, как видно из приведенных выше чисел, дает такие же отношения активности при спиртах, достаточно отличающихся друг от друга, например, при сравнении этилового спирта с бутиловым. Но для нормального и изобутилового спиртов наблюдаются колебания. Изобутиловый спирт чаще давал большую ЭДС, чем нормальный, что противоречит всем известным данным о скорости реакций.

Такие колебания связаны, вероятно, с тем, что ряды напряжения металлов с разными реагентами оказываются различными. Это отмечалось и другими авторами. Назовем, например, работу Кондырева Н. В. и Юрьева В. И. [8], которые определили потенциалы некоторых металлов в эфирных растворах иодистого магния и получили ряд, значительно отличающийся от обычного ряда напряжений в водных растворах.

Согласно показаниям гальванометра в нашем приборе, например, медь, цинк и сурьма в спиртах этиловом и бутиловых располагаются по своей активности так:



В нитробензольном растворе фенола при 12.67% последнего получено:



а при 24.65% фенола:



Такие же различные ряды напряжений (по отношению к металлам) могут получиться и для спиртов. Например, с электродами из меди, цинка и сурьмы в платиновом тигле бутиловый и изобутиловый спирты дали ЭДС в милливольтгах:

	Cu	Zn	Sb
n-C ₄ H ₉ OH . .	0.45	2.13	2.02
i-C ₄ H ₉ OH . .	1.12	2.13	1.84

Выходит, что по отношению к меди более активен спирт изобутиловый, по отношению к сурьме—нормальный бутиловый, а с цинком они равны по активности.

Такие же колебания, впрочем, мы имеем и при сравнении скоростей реакции. Метиловый спирт при всех реакциях замещения гидроксильного водорода оказывается более активным, чем триметилкарбинол, но для триметилкарбинола и фенола скорость реакции с уксусной кислотой одинакова, а с уксусным ангидридом фенол реагирует почти в 30 раз быстрее.

Пока, таким образом, можно считать выясненными общие правильности в зависимости химической активности от строения (каким бы способом мы ни определяли эту активность), но в отдельных случаях могут наблюдаться исключения из правил. При небольшой разнице в активности сравниваемых веществ общая правильность может перекрываться какими-то индивидуальными особенностями, выяснение которых должно составить предмет дальнейших исследований.

II. Карбоновые кислоты

Опыты без растворителей и в бензольном растворе

Только немногие из карбоновых кислот можно было исследовать без применения растворителей или в таком нейтральном растворителе, как бензол. При низших кислотах—муравьиной и уксусной—проведению опытов с натрием мешало то, что металл быстро покрывался слоем соли и это прерывало ток. Более сложные кислоты часто представляют вещества твердые и с довольно высокой температурой плавления, а в бензоле они далеко не всегда хорошо растворимы.

Поэтому мы решили в основном использовать здесь водные, а также водноспиртовые и водноацетонные растворы с применением, конечно, не натрия, а менее активных металлов. Без растворителя и в бензоле, с металлами натрием и платиной, было поставлено лишь очень немного опытов, главным образом, с целью сравнить в этих условиях кислотность карбоновых кислот и соответствующих первичных спиртов [34]. Были взяты кислоты пропионовая, масляная и изовалерьяновая, спирты пропиловый, бутиловый и изоамиловый. Измерения велись при температуре 18—20°. Концентрация кислот в бензоле была эквимолекулярна концентрации спиртов, т. е. 0.035 г-мол на литр. Определение ЭДС с тем же вольтметром дало такой результат (таблица 17).

Таблица 17 а

Исследуемые соединения	Наблюдаемые значения ЭДС в мв	
	без растворителя	в бензоле
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$	570	20
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	1050	120
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	150	16
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	260	60
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	70	—
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	100	—

Оказывается, таким образом, что водород гидроксильной группы в самой кислоте менее активен по отношению к металлу, чем водород гидроксила у спирта с таким же углеродным скелетом. Собственно кислотой является не молекула $\text{R}-\text{C}=\text{O}$ или (по Ганчу) $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}\text{H}$, не димер $(\text{RCOOH})_2$, а

комплекс RCOOH с водой. Наши данные вполне подтверждают гидратную теорию кислот и оснований и вполне согласуются с приводимыми дальше результатами изучения других комплексо-образующих систем (например, карбоновых кислот с нитросоединениями).

Опыты с водными растворами (11, 44)

Условия растворимости делают воду более подходящей (чем бензол) средой для исследования реакции кислот с металлами. Еще лучше в этом отношении оказались смеси воды со спиртом и особенно с ацетоном.

В качестве активных металлов мы брали в этих опытах магний, алюминий, железо, медь, цинк, кадмий, олово и свинец при втором электроде — платиновом тигле. Вода дважды перегонялась над перманганатом и чистота ее проверялась по ЭДС и по электропроводности. Применявшаяся нами вода давала с цинком ЭДС — 1.5—2 мв и имела электропроводность $3 \cdot 3 \cdot 10^{-6}$. Дальнейшие перегонки только ухудшали ее качество (благодаря выщелачиванию стеклянной посуды). В основных сериях опытов с кислотами исследуемые вещества брались в концентрации 0.1%. При водно-ацетоновом растворе навеска 0.1 г кислоты растворялась сначала в 10 мл ацетона, затем раствор разбавлялся водой до 100 мл. В тигель прибора наливалось 5 мл жидкости. Температура была 15—17°. Отдельные измерения показали, что зависимость наблюдаемой в нашей установке величины ЭДС от температуры здесь была незначительна. Например, для уксусной кислоты при переходе от 8 до 23° значения ЭДС менялись: с железом от 48 до 49 мв, с оловом — от 5.5 до 6.2 мв, со свинцом — от 45 до 46 мв. С цинком и медью, а для щавелевой кислоты и с другими металлами, колебания были еще меньше.

Во всех опытах с кислотами максимальная ЭДС наблюдалась сразу при погружении металла в раствор. Затем следовало довольно быстрое падение ее до некоторого значения, которое оставалось постоянным в течение сравнительно большого промежутка времени (десятки минут). Это значение (достигавшееся примерно через 2 минуты) и принималось во внимание при сравнении кислот. Повторные опыты обычно давали почти точно совпадающие величины для большинства взятых металлов. Несколько большие колебания наблюдались для меди и олова. Выделения пузырьков водорода и заметного повышения температуры при погружении металла в жидкость не было даже с наиболее сильными карбоновыми кислотами, например, со щавелевой кислотой.

В таблицах 18 и 19 приведены результаты опытов с рядом монокарбоновых предельных кислот, а также с несколькими дикарбоновыми предельными и непредельными кислотами и с фталевой кислотой.

В таблицах даны еще константы диссоциации тех же кислот в воде при 25°.

Таблица 17 6

Водные растворы

№ № п. п.	Кислоты	Наблюдаемые значения ЭДС в мв с металлами								K. 10 ⁵
		Mg	Al	Fe	Cu	Zn	Cd	Sn	Pb	
1	HCOOH	460	45	125	4	250	140	35	125	21.4
2	CH ₃ COOH	240	35	75	10	110	90	40	66	1.86
3	CH ₃ CH ₂ COOH	215	35	45	2	90	85	15	45	1.32
4	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	175	20	60	7	100	75	16	60	1.48
5	(CH ₃) ₂ CH COOH	175	20	50	6	90	75	14	50	1.5
6	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	175	15	55	2	110	75	10	55	1.6
7	(CH ₃) ₂ CH CH ₂ COOH	165	18	55	5.2	95	55	14	40	1.7
8	(CH ₃) ₃ C COOH	180	24	31	1.5	95	70	7.8	25	0.96
9	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	165	10	18	0.75	45	37	7	27	1.41
10	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	145	11	55.5	1	32.5	56	4.8	14	1.41
11	COOH COOH	810	23	120	19	240	175	135	98	3800
12	COOH (CH ₂) ₂ COOH	570	50	96	7	145	130	12	75	6.7
13	COOH. CH=CH COOH cis	700	125	110	20	240	190	25	100	1370
14	COOHCH=CHCOOH trans.	640	20	115	20	240	140	7	160	91
15	O—C ₆ H ₄ (COOH) ₂	500	35	110	10	205	175	1.7	95	126

Таблица 18

Водно-ацетонные растворы

№ № п. п.	Кислоты	Наблюдаемая ЭДС в мв с металлами								
		Mg	Al	Fe	Cu	Zn	Cd	Sn	Pb	K · 10 ⁵
1	HCOOH	460	30	80	2	190	140	5	50	21.4
2	CH ₃ COOH	240	25	48	2	90	85	2	35	1.86
3	CH ₂ CH ₂ COOH	210	14	28	2	80	70	4	24	1.32
4	CH ₂ (CH ₂) ₂ COOH	208	13	23	1	75	70	2	20	1.48
5	(CH ₃) ₂ CHCOOH	200	8	28	2	80	80	5	20	1.5
6	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	160	7	30	1	55	50	2	16	1.6
7	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COOH	130	9	30	3	50	35	4	15	1.7
8	(CH ₃) ₃ C COOH	145	12	17.5	1	55	48	2.5	14	0.96
9	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	80	6	0.5	0.9	9	1.8	1.2	5	1.41
10	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	72.5	6.5	0.7	1	7.5	2.2	1.4	6	1.41
11	COOHCOOH	530	20	75	4	190	190	95	68	3800
12	COOH(CH ₂) ₂ COOH	240	10	60	2	125	95	8	45	6.7
13	COOHCH=CHCOOH _{cis}	682	12	72	9	225	160	2	70	1570
14	COOHCH=CHCOOH _{trans}	650	4	75	3	175	160	1	60	91
15	O—C ₆ H ₄ (COOH) ₂	440	7	95	3	170	115	1	55	126

Большое число кислот было изучено только с металлами: железом, медью, цинком, оловом и свинцом. Здесь были взяты еще многие оксикислоты предельного и ароматического рядов, некоторые кислоты с тремя и шестью карбоксилами и несколько новых представителей уже рассмотренных групп. Аппаратура была несколько иная с металлическими стержнями 8 мм диаметром. Поэтому в таблицах 19 и 20 для тех кислот, которые приводятся в предыдущих таблицах, мы находим другие значения ЭДС.

Таблица 19

№ № п. п.	Кислоты	Наблюдаемые значения ЭДС в мв с металлами					
		Fe	Cu	Zn	Sn	Pb	K · 10 ⁵
1	HCOOH	225	20	425	95	150	21.4
2	CH ₃ COOH	150	20	225	55	105	1.86
3	CH ₂ CH ₂ COOH	125	18	200	50	75	1.32
4	CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH	115	13	175	50	65	1.48
5	(CH ₃) ₂ CHCOOH	110	10	175	45	60	1.5
6	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	95	8.8	105	25	55	1.6
7	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COOH	105	12	160	45	55	1.7
8	COOHCOOH	150	25	250	155	105	3800

Результаты опытов, даже проведенных с водными растворами, не всегда совпадают с тем, что дает определение константы электролитической диссоциации по электропроводности, и с рядом напряжений взятых металлов. Некоторый общий параллелизм есть, но замечаются и значительные отклонения. Эти отклонения делают примененный метод не особенно пригодным в данных условиях для определения активности водорода в кислотах, но в то же время повышают его практическую ценность при определении строения органических веществ. Из имевшихся в нашем распоряжении металлов наиболее отклонялось от общих правил олово, которое оказалось чрезвычайно чувствительным к структурным различиям в молекулах кислот. Оно, например, дает резко пониженные значения ЭДС при разветвлении цепи дикарбоновых кислот. Так, этил-малоновая

Водно-ацетонные растворы

№№ п. п.	Кислоты	Наблюдаемые ЭДС в мв с металлами					
		Fe	Cu	Zn	Sn	Pb	K·10 ⁵
1	2	3	4	5	6	7	8
1	HCOOH	125	6.8	250	50	100	21.4
2	CH ₃ COOH	60	5.0	115	15	50	1.86
3	CH ₃ CH ₂ COOH	55	6.0	100	13.8	45	1.3
4	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	50	5.0	95	12.7	45	1.48
5	(CH ₃) ₂ CH·COOH	50	5.6	95	15	45	1.5
6	CH ₃ ·(CH ₂) ₃ ·COOH	50	4.8	55	11.9	50	1.6
7	(CH ₃) ₂ CH·CH ₂ ·COOH	55	5.2	95	14.2	40	1.7
8	(CH ₃) ₃ C·COOH	45	2	90	5	45	0.96
9	CH ₃ ·(CH ₂) ₄ ·COOH	19	0.9	45	6	27	1.41
10	CH ₃ ·(CH ₂) ₆ ·COOH	5.5	0.9	30	4.5	16	1.41
11	C ₆ H ₅ COOH	55	5.8	75	16.2	60	6.6
12	O—CH ₂ ·C ₆ H ₄ COOH	35	4	55	5.8	50	
13	P—(CH ₂) ₂ CH·C ₆ H ₄ COOH	25	4	55	4	35	5.0
14	C ₆ H ₅ CH=CH·COOH	50	0.8	100	1.5	22	
15	COOH·COOH	250	65	400	255	173	3800
16	COOH·CH ₂ ·COOH	200	40	350	160	145	160
17	COOH·CH(C ₂ H ₅)COOH	110	9.2	250	3.2	100	125
18	COOH·(CH ₂) ₂ ·COOH	110	14	180	11	60	6.7
19	COOH·CH(CH ₃)CH ₂ COOH	60	2.9	140	2.8	50	8.6
20	COOH(CH ₂) ₃ ·COOH	100	7.8	150	11	50	4.67
21	COOH(CH ₂) ₆ ·COOH	70	5.6	106	8.8	45	2.98
22	COOH(CH ₂) ₇ ·COOH	55	5.9	75	7.6	40	2.88
23	COOH·CH=CH·COOH _{cis}	170	25	350	5.8	140	1370
24	COOH·CH=CH·COOH _{trans}	150	20	306	3.8	110	91
25	CH ₃ ·C·COOH	155	20	305	4	110	333
	II						
26	H·C·COOH CH ₃ C·COOH	150	14	225	3.5	100	77.5
	I						
27	HOOC·C·H CH ₂ =C·COOH	105	10.3	200	2.6	75	118
	I						
28	H ₂ C·COOH O—C ₆ H ₄ (COOH) ₂	115	8.0	250	2.2	100	126
29	COOH·CH(COOH)CH ₂ COOH	90	4.5	150	2.0	50	22
30	COOHCH ₂ C(COOH)=CHCOOH	100	6.8	240	2.2	50	1.6
31	C ₆ (COOH) ₆	150	14.4	330	14	90	
32	CH ₂ OH·COOH	125	10.8	210	45	95	15
33	CH ₃ CHOH·COOH	100	8.0	150	40	60	13.8
34	(CH ₃) ₂ CHOH·COOH	80	7.8	150	30	60	10.6
35	O—HO·C ₆ H ₄ ·COOH	100	4.4	175	2.5	90	106
36	m—HO·C ₆ H ₄ COOH	55	4.0	125	9	55	8.33
37	p—HO·C ₆ H ₄ ·COOH	40	1.8	80	6.5	50	2.9
38	C ₆ H ₄ CHOH·COOH	75	4.6	155	2.8	75	43.8
39	COOH·CHOH·CH ₂ COOH	100	5.4	190	2.5	60	
40	Левая винная к-та			200			97
41	Мезовинная к-та	105	5.0	200	3.0	60	97
42	Виноградная к-та	100	4.6	200	2.0	50	97
43	COOH ₂ C(OH)CH ₂ COOH	100	6.0	175	2.2	40	82
	I						
44	COOH C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ OH	45	3	110	2	55	

кислота по константе диссоциации ($K \cdot 10^5 = 125$) немного уступает малоновой (160); такого же порядка разница в ЭДС у этих кислот при металлах Fe (110 и 200 мв), Zn (350 и 250 мв), Pb (145—100 мв); в опытах с медью эти кислоты показали более резкое различие (40 мв и 9.2 мв),

олово же с малоновой кислотой показало несоразмерно большую ЭДС (160 мв), много больше железа (40 мв) и больше даже свинца (145 мв), а для этилмалоновой получено, напротив, чрезвычайно малое значение (3.2 мв). Дикарбоновые кислоты с прямой цепью, начиная с янтарной, показали хотя не такие малые величины ЭДС, но все-таки даже меньше, чем можно было ожидать (меньше, например, чем кислоты монокарбоновые с такой же длиной цепи). Двойная связь в фумаровой и особенно в малеиновой кислотах заметно повышает константу диссоциации сравнительно с янтарной кислотой, повышает также ЭДС с металлами Mg, Fe, Cu, Zn, Cd, Pb, но с оловом в водно-ацетонной среде понижает.

Ненормально малые значения ЭДС с оловом дали многие оксикислоты, особенно салициловая, миндальная, яблочная, винные, лимонная.

Другие металлы показывают свои закономерности. Так, для алюминия можно отметить, что малеиновая кислота и в водном и в водно-ацетонном растворе дает большие величины ЭДС (125 мв и 12 мв), чем янтарная (50 мв и 10 мв), а фумаровая меньшие (20 мв и 4 мв) и т.д. Все эти особенности дают возможность с помощью нашего метода идентифицировать кислоты и довольно точно определять их строение, например, определять число карбоксиллов, спиртовые группы, боковые цепи, двойные связи и т.д. С большим числом металлов точность определений должна еще более возрасти.

Кислоты мы брали в случайной концентрации 0.1%. При других концентрациях получаются, конечно, другие значения ЭДС, но соотношения в общем сохраняются, как показывают результаты опытов со щавелевой кислотой (таблица 21). Вместе с ЭДС определилась электропроводность растворов.

Таблица 21

№№ пп	Колич. кислот на 100 мл воды	Наблюдаемые значения ЭДС в мв с металлами					Удельная электропро- водность
		Fe	Cu	Zn	Sn	Pb	
1	100 мг	250	65	400	255	175	$2.3 \cdot 10^{-3}$
2	50 "	110	10	155	90	85	$1.15 \cdot 10^{-3}$
3	25 "	70	2	105	45	50	$8.88 \cdot 10^{-4}$
4	12.5	45	2	80	30	45	$4.00 \cdot 10^{-4}$
5	6.25	19	1.5	55	9	19	$1.25 \cdot 10^{-4}$
6	3.125	7	1	40	6	13	$1.00 \cdot 10^{-4}$
7	1.562	3.5	1	12	2	9	$8.33 \cdot 10^{-5}$
8	0.781	2	0	10.2	2	8	$8.33 \cdot 10^{-5}$
9	0.39	1.5	1	8	1	6	$9.43 \cdot 10^{-6}$
10	0.195	1.5	0	8	1	6	$9.43 \cdot 10^{-6}$

Были изучены также амиды кислот от муравьиной до масляной. С ними наблюдались (в водноацетонном растворе) несколько меньшие величины ЭДС. Интересно, что амиды, в противоположность кислотам, давали большую ЭДС со свинцом, чем с железом.

III. Другие классы органических соединений

(Углеводороды, галогеноорганические соединения, эфиры, альдегиды и кетоны, нитросоединения, амины и азотистые гетероциклы, нитрилы)

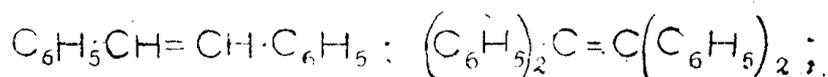
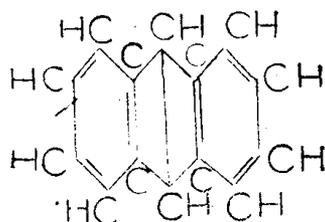
Литературные данные

По вопросу об электродвижущей силе, возникающей при реакциях органических веществ с металлами, в литературе имеется лишь несколько отдельных статей, относящихся к соединениям различных классов.

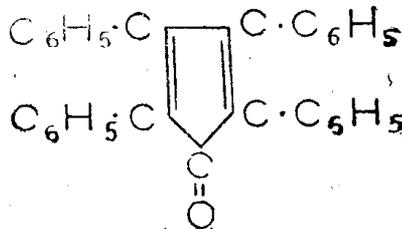
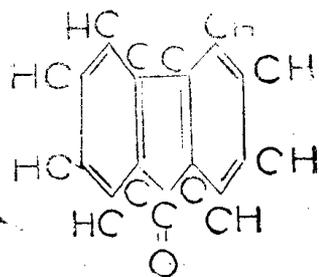
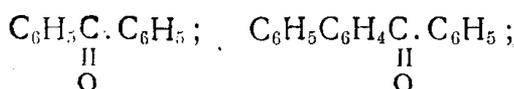
Кроме упомянутой выше статьи Дэннера о реакции этилового спирта с амальгамой натрия, можно указать еще на следующие работы, появившиеся уже после начала наших исследований:

Брюн [48] в 1935 г. изучил гальванический элемент, составленный из магния, платины и эфирного раствора бромистого этила. Максимальная электродвижущая сила этого элемента оказалась равной 2.2 в.

Бент и Кивиль [46, 47] занимались определением ЭДС реакции натрия, взятого тоже в виде амальгамы, с эфирными растворами свободных радикалов типа трифенилметила, ароматических кетонов и углеводов, способных присоединять натрий. Из углеводов были взяты:



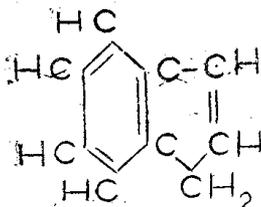
из кетонов:



Электродвижущая сила определялась потенциометрическим методом.

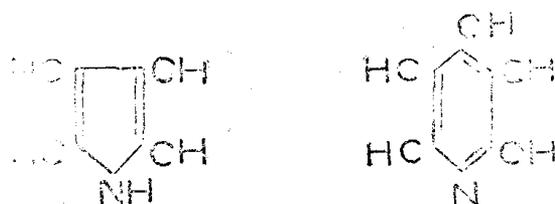
Опыты с индивидуальными соединениями и в бензольном растворе

В первых опытах [33] нами были взяты представители самых разнообразных классов органических соединений, способных реагировать с металлами. Углеводород инден:



альдегиды пропионовый и бензойный; кетоны: ацетон, метилпропилкетон, диэтилкетон, метилбутилкетон, метилизобутилкетон, окись мезитила, ацетофенон, этилфенилкетон, циклогексанон; сложные эфиры: уксусно-этиловый, малоновый; также эфиры оксикислот и кетокислот, молочнокисло-этиловый

и ацетоуксусный; нитробензол; амины предельного ряда и ароматические: дипропиламин, трипропиламин, анилин; азотистые гетероциклы: пиррол и пиридин



нитрилы: ацетонитрил и бензилцианид. Исследуемые вещества брались или без растворителя, или в бензольном растворе той же концентрации, как спирты в первой нашей работе, т. е. 7 г-мол на литр (0.35 г-мол на 5 мл), в том же приборе с натрием и платиной. Температура была 18–20°. Результаты приведены в таблице 22.

Таблица 22

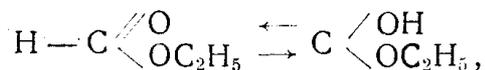
№№ пп	Исследуемые соединения	Наблюдаемые значения ЭДС в мв.	
		без раств.	в C ₆ H ₆
1	Индан	0	—
2	CH ₃ CH ₂ CH=O	110	0.59
3	C ₆ H ₅ CH=O	—	4.10
4	CH ₃ ·CO·CH ₃	390	23
5	CH ₃ ·CO·CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₃	13	7.4
6	CH ₃ ·CH ₂ ·CO·CH ₂ ·CH ₃	80	9.8
7	CH ₃ ·CO·CH ₂ ·CH·(CH ₃) ₂	20	—
8	(CH ₃) ₂ C=CH·CO·CH ₃	30	—
9	Циклогексанон	15.6	2.5
10	C ₆ H ₅ ·CO·CH ₃	—	4.8
11	C ₆ H ₅ ·CO·CH ₂ ·CH ₃	3.2	—
12	H·COO·C ₆ H ₅	18	1.8
13	CH ₃ (COOC ₂ H ₅) ₂	30	—
14	CHCl(COOC ₂ H ₅) ₂	2.75	—
15	CH ₃ ·CHON·COOC ₂ H ₅	—	120
16	CH ₃ ·CO·CH ₂ COOC ₂ H ₅	—	250
17	C ₆ H ₅ ·NO ₂	1.4	1.0
18	(C ₂ H ₅) ₃ NH	0	—
19	(C ₃ H ₇) ₃ N	0	—
20	C ₆ H ₅ NH ₂	0.27	0.1
21	Пиррол	2.7	4.6
22	Пиридин	0 15	0.8
23	CH ₃ ·CN	470	20
24	C ₆ H ₅ ·CH ₂ ·CN	30	12

Числа этой таблицы показывают, что наибольшую ЭДС дают соединения, которые могут переходить в энольную или подобную ей форму с особенно активным водородом. Некоторые кетоны оказались даже более активными, чем соответствующие им вторичные спирты (циклогексанон и циклогексанол). Интересно, что ацетон дал большую ЭДС, чем изомерный ему пропионовый альдегид. Надо отметить еще, что с усложнением молекулы у кетонов активность падает медленнее, чем у спиртов.

Ацетоуксусный эфир по активности много превосходит все вторичные спирты и эфир молочной кислоты. Даже в бензольном растворе он дал значение ЭДС, далеко превосходящее ЭДС малонового эфира без растворителя. Это вполне соответствует тому, что у ацетоуксусного эфира эн-

лизация и по другим признакам проявляется яснее; например, он дает окрашивание с FeCl_3 , которого при малоновом эфире не удается наблюдать.

Бензойный альдегид и муравьиный эфир, у которых возможен переход в форму с двухвалентным углеродом:



оказались мало активными.

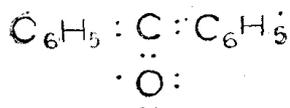
Довольно значительная ЭДС наблюдалась у ацетонитрила и бензилцианида, причем осталось невыясненным, происходит ли здесь присоединение натрия к азоту или замещение водорода в таутомерной форме $\text{R}-\text{CN}=\text{C}=\text{NH}$.

Инден не дал ничего, так же амины предельного ряда (которые могли бы присоединять металл к азоту). Амины показали лишь очень малую ЭДС, пиррол немного больше, но меньше пиридина.

Опыты с прибавлением иодистого натрия

Как видно из чисел предыдущей таблицы, соединения с двойной связью, неспособные к энтолизации, дали в нашем приборе довольно малые значения ЭДС. Чтобы сделать метод более пригодным для определения степени ненасыщенности этих соединений, мы стали искать способы повышения их активности по отношению к натрию. Для этого решили воспользоваться следующим обстоятельством.

Металл присоединяется к более электроотрицательному из атомов, между которыми находится двойная или тройная связь. Если принять, например, для бензофенона (кетона, при котором невозможен переход в энольную форму) электронную формулу с семиполярной двойной связью,



то положительный ион натрия должен стать к одной из свободных (неподеленных) пар электронов кислорода. Электрон металла при этом или прямо переходит в другую часть молекулы, или (как должно быть в нашем приборе) уходит во внешнюю цепь, давая ток. Если предварительно каким-нибудь образом ослабить избыточный положительный заряд карбонильного углерода, то это действие должно передаться кислороду, и свободные электронные пары последнего должны стать более активными. Следовательно, тогда положительный ион натрия будет притягиваться с большой силой, а его электрон легче будет угоняться наружу.

Нейтрализации углеродного положительного заряда и активированию кислорода по отношению к металлу должно способствовать присоединение какого-нибудь отрицательного иона. В качестве такового мы выбрали ион иода, так как он особенно способен к комплексообразованию. Он, например, дает комплексный ион I_3^- . В силу той же способности иона I^- к комплексообразованию иодистые соли, например, иодистый натрий, заметно растворяются во многих органических растворителях: кетонах, сложных эфирах, аминах; нитросоединениях и др. Иногда NaI кристаллизуется с растворителями, например, с ацетоном в виде $\text{NaI} \cdot 3(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$.

В одной из работ нашей лаборатории [32] описаны тройные соединения, в состав которых входят: иодистая соль, полинитросоединение и соединение с двойной или тройной связью $>\text{C}=\text{O}$; $>\text{C}=\text{N}-$; $-\text{C}\equiv\text{N}$

(карбонильные соединения, пиррилы и т. п.). В этих тройных комплексах тоже, надо думать, иод связан с электроположительным углеродом.

Показываемые вольтметром значения ЭДС в наших опытах могли возрастать при прибавлении иодистого натрия еще благодаря повышению электропроводности. Насколько в каждом данном случае имело место собственно повышение ЭДС и насколько влияла электропроводность, трудно решить. Однако, указанное обстоятельство не уменьшает (как и при других органических веществах) практической ценности метода при исследовании также и этой группы соединений,

Опыты [35] ставились так: в реакционный сосуд (первой конструкции, т. е. стеклянная пробирка) в которой помещался цилиндр из платиновой жести) помещалось определенное количество изучаемого вещества. Сюда же прибавляли небольшую (почти всегда нацело растворяющуюся) навеску иодистого натрия, перемешивали; потом доливали бензола до общего объема 6 мл и проводили определения ЭДС с натрием так же, как в прежних работах. Для сравнения проделывали опыт в тех же условиях без NaI.

Некоторые соединения исследованы при разных концентрациях и с различными количествами иодистого натрия. Результаты даются в таблицах 24, 25, 26, где приведены: количества испытуемого соединения и иодистого натрия на 6 мл раствора, максимальные наблюдаемые значения ЭДС, время достижения максимума и коэффициенты повышения ЭДС с NaI.

Такие же определения были сделаны со спиртами и кислотами (таблица 23).

Таблица 23

Спирты и карбоновые кислоты

№№ пп	Исследуемые соединения	Кол. вещ. мл	Время дост. макс.	Макс. ЭДС в мв	Колич. NaI г.	Время дост. макс.	Макс. ЭДС в мв.	Кэффи- циент
1	CH ₃ .CH ₂ .CH ₂ OH . . .	3	1)	200	0.01	—	290	1.45
2	CH ₃ .CH ₂ .CH ₂ OH . . .	3	—	200	0.025	—	480	2.4
3	CH ₃ .CH ₂ CH ₂ OH . . .	3	—	200	0.05	—	650	3.25
4	CH ₃ .CH ₂ CH ₂ OH . . .	2.1	—	7.8	0.01	—	50	6.4
5	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH . . .	1.5	—	0.35	0.01	—	2.0	5.7
6	CH ₃ CHON.CH ₃ . . .	3	—	40	0.01	—	150	3.75
7	CH ₃ CHON.CH ₃ . . .	2.5	—	2.5	0.01	—	40	1.6
8	CH ₃ .CHON.CH ₃ . . .	1.9	—	0.3	0.01	—	3.5	11.7
9	p-C ₄ H ₉ OH	3	—	30	0.01	—	50	1.7
10	p-C ₄ H ₉ OH	2.6	—	4.9	0.01	—	30	6.1
11	p-C ₄ H ₉ OH	1.8	—	1.0	0.01	—	1.2	1.2
12	(CH ₃) ₃ COH	3	—	0	0.01	—	0.3	—
13	(CH ₃) ₃ COH	1.9	—	0	0.01	—	0.05	—
14	CH ₂ =CH.CH ₂ OH . . .	3	—	310	0.01	—	400	1.3
15	CH ₂ =CH.CH ₂ OH . . .	2.3	—	85	0.01	—	100	1.2
16	CH ₂ =CH.CH ₂ OH . . .	1.4	—	1.3	0.01	—	1.7	1.2
17	Циклогексаноол . . .	3	—	0.1	0.01	—	0.1	1.0
18	C ₆ H ₅ .CH ₂ OH	3	1 м	0.7	0.01	—	7.3	10.4
19	C ₆ H ₅ .CH ₂ OH	2.1	1 м.	0.15	0.01	—	1.6	10.7
20	C ₆ H ₅ .CH=CH.CH ₂ OH .	3	1 м.	0.6	0.01	—	2.4	4
21	C ₆ H ₅ .CH=CH.CH ₂ OH .	2.6	0.5	0.2	0.01	—	1.7	8.5
22	C ₆ H ₅ .CH=CH.CH ₂ OH .	2.1	0.5	0.15	0.01	—	0.4	2.7
23	CH ₃ COOH	3	30	3.2	0.01	50 м.	6.6	2.1
24	CH ₃ COOH	2.3	35	0.2	0.01	30 м.	0.25	2.25
25	CH ₃ CH ₂ COOH	1.1	2	0.95	0.01	2 м.	2.3	1.15
26	(C ₂ H ₅) ₂ CHCH ₂ COOH . .	3	0.5	0.1	0.01	1 м.	0.2	2.0
27	(CH ₃) ₂ CH.CH ₂ COOH . .	2.2	10	0.1	0.01	12 м.	0.15	0.5

1) Максимум ЭДС наблюдается сразу после погружения металла .

Простые и сложные эфиры, альдестиды

Таблица 24

№№ п/п	Исследуемые соеди- нения	Кол. вещ. мл.	Время дост. макс.	Макс. ЭДС мв	Кол-ч. NaI г	Время дост. макс.	Макс. ЭДС мв	Кэфф- циент
1	$C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$	3	0.5 м.	0.2	0.01	0.5 м.	1.4	7
2	$CH_3 \cdot ONO_2$	1.2		0.05	0.01		0.05	1
3	$C_2H_5 \cdot ONO_2$	3		0.7	0.01		1.2	1.7
4	$C_2H_5 \cdot ONO_2$	1.6		0.05	0.01		0.2	4
5	$C_2H_5 \cdot ONO_2$	1.5		0.05	0.01		0.05	1
6	$i-C_5H_{11} \cdot ONO_2$	3		0.25	0.01		0.35	1.4
7	$i-C_5H_{11} \cdot ONO$	3		0.3	0.01		3.5	11.7
8	$i-C_5H_{11} \cdot ONO$	2.2		0.05	0.01	8 м.	1.35	27
9	CH_3COOCH_3	3	—	0.35	0.01	22 м.	1.9	5.4
10	$C_6H_5 \cdot COOC_2H_5$	3	0.5 м.	0.1	0.01	—	0.7	7
11	$CO(OCH_3)_2$	3	—	0	0.01	—	0.1	—
12	$C_6H_5OOC \cdot CH_2COOC_2H_5$	3	—	0.1	0.01	—	2.3	23
13	$CH_3 \cdot CH=O$	3	—	30	0.01	—	800	27
14	$CH_3 \cdot CH=O$	1.1	38 м.	0.4	0.01	—	1.5	3.75
15	$C_6H_5 \cdot CH=O$	3	6 м.	2.3	0.01	—	480	280
16	$C_6H_5 \cdot CH=O$	2	0.5	0.45	0.01	0.5	50	110
17	$C_6H_5CH=O$	1.3		0.1	0.01		50	350

Кетоны и кетозефирьы

Таблица 25

№№ п/п	Исследуемые соединения	Кол. вещ. мл	Время дост. макс.	Макс. ЭДС мв	Кол-ч. NaI г	Время дост. макс.	Макс. ЭДС мв	Кэфф- циент
1	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$	3		45	0.005	—	425	9.4
2	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$	3		"	0.01	—	600	13
3	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$	3		"	0.025	—	650	14.4
4	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$	3		"	0.05	—	700	17.8
5	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$	2.91		30	0.01	—	390	13
6	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$	2.4	0.5 м.	8.2	0.01	—	190	23
7	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$	1.5	1 м.	0.7	0.01	—	40	57
8	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$	3	0.5 м.	15.8	0.01	—	290	18.3
9	$CH_3CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$	2.9	0.5 м.	14.4	0.01	—	225	15.6
10	$CH_3CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$	2.2		9.4	0.01	—	95	10.1
11	$CH_3CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$	1.8	2 м.	0.7	0.01	—	45	64
12	$CH_3CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	3	2.5	2.8	0.01	—	300	107
13	$CH_3CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	3	1 м.	0.3	0.01	—	25	83
14	$CH_3CH_2COCH_2 \cdot CH_3$	3	0.5	3.4	0.01	0.5	25	8
15	$CH_3CH_2COCH_2 \cdot CH_3$	2.1	1 м.	0.85	0.01	—	5.9	7
16	$CH_3CH_2CH_2COCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	3	1.5	0.35	0.01	—	9.5	27
17	$(CH_3)_2C=CH \cdot CO \cdot CH_3$	3	1.5 м.	5.6	0.005	—	460	82
18	$(CH_3)_2C=CH \cdot CO \cdot CH_3$	2.8	0.5 м.	5.2	0.01	—	695	194
19	$(CH_3)_2C=CH \cdot CO \cdot CH_3$	2.3	0.5	2.9	0.01	—	490	169
20	$(CH_3)_2C=CH \cdot CO \cdot CH_3$	1.6	2 м.	0.6	0.01	—	110	183
21	Циклогексанон	3		2.7	0.01	—	600	222
22	$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$	2.1	3 м.	0.7	0.01	—	310	444
23	$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$	3	12 м.	2.2	0.01	0.5	65	30
24	$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$	2.6	20 м.	1.3	0.01	—	55	42
25	$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$	1.9	18 м.	0.4	0.01	0.5	4.8	12
26	$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$	3		1.1	0.01	—	90	82
27	$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$	2.6		0.6	0.01	—	50	83
28	$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$	3.64	1 м.	0.1	0.01	—	25	250
29	$CH_3CO \cdot CH_2COOC_2H_5$	3	2.5	0.1	0.01	—	350	14
30	$CH_3COCH_2COOC_2H_5$	2.5	2.5	5.7	0.01	—	175	31
31	$CH_3COCH_2COOC_2H_5$	1.4	1.5	2.5	0.01	—	30	12
32	$CH_3COCH(CH_3)COOC_2H_5$	3	0.5	6.2	0.01	—	70	11.3
33	$CH_3COCH(CH_3)COOC_2H_5$	2.8	0.5	4.2	0.01	—	45	10.7
34	$CH_3COCH(CH_3)COOC_2H_5$	2.2		3.2	0.01	—	30	9.4
35	$CH_3COCH(CH_3)COOC_2H_5$	1.6	0.5	0.25	0.01	—	0.85	3.4

Нитросоединения, амины, азотистые гетероциклы, нитрилы

№ № п/п	Исследуемые соединения	Кол. вещ. мл	Время дост. макс.	Макс. ЭДС мв.	Колич. NaI г	Время дост. макс.	Макс. ЭДС мв.	Кoeffи- циент	
1	CH ₃ .NO ₂	1.1		0.1	0.01		0.1	1	
2	C ₆ H ₅ .NO ₂	3	0.5 м	0.3	0.01		1.8	6	
3	C ₆ H ₅ .NO ₂	2		0.05	0.01		0.5	10	
4	(C ₂ H ₅) ₃ N	6		0	0.01		0		
5	Пиррол	3		0.25	0.01		0.45	1.8	
6	Пиррол	2		0.05	0.01		0.45	9	
7	Пиридин	3		0.9	0.01		85	95	
8	Пиридин	2		0.2	0.01		20	100	
9	α-пиколин	3		0.3	0.01		40	133	
10	α-пиколин	2.1		0.05	0.01		40	800	
11	β-пиколин	3		0.3	0.01		40	133	
12	β-пиколин	2.1		0.05	0.01		40	800	
13	хинолин	3		0.4	0.01		35	88	
14	хинолин	2.1		0	0.01		3.4		
15	CH ₃ CN	3			500	0.01		650	1.3
16	CH ₃ CN	1			55	0.01		60	1.1
17	C ₆ H ₅ .CN	3			3.4	0.01		180	53
18	C ₆ H ₅ .CN	2			1.1	0.01		75	68
19	C ₆ H ₅ .CN	1.6			0.7	0.01		35	50
20	C ₆ H ₅ .CO.CN	6			12.3	0.01		60	4.9.

Мы видим, что: 1) У гидроксильных соединений—спиртов и кислот, показываемая нашим прибором величина электродвижущей силы лишь немного возрастает при прибавлении иодистого натрия.

2) Альдегиды, кетоны, нитрилы, для которых по их строению исключается перегруппировка в форму с активным водородом, например, бензойный альдегид, бензофенон, бензонитрил сами по себе дают очень малую ЭДС, но величина ее возрастает во много десятков раз, иногда в сотни раз, под влиянием NaI. Сложные эфиры карбоновых кислот (бензоэтиловый эфир) и амилнитрит, так же нитробензол дали небольшое повышение ЭДС. Для нитратов ЭДС осталась почти неизменной.

3) Карбонильные и другие соединения, которые могут переходить в энольную или подобную ей (у нитросоединений и нитрилов) форму, иногда (например, окись мезитила и циклогексанон) под влиянием иодистого натрия резко повышают свою активность по отношению к натрию, иногда у них ЭДС с NaI почти не меняется.

4) Амины предельного ряда ни сами по себе, ни в присутствии иодистого натрия не дают заметной ЭДС. Пиррол дал небольшое повышение ЭДС; с пиридином, пиколинами и хинолином наблюдалось повышение примерно в 100 раз.

Таким образом, внося определенное изменение в наш метод, именно, добавляя иодистого натрия, можно распространить исследование и на атомные группы с двойными и тройными связями. Подобно спиртовым гидроксилам, карбонил, нитрогруппа и др. ведут себя различно в зависимости от связанных с ними других частей молекулы.

При этом, насколько можно судить, сравнивая приводимые здесь данные с тем, что есть в литературе, результаты определения активности получаются сходные при применении самых разнообразных методов. Так, находимые в нашем приборе значения ЭДС указывают на большую активность карбонила в альдегидах и кетонах сравнительно со сложными эфирами, и к тому же выводу мы приходим, определяя прочность образуемых этими соединениями комплексов.

Можно думать, что предлагаемый метод может быть еще улучшен, если вместо иодистого натрия взять другие комплексообразователи, например, иодистые соли органических аммониевых оснований, которые еще более растворимы во многих органических растворителях. Можно также определить активность комплексов изучаемых карбонильных и подобных им соединений с фенолами или карбоновыми кислотами (об этих комплексах см. дальше) и т. д.

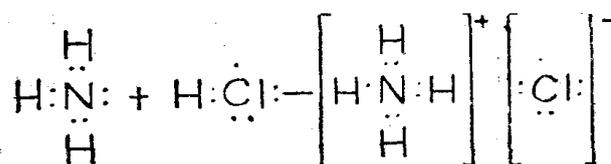
ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

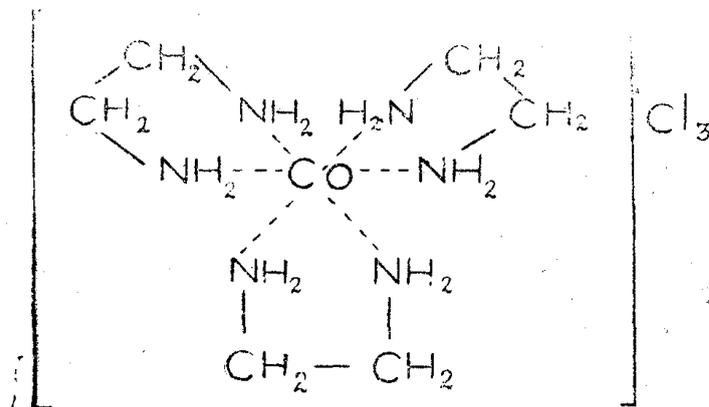
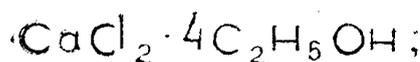
I. Методы исследования комплексообразующих систем

Комплексные соединения в органической химии

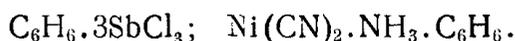
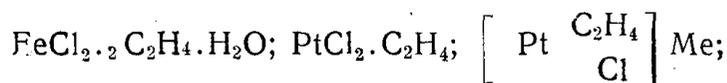
К комплексным или молекулярным соединениям (первое название удачнее, так как оно является более общим: комплексной связью могут быть соединены не только разные молекулы, но и части одной и той же молекулы) со структурной точки зрения относятся такие соединения, в которых некоторые атомы связаны не главными, а так называемыми побочными валентностями. Электронная теория уточняет понятия валентной и комплексной связи. В образовании валентной связи принимают участие электроны обоих соединяющихся между собой атомов. Комплексная связь образуется за счет притяжения электронов одного атома к положительному ядру другого:



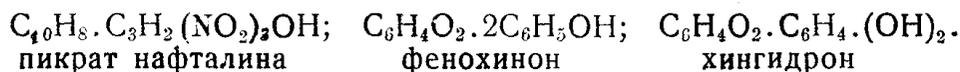
В неорганической химии этот тип соединений известен уже давно. Сюда относятся многочисленные кристаллогидраты, аммиакаты, комплексные и двойные соли и т. д. Впоследствии к ним прибавились аналогично построенные комплексы минеральных веществ с органическими веществами, сходными с H_2O и NH_3 , например, соли с кристаллизационным спиртом, аммиакаты, в которых аммиак полностью или частично замещен аминами:



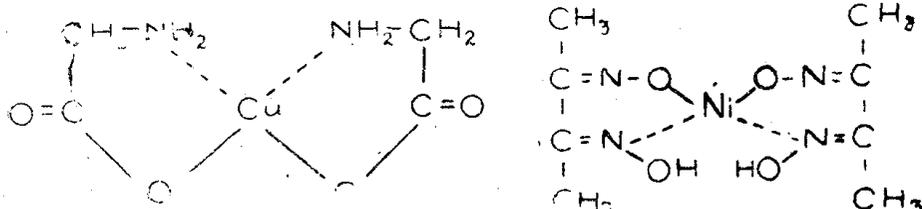
К настоящему времени такие смешанные минеральноорганические комплексы получены почти для всех классов органических соединений, даже для непредельных и ароматических углеводородов, например:



Менее изучены комплексы, молекулы которых составлены только из органических веществ. Наиболее известными группами таких веществ являются соли аминов с органическими кислотами, группа пикратов, фенохиноны:

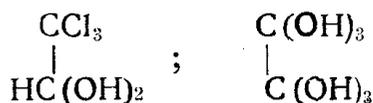


Из соединений с внутренними комплексными связями давно изучены медные соли аминокислот и ряд других комплексов, в состав которых входят многовалентные металлы:



Из природных органических веществ сюда относятся, например, хлорофилл и гемоглобин и др.

В ряде случаев замыканием внутренних комплексных связей надо объяснить устойчивость гидратов хлора, щавелевой кислоты и т. п.



Комплексные связи как внешние, так и внутренние, имеют большое значение в построении белков, сложных полисахаридов и многих других весьма важных органических веществ с очень сложными молекулами. Комплексообразование, несомненно, является промежуточной стадией большого числа синтезов (как реакция Фриделя и Крафтса, галогенирование, нитрование, этерификация и др.). Комплексы образуются при таких важных технических процессах, как крашение. Можно не сомневаться, что комплексные же связи в первую очередь возникают при действии многих лекарств, О. В. и др. на живые организмы и т. д.

В общем можно определенно сказать, что в органической химии комплексные соединения не менее распространены и имеют не меньшее значение, чем в неорганической. Это заставляет химиков за последнее время обращать большое внимание на изучение органических комплексов и на разработку методики их исследования.

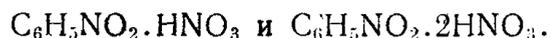
Методы исследования органических комплексных соединений

Наиболее надежным способом исследования комплексообразующих систем является выделение образующихся в этих системах соединений. Это легче всего удастся сделать в тех случаях, когда молекулярное соединение резко отличается от составляющих его веществ по растворимо-

сти в каком-либо растворителе. Так, водные растворы хинона и гидрохинона дают очень трудно растворимый хингидрон, при смешении спиртовых растворов нафталина и пикриновой кислоты выпадают кристаллы пикрата нафталина; водные растворы правой и левой винных кислот дают комплексный рацемат—виноградную кислоту, которая растворяется значительно труднее обоих оптических антиподов.

Такие комплексы легко могут быть очищены кристаллизацией, проанализированы и вообще исследованы, как обыкновенные валентные соединения.

Однако большая часть молекулярных соединений слишком нестойка, чтобы их можно было выделить и очистить. Иногда на образование комплексов определенно указывают результаты определения молекулярного веса, например, по плотности пара (димеры карбоновых кислот) или криоскопическим методом, но большей частью для распознавания таких соединений и определения их состава приходится довольствоваться различными методами физико-химического анализа. Вещества, которые могут образовать комплекс, смешивают в разных отношениях и определяют для этих смесей значения какой-либо константы, например, удельного веса, показателя преломления, вязкости, поверхностного натяжения и т. д. Если взятые вещества не реагируют друг с другом, то измеряемая константа меняется в зависимости от состава смеси по определенному закону, чаще всего аддитивно, иногда более сложно. Например, на диаграмме плавкости получается понижение (эвтектика). Отклонения от закономерностей, которые установлены для химически инертных друг к другу веществ, указывают на химическое взаимодействие между компонентами изучаемой системы. Из физических констант для этой цели используются температура плавления и электропроводность, вязкость и некоторые другие. Иногда хорошие результаты дает наблюдение за окраской соединений и измерение спектра поглощения. Химическая активность, измеренная, например, по константе скорости той или иной реакции, тоже может дать указание на образование комплексов. Так, определяя скорость нитрования нитробензола азотной кислотой при разных количественных отношениях между ними, мы [32] нашли два соединения:



Применение нашего метода

Определяемая в нашем приборе сила тока в замкнутой цепи, источником энергии в которой служит реакция изучаемого соединения с металлом, резко меняется, как мы видели, в зависимости от структурных изменений в молекуле. Это заставило нас испытать данный метод и на разнообразных комплексообразующих системах органической химии. Невосредственный повод к такому испытанию дало сравнение спиртов, фенолов и карбоновых кислот.

Наблюдавшиеся по вольтметру значения ЭДС для низших спиртов предельного ряда были много больше, чем для фенолов, и несколько больше даже, чем для кислот с таким же углеродным скелетом. Между тем общеизвестно, что по силе кислотных свойств метиловый, этиловый и другие спирты уступают фенолам. Последние дают со щелочами феноляты, лишь в небольшой сравнительно части разлагаемые водой, в то время как метилаты и этилаты в тех же условиях гидролизуются почти нацело. Что же касается уксусной, пропионовой и других кислот, то они по электропроводности, по действию на индикаторы, по реакции со щелочами и с углекислыми солями, наконец, по кислому вкусу, являются настоящими, хотя и не особенно сильными, кислотами.

Такой разницей в показаниях, даваемых разными методами определения кислотности, мог быть объяснен только разницей в условиях проведения опытов. Фенол или карбоновая кислота показывают более сильные кислотные свойства в среде воды или спирта, т. е. в растворителях, легко образующих комплексы. Без растворителя или в среде бензола, не дающего с ними комплексных соединений, более сильными кислотами оказываются спирты.

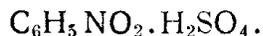
Это объяснение подтверждается и тем фактом, что, например, уксусная кислота сама по себе или в бензоле имеет очень малую электропроводность.

Мы решили поэтому исследовать смеси фенолов и карбоновых кислот, а также для сравнения и спиртов, с такими соединениями, которые известны способностью к образованию комплексов с веществами кислого характера. К таким комплексообразователям относятся:

а) Амины, дающие с кислотами аммониевые соли, а также и более сложные молекулярные соединения, например,

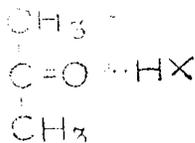


б) Нитросоединения—нитробензол, например, присоединяет серную кислоту, давая кристаллический продукт состава:

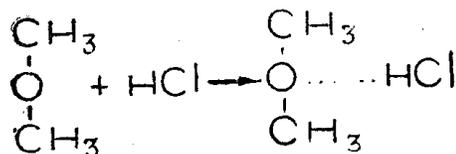


Мы кинетическим методом обнаружили существование двух соединений $C_6H_5NO_2$ с азотной кислотой (см. выше).

в) Карбонильные соединения, также способные присоединять минеральные кислоты:



г) Простые эфиры, при которых впервые наблюдалось образование оксониевых соединений, например:



и др. Нами пока затронуты только карбонильные соединения, нитросоединения и амины.

Исследование велось по общему методу физикохимического анализа. При изучении каждой интересовавшей нас системы брался последовательный ряд смесей, отличавшихся друг от друга по составу на 10 молекулярных процентов той и другой составной части. Эти смеси, по большей части с прибавлением еще растворителя бензола или толуола, наливались в реакционный сосуд, и делалось несколько отсчетов по вольтметру до заметного уменьшения показываемой им ЭДС.

Опыты ставились почти всегда при обыкновенной температуре (16—20°). Для некоторых систем (фенол-нитробензол, фенол-бензофенон) влияние температуры было прослежено в широких пределах (до 173°).

II. Комплексообразующие системы, в состав которых входят спирты и фенолы

Спирты с нитросоединениями и аминами [36]

Из спиртов предельного ряда для опытов с комплексообразованием были взяты: первичные—спирты пропиловый и бутиловый, вторичный—изопропиловый, третичные—триметилкарбинол и амиленгидрат, кроме того вторичный циклический спирт циклогексанол и ароматический β -фенилэтиловый спирт. Эти спирты изучались в смесях с нитробензолом, триэтиламинол, анилином, диметиланилином и пиридином при паре металлов натрий-платина. Прибор был первой конструкции. Опыты ставились в бензольном растворе. Сумма молекулярных концентраций обоих комплексообразователей была 8.33 г-мол на литр. Для каждого определения брали 0.05 г-мол и доливали бензола до 6 мл. Результаты приведены в таблицах 27 и 28.

Таблица 27

№ №	Процент спирта	Проц. другого компл. образ.	Максимальная наблюдаемая ЭДС в мв.				
			$C_6H_5NO_2$	$(C_2H_5)_3N$	$C_6H_5NH_2$	$C_6H_5N(CH_3)_2$	C_5H_5N
				$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$			
1	20	80	—	—	—	—	20
	50	50	—	4.6	6.4	10	85
	60	40	—	30	50	40	85
	70	30	—	125	120	150	45
	80	20	—	225	300	325	280
	100	0	—	350	350	350	350
				$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3OH$			
2	20	80	—	—	—	—	20
	50	50	—	1.1	5.3	3.2	85
	70	30	—	7.7	20	20	85
	80	20	—	35	65	55	
	90	10	—	65	125	100	130
	100	0	—	145	145	145	145
				$CH_3 \cdot C(OH) \cdot CH_3$			
3	20	80	—	—	—	—	3.9
	40	60	—	—	—	—	40
	50	50	—	—	2.2	2.5	55
	60	40	—	—	—	—	50
	70	30	—	3.3	7.2	15.7	11.4
	80	20	—	5.1	25	25	9.8
	90	10	—	10.3	40	60	
	100	0	—	85	85	85	85

Таким образом, первичные спирты предельного ряда—пропиловый и бутиловый почти не показывали в нашем приборе возрастания ЭДС ни с нитробензолом, ни с аминами. Так же вел себя не помещенный в таблицу метиловый спирт. Для изопропилового спирта замечен максимум в опытах с пиридином. То же показал ароматический фенилэтиловый спирт (который с другими аминами и с нитробензолом не был испытан). Циклогексанол показал повышение ЭДС с пиридином и с нитробензолом. Третичный бутиловый спирт дал весьма заметные максимумы с нитробензолом и с пиридином, небольшие с анилином и диметиланилином (при

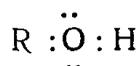
Таблица 28

№№	Процент спирта	Проц. другого компл. образ.	Максимальная наблюдаемая ЭДС в мв.				
			$C_6H_5NO_2$	$(C_2H_5)_3N$	$C_6H_5NH_2$	$C_6H_5N(CH_3)_2$	C_2H_5N
3	0	100	0.9	0	0	0	3.5
	10	90	3.4	0	—	—	3.0
	20	80	4.3	0	—	—	6.1
	30	70	4.0	0	—	—	2.7
	40	60	3.8	0	—	—	2.6
	50	50	2.4	0	0.3	0.25	3.6
	60	40		0	0.35	—	3.3
	70	30		0	0.35	0.35	
	80	20		—	0.2	0.4	2.0
	90	10		0.1	0.2	0.45	
	100	0	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
4	50	50	—	—	—	—	1.6 ¹⁾
	70	30					
	100	0					0
5	30	70	3.6				5.5
	40	60	3.1				5.8
	70	30	1.5				
	100	0	0.4				
6	20	80					12.8
	30	70					90
	40	60					55
	50	50					40
	70	30					12.1
	100	0					65

$C_6H_5NH_2$ за этим максимумом следует понижение, потом снова повышение для самого спирта) и не дал максимума с триэтиламином. Третичный амиловый спирт, наконец, для которого был поставлен только опыт с пиридином, показал в этих условиях тоже заметное повышение ЭДС. Отсюда можно определенно видеть, что третичные спирты образуют с нитробензолом и пиридином сокомплесные соединения. С меньшей уверенностью можно это сказать о системах спирт-ароматический амин. У первичных спиртов признаков комплексообразования нет. Спирты вторичные занимают среднее положение. Фенилэтиловый спирт дает комплекс с пиридином.

О механизме образования здесь молекулярных соединений можно высказать следующие соображения.

Спирты, если в их молекулах нет других активных частей, должны давать комплексы или кислородом или гидроксильным водородом. По электронной формуле

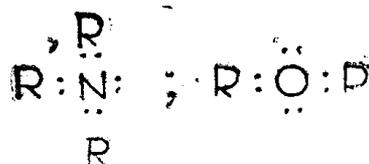


Это значит, что соединяющееся с ними вещество должно притянуться или одним из своих атомных ядер к свободной паре электронов кислорода, или какой-нибудь неподеленной парой электронов к водородному ядру.

1) Сам пиридин в той же концентрации, т. е. 0.025 г-мол. на илтр, дал 0.1 мв.

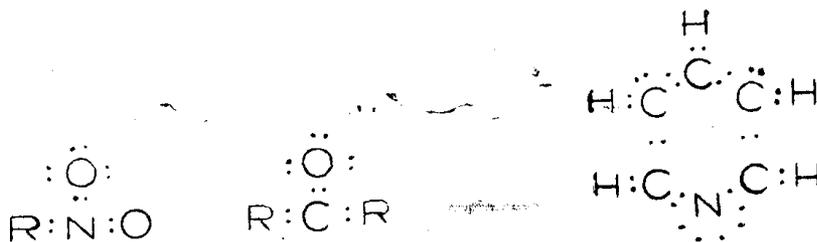
Другие соединения, входящие в состав комплексов, можно разделить на две группы:

а) Одна из них, напр, амины жирного ряда и простые эфиры:



имеют только одно комплексообразующее место—пару электронов у N или две таких пары у O.

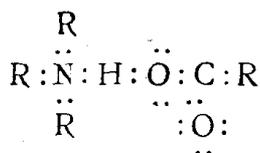
б) Нитросоединения, карбонильные соединения, гетероциклы типа пиридина и т. п.



могут комплексно присоединяться и за счет свободных пар электронов кислорода или азота и за счет положительных ядер N или C через свободные углы тетраэдров.

Следовательно, жирные амины и простые эфиры могут давать комплексы, только присоединяясь к гидроксильному водороду, соединения второй группы могут присоединяться и к водороду и к кислороду. Что касается спиртов, то у первичных более активен и, надо думать, более способен к образованию комплексной связи водород гидроксильной группы. У третичных спиртов водородный атом, напротив, держится прочнее; значит электроны его связи с кислородом мало нейтрализованы последним. Сравнительно мало нейтрализованы должны быть и свободные электронные пары кислорода, и, значит, именно за счет этих электронов должны образовываться комплексные соединения.

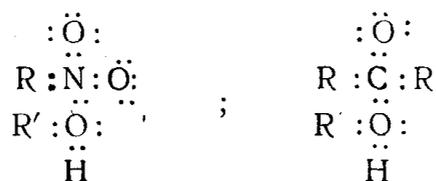
Как должно повлиять на активность по отношению к натрию образование комплексов с участием гидроксильного водорода,—об этом можно судить по резкому возрастанию ЭДС у карбоновых кислот в смесях с аминами и особенно с триэтиламином (см. дальше), где должны получиться аммониевые соли:



А в таком случае мы должны ожидать наибольшего возрастания ЭДС не у третичных, а у первичных спиртов, и с триэтиламином, а не с другими взятыми аминами.

Так как и в том и в другом случае у нас наблюдались как раз обратные результаты, то, очевидно, спирты (не фенолы, о которых будет сказано ниже) образуют комплексы не водородом, а кислородом; реагирую-

шие же со спиртом соединения притягиваются к этому кислороду наиболее активным из положительных ядер своей молекулы по схемам:



Не исключена возможность присоединения к спирту двух молекул реагирующего с ним вещества или дальнейшего усложнения комплекса благодаря ассоциации одного из комплексообразователей, т. е. образованию комплексных же связей у его молекул между собою.

Спирты и амины бензольного ряда могут участвовать в образовании комплексов также своими бензольными кольцами.

Комплексы фенолов с другими органическими соединениями

Из фенолов нами наиболее детально изучен $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Для него был поставлен ряд опытов в различных растворителях (см. выше). Те растворители, которые особенно сильно повышали показываемую нашим прибором электродвижущую силу, были потом испытаны как комплексообразователи, причем в качестве растворителя взяли толуол. К списку этих комплексообразований было прибавлено еще несколько аналогичных им соединений.

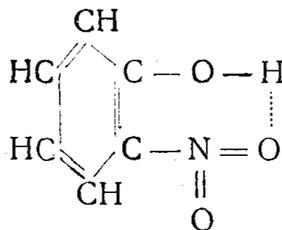
Эта серия опытов [24] была проведена в приборе конструкции № 2 с платиновым тиглем и выдвижным натриевым электродом. Измерения производились гальванометром с сопротивлением 2336 ом, системы с V (опытных мастерских Ленинградского университета), концентрации реагирующих веществ брались с учетом удобства определения, чтобы с одной стороны получалось заметное отклонение стрелки, с другой—чтобы она по возможности не выходила за шкалу.

Температура была $16\text{--}20^\circ$. При этом надо сказать, что с фенолами вообще, даже без растворителя, когда наблюдаемая ЭДС достигла величины порядка 1 вольта, не было заметного саморазогревания. В этом отношении фенолы резко отличаются от кислот, при которых реакция с натрием иногда сопровождалась воспламенением.

Полученные данные приведены в таблице 28, где для каждого соединения, испытанного на способность к комплексообразованию с фенолом, как и для самого фенола, указаны взятые в опытах наибольшие концентрации (соответствующие 100%).

Не замечено образования комплексов с фенолом у следующих соединений: орто-дихлорбензол, хотя в растворе $\text{o-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ фенол показал значительное повышение ЭДС; но, очевидно, это надо объяснить электрическим влиянием растворителя с большим дипольным моментом.

Орто-нитрофенол. Вероятно, у него нитрогруппа слишком прочно связана (комплексная) со своим гидроксиллом:



Поэтому образование связи с молекулой $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ становится невозможным.

Анилин. Здесь комплексообразование не обнаружено, благодаря тому, что опыты ставились в растворе, а $C_6H_5NH_2$, как амин со слабыми основными свойствами, дает с фенолом нестойкое соединение, которое в растворах легко разлагается (см. дальше опыты без растворителей).

Таблица 28

№№	Испытан. соединен.	Наиб. конц. в г-м кажд. компл. образ.	Наблюдаемые значения ЭДС в мв при молекулярном проценте фенола в смесях										
			0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
1	$C_6H_5 \cdot CH = O$. . .	1	0	0.15		1.5	1.8	2.6		0.9		0.1	
2	$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$. . .	2	0	14	23.4	3.5	19.8	18.2	23.7	10	3.6	0.9	0.1
3	$CH_3 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	4	0	0	0.1	0.35	0.7	1.8	4.0	3.8	1.6	1.4	0.6
4	$C_6H_5 \cdot COO \cdot C_2H_5$	4	0	0.3	0.7	1.1	4.5	9.6	13	11	4.2	2.4	0.6
5	$C_6H_5 \cdot NO_2$	2	0.17	4.0	19.7	20.7	21.3	15.6	11.2	2.7	1.5	0.4	0.1
6	$\alpha-C_{10}H_7NO_2$	2	0.17	1.9	14.5	24.6	16.6	12.4	8.1	3.8	2.2	0.2	0.1
7	$m-C_6H_4(NO_2)_2$	2	0.16	0.23	0.26	0.5	0.24	0.3	0.6	0.74	0.6	0.6	0.1
8	$m-C_6H_4NO_2$	2	0.3	0.4	0.1	0.9	0.6	0.55	0.3	0.3	0.2	0.1	0.1
9	$p-CH_3OC_6H_4NO_2$	2	0.3	5.5	5.2	30	30	78	17	11.6	2.4	0.6	0.1
10	$(C_3H_7)_2NH$	4	0	0	0	0.1	0.3	0.7	2.4	15	28	15.2	0.6
11	$(C_3H_7)_3N$	4	0	0	0.1	0.15	0.5	1.8	9.7	25	44	34	0.6
12	$(iC_3H_7)_2NH$	4	0								10		0.6
13	$(iC_3H_7)_3N$	4	0								36.5		0.6
14	Пиперидин	4	0	0	0.15	0.6	1.5	14.3	36.5	39.5	34.9	31.6	0.6
15	Пиридин	4	0	16.4	31.9	35	38.3	33.4	21	6.8	3.2	1.6	0.6

Кроме описанной большой серии опытов, нами сделан еще ряд определений ЭДС в других условиях и с другими комплексообразователями. Здесь применялись также другие измерительные приборы.

а) Опыты с C_6H_5OH без растворителя [12].

С пиридином при металлах Na и Pt получено следующее (табл. 29):

Таблица 29

№№	Навеска фенола г	Колич. пиридина мл.	Молекулярный процент		Максимум наблюд. ЭДС, мв.
			C_6H_5OH	C_5H_5N	
1	0.23	5	3.9	96.1	355
2	0.35	5	5.3	94.7	495
3	0.46	5	7.3	92.7	585
4	0.58	5	9.0	91	610
5	0.69	5	10.5	89.5	615
6	0.92	5	13.6	86.4	500
7	1.38	5	18	82	300
8	1.87	5	24.5	75.5	565
9	2.35	5	28.6	71.4	1000
10	2.88	5	34.0	66.0	170
11	3.29	5	35.9	64.1	155
12	3.76	5	39	61	115

б) Опыты с C_6H_5OH и различными аминами в бензольном растворе [12]. К смесям фенола с аминами добавлялся бензол до общего объема 6 мл.

в) Опыты с другими фенолами [12].

Кроме C_6H_5OH нами были изучены все три изомерных крезолов в смесях с пиридином, а мета-крезол еще с триэтиламинем, α и β -нафтолы с пиридином, и по одному опыту поставлено с нафтолами в нитробензоле. К указанным в таблице количествам фенолов и аминов добавлялся бензол до 6 мл.

Таблица 30

№№	Амины.	Навеска С ₆ Н ₅ ОНг	Колич. * амина мл	Молекул. процент		Максимальн. наблюд. ЭДС мв.
				фенола	амина	
1	Пиридин	0.235	3.8	5	95	110
2		0.47	3.6	10	90	255
3		0.94	3.2	20	80	260
4		1.175	3.0	25	75	255
5		1.41	2.8	30	70	350
6		1.88	2.4	40	60	340
7		2.35	2.0	50	50	210
8		3.29	1.2	70	30	105
9		4.7	0	100	0	90
10	Пиридин	0.16	1.17	10	90	0.4
11		0.32	1.04	20	80	0.6
12		0.40	0.97	25	75	1.2
13		0.48	0.91	30	70	1.3
14		0.54	0.78	40	60	3.6
15		0.80	0.65	50	50	6.8
16		0.96	0.52	60	40	6.7
17		1.12	0.39	70	30	1.3
18		1.60	0	100	0	0.1
19	С ₆ Н ₅ НН ₂	1.41	3.2	30	70	2.6
20		2.35	2.3	50	50	5.2
21		3.29	1.4	70	30	11.4
22		4.23	0.5	90	10	40
23		4.7	0	100	0	90
24	С ₆ Н ₃ Н(СН ₃) ₂	0.94	5.1	20	80	0.5
25		2.35	3.1	50	50	1.6
26		3.29	1.9	70	30	5
27		3.76	1.3	80	20	13.8
28		4.23	0.6	90	10	40

Таблица 31

№№	Исследуемые фенолы	Амины	Количество		Молекул. фенола	процент амина	Макс. наблюд. ЭДС для крезол в мв.		
			фено- ла	ами- на			о	ш	р
1	СН ₃ .С ₆ Н ₄ ОН	С ₅ Н ₅ Н . .	0.54	3.6	10	90	155	195	175
2			1.08	3.2	20	80	100	210	315
3			1.35	3.0	25	75	215	310	250
4			1.62	2.8	30	70	200	320	225
5			2.16	2.4	40	60		300	
6			2.72	2.0	50	50			105
7			5.4	0	100	0	11.2	40	15.6
8		(С ₂ Н ₅) ₃ Н .	1 мл	5.6	2.0	20	80	0	
9			2.1	4.2	40	60		5.2	
10			2.6	3.5	50	50		4.4	
11			3.1	2.8	60	40		100	
12			3.7	2.1	70	30		400	
13			4.2	1.4	80	20		850	
14			4.7	0.7	90	10		1000	
15			5.0	0.3	95	5		500	
мв для нафтолов									
16	С ₁₀ Н ₇ ОН	С ₅ Н ₅ Н . .	0.12	1.23	5	95	α	β	
17	С ₁₀ Н ₇ ОН	С ₅ Н ₅ Н . .	0.24	1.17	10	90	0.1	2.2	0.6
18	•	•	0.36	1.10	15	85	2.2		1.3
19	•	•	0.48	1.04	20	80	1.4		1.6
20	•	•	0.6	0.97	25	75	0.8		6.0
21	•	•	0.72	0.91	30	70	0.6		2.10

С нитробензолом были взяты разнообразные пары металлов (табл. 33).

Таблица 32

№№	Исследуем. соединен. и металлы.	Наблюдаемые значения ЭДС в мв для смесей с молекулярным процентом фенола										
		0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
1	$C_6H_5OH + C_6H_5CO.C_6H_5$ Cu — Zn			4.8	6.3	5.8	6.8	7.6	7.2	6.3		14 ¹⁾
2	$C_6H_5OH + CH_3COOC_5H_{11}$ Sb — Al	0	0.2	0.4	1.0	1.4	2.3		3.8	4.5	7.8	
3	$C_6H_5OH + CH_3.CH_2COO.C_6H_5$ Cu — Zn	0	0.5	1.1	2.0	3.1	4.0	5.6	3.6	3.8	5	1.8 ²⁾
4	$C_6H_5OH^3) + C_6H_5NO_2$ Cu — Zn	20.7	400	635	897	1173	1035	799	621	552	483	
5	$C_6H_5OH + C_6H_5NH_2$ Cu — Zn	0.36	0.39	0.5	0.9	1.3	2.4	2.9	3.8	4.4	2.8	

В нитробензольном и пиридиновом растворе при навеске 0.72 г на 5 мл растворителя нафтолы дали:

α — нафтол в $C_6H_5NO_2$ — 1200 мв, в C_5H_5N — 685 мв,

β — нафтол в $C_6H_5NO_2$ — 1350 мв, в C_5H_5N — 710 мв.

γ) Применение других металлов [15].

С применением других металлов были изучены следующие системы, содержащие фенол (табл. 32):

- 1) фенол—бензофенон,
- 2) фенол—изоамилацетат,
- 3) фенол—этилпропионат,
- 4) фенол—нитробензол,
- 5) фенол—анилин.

Опыты ставились без растворителя. При этом нас интересовал, между прочим, вопрос, не удастся ли таким путем обнаружить существование таких комплексных соединений, которые разлагаются растворителями, например, не дадут ли комплекса фенол и анилин.

При некоторых из перечисленных систем мы пользовались парой металлов цинк (цилиндр)—медь (тигель), при других—цинк (цилиндр)—сурьма (тигель). Наконец, для двух смесей фенола с нитробензолом были взяты разнообразные пары металлов (табл. 33).

Таблица 33

Состав смеси		24.67% $C_6H_5OH + 87.33\%C_6H_5NO_2$											
Металлы: тигель	Al	Al	Al	Fe	Fe	Fe	Zn	Zn	Sb	Pb	Pb	Pb	
цилиндр	Cu	Zn	Sb	Cu	Zn	Sb	Cu	Sb	Cu	Cu	Zn	Sb	
Наблюд. знач. ЭДС	7.8	2.9	3.6	1.6	2	2.5	1.7	1.8	1.3	13.6	3.7	10.6	
Состав смеси		24.65% $C_6H_5OH + 75.35\%C_6H_5NO_2$											
Тигель	Al	Al	Al	Fe	Fe	Fe	Zn	Sn	Sb	Sb	Pb	Pb	
Цилиндр	Cu	Zn	Sb	Cu	Zn	Sb	Cu	Sb	Cu	Zn	Zn	Sb	
ЭДС мв	8.5	3.1	2.2	1.9	5.2	4.3	3.8	1.1	2	4.4	4.7	5.4	

¹⁾ при 73°

²⁾ при 45°

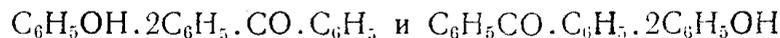
³⁾ Другой гальванометр, так что эти данные могут сравниваться только между собой.

Таким образом, фенолы дают обнаруживаемые нашим методом комплексы со всеми взятыми соединениями, имеющими достаточно активный трехвалентный азот или двойную связь углерода или азота с кислородом. Как будет показано дальше, наблюдаемые в нашем приборе максимальные значения ЭДС соответствуют (насколько точно должны выяснит дальнейшие исследования) составу комплексных соединений. Следовательно, по результатам опытов с фенолами можно обнаружить следующие комплексы:

1. $C_6H_5CH=O \cdot C_6H_5OH$ или $C_6H_5CH=O \cdot 2C_6H_5OH$
2. $C_6H_5OH \cdot 2C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$
3. $C_6H_5CO \cdot C_6H_5 \cdot 2C_6H_5OH$
4. $CH_3 \cdot COOCH_2 \cdot C_6H_5 \cdot 2C_6H_5OH$
5. $C_6H_5 \cdot COOC_2H_5 \cdot 2C_6H_5OH$
6. $C_6H_5OH \cdot 2C_6H_5NO_2$
7. $C_6H_5OH \cdot 2\alpha - C_{10}H_7 \cdot NO_2$
8. $C_6H_5OH \cdot 2m - C_6H_4(NO_2)_2$
9. $m - C_6H_4(NO_2)_2 \cdot 2C_6H_5OH$
10. $C_6H_5OH \cdot 2ClC_6H_4 \cdot NO_2$
11. $C_6H_5OH \cdot 2p - CH_3O \cdot C_6H_4NO_2$
12. $(C_3H_7)_2NH \cdot 4C_6H_5OH$
13. $(C_3H_7)_3N \cdot 4C_6H_5OH$
14. $(i - C_5H_{11})_2NH \cdot 4C_6H_5OH$
15. $(i - C_5H_{11})_3N \cdot 4C_6H_5OH$
16. $C_5H_{11}N \cdot 2C_6H_5OH$ (с пиперидином)
17. $C_6H_5NH_2 \cdot 4C_6H_5OH$
18. $C_6H_5OH \cdot 2C_5H_5N^*$ (пиридин)
19. $C_6H_5OH \cdot 4C_5H_5N^1)$
20. $C_6H_5OH \cdot C_5H_5N^2)$
21. $o - CH_3 \cdot C_6H_4OH \cdot 3C_5H_5N$
22. $m - CH_3 \cdot C_6H_4OH \cdot 2C_5H_5N$
23. $p - CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH \cdot 4C_5H_5N$
24. $\beta - C_{10}H_7OH \cdot 3C_5H_5N$

В двух случаях, именно в системах мэта-крезол, триэтиламин и α -нафтол-пиридин, максимумы ЭДС пришлись на состав смеси, при котором трудно допустить существование определенного соединения: 10 молекулярных процентов одного компонента и 90% другого. Эти случаи заслуживают дополнительного изучения. Вероятно, мы имеем дело здесь с какими-нибудь осложнениями, которые связаны с физической сложностью происходящих в нашем приборе явлений.

С другой стороны, весьма интересен и позволяет с большой уверенностью пользоваться разработанным методом тот факт, что опыты, сделанные в совершенно различных условиях, в растворителе и без растворителя, с применением натрия и платины или меди и цинка, дают одинаковые результаты в смысле определения состава комплексных соединений. Так, при составе фенол-нитробензол максимальное значение ЭДС наблюдалось, независимо от условий проведения эксперимента, у смеси из 60 молекулярных процентов $C_6H_5NO_2$ и 40% C_6H_5OH . Система фенол-бензофенон дала два максимума и в общих случаях в одних и тех же точках:



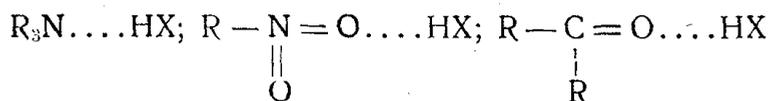
Разница была только в том, что в бензольном растворе и с металлами натрием и платиной был больше первый максимум, без растворителя, и

1) Максимум ЭДС, но мало заметный.

2) Максимум наблюдался только в одном из четырех опытов с пиридином, в то время как на состав $C_6H_5OH \cdot 2C_5H_5N$ указывают три серии определений, сделанные в разных условиях.

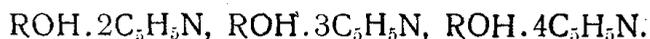
с металлами цинком и медью—второй, но последнее обстоятельство нельзя считать странным. Оно объясняется, надо думать, тем, что ряды напряжений металлов при реакции с разными веществами бывают различны. Это было замечено и в опытах с индивидуальными соединениями (например, со спиртами) и в опытах с комплексообразующими системами и даже со смесями одних и тех же комплексообразователей, но в разных соотношениях. Как видно из таблицы 33, при погружении цинкового и сурьмяного стержней в жидкость состава 12.67 мол. % C_6H_5OH и 87.33% $C_6H_5NO_2$ —находящуюся в алюминиевом или железном тигле, большую ЭДС дает сурьма, а в жидкости состава 24.65% C_6H_5OH и 75.35% $C_6H_5NO_2$ мы получим большее значение ЭДС для цинка, чем для сурьмы (в то же время со свинцовым тиглем в обоих случаях большая ЭДС наблюдалась при сурьме).

Что касается строения найденных комплексов, то в основном они должны быть составлены по типу аммониевых солей, в которых фенол реагирует гидроксильным водородом, т. е. как кислота, а в другой—комплексообразователь является основанием. За это говорит прежде всего сходство в поведении фенолов и карбоновых кислот. Те и другие соединяются с аминами, нитросоединениями, карбонильными соединениями по общей схеме:

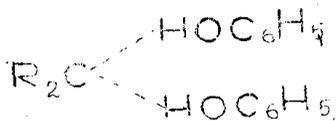


Такое объяснение реакции подтверждается и тем фактом, что как раз амины с наиболее сильными основными свойствами, например, амины предельного ряда, дают с фенолами более стойкие молекулярные соединения, в то время как анилин и диметиланилин, у которых основные свойства ослаблены бензольным кольцом, с фенолом в бензольном растворе вовсе не дали максимума ЭДС; образование комплекса фенола с анилином удалось заметить только в опыте без растворителя.

Многие обнаруженные нами комплексные соединения имеют более сложный состав. На молекулу одного из комплексообразователей у них приходится две, три и даже четыре молекулы другого. При этом можно подметить определенные правильности. Так, на одну молекулу карбонильного соединения (альдегида, кетона, сложного эфира) чаще всего приходится две молекулы фенола (исключение—второй комплекс фенола с бензофеноном $C_6H_5OH \cdot 2C_6H_5CO \cdot C_6H_5$). Нитросоединения с одной нитрогруппой образуют комплексы типа $C_6H_5OH \cdot 2RNO_2$. Предельные амины и анилин присоединяют по 4 молекулы фенола. Пиридин резко от них отличается в комплексообразовании с фенолом, крезолами и нафтолами, давая соединения состава:

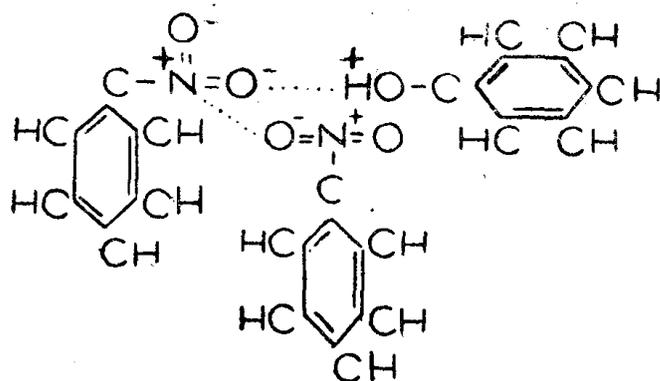


О строении всех этих сложных комплексов можно высказать некоторые предположения. Можно думать, например, что карбонильный кислород может присоединить два гидроксильных водорода (двумя неподеленными парами электронов):

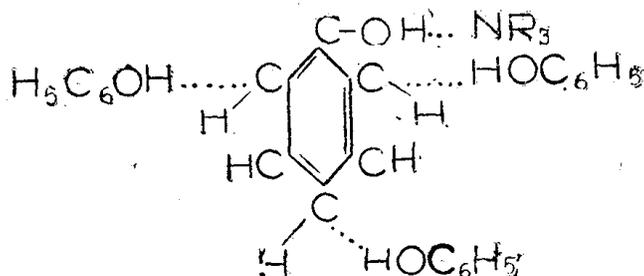


или что фенол образует димерную молекулу, которая входит в состав комплекса, как целое.

Фенол может присоединить своим водородом одну нитрогруппу. Вторая молекула нитросоединения может притянуться или к одному из углеводородных звеньев C_6H_5OH или (вероятнее) к азоту первой молекулы RNO_2 , благодаря усилению его положительного заряда:



Амины должны давать солеобразные соединения с одной молекулой фенола. Для других молекул последнего наиболее вероятно присоединение к углеводородным звеньям первой молекулы в орто и пара положениях, где под влиянием азотного атома усилятся отрицательные заряды:

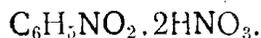
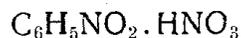
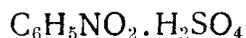


При полном насыщении получен как раз $R_3N \cdot 4C_6H_5OH$. Пиридин реагирует иначе, можно думать, потому, что действует еще своими углеводородными звеньями, которые могут, например, притягивать новые молекулы того же пиридина. Высказываемые соображения имеют пока предварительный характер и нуждаются в проверке на более обширном экспериментальном материале.

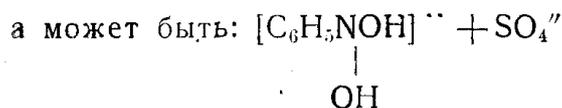
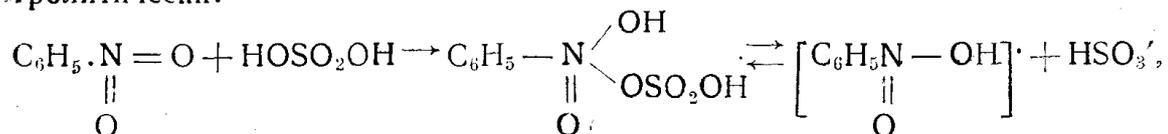
III. Комплексы карбоновых кислот

Кислоты с нитросоединениями

Как было упомянуто выше, литературные данные и результаты наших опытов показали, что нитросоединения, например, нитробензол, могут присоединять сильные минеральные кислоты, давая

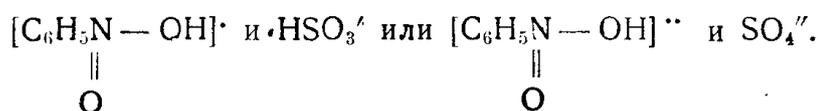


Образующиеся продукты могут иметь валентное или комплексное строение, но во всяком случае они должны сильно диссоциировать электролитически:

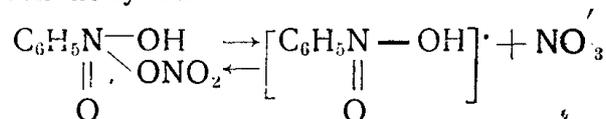


При комплексном присоединении:

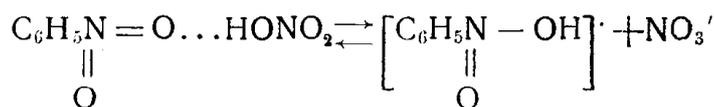
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{O} \dots \text{HOSO}_2\text{HO}$ и т. д. до тех же ионов



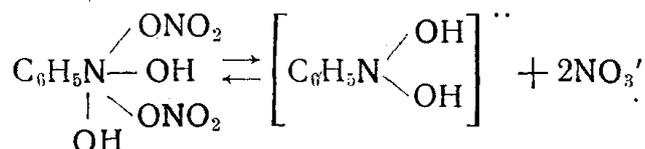
С азотной кислотой получим:



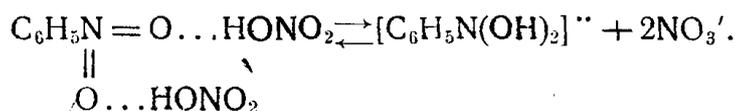
или



и



или



С карбоновыми кислотами возможен такой же процесс присоединения и электролитической диссоциации, причем здесь разница в степени диссоциации между кислотой и комплексом ее с нитросоединением должна быть очень большой, а это должно повести к сильному возрастанию электропроводности и электродвижущей силы, возникающей при реакции с металлами, т. е. к большому отклонению стрелки гальванометра в нашем приборе.

Мы поставили опыты [37] с кислотами уксусной, пропионовой, масляной, изомасляной, изовалерьяновой и с тремя нитросоединениями бензольного ряда: нитробензолом, α -нитронафталином и метадинитробензолом. Прибор был первой конструкции: металлы--натрий и платина; вольтметр на 3 вольта и милливольтметр с сопротивлением 374 ома. Опыты велись при температуре 16--20°, причем почти всегда приходилось разбавлять комплексобразующую смесь бензолом, так как без растворителя наблюдалось

сильное саморазогревание. Для нитронафталина и динитробензола плохая растворимость этих нитросоединений заставила даже при бензольных растворах ограничиться далеко неполным рядом смесей (начиная с 60—70% кислоты). Сумма количеств реагирующих соединений в каждом опыте была 0.025 г-мол. Смесь разбавлялась бензолом до 6 мл. Результаты этой серии опытов приведены в таблице 34.

Таблица 34

Молекулярный процент		Максимальные наблюдаемые значения ЭДС в мв. при кислотах				
$C_6H_5-NO_2$	Кислот	$C_2H_4O_2$	$C_3H_6O_2$	$C_4H_8O_2$	изо— $-C_4H_8O_2$	$C_5H_{10}O_2$
90	10	1.15				25
80	20					
70	30					40
60	40					40
50	50	0.4	3.6	5.4	50	90
40	60	0.7	8.4	11.9	5.5	65
30	70	0.2	7.6	7.0	5.5	55
20	80		2.7	6.7	35	48
10	90				0.4	
0	100	0	1.0	0.8		0.13
$\alpha-C_{10}H_7NO_2$						
40	60	—	12.3	7.1	—	35
30	70	—	16.2	11.9	35	25
20	80	—	9.0	8.2	—	10
$m-C_6H_4(NO_2)_2$						
30	70	12.7	6.0	—	—	1.8
20	80	11.8	4.15	42	3.3	1.9
10	90	10.3	—	—	—	—

Для сравнения было сделано несколько определений с уксусной кислотой в бензоле (таблица 35).

Таблица 35

Количество CH_3COOH мл.	0.29	1.45	2.03	2.32	2.61	2.9
Макс. набл. ЭДС в мв.	0	0	0.2	0.8	1.25	3.2

При изовалерьяновой кислоте и нитробензоле были поставлены еще опыты без растворителя [16] с металлами цинком и медью и с другим гальванометром (сопротивление 361 ом).

Таблица 36

Молекул проц. $C_6H_5NO_2$	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Молекул проц. $C_5H_{10}O_2$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Наблюд. знач. ЭДС мв.	4	1484	1780	2042	1939	2456	1745	690	30	29	0

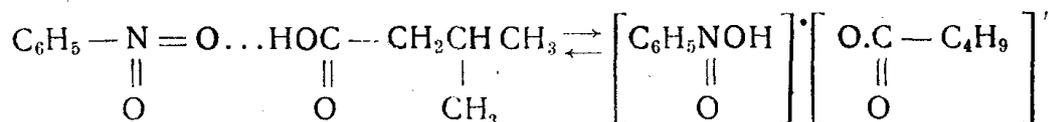
Таким образом, все взятые нами карбоновые кислоты дают с нитросоединениями комплексы, значительно более активные по отношению к

металлам, чем сами кислоты *). При этом кислоты с разветвленной цепью, особенно изовалерьяновая, дали в комплексах с нитробензолом и нитронафталином много большую ЭДС, чем кислоты нормального строения. Замеченная в наших опытах разница по сравнению с кислотами нормального строения превышает, кажется, разницу в величинах всех других констант этих кислот. Эта особенность может быть использована для определения строения кислот.

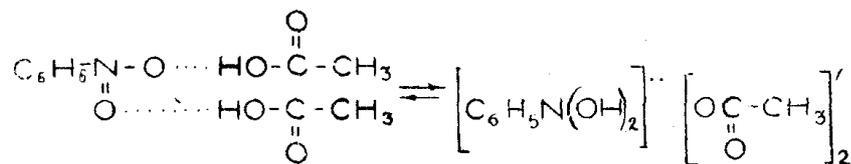
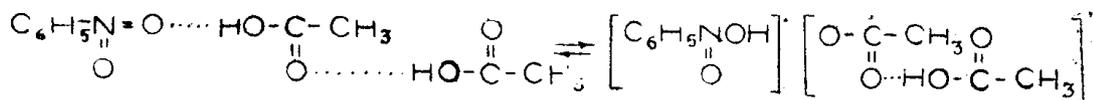
Прибавление к кислоте небольшого количества воды резко повышает показываемую прибором ЭДС. Так, при 1.74 мл уксусной кислоты и 1.02 мл нитробензола в 6 мл бензольного раствора мы получили ЭДС=5.4 мв. При содержании в кислоте 1% воды ЭДС поднялась до 55 мв, при 2% H₂O— до 110 мв.

Имея это в виду, мы еще раз перегнали изовалерьяновую кислоту и по отдельности испытали в нашем приборе две ее фракции с т. к. 174—175° и 175—177°. При 1.89 мл кислоты и 0.76 нитробензола на 6 мл раствора, получена ЭДС=55 мв и 60 мв, т. е. большую величину электродвижущей силы в условиях нашего опыта давала сама изовалерьяновая кислота без участия воды или каких-либо других примесей.

В системе C₆H₅NO₂—C₅H₁₀O₂ наблюдающийся резкий максимум ЭДС соответствует эквимолекулярной смеси. По предыдущему это и должно быть комплексное соединение:



При других кислотах максимумы соответствовали 60—65 молекулярным процентам, т. е. около C₆H₅NO₂·2RCOOH или, возможно, C₆H₅NO₂·(RCOOH)₂, т. к. простейшие монокарбоновые кислоты предельного ряда (например, очень хорошо изученная уксусная) дают димеры, сохраняющиеся даже в парах кипящей кислоты и в бензольном ее растворе. Очень сильное влияние воды на даваемую уксусной кислотой ЭДС объясняется, может быть, тем, что вода раскалывает димер на отдельные молекулы CH₃COOH, которые уже присоединяются к нитробензолу по написанной выше схеме. Впрочем и здесь сохраняется максимум при 60% (а не при 50%). Это может происходить вследствие неполной диссоциации димера или C₆H₅NO₂ присоединяет две молекулы кислоты к двум своим кислородным атомам:



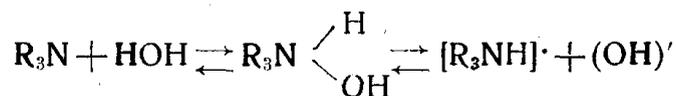
*) Повышение активности кислоты при прибавлении нитробензола может быть продемонстрировано на очень простом опыте. Наливаем в одну пробирку кислоты (лучше изовалерьяновой), в другую нитробензола, в третью—смеси обоих этих соединений и бросим по кусочку металлического натрия. В пробирке со смесью C₅H₁₀O₂ и C₆H₅NO₂ реакция идет наиболее бурно, с одной кислотой натрий реагирует значительно медленнее, с нитробензолом реакции незаметно.

Димерные молекулы, повидимому, легче образуются кислотами нормального строения. При разветвленных цепях этому могут мешать пространственные заграждения.

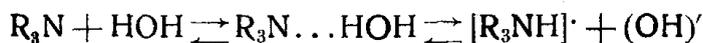
Кислоты с аминами

Кислоты с аминами дают соли. Однако, известно, что на основные свойства аминов большое влияние оказывают входящие в их состав радикалы. У анилина основные свойства слабее, чем у аммиака. Трифениламин уже неспособен к образованию соли даже с соляной кислотой. Если брать слабые кислоты, напр., монокислоты предельного ряда, то можно думать, что с ними тем более образование солей будет наблюдаться не у всех аминов.

Силу кислотных свойств обыкновенно определяют по константе электролитической диссоциации, которую вычисляют по результатам измерения электропроводности. Для основных свойств аминов критерием служит константа диссоциации гидроокисей, образуемых ими с водой:



или точнее:



Мы решили [38] использовать при изучении систем — кислота — амин, описанный в настоящей работе электрохимический метод. Аппаратура была та же, как при изучении комплексов кислот с нитросоединениями. Металлы — натрий и платина. Реагирующие вещества брались без растворителя или в бензольном растворе такой же концентрации, как при нитросоединениях, т. е. сумма количеств обоих комплексообразователей составляла 0.025 г-мол и смесь разбавлялась бензолом до 6 мл. Температура в начале опытов была 18–20°, но в процессе реакции с натрием иногда происходило саморазогревание, особенно значительное при отсутствии растворителя.

Из кислот были взяты пропионовая, масляная, изомасляная и изовалерьяновая. С муравьиной и уксусной кислотами опытов провести не удалось, так как натрий быстро покрывался слоем нерастворимой соли, которая прерывала ток. В качестве комплексообразователей основного характера брались триэтиламин, анилин, диметиланилин и пиридин.

Результаты определений приведены в таблице 37 и 37а.

Как и следовало ожидать, показываемая нашим прибором величина электродвижущей силы, возникающей при реакции с натрием соли карбоновой кислоты с амином, заметно больше, чем для свободной кислоты. Свободные амины с натрием или вовсе не реагируют или (например, пиридин) дают лишь ничтожную величину ЭДС.

При этом наблюдается ясный параллелизм между константой электролитической диссоциации гидроокиси, образуемой амином в водном растворе, и определенной нами величиной ЭДС. Наиболее основным характером из взятых нами аминов обладает триэтиламин, который имеет константу диссоциации $k = 6.4 \cdot 10^{-4}$ при 25°, и как раз $(C_2H_5)_3N$ дал большое повышение ЭДС при всех кислотах. Пиридин ($k = 2.3 \cdot 10^{-9}$) дал также повышение ЭДС со всеми четырьмя кислотами, но при пропионовой и масляной кислотах максимумы были невелики. Анилин ($k = 4.6 \cdot 10^{-10}$ при 45°) и диметиланилин ($k = 2.42 \cdot 10^{-10}$ при 18°) заметно повышают ЭДС для изовалерьяновой кислоты, но при кислотах пропионовой и масляной максимума уже нет. Возможно, что здесь нет и строгой аддитивности (для решения этого

Опыты без растворителя

№№	Кислоты	Амины	Максимальные наблюд. знач. ЭДС в мв при молекулярном проценте кислоты					
			40	50	60	70	80	90
1	$C_3H_6O_2$	$(C_2H_5)_3N$		150		460	550	150
2	$C_3H_6O_2$	$C_6H_5NH_2$				4.6	8.2	12.6
3	$C_3H_6O_2$	$C_6H_5N(CH_3)_2$				5.2	8.0	30
4	$C_3H_6O_2$	C_5H_5N				120.4	100	
5	$C_4H_8O_2$	$(C_2H_5)_3N$		700		1100	1600	
6	$C_4H_8O_2$	$C_6H_5NH_2$				7.5	10.4	10.2
7	$C_4H_8O_2$	$C_6H_5N(CH_3)_2$				5.4	7.6	10.0
8	$C_4H_8O_2$	C_5H_5N				50	60.5	
9	$i-C_4H_8O_2$	C_5H_5N	92	200	120	180.5	80	
10	$i-C_5H_{10}O_2$	$(C_2H_5)_3N$		125		450	580	
11	$i-C_5H_{10}O_2$	$C_6H_5NH_2$				55.5	72.4	59.0
12	$i-C_5H_{10}O_2$	$C_6H_5N(CH_3)_2$				75	50	12.4
13	$i-C_5H_{10}O_2$	C_5H_5N				400		

Таблица 37а

Опыты с бензольными растворами

№№	Кислоты	Амины	Максимальные наблюдаемые значения ЭДС в мв при молекулярном проц. кислоты					
			40	50	60	70	80	90
1	$C_3H_6O_2$	$(C_2H_5)_3N$		70		350	500	180
2	$C_3H_6O_2$	$C_6H_5NH_2$				0.1	0.38	0.8
3	$C_3H_6O_2$	$C_6H_5N(CH_3)_2$				0.18	0.38	0.98
4	$C_3H_6O_2$	C_5H_5N		1.2		4.6	3.4	
5	$C_4H_8O_2$	$(C_2H_5)_3N$		450		650	1350	
6	$C_4H_8O_2$	$C_6H_5NH_2$		—	—	0.2	0.5	0.65
7	$C_4H_8O_2$	$C_6H_5N(CH_3)_2$				0.18	0.2	0.6
8	$C_4H_8O_2$	C_5H_5N				1.4	1.42	
9	$i-C_4H_8O_2$	C_5H_5N	30	50	38	18	4.4	
10	$i-C_5H_{10}O_2$	$(C_2H_5)_3N$		60	250	300	275	
11	$i-C_5H_{10}O_2$	$C_6H_5NH_2$				1.8	2.2	1.4
12	$i-C_5H_{10}O_2$	$C_6H_5N(CH_3)_2$				2.4	1.7	0.8
13	$i-C_5H_{10}O_2$	C_5H_5N				205		

вопроса данные системы должны быть исследованы подробнее), но во всяком случае или реакция между кислотой и амином в этих системах почти вовсе не идет, или получаются какие-то комплексы, слабо действующие на металл.

Изученные нами кислоты: пропионовая ($k_{25} = 1.3 \cdot 10^{-5}$), масляная ($k_{25} = 1.48 \cdot 10^{-5}$), изомасляная ($k_{25} = 1.5 \cdot 10^{-5}$) и изовалерьяновая ($k_{25} = 1.7 \cdot 10^{-5}$) мало различаются между собой по константам электролитической диссоциации в водном растворе. В наших опытах замечена резкая разница между пропионовой и масляной кислотами с одной стороны, изомасляной и изовалерьяновой—с другой. Первые две кислоты показывают очень значительное повышение ЭДС в соединениях с триэтиламином, малое повышение с пиридином и никакого максимума с анилином и диметиланилином. Изовалерьяновая кислота тоже дала наибольшую величину ЭДС в опытах с триэтиламином, несколько меньшую (но много большую, чем пропио-

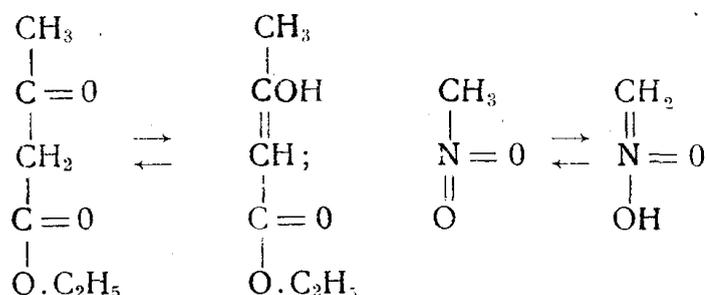
новая и масляная) с пиридином и небольшие, но вполне заметные максимумы с ароматическими аминами. Несколько меньшая ЭДС в смесях с пиридином (с другими аминами опытов не было) получена для изомасляной кислоты. Таким образом, карбоновые кислоты с аминами ведут себя так же, как с нитросоединениями: кислоты с разветвленной цепью оказываются значительно более активными, чем кислоты нормального строения.

Что касается состава смесей, наиболее активных по отношению к натрию, то он почти никогда не соответствовал простой аммониевой соли $R.COON.R_3$. Максимум ЭДС в большинстве случаев был сдвинут в сторону избытка кислоты. Можно думать, что если кислота с амином образует соль, то в эту соль она входит в виде димера, а может быть, и в виде еще более ассоциированной молекулы. Например, 80 молекулярных процентов кислоты мы имеем в соединении $NR_3 \cdot 4R COOH$.

IV. Прочие комплексные органические соединения

Комплексы, образуемые веществами, переходящими в таутомерную форму с активным водородом

Из соединений, которые могут переходить в энольную или аналогичную энольной таутомерную форму, нами изучены ацетоуксусный эфир и нитрометан:



Оба эти вещества уже сами по себе показали значительную активность по отношению к металлическому натрию. Интересно было испытать их также в смесях с комплексообразователями основного типа, например, с нитробензолом, и с комплексообразователями -кислыми (карбоновые кислоты и фенолы). Эти системы были изучены без растворителя, с электродами Al и Sb и с гальванометром, имевшим сопротивление 2800 ом (18).

Таблица 38

Мол. проц. $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
ЭДС в мв	11	—	—	3.8	—	2.7	—	—	—	—	0.9
Мол. проц. $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
ЭДС в мв	11	7.2	—	6.0	5	—	2.5	—	—	—	0
Мол. проц. $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
ЭДС в мв	11	12.1	13	15.9	13.9	18.6	12.5	13	10.3	13.4	—

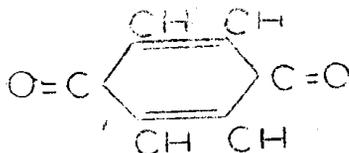
Числа этой таблицы показывают, что образование комплексов ацетоуксусного эфира с другими соединениями далеко не всегда может быть

замечено. Так, с фенолом он дает определенные максимумы ЭДС (наибольший—при 50 молекулярных процентах), но с изовалерьяновой кислотой и нитробензолом максимумов не обнаружено. Картина здесь затемняется, надо думать, тем, что молекулы самого ацетоуксусного эфира в разных его формах должны быть способны к взаимному комплексообразованию. Этим же надо объяснить очень большую сравнительно активность чистого ацетоуксусного эфира, для которого мы с натрием и платиной в бензольном растворе концентрации 7 г-мол на литр наблюдали ЭДС=250 мв, в то время как этиловый эфир молочной кислоты в этих же условиях дал 120 мв. Концентрация гидроксильных групп в молочноэтиловом эфире больше, так как все 100% его имеют спиртовую группу. У ацетоуксусного эфира концентрация гидроксилсодержащей формы меньше, но ее активность сильно повышена комплексообразованием.

Для нитрометана были поставлены опыты [41] с нитробензолом, триэтиламино и пиридином. CH_3NO_2 в количестве 1.3 мл, разбавленный бензолом до 6 мл, дал (с натрием и платиной) 0.1 мв. При прибавлении эквимолекулярного количества $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ получалось 6.6 мв, с $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ в тех же условиях 4.0 мв, с $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$...16 мв. Несомненно, что нитрометан здесь реагирует в своей кислотной форме.

Комплексы соединений, не имеющих активного водорода

Нами изучены [13] смеси пара-бензохинона



со всеми изомерными нитротолуолами (орто, мета и пара), нитрофенолами, нитроанилинами, нитробензойными кислотами и с паранитродиметиланилином. Нитротолуолы и нитродиметиланилин вовсе не имеют водородов, которые могли бы замещаться металлами. $\text{UNO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ могли бы реагировать водороды аминогрупп, но активность аминного водорода вообще много слабее, чем водородного атома гидроксильной группы; у нас нитранилины вели себя аналогично нитродиметиланилину. Все это говорит за то, что они реагировали не водородом. Нитрофенолы и нитробензойные кислоты мы рассматриваем здесь же, а не вместе с другими фенолами и кислотами, т. к. опыты ставились в совершенно иных условиях, именно так же, как с нитротолуолами и др. Для сравнения был взят еще $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, дающий с хиноном давно известный фенохинон $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Исследуемые вещества брались в нитробензольном растворе суммарной концентрации 0.02 г-мол на литр. Как видно из предыдущего, нитробензол сам является хорошим комплексообразователем, но результаты опытов показали, что и в нем можно ясно обнаружить образование комплексов между хиноном и перечисленными другими нитросоединениями.

При работе пользовались платиновым тиглем и натрием в качестве активного металла. Опыты велись при 16—20°.

Все взятые соединения с хиноном дали повышение наблюдаемой на милливольтметре электродвижущей силы. Результаты некоторых опытов приведены в таблицах 39—43. В таблицах прослежено также изменение ЭДС во времени.

Соединения хинона с нитрофенолами построены, очевидно, по общему фенохиноннохингидронному типу. Считают [45], что здесь со стороны фенолов принимают участие в комплексообразовании углеродные атомы

Таблица 39

Фенол + хинон

Молекулярные отношения компонентов		Наблюдаемые значения ЭДС в мв через				
$C_6H_4O_2$	C_6H_5OH	0 мин.	1 мин.	5 мин.	10 мин.	15 мин.
0	3	9.7	13.9	15.15	21.2	28.0
0.5	2.5	12.7	14.95	15.15	17.3	26.0
1	2	15.15	17.0	18.8	20.6	25.45
1	1	12.1	14.85	17.0	18.4	21.2
2	1	8.1	9.4	9.7	8.5	8.9
2.5	0.5	5.45	6.3	8.2	9.1	7.3
3	0	5.15	4.8	4.6	4.5	—
Готовый компонент 1:2		18.2	23.9	>30	>30	>30

Таблица 40

Пара-нитрофенол + хинон

Молекулярное отношение компонентов		Наблюдаемые значения ЭДС в мв через				
$C_6H_4O_2$	$NO_2C_6H_4OH$	0 мин.	1 мин.	5 мин.	10 мин.	15 мин.
0	3	14.5	29.7	>30	>30	>30
0.5	0.5	13.6	24.6	29.1	>30	—
1	2	15.15	>30	—	—	—
1	1	8.5	14.9	18.2	>30	—
2	1	6.7	10.3	12.7	22.7	>30
2.5	0.5	5.8	5.95	6.0	7.5	8.7
Комп. 1:2		21.8	29.0	>30	—	—

Таблица 41

Пара-нитротолуол + хинон

Молекулярное отношение компонентов		Наблюдаемые значения ЭДС в мв через				
$C_6H_4O_2$	$p-NO_2C_6H_4CH_3$	0 мин.	1 мин.	5 мин.	10 мин.	15 мин.
0	3	3.0	2.7	2.4	1.8	1.5
0.5	2.5	3.15	3.0	2.6	2.3	2.1
1	2	3.6	3.3	2.7	2.4	1.8
1	1	4.8	4.2	3.6	3.0	2.7
2	1	4.2	3.9	3.3	3.0	2.9
2.5	0.5	4.2	3.9	3.0	2.4	2.1

Таблица 42

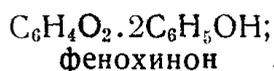
Пара-нитранилин + хинон

Молекулярное отношение компонентов		Наблюдаемые значения ЭДС в мв через				
$C_6H_4O_2$	$p-NO_2C_6H_4NH_2$	0 мин.	1 мин.	5 мин.	10 мин.	15 мин.
0	3	2.3	2.3	2.1	1.8	1.8
0.5	2.5	3.6	3.3	3.0	2.4	2.1
1	2	3.9	3.0	2.4	2.1	2.1
1	1	4.85	4.5	3.6	3.0	2.7
2	1	3.9	3.6	3.0	2.7	2.4
2.5	0.5	4.2	3.9	3.3	2.4	2.1

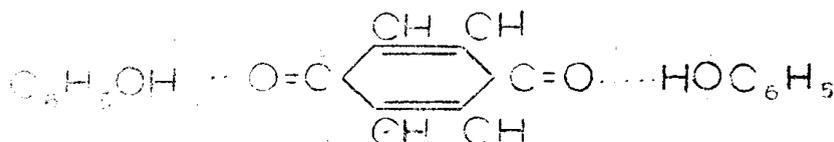
Пара-нитродиметиланилин + хинон

Молекулярное отношение компонентов		Наблюдаемые значения ЭДС через				
$C_6H_4O_2$	$pNO_2C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$	0 мин.	1 мин.	5 мин.	10 мин.	15 мин.
0	3	0.75	5.4	4.8	4.5	3.6
0.5	2.5	5.4	5.5	4.5	3.6	3.3
1	2	5.4	4.8	4.5	3.6	3.0
1	1	5.7	4.8	4.2	3.3	3.0
2	1	5.4	4.5	3.6	3.0	2.7
2.5	0.5	4.85	4.2	3.3	2.7	2.7

бензольного кольца, которые притягиваются хинонным кислородом. Против этого говорит совпадение в комплексе числа фенольных гидроксилы и кислородных атомов хинона:



Это указывает на возможность участия в реакции гидроксильных водородов, которые вполне могли бы присоединиться к кислородам карбонильных групп.



О строении найденных нами комплексных соединений, в которых обе составные части лишены активных водородов, пока трудно сказать что-либо определенное. У нитротолуолов возможно присоединение нитрогруппы кислородом к углероду или азотом к кислороду хинонного карбонила или, может быть, комплексы образуются за счет углеродных атомов бензольного ядра. У нитропроизводных ароматических аминов прибавляется еще возможность притяжения азота аминогруппы к углероду хинона. Чтобы сделать выбор между несколькими мыслимыми направлениями комплексообразования, необходимы дополнительные исследования.

V. Определение состава комплексов и сравнение нашего метода с другими методами исследования комплексообразующих систем

Выделение комплексных соединений

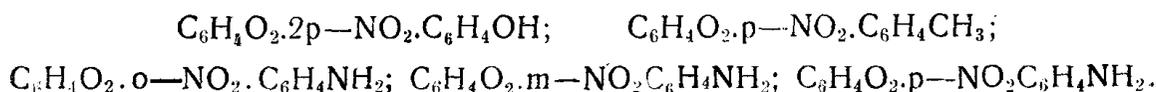
После того как с помощью того или иного метода физико-химического анализа мы нашли, что изученные соединения образуют комплекс, возникает задача определения состава этого комплекса. Этот состав может прямо отвечать какой-либо особой точке диаграммы состав-свойство, например, максимуму или минимуму измеряемой физической константы, иногда может отклоняться от особых точек. Как будет при применении нового метода анализа, к решению этого вопроса мы можем или подойти теоретически, или найти ответ на него в опытах.

В данном случае теоретическое выяснение зависимости измеряемой величины от состава смеси затрудняется сложностью изучаемого явления.

Экспериментальная проверка проще. Она может быть произведена или путем выделения образующихся молекулярных соединений, или путем сравнения получаемых результатов с тем, что дают старые, хорошо испытанные методы.

Выделить комплексные соединения удалось пока в системах: хинон-фенол (получается фенохинон), хинон-паранитрофенол, хинон-паранитротолуол, хинон-ортонитранилин, хинон-метанитроанилин, хинон-парацитранилин. Во всех этих случаях реагирующие компоненты представляют твердые, хорошо кристаллизующиеся вещества. При сплавлении их и кристаллизации из подходящих растворителей получались тоже кристаллические молекулярные соединения, которые были проанализированы. Определялось содержание хинона по выделению иода из подкисленного раствора иодистого калия.

Так были получены новые соединения:



Во всех этих случаях, как и при уже известном фенохиноне, состав комплекса соответствовал максимальному отклонению стрелки милливольтметра в нашем приборе.

При этом всегда, когда комплексное соединение удавалось выделить, при смешении компонентов наблюдалось резкое повышение наблюдаемой величины ЭДС, хотя значение ее было иное, чем у готового комплекса. При системах с менее заметным максимумом (например, хинон-парацитрандиметиланилин) попытки выделения молекулярных соединений не давали результатов. Таким образом, по ходу изменения ЭДС в зависимости от состава смеси можно не только определить состав комплекса, но и ориентировочно судить о его устойчивости (табл. 39—43)

Сравнение нашего метода с другими методами физико-химического анализа

Большая часть изученных нами комплексообразующих систем пока совершенно не исследовалась другими методами. Только для немногих систем можно провести сравнение с теми результатами, какие дает применение других способов распознавания молекулярных соединений.

1. Термический анализ. Гринаковский, Сташевский и Шмитовна [50] по диаграмме плавкости нашли, что фенол с нитробензолом образуют только эвтектику с температурой плавления—16.4° (при 58.3 мол. % $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$). У нас недалеко от этой точки обнаружено большое повышение ЭДС.

Один из комплексов фенола с бензофеноном, именно $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, обнаружен [24] также по температуре плавления, которая у смеси этого состава оказалась выше, чем у близких по составу смесей. Полный термический анализ данной системы не был проведен.

2. Электропроводность. Коновалов Д. П. [9] определил электропроводность некоторых смесей карбоновых кислот с аминами. Так, для пропионовой и масляной кислот с анилином он получил следующие данные (табл. 44).

При пересчете на молекулярные проценты максимумы электропроводности приходятся примерно на 30% анилина. По опытам Коновалова Д. П. [10], максимумы теплоты смешения, теплоемкости растворов и теплоты разведения тоже сдвинуты в сторону большего содержания кислоты. Все эти результаты, таким образом, сходны с тем, что дает наш метод. Усанович М. И. и Тененбаум А. [43], напротив, не нашли никаких особых точек на диаграммах электропроводности и вязкости системы—уксусная

Таблица 44

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$		$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	
Весовой проц. анилина	K_{21}	Весовой проц. анилина	K_{21}
22.30	3.56	15.65	0.01
29.68	5.98	27.10	0.67
36.46	6.73	36.80	1.03
42.61	6.35	44.73	0.86
49.40	4.99	51.35	0.61
55.51	3.40	58.30	0.33
60.76	2.05	62.00	0.22
65.70	1.07	67.44	0.12
70.49	0.53	70.96	0,08

кислота—нитробензол, у нас же эта система тоже дала определенный максимум.

Было проведено также [14] сравнение ЭДС (т.е. силы тока в нашем приборе, измеряемой милливольтметром) с электропроводностью для нитробензольных растворов: а) гидрохинона, хинона и хингидрона; б) нафталина, пикриновой кислоты и пикрата нафталина.

Электродвижущая сила определялась с натрием и платиновым тиглем. Электропроводность измеряли с помощью мостика Уитстона. Температура в тех и других опытах была 17—18°. Концентрация реагирующих веществ была 0.02 г-мол на литр. Растворитель нитробензол был доведен очисткой до стандартной величины ЭДС=0.8 мв в тех же условиях (с тем же милливольтметром с сопротивлением 2167 ом).

Отсчеты ЭДС и электропроводности производились сразу после погружения натрия в жидкость и через определенные промежутки времени, до 15 мин., когда некоторое количество металла успевало перейти в раствор (что заметно повышало электропроводность).

Результаты измерения даны в табл. 45.

Таблица 45

Испытуемые вещества	Наблюдаемые значения ЭДС в мв через				Удельная электропроводность через				
	0 мин.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	0 мин.	1 мин.	5 мин.	10 мин.	15 мин.
Гидрохинон . . .	2.5	2.4	2.4	2.35	0.09	0.137	0.176	0.181	0.190
Хинон	7.3	5.5	5.0	4.4	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
Гидрохинон + хинон	5.45	4.7	4.3	3.9	0.09	0.152	0.191	0.222	0.270
Хингидрон	5.45	5.15	4.8	4.5	0.09	0.09	0.127	0.131	0.142
Пикриновая кислота	25.15	23.6	21.7	21.6	0.554	0.640	0.723	0.800	0.900
Нафталин	1.2	1.2	1.2	1.1	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
Пикриновая кислота + нафт	28.5	23.3	21.2	20	0.549	0.690	0.725	0.810	0.905
Пикрат нафталина	29.8	29.7	29.4	29.1	0.555	0.693	0.750	0.810	0.890

Из чисел этой таблицы видно, что показываемая милливольтметром в нашем приборе величина ЭДС лучше характеризует молекулярное соединение, чем электропроводность.

При хингидроне это затемняется тем, что комплекс дает меньшую ЭДС, чем одна из его составных частей (хинон). В системе пикриновая кислота—

нафталин вполне определенно комплексное соединение дало большую ЭДС, чем активный по отношению к металлам компонент—пикриновая кислота, в то же время в величине электропроводности разница находится в пределах ошибки измерения.

3. Вязкость. Некоторые авторы отмечают, что хорошие результаты при исследовании комплексообразующих систем дает определение внутреннего трения. Так Тихомирова А. М. и Ефремов Н. Н. [26] этим способом обнаружили сингулярные точки у смесей фенола с аминами, например, этиланилином и диэтиланилином, где диаграмма плавкости ничего не дала. В работах Удовенко В. В. [41] метод внутреннего трения применен к системам, составленным из карбоновых кислот и кетонов. Наблюдалось химическое взаимодействие, иногда вполне отчетливое (ацетон и муравьиная кислота), иногда мало заметное. То же подтверждено кривыми плотности.

Для фенола с аминами Удовенко В. В. и Усанович М. И. подтвердили наличие комплексных соединений криоскопическим определением молекулярного веса [42].

4. Поверхностное натяжение также может быть использовано для распознавания молекулярных соединений. Трифионов Н. А. и Мерцлин Р. В. [28] этим путем обнаружили образование комплексов в некоторых из изученных нами систем (напр., фенол, пиперидин).

5. Показатель преломления [16]. Определение показателя преломления было проведено с системами: ацетоуксусный эфир-фенол, нитробензол-фенол, нитробензол-изовалерьяновая кислота, нитробензол—ацетоуксусный эфир.

Никаких отклонений от аддитивности не замечено. Между тем по нашему методу в некоторых из этих систем четко обнаруживаются комплексы.

Таким образом, при исследовании комплексообразующих систем в органической химии предложенный нами способ определения активности по отношению к металлам или дает такие же результаты, какие получаются при применении других методов физико-химического анализа, или оказывается более чувствительным, чем такие методы, как термический анализ, измерение электропроводности и определение показателя преломления.

Как видно из приведенного выше фактического материала, нашим способом можно пользоваться при изучении смесей самых разнообразных веществ, так как металлы могут замещать водород или присоединяться к атомам кислорода, азота, углерода и других элементов в очень многих соединениях. Конечно, в некоторых случаях реакция с металлом может и не пойти в заметной степени или комплексообразование (где-нибудь в другом месте молекулы) окажет мало влияния на эту реакцию. Так, при смешении нитробензола с анилином или диметил-анилином мы не могли по ЭДС обнаружить образования молекулярного соединения, а между тем появление окраски ясно говорит о комплексообразовании. Однако, таких примеров немного, и в общем метод дает химику хорошее средство легко и быстро находить комплексные соединения и определять их состав.

ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ

НЕКОТОРЫЕ ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ НОВОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА

1. Общие соображения

Электрохимические методы имеют большое значение при определении чистоты некоторых веществ. Так, чистота воды лучше всего определяется по электропроводности. На величине электропроводности резко сказываются такие ничтожные следы примесей, которых нельзя обнаружить никакими другими способами. Чрезвычайная чувствительность электропроводности ко всяким загрязнениям заставляет при электрохимических исследованиях особенно тщательно очищать вещества и хранить предназначенные для опыта препараты в запаянных сосудах.

Измеряемая при разработанном нами методе сила тока в замкнутой цепи зависит и от электропроводности и от электродвижущей силы, вызывающей ток. При этом как структурные факторы, так и прибавление к данному веществу других соединений действуют, как правило, на электродвижущую силу и на электропроводность в одном направлении. Отсюда отклонение стрелки гальванометра в нашем приборе должно еще более резко меняться в зависимости от природы самого испытуемого вещества и от содержащихся в нем примесей. Это вполне подтверждается результатами описанных выше опытов с комплексообразующими системами. Мы видели, что предложенный нами метод позволяет обнаружить такие комплексы, образование которых не может быть замечено по электропроводности.

Это заставило ожидать, что и при определении чистоты многих веществ метод окажется очень чувствительным. Если соединение, не реагирующее или трудно реагирующее с металлами, например, с натрием, содержит небольшую примесь другого вещества, весьма активного по отношению к металлу, то количество этой примеси должно определяться легко и точно.

Такой активной примесью в органических веществах особенно часто бывает вода. Достаточно активны по отношению к металлам спирты, фенолы, кислоты, содержание которых, например, в углеводородных смесях должно легко обнаруживаться качественно и определяться количественно этим путем. Если гидроксилсодержащего соединения в исследуемой смеси слишком мало, чтобы оно могло, реагируя с металлом, вызвать заметную силу тока в приборе, то иногда определение такой примеси может быть произведено после прибавления реактива, дающего с нею более активный комплекс. Так, показываемая вольтметром в нашем приборе величина электродвижущей силы, возникающей при реакции фенолов или карбоновых кислот с натрием, возрастает иногда в сотни раз при прибавлении нитросоединений или аминов. Таким образом мы можем еще более повысить чувствительность метода.

Пока по электрохимическому определению чистоты органических соединений нами сделано следующее: а) определено влияние содержания небольших количеств воды в пиридине, уксусной кислоте, феноле; б) разработана методика определения некоторых наиболее активных или резко повышающих активность при комплексообразовании органических соединений в веществах менее активных, например, фенола в бензоле или циклогексаноле; в) подробно изучено влияние различных примесей на свойства нитробензола и фенола. В связи с этим разработаны способы

очистки этих соединений, позволяющие получить их в наиболее электрохимически чистом виде.

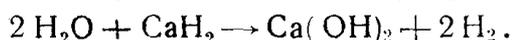
Предлагаемый электрохимический метод исследования может найти применение также при кинетических измерениях (например, определение скорости образования или исчезновения вещества, активного по отношению к металлам). Он приносит пользу и в выяснении направления реакции (далее будут приведены примеры).

Наконец, в неорганической химии тот же метод можно использовать для определения чистоты воды, для анализа некоторых сплавов и. т. д.

II. Определение воды в органических веществах

Для качественного и количественного определения воды в органических соединениях и их смесях пользуются самыми разнообразными методами, в зависимости от природы вещества, с которым имеют дело.

Так, при исследовании высококипящих соединений и смесей, например, смазочных масел, можно отогнать воду с парами прибавленного углеводорода средней летучести, например, ксилола (по Дину и Старку). Содержание воды в разнообразных веществах, не реагирующих с металлами, может быть определено по объему водорода, выделяющегося при прибавлении достаточно активных металлов, например, натрия, а еще лучше с водородистыми металлами, например, с водородистым кальцием, так как при этом выделяется вдвое больше газа:



Для качественного определения воды в спирте используется известная реакция образования синего гидрата медного купороса



при прибавлении к испытуемому спирту безводного купороса.

Иногда смешивают вещество с жидкостью, которая почти не растворяет воды. Например, содержание воды в феноле можно определить с помощью хлороформа.

Для количественного определения воды в смешивающихся с ней жидкостях, например, в этиловом спирте или уксусной кислоте, часто пользуются физическими константами, особенно удельным весом.

Наш электрохимический метод, как будет видно из приведенных ниже примеров, при определении небольших количеств воды в некоторых веществах дает очень хорошие результаты.

Имевшийся у нас препарат пиридина в безводном виде при разбавлении половинным объемом бензола дал с натрием и платиной [41] 4 мв, с 1% H_2O мы получили 8 мв, с 2%—45 мв, с 3%—1150 мв.

В других случаях прямое определение воды оказывалось недостаточно точным, но удавалось сделать метод более чувствительным при помощи третьего вещества, способного давать активный комплекс. Например, уксусная кислота в эквимолекулярной смеси с нитробензолом (по 0.025 г-мол разбавлено бензолом до 6 мл, электроды—натрий и платина) дала 5 мв. При прибавлении 1% воды (по отношению к кислоте) получилось 40 мв, при 2%—75 мв, при 3%—112 мв.

В таблице 46 сопоставлены, на примере фенола с различным содержанием воды, результаты, получаемые по нашему методу, с тем, что дает определение температуры застывания—константы, очень чувствительной к примесям с малым молекулярным весом, т. е. и к воде. При работе по нашему способу фенол брался в нитробензольном растворе (0.0047 г на 5 мл, т. е. 0.01 г-мол на литр).

Процент воды C ₆ H ₅ OH	Темпер. застывания	Наблюдаемые значения ЭДС в мв. через				
		30 сек.	1 мин.	2 мин.	5 мин.	10 мин.
0%	40.92°	3.9	4.8	6.1	14.2	23.0
0.0001	—	4.1	4.8	6.5	14.4	23.4
0.0002	—	4.6	5.0	8.0	15.1	23.8
0.0005	40.85	5.0	7.6	8.8	15.3	23.9
0.001	40.00	5.9	8.2	9.4	15.9	23.7
0.002	—	6.1	8.9	9.7	16.6	25.0
0.005	39.8	6.4	9.2	10.7	18.0	25.5
0.01	39.2	7.3	9.6	11.2	18.9	26.7
0.1	38.75	8.4	10.0	12.5	26.6	—
1	36.90	18.3	21.9	26.4	—	—

Следовательно, даже такая чувствительная к влажности константа, как температура плавления, менее резко меняется (во всяком случае для фенола), чем электродвижущая сила, показываемая милливольтметром в нашем приборе. Надо заметить еще, что определение температуры застывания с точностью до сотых долей градуса требует довольно значительного количества вещества (порядка 25 г), а мы берем в каждом опыте 0.0047 г. фенола.

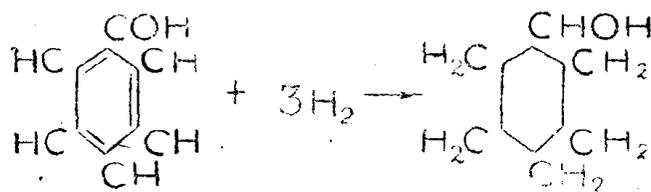
III. Определение содержания органических соединений, отличающихся особенной активностью по отношению к металлам

Определение фенола в бензоле [35]

Примесь фенола к бензолу в количестве до 6% не могла быть обнаружена прямым определением в нашем приборе (даже с натрием и платиной). После прибавления равного объема нитробензола активность раствора по отношению к натрию резко повысилась, несмотря на уменьшение вдвое концентрации фенола. Взятый нами нитробензол показывал 6.2 мв. С различными растворами C₆H₅OH в C₆H₆ при этих условиях получилось: 1%—14 мв, 2%—40 мв, 3%—60 мв, 4%—100 мв, 5%—200 мв.

Определение фенола в циклогексаноле [39, 24]

Циклогексанол готовится технически восстановлением фенола:



Недостаточно очищенный циклогексанол всегда поэтому содержит некоторую примесь фенола. Потребляющая циклогексанол промышленность заинтересована в нахождении быстрого и удобного метода определения его чистоты, в частности определения содержания фенола.

Мы решили использовать то обстоятельство, что только фенол, но не циклогексанол, дает с нитробензолом комплекс, весьма активный по отношению к металлам. Смешивая 1 мл циклогексанола (чистого или с фе-

нолом) с 4 мл нитробензола, получили следующие отсчеты в нашем приборе с натрием и платиной.

Чистый циклогексанол—4.5 мв, с 0.05% фенола—48 мв, с 0, 1% фенола—6.7 мв, с 0.2% фенола—11.8 мв; с 0.3%—20.4 мв; с 0.4%—23.4 мв, с 0.5%—26.45 мв.

Точность не меньше той, какую дает предложенный для этой цели колориметрический метод, а определение проще.

Определение чистоты бензилового спирта [39]

В опытах со смесями спиртов и аминов мы получили ненормально большую величину ЭДС для реакции бензилового спирта с натрием в присутствии триэтиламина. Так как спирт стоял несколько лет и мог частью окислиться в бензойную кислоту, то мы перегнали его над известью. Аномалия в свойствах исчезла.

IV. Определение чистоты и стандартизация нитробензола

Определение чистоты нитробензола

Нитробензол нам пришлось изучить особенно подробно, так как им часто приходится пользоваться при исследовании по нашему методу других органических соединений. Имевшиеся в нашем распоряжении препараты нитробензола давали с натрием и платиной следующие величины ЭДС [15].

Таблица 47

№ п/п	Фирма или организация	Марка	Цвет продукта	Наблюдаемые значения ЭДС мв.
1	Кальбаум	Чистейший	Светложелтый	0.3
2	Кальбаум	Чистый	"	2.6
3	Кальбаум	Очищенный	Светлокоричневый	7.2
4	Кальбаум	Технический	Темнокоричневый	13.8
5	Гослаборреактив	ч. д. а	Светложелтый	2.7
6	Ин-т хим. чистых реактивов		Светложелтый	0.8

Из чисел этой таблицы видно, что чем чище препарат нитробензола, тем менее он активен по отношению к натрию. Наиболее чистым является, очевидно, кальбаумовский $C_6H_5NO_2$ марки „чистейший“. Он давал наименьшую величину ЭДС, которая притом не менялась после очистки самыми разнообразными способами. На втором месте стоял нитробензол Института химически чистых реактивов, далее почти одинаковые между собой препараты Кальбаума „чистый“ и Гослаборреактив „ч. д. а“, а затем кальбаумовский „очищенный“ и, наконец, „технический“.

Поставленное дальше исследование имело целью выяснить: 1) какими примесями в основном были загрязнены препараты нитробензола; 2) как влияет на чистоту нитробензола методика его приготовления; 3) как влияют способы очистки и как нужно вести очистку, чтобы получить продукт высшего качества; 4) как влияют условия хранения.

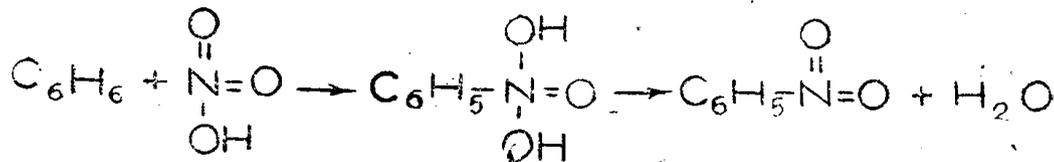
Природа примесей, загрязняющих нитробензол

Довольно обычной примесью в органических веществах является вода. Однако от воды легко избавиться с помощью осушающих средств, например, хлористого кальция, и даже без просушки путем простой пере-

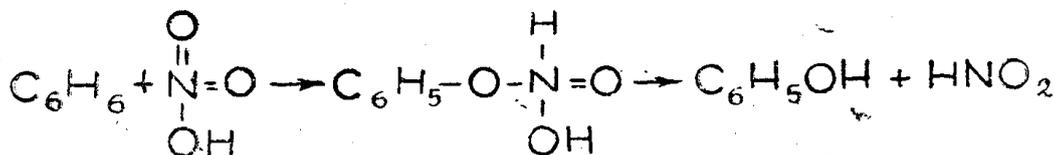
гонки, отбрасывая мутную первую часть дистиллята. Опыты показали, что один и тот же препарат $C_6H_5NO_2$ (гослаборреактив, „ч. д. а“), после 24-часового стояния с водой и простой перегонки, дал 1,7 мв, а подвергнутый сушению хлористым кальцием и потом перегнанный показал 1,6 мв.

Из других примесей в нитробензоле, приготовленном из чистого бензола, могут находиться: а) продукты дальнейшего нитрования, главным образом, метадинитробензол; б) продукты окисления бензола с последующим нитрованием и нитрозированием.

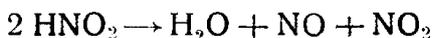
Нормальный ход реакции бензола с азотной кислотой выражается (если не говорить о некоторых подробностях, например, о комплексном соединении) схемой [31, 42]:



Однако уже появление бурых паров указывает на наличие побочного процесса раскисления азотной кислоты и, следовательно, окисления бензола. Этот процесс, вероятно, идет так:



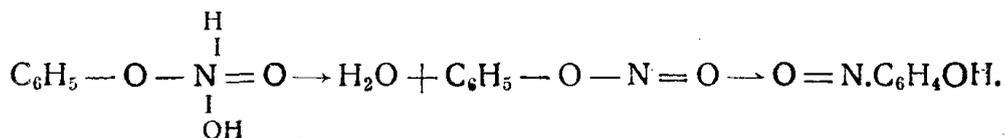
и дальше:



Образующийся фенол будет подвергаться значительно легче самого бензола нитрованию до



а также нитрозированию. Нитрозофенолы, особенно пара, могут получаться и через фенилнитрит:



В таблицах 48-й и 49-й приведены результаты опытов с прибавлением динитробензола, фенола, различных нитрофенолов и нитрозофенолов. Данные первой из этих таблиц получены с чистейшим нитробензолом (ЭДС — 0,3 мв), другая относится к препарату с ЭДС = 0,8 мв [15, 14]. Для ЭДС даны значения, наблюдавшиеся через различные промежутки времени после погружения натрия в раствор. Для сравнения помещены еще величины ЭДС чистого $C_6H_5NO_2$, причем был взят препарат без какой-либо обработки и тот же нитробензол, высушенный $CaCl_2$ и перегнанный. Последний брался и в опытах с примесями.

Мы видим, что даже ничтожные концентрации фенола и некоторых нитро и нитрозофенолов в нитробензоле могут быть обнаружены по нашему методу. Наблюдаемые в нашем приборе величины ЭДС не согласуются при этом с константами электролитической диссоциации взятых соединений. Так 2.6 — динитрофенол имеет большую константу диссоциации ($1.7 \cdot 10^{-4}$), чем 2.4 — динитрофенол ($8 \cdot 10^{-5}$), но дает меньшую ЭДС.

Таблица 48

№№ пп	Примеси	Процент	Наблюдаемые значения ЭДС в мв через		
			0.5 м	5 м	10 м
1	Без примесей (не очищ.)	--	0.5	0.5	0.4
2	Без примесей (очищ.)	—	0.3	0.3	0.3
3	1.3—C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂	0.2	0.3	0.3	0.3
4	1.2—C ₆ H ₄ (NO ₂)OH	0.2	0.6	0.6	0.5
5	1.4—C ₆ H ₄ (NO ₂)OH	0.025	1.2	1.5	2.2
6	1.4—C ₆ H ₄ (NO ₂)OH	0.01	0.8	1.0	1.2
7	1.4—C ₆ H ₄ (NO)OH	0.02	1.0	1.8	2.4

Таблица 49

№№ пп	Примеси	Процент	Наблюдаемые значения ЭДС в мв через		
			в момент погружения	5' мин.	10 мин.
1	Без примесей	—	0.8	0.6	0.6
2	C ₆ H ₅ OH	0.094	13.6	19.1	21.6
3	"	0.0019	1.8	3.0	3.6
4	"	0.00019	0.9	0.9	0.9
5	"	0.000038	0.9	0.8	0.8
6	"	0.000019	0.8	0.6	0.6
7	1.2—C ₆ H ₄ (NO)OH	0.005	0.9	0.6	0.6
8	1.3—C ₆ H ₄ (NO)OH	0.005	1.5	2.4	3.0
9	1.4—C ₆ H ₄ (NO)OH	0.246	24.2	34	95
10	"	0.049	3.6	4.8	6.1
11	"	0.0049	1.5	1.8	2.0
12	"	0.00049	1.1	0.9	0.9
13	"	0.000049	0.8	0.6	0.6
14	1.2—C ₆ H ₄ (NO ₂)OH	0.278	1.5	1.2	1.2
15	"	0.028	0.8	0.8	0.6
16	1.3—C ₆ H ₄ (NO ₂)OH	0.278	13.6	20	30
17	"	0.028	3.6	7.6	9.0
18	"	0.00055	1.2	1.1	1.1
19	1.4—C ₆ H ₄ (NO ₂)OH	0.278	14.3	19.1	25.5
20	"	0.028	1.5	2.2	3.0
21	"	0.0011	0.8	0.8	0.6
22	C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ OH(2,4,1)	0.368	21.7	30	30
23	"	0.0037	5.5	6.6	8.8
24	C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ OH(2,4,1)	0.00037	2.0	2.5	2.5
25	"	0.000074	0.8	0.7	0.7
26	C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ OH(2,6,1)	0.368	21	29	30
27	"	0.0037	5.1	6.0	7.0
28	"	0.00037	1.2	1.4	1.6
29	"	0.000074	0.8	0.7	0.7
30	C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ OH(2,4,6,1)	0.0391	25.2	23.6	21.7
31	"	0.0076	2.4	2.2	2.0
32	"	0.00091	1.3	1.2	1.2
33	"	0.000046	0.8	0.8	0.8

В некомплексообразующем растворителе—бензоле фенол и нитрофенолы показали даже при концентрации 0.5 г-мол на литр лишь очень небольшую ЭДС (таблица 50), значения которой также совершенно не согласовались с константами диссоциации.

Таблица 50

№№ пп	Фенолы	Наблюдаемые значения ЭДС в мв. через			Конст. электр. диссоц.	
		в момент погружения	5 мин.	10 мин.		15 мин.
1	C_6H_5OH	0.5	0.6	0.6	0.6	$0.8 \cdot 10^{-10}$
2	o- $C_6H_4(NO_2)OH$	0.6	0.6	0.4	0.4	$5.6 \cdot 10^{-8}$
3	m- $C_6H_4(NO_2)OH$	0.95	1.5	1.5	1.2	$3.9 \cdot 10^{-9}$
4	p- $C_6H_4(NO_2)OH$	2.2	2.6	3.0	3.0	$5.6 \cdot 10^{-8}$
5	$C_6H_2(NO_2)_3OH$	0.3	0.35	0.35	0.3	$1.6 \cdot 10^{-1}$

Для тех же фенолов были определены величины удельной электропроводности в нитробензольном растворе при 18° (таб. 51). Измерения проводились в тех же условиях, как определение ЭДС, т. е., в присутствии натрия, ионы которого постепенно повышали электропроводность.

Таблица 51

№№ опыт.	Исследуемое вещество	Содержание вещества в процентах	Удельная электропроводность через			
			2 мин.	5 мин.	10 мин.	16 мин.
1	C_6H_5OH	0.188	0.355	0.415	0.430	0.450
2	"	0.038	<0.09	<0.09	0.09	0.09
3	p- $C_6H_4(NO)OH$	0.246	0.36	0.39	0.44	0.45
4	"	0.049	0.20	0.26	0.34	0.36
5	"	0.025	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
6	o- $C_6H_4(NO_2)OH$	0.278	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
7	o- $C_6H_4(NO_2)OH$	0.056	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
8	m- $C_6H_4(NO_2)OH$	0.278	0.285	0.69	1.09	1.20
9	"	0.056	0.167	0.570	0.66	0.705
10	"	0.028	0.09	0.16	0.25	0.40
11	"	0.0056	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
12	p- $C_6H_4(NO_2)OH$	0.278	0.40	0.505	0.68	0.71
13	"	0.056	0.28	0.42	0.50	0.535
14	"	0.028	<0.09	0.10	0.10	0.10
15	$C_6H_2(NO_2)_3OH$	0.046	1.06	1.31	1.53	1.69
16	"	0.0092	0.87	0.89	0.92	0.99
17	"	0.0046	0.43	0.485	0.55	0.565
18	"	0.00092	0.156	0.148	0.145	0.140
19	"	0.000042	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09

Для определения примесей, неспособных к образованию с нитробензолом активных по отношению к металлам комплексов (например, динитробензол), наш способ не подходит; фактически в неочищенном нитробензоле могут быть примеси и того и другого рода. Есть основание думать, что даже те побочные продукты, которые повышают ЭДС, в разных случаях бывают различны. Нами было проведено сравнение препаратов нитробензола, приготовленных нитрованием при 40—45° и 80—110° и разделенных на две фракции с температурой кипения 208—209° и 209—210°. У первого препарата низкокипящая фракция дала ЭДС = 2.6 мв, вышекипящая 2.2 мв, у второго получено соответственно 2.4 мв и 2.8 мв, т. е. активная по отношению к металлам примесь в одном случае перегонялась ниже самого нитробензола, в другом выше. Однако удалить эти примеси простой перегонкой почти невозможно. Так, к нитробензолу с ЭДС = 0.8 мв был прибавлен пара-нитрозофенол в количестве 0,002 моля на литр. Электродвижущая сила поднялась до 2.73 мв и даже после пяти перегонки была равна 2 мв.

Влияние способа приготовления нитробензола

Был поставлен ряд опытов нитрования бензола смесью азотной и серной кислот при одинаковых соотношениях компонентов. На 100 г тщательно очищенного бензола (криоскопический марки „ч. д. а“) брали 120 г азотной кислоты удельного веса 1.456 и 143 г концентрированной серной кислоты уд. веса 1.842. Внешние условия реакции были различны, менялись температура, продолжительность опыта, интенсивность перемешивания (число оборотов мешалки). Очистка продуктов во всех опытах велась одинаково: промывание водой, раствором соды и снова водой, сушение хлористым кальцием и перегонка в пределах 208—210°.

Опыты, поставленные без нагревания на водяной бане (благодаря теплоте реакции температура поднималась до 50—55°) и при одинаковом перемешивании (250—300 оборотов в минуту), но с различным временем нитрования, дали следующий результат (таблица 52).

Таблица 52

№№ пп	Продолж. опыта	Выход $C_6H_5NO_2$ в процентах	Темпер. кипения исслед. фракции	ЭДС в мв через		
				0.5 мин.	5 мин.	10 мин.
1	10 мин.	85.5	208—209°	1.2	1.0	0.9
2	30 мин.	91.2	“	1.8	1.6	1.4
3	1 час	92.7	“	3.2	3.25	3.3
4	2 часа	93.3	“	0.5	0.8	0.5
5	4 часа	92.0	“	1.2	1.0	0.8
6	5 часов	90.7	“	1.4	1.2	1.0

В таблицах 53 и 54 даются результаты опытов, проведенных при нагревании на водяной бане без взбалтывания, но в разные промежутки времени, и в течение одинакового времени (30 минут), но при различной интенсивности перемешивания.

Таблица 53

№№ пп	Продолж. нагрев. на вод. бане	Выход в процентах	Темпер. кип. исслед. фрак.	ЭДС в мв через		
				0.5 мин.	5 мин.	10 мин.
1	5 мин.	84.4	208—209°	3.0	2.5	2.5
2	10 мин.	86.0	“	3.5	2.8	2.6
3	15 мин.	87.8	“	4.8	6.2	6.8
4	20 мин.	90.2	“	5.8	8.4	10.8
5	25 мин.	91.5	“	5.4	7.8	8.4
6	30 мин.	90.8	“	4.6	4.8	5.2
7	60 мин.	87.9	“	4.2	4.3	4.5

Таблица 54

№№ пп	Температура реакции	Число обор. мешалки в минуту	Темпер. кип. исслед. фракции	ЭДС в мв через		
				0.5 м.	5 м.	10 м.
1	40—45°	100—150	208—209°	4.2	4.6	4.8
2	40—45°	250—300	“	3.4	3.6	3.2
3	55—60°	100—150	“	4.0	4.4	4.5
4	55—60°	200	“	3.2	3.0	2.7
5	55—60°	300	“	2.0	1.8	1.4

Наконец, таблица 55 дает значения ЭДС для препаратов, полученных при одинаковом перемешивании (200—250 оборотов в минуту) и при одинаковой продолжительности нагревания, но при различных температурных условиях. Для исследования везде бралась фракция продукта с температурой кипения 208—209°.

Таблица 55

№№ п.п.	Температ. нитрования	Выход $C_6H_5NO_2$ в процентах	ЭДС в мв через		
			0.5 мин.	5 мин.	10 мин.
1	40—45°	85.8	2.6	2.8	2.6
2	45—50°	90.5	2.5	2.2	1.8
3	50—55°	92.2	1.8	1.4	1.2
4	55—60°	94.7	1.3	1.1	0.8
5	60—65°	96.4	1.2	1.0	0.85
6	75—80°	96.8	1.6	1.3	1.2
7	80—110°	88.2	2.4	2.0	1.8

Из чисел этих четырех таблиц следует, что примеси, повышающие ЭДС реакции нитробензола с натрием, образуются в особенно значительном количестве при недостаточном перемешивании реагирующих веществ или при температурах ниже 50° и выше 80°. Влияет также продолжительность опыта. Продолжительное нагревание на водяной бане, которое обычно рекомендуется для достижения полноты нитрования, вредно отражается на качестве нитробензола, а при недостаточном перемешивании еще и уменьшает его выход.

Маляревский [17], изучая процесс нитрования в заводских условиях, также нашел, что хорошее перемешивание реагирующей смеси является решающим для чистоты продукта, температура же может быть повышена как раз до 80°. Он указывает еще, что при соблюдении этих условий и в присутствии избытка бензола образование динитробензола весьма незначительно.

Очистка нитробензола

Желая получить для работы препарат возможно лучшего качества и имея в своем распоряжении нитробензол Гослаборреактива с ЭДС = 8 мв, т. е. довольно плохой*), мы попробовали прежде всего очистить его простой перегонкой. Пробовали также применять сушение хлористым кальцием, промывание водой и, наконец, промывание двунормальным раствором едкого натра. После каждой очистки определялась ЭДС реакции с натрием. Результаты серии опытов с этим образцом нитробензола приведены в таблице 56.

Таблица 56

№№ п.п.	Способ обработки	ЭДС в мв. через		
		0.5 мин.	5 мин.	10 мин.
1	Без обработки	8.0	6.2	4.6
2	Перегнан один раз	4.5	3.8	2.6
3	Высушен $CaCl_2$ и отогнан второй раз	2.2	1.8	1.75
4	Стоял с $CaCl_2$ 24 ч., но не перегнан	12.6	10.6	9.8
5	Стоял с водой 24 ч. и отогнан	1.7	1.2	1.0
6	Стоял с водой 24 ч., высушен и отогнан	1.6	1.4	1.3
7	Стоял с водой 46 ч., высушен и отогнан	1.2	0.8	0.6
8	Стоял с водой 12 дней, высушен и отогнан	2.9	2.2	1.7
9	Стоял с водой 6 мес., высушен и отогнан	1.8	1.4	1.2
10	Обработка $NaOH$, высушен и отогнан	0.6	0.55	0.55
11	Повторно такая же обработка	0.3	0.3	0.3

*) Полученные позже препараты давали меньшие значения ЭДС.

Как и следовало ожидать, лучшие результаты дало промывание щелочью. Интересно, что сушение хлористым кальцием без последующей перегонки повышало ЭДС. Возможно образование комплекса. Повторным промыванием щелочью, сушением и перегонкой нам удалось довести до стандартной ЭДС = 0.3 мв все имевшиеся образцы нитробензола. Наиболее загрязненный препарат марки „технический“ потребовал для этого четырех обработок: (ЭДС = 13.8 → 8.0 → 2.6 → 0.8 → 0.3 мв); очищенный — трех (7.2 → 3.0 → 0.7 → 0.3); чистый — двух (2.6 → 0.8 → 0.3); также нитробензол Гослаборреактива (2.7 → 0.8 → 0.3); для препарата института химически чистых реактивов оказалось достаточно однократной очистки.

В работе Ключко М. В. „Физико-химический анализ неводных растворов“ [7] применялся в качестве растворителя нитробензол, который автор думал особенно хорошо обезводить фосфорным ангидридом. В указанной работе отмечено однако, что препарат был слабо зеленого цвета. Предполагая возможность образования здесь также какого-нибудь соединения, мы определили ЭДС образцов нитробензола, очищенного нашим методом и стоявшего потом в течение определенного времени в запаянных пробирках над P_2O_5 (таблица 57).

Т а б л и ц а 57

№№ пп	Время сушен.	Последующая обработка	ЭДС в мв через		
			0.5 мин.	5 мин.	10 мин.
1	5 мин.	без отгонки	10	12	12.5
2	5 мин.	отогнан	1.5	1.5	2
3	3 часа	„	2	2.2	2.2
4	6 часов	„	2.4	2.5	2.7
5	12 часов	„	6.1	15	16.4

Электропроводность всех этих препаратов оставалась постоянной.

Очевидно, хотя фосфорный ангидрид является хорошим осушающим средством, в данном случае применение его надо считать нежелательным, т. к. нитробензол подвергается при осушке какому-то изменению. Лучше обрабатывать препарат щелочью, сушить хлористым кальцием, а от последних следов воды освобождаться тщательной фракционированной перегонкой.

Изменение нитробензола при хранении

При стоянии, особенно на свету и в присутствии воздуха, нитробензол, как и многие другие органические соединения, темнеет. Мы проследили за изменением при различных условиях чистого $C_6H_5NO_2$ (был взят препарат с ЭДС = 0.8 мв) и $C_6H_5NO_2$ с примесью нитро и нитрозофенолов. Взяли также препарат, высушенный фосфорным ангидридом. Таблица 58 показывает, как менялась ЭДС изученных нами препаратов после стояния в течение 4 или 6 месяцев.

Из таблицы видно, что наиболее чистый образец нитробензола меньше изменил свои свойства при хранении, чем нитробензол, содержащий небольшие количества нитрофенолов и особенно паранитрозофенола. Это сказывается не только на ЭДС, но и на цвете препаратов. То же замечалось у $C_6H_5NO_2$, приготовленного при температурах ниже 50° и выше 80° или с недостаточным перемешиванием. Стойкость к действию света значительно увеличивается, если сохранять вещество под водой.

Из всего сказанного о нитробензоле следует, что по величине ЭДС, возникающей при реакции с натрием, действительно, можно быстро и

Таблица 58

Примеси	Условия хранения	ЭДС в мв через		
		0.5 мин.	5 мин.	10 мин.
1. Без примесей	В запаянн. пробир. без возд. на свету 6 месяцев	1.35	1.35	1.35
2. "	С неб. кол. воздуха на свету 6 месяцев	1.4	1.35	1.35
3. 0.005% _o — о — NO ₂ C ₆ H ₄ OH	Свежеприготовлен.	0.9	0.6	0.6
4. "	Через 4 месяца	1.5	1.7	1.7
5. 0.005% _{om} — NO ₂ C ₆ H ₄ OH	Свежеприготовлен.	1.5	2.4	3.0
6. "	Через 4 месяца	13.5	13.8	14
7. 0.005% _{op} — NO ₂ C ₆ H ₄ OH	Свежеприготовлен.	1.06	1.06	1.06
8. "	Через 4 месяца	10.9	10	9.7
9. Стоявший 5 м. над P ₂ O ₅	Свежеприготовлен.	6.5	6	5.4
10. "	Через 6 месяцев	9.9	7.6	6.9
11. 0.005% _{op} — NOC ₆ H ₄ OH	Свежеприготовлен.	1.5	1.8	1.9
12. "	Через 4 месяца	16.2	12.2	11.9

просто определять чистоту этого соединения. Предлагаемый способ позволил разработать наиболее выгодную методику получения продукта и его очистки и вполне может быть применен для контроля производства в заводских условиях.

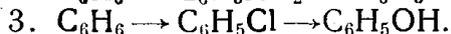
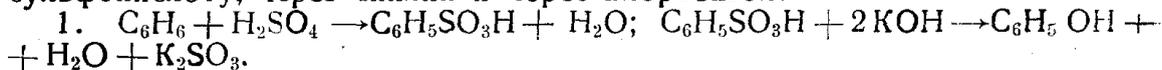
V. Определение чистоты и стандартизация фенола

Фенол синтетический и каменноугольный

Главными источниками промышленного получения фенола служат:

а) Карболовое масло каменноугольного дегтя. Из этого масла фенолы извлекают щелочью, затем выделяют в свободном виде кислотами.

б) Бензол, из которого можно приготовить фенол синтетически через сульфокислоту, через анилин и через хлорбензол:



Наибольшее применение находит первый из этих синтетических методов.

Получение каменноугольного фенола проще, но значительно сложнее здесь оказывается очистка продукта. Если извлеченный из каменноугольного дегтя препарат подвергнуть самой тщательной очистке обычными методами (среди которых основное место занимает перегонка), то мы получаем фенол совершенно бесцветный и по всем общепринятым константам (прежде всего по температуре плавления) вполне одинаковый с синтетическим. Однако этот фенол имеет более неприятный запах и быстрее изменяет цвет при хранении. Очевидно, в нем остаются еще следы каких-то примесей. Синтетический фенол готовится из бензола, который сам по себе легче может быть получен в более чистом виде, кроме того в процессе дальнейшего превращения бензола в фенол происходит еще дополнительная очистка.

Не обнаруживаемая обычными методами испытания разница между препаратами фенола различного происхождения заметно сказывается при промышленном использовании продукта. Так, некоторые виды приготовляемых из фенола пластмасс получают более бесцветными и прозрачными, если взят более чистый фенол. Из каменноугольного фенола получается пикриновая кислота худшего качества и т. д. Это заставляет обратить вни-

вание на разработку методов очистки, которые позволили бы из каменноугольного фенола готовить продукт, не уступающий по качеству синтетическому, а также на нахождение более точных способов определения чистоты. *)

Желая выяснить, насколько чувствительным окажется наш метод к примесям, загрязняющим каменноугольный фенол, мы решили сравнить в нашем приборе образцы каменноугольного фенола разной очистки с синтетическим продуктом, полученным из бензола через сульфокислоту и из анилина путем диазотирования с последующим нагреванием в водном растворе.

Взятый для исследования препарат каменноугольного фенола представлял собой светлорозовую кристаллическую массу, снизу окрашенную в светлокоричневый цвет. С водным едким натром давал прозрачный буроватый раствор, после однократной перегонки над прокаленным сернокислым натрием имел вид бесцветных кристаллов с температурой плавления 39°. Перегонка была проведена 5 раз, причем все полученные препараты испытывались на ЭДС.

Фенол из анилина получен в виде бесцветных кристаллов. Очистка его производилась сушением над Na_2SO_4 и двукратной перегонкой. Продукт имел точку плавления 39.6°. Из натриевой соли бензолсульфокислоты был приготовлен фенол (тоже бесцветные кристаллы) с температурой плавления 40°.

Для электрохимического исследования брались нитробензольные растворы с содержанием 0.0047 фенола в 5 мл, т. е. 0.094% или 0.01 г-мол на литр. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, взятый как растворитель, дважды промывался едким натром и после осушки перегонялся (т. кипения 210.5°). Опыты ставились в приборе с электродами из натрия и платины. Температура 16—18°. Результаты приведены в таблице 59.

Таблица 59

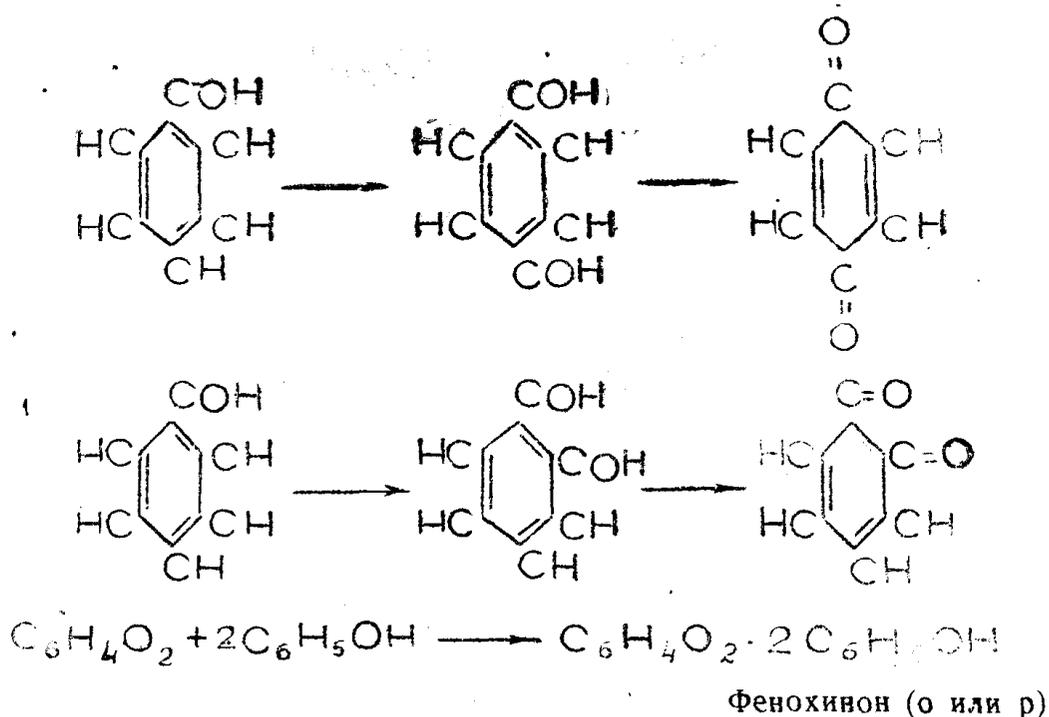
№№ п. п.	Образцы фенола	Наблюдаемые значения ЭДС в мв через				
		0.5 мин.	1 мин.	2 мин.	5 мин.	10 мин.
1	Фенол из сульфокислоты	3.9	4.8	6.1	14.8	23
2	Фенол из анилина	4.6	6.1	9.1	18.9	27
3	Каменноугольный фенол без перегонки	20.2	27.6	29.8	>30	—
4	То же после 1 перегонки	8.7	12.8	17.9	27.3	
5	То же после 2-й	6.3	12.2	16.4	26.1	
6	То же после 3-й	5.4	10.9	13.0	25.7	
7	То же после 4-й	5.2	8	9.9	25.5	
8	То же после 5-й	5.2	7.9	9.7	25.4	

Таблица показывает, что синтетический фенол по нашему методу сразу можно отличить от каменноугольного. При этом в феноле, извлеченном из каменноугольного дегтя, есть, очевидно, примеси, которые простой перегонкой не удастся удалить. Пятая перегонка уже не изменила даваемую взятым образцом величину ЭДС, и это значение ЭДС значительно превосходило то, что наблюдалось для фенола синтетического. Два синтетических препарата тоже заметно отличались один от другого. Полученный из сульфокислоты был чище приготовленного из анилина. Может быть, это различие происходило от недостаточной чистоты взятого анилина, а возможно, что при самих реакциях диазотирования и разложения диазосоединений появляются какие-нибудь побочные продукты, которые не могут быть удалены применяемой дальше очисткой.

*) Работа выполнена Б. А. Грандильевским под руководством одного из нас.

Влияние различных примесей на свойства фенола.

Весьма характерным признаком, отличающим каменноугольный фенол от синтетического, является то, что первый при хранении быстрее окрашивается. Непосредственной причиной появления окраски, несомненно, является окисление воздухом. Фенол при этом переходит сначала в гидрохинон и пирокатехин, они окисляются дальше в пара- и орто-хиноны, а последние образуют с фенолом ярко окрашенные фенохиноны.



Тот факт, что у каменноугольного фенола окисление идет быстрее, объясняют влиянием примесей. При этом одни авторы считают, что решающая роль в этом отношении принадлежит металлам, например, меди, свинцу, железу, которые попадают или из заводской аппаратуры или из стекла. По мнению других ученых, фенол сначала поглощает из воздуха аммиак, образуя фенолят аммония, затем образуется фенолят металла и с примесью водорода последний дает окрашивающее вещество—фенеритрен. Возможно, что порча фенола зависит от соединений альдегидного характера, от индола, наконец, от сернистых соединений группы тиофена, чем, весьма возможно, объясняется и неприятный запах каменноугольного фенола. Вполне могут содержаться в каменноугольном феноле крезолы, фенолы с двумя гидроксильными группами и дифениловый эфир. Некоторые из этих соединений образуются в качестве побочных продуктов и при синтетическом приготовлении фенола.

Было проведено испытание влияния на показываемую фенолом в нашем приборе электродвижущую силу добавки небольших количеств орто-, мета- и пара-крезолов, пирокатехина, резорцина, дифенилового эфира, а также фенохинона, присутствующего в окисленном феноле, и воды. Опыты ставились в прежних условиях (см. таблицу 59), т. е. в нитробензольном растворе, с металлами натрием и платиной. Были взяты образцы фенола из сульфокислоты и каменноугольного фенола после двух, трех и четырех перегонки. Результаты даются в таблицах 60 и 61.

Таблица 60

Опыты с синтетическим фенолом

№№ п. п.	Примеси	ЭДС в мв через				
		0.5 мин.	1 мин.	2 мин.	5 мин.	10 мин.
1	Без примесей	3.9	4.9	6.1	14.2	23
2	0.1% H ₂ O	6.1	7	9.6	21.4	28.5
3	0.1% фенохинона	7.1	10	12.2	20	27
4	0.1% H ₂ O + 0.1% фенохинона	6.9	10.6	20	24.5	> 30
5	0.1% о-крезола	6.0	11.2	14.7	23.6	> 30
6	0.1% м-крезола	4.4	10.0	13.3	19.8	> 30
7	0.1% р-крезола	4.15	5.4	12.1	18	26.8
8	0.1% пирокатехина	5.0	11.0	14.1	24	> 30
9	0.1% резорцина	5.3	11.4	12.6	28.4	> 30
10	0.1% дифенил. эфира	5.0	7.0	10.0	16.7	26.7

Таблица 61

Опыты с каменноугольным фенолом

№№ п. п.	Обработка и примеси	ЭДС в мв через				
		0.5 мин.	1 мин.	2 мин.	5 мин.	10 мин.
1	Двукратная перегонка без примесей	6.3	12.2	17.9	26.1	> 30
2	0.1% H ₂ O	8.7	20.6	24.2	28.7	
3	0.1% фенохинона	7.5	18.1	14.5	27	
4	0.1% H ₂ O + 0.1% фенохинона	9.1	10.9	19.8	27	
5	0.1% о-крезола	7.1	10.7	21.4	29	
6	0.1% м-крезола	6.9	16.2	20	28	
7	0.1% р-крезола	5.2	16	18.4	26	
8	0.1% пирокатехина	6.8	19	21.9	29	
9	0.1% резорцина	7.4	20.3	22.4	29	
10	0.1% дифенилового эфира .	6.0	13	16.3	26.8	
	Трехкратная перегонка					
11	Без примесей	5.4	10.9	13.0	25.7	
12	0.1% H ₂ O	9.0	18.4	22.7	28.7	
13	0.1% фенохинона	8.4	9.4	12.7	29	
14	0.1% H ₂ O + 0.1% фенохинона	9.0	10.1	20.1	—	
15	0.1% о-крезола	7.0	18.0	19.4	27	
16	0.1% м-крезола	6.4	15.1	16.3	26.4	
17	0.1% р-крезола	5.4	14.0	16.3	27.0	
18	0.1% пирокатехина	6.1	19.0	20.4	29	
19	0.1% резорцина	7.0	19.4	22	29	
20	0.1% дифенилового эфира .	6.0	12	16	27	
	Четырехкратная перегонка					
21	Без примесей	5.2	8.9	9.9	25.4	
22	0.1% H ₂ O	8.4	10.0	12.5	26.6	
23	0.1% фенохинона	7.3	8.3	13.3	23.3	
24	0.1% H ₂ O + 0.1% фенохинона	9.0	11.0	14.1	20.3	
25	0.1% о-крезола	7.0	17.4	19.2	26.4	
26	0.1% м-крезола	6.8	15.0	16.9	26	
27	0.1% р-крезола	5.4	13.6	16.0	25	
28	0.1% пирокатехина	7.1	19.1	21.6	29	
29	0.1% резорцина	5.9	18.6	20.4	28	
30	0.1% дифенилового эфира .	5.6	12.0	16.2	27	

Из сопоставления данных двух последних таблиц вытекает: 1) что все вещества, взятые нами в качестве примесей к фенолу, повышали даваемую последним электродвижущую силу; 2) что каменноугольный фенол всегда со всеми примесями показывал большую ЭДС, чем синтетический.

Влияние условий хранения.

Для выяснения влияния на фенол внешних факторов, именно света и воздуха, были поставлены следующие опыты с фенолом синтетическим (из сульфокислоты) и каменноугольным различной степени очистки: 1) образцы фенола хранились в запаянных ампулах в темноте; 2) хранение в запаянных же ампулах, но на свету; 3) хранение в открытых сосудах в эксикаторе с хлористым кальцием, в темноте; 4) то же, но на свету.

Каждый образец испытывался на ЭДС (в описанных выше условиях) через 1, 2, 3 и 6 месяцев.

Опыты дали такой результат (табл. 62).

Таблица 62

№ п. п.	Качество фенола и условия хранения	Наблюдаемые значения ЭДС в мв через											
		0.5 минут				1 минуту				2 минуты			
						Время хранения							
		1 м.	2 м.	3 м.	6 м.	1 м.	2 м.	3 м.	6 м.	1 м.	2 м.	3 м.	6 м.
1	Синт. фенол, запаян. в темноте	5.0	5.0	5.2	5.4	8.0	8.4	8.9	9.0	9.3	10.0	10.4	10.6
2	То же откр. в темн.	5.2	5.4	6.8	7.0	9.6	9.8	10.0	10.3	12.0	13.0	13.2	13.6
3	То же зап. на свету	5.0	6.0	6.0	6.0	8.5	8.6	8.7	9.0	13.0	13.6	13.7	13.8
4	„ открыт. на свету	6.0	6.9	7.1	7.2	10.0	9.9	10.7	11.2	15.8	16.2	17.3	17.6
5	Каменноуг. фенол после 2 перег., запаян. в темноте	7.8	8.2	9.4	10	13.6	15.6	16.3	16.5	17.2	18.6	19.1	20
6	То же откр. в темноте	7.9	9.6	10.1	11.3	13	15	17	17.8	17.9	19.9	21.1	21.8
7	То же зап. на свету	10.0	12.6	13.8	14.1	14.8	16.9	17.4	18	17.9	20.6	20.9	21.4
8	„ открыт. на свету	12.4	14.5	15.2	16.2	18.1	19.2	21	21.9	19.6	20	24	25
9	Каменноуг. фенол после 3 перег., зап. в темноте	6.6	9.8	10.3	11.3	11.5	15.3	16.0	16.8	13.6	19.2	20	20
10	То же откр. в темноте	7.8	9.9	11	12	12	14.4	17	17.3	14.7	19.3	20	21.3
11	„ зап. на свету	7.8	10.9	11.4	12	11.2	16.3	17	17.6	13.9	20	20.4	21
12	„ откр. на свету	11.2	13	15.6	16.3	12.4	16.7	20.6	21.4	14.8	18.4	21.3	24.1
13	Каменноуг. фенол после 4 пер., запаян. в темноте	6.0	9.1	11.6	13	9.1	10.2	15	16.7	15.7	18	19.3	20.6
14	„ откр. в темноте	7.8	10	11.1	13	10.1	12.3	16	16.3	16.8	19.1	20	21
15	„ запаян. на свету	6.9	10.5	11.4	12	8.7	16	16.3	17	13.5	20	20.6	20.6
16	„ откр. на свету	10.3	11.9	12.7	14	12.1	14.6	18.4	20.1	14.45	20	21	21.4

Цвет синтетического фенола во всех опытах остался неизменным. Все образцы каменноугольного фенола при хранении заметно окрашивались, причем интенсивность окраски заметно уменьшалась с увеличением числа перегонки. Например, образцы опытов 5 и 6 даже через 6 месяцев только немного порозовели.

Приведенные в таблице данные показывают, что все образцы каменноугольного фенола, даже тот, который был подвергнут четырехкратной перегонке, изменяются при хранении сильнее синтетического фенола, хотя последний все-таки заметно повышает даваемую им ЭДС даже при хранении в запаянной ампуле и в темноте. Хранение на свету или при доступе воздуха усиливает это изменение.

Что касается влияния отдельных внешних факторов, то сравнение действия воздуха и света не дает возможности сделать определенный вывод о том, какой из них сильнее изменяет фенол при хранении. Оба вместе действуют значительно энергичнее. При этом разница между синтетическим и каменноугольным фенолом становится еще более заметной.

Было прослежено также изменение при хранении в разных условиях препаратов фенола, содержащих небольшие количества воды, фенохинона, мета-крезола, частично еще с орто-крезолом, пара-крезолом, пиро-

катехином и резорцином. Эти опыты, подобно предыдущим, были проделаны с фенолом из сульфокислоты и с каменноугольным, перегнанным два, три и четыре раза. Испытывалось хранение в запаянных ампулах в темноте и на свету и в открытых сосудах тоже в темноте и на свету.

Результаты этих опытов показали, что из прибавленных к синтетическому фенолу примесей наиболее повышают даваемую им ЭДС при хранении мета-крезол, пирокатехин и резорцин. Вода, фенохинон, ортокрезол, паракрезол и дифениловый эфир действуют значительно слабее, хотя смесь воды с фенохиноном также оказывает сильное влияние. Синтетический фенол с водой, фенохиноном, орто и пара-крезолами и дифениловым эфиром повышал ЭДС меньше, чем каменноугольный фенол даже после четырех перегонки. Влияние условий хранения в общем таково же, как и для образцов фенола без примесей, т. е. свет и воздух вместе действуют сильнее, чем каждый из этих факторов по отдельности.

Производились наблюдения также над изменением окраски исследуемых препаратов. Результаты в общем получились аналогичные тому, что давало определение ЭДС.

Очистка каменноугольного фенола

Для очистки каменноугольного фенола от вредно влияющих на него примесей предлагались реагенты различного характера: а) окислители, например, хромовая смесь; б) восстановители, как цинковая пыль, хлористое олово, сернистый газ; в) конденсирующие катализаторы, например, хлористый алюминий, хлористый цинк, фтористый бор.

Так как природа находящихся в феноле вредных примесей до сих пор с достоверностью не выяснена, то при выборе метода очистки пришлось пойти чисто эмпирическим путем. Была проведена обработка каменноугольного фенола реагентами разных типов, иногда в разных условиях. Затем определялась даваемая полученными продуктами электродвижущая сила для свежеприготовленных препаратов, а для некоторых из этих препаратов—еще после нескольких месяцев хранения.

Обработка цинковой пылью и железными опилками велась путем простой перегонки над этими веществами. После действия кислотных реактивов (хромовая смесь, фосфорный ангидрид) и хлоридов алюминия, железа, олова фенол перегонялся с содой или обрабатывался едким натром. Наконец, в необходимых случаях его сушили прокаленным сернистым натрием и потом уже перегоняли.

Критерием чистоты служила величина электродвижущей силы, определенная в описанных выше условиях, т. е. в нитробензольном растворе с металлами натрием и платиной.

В таблице 63 приводятся результаты нескольких предварительных опытов. (см. стр. 76).

Наиболее удовлетворительные результаты дала обработка каменноугольного фенола хромовой смесью. Хромовая смесь содержала 3 г двухромового калия и 4 г серной кислоты в 100 мл и бралась в количестве 5 г на 100 г фенола. Иные соотношения давали фенол, более отличающийся по ЭДС от синтетического.

Довольно хорошая очистка получилась также с хлорным железом. Действие последнего было изучено подробнее, причем прослежено влияние воды (безводное $FeCl_3$ или 50% раствор), количества взятого реагента, последующей обработки и других условий. В таблице 64 приведены результаты опытов с хлорным железом, хлористым алюминием, хлористым цинком и двуххлористым оловом в безводном состоянии и в растворе. В таблице 65 сопоставлены данные, полученные только с безводным $FeCl_3$ в разных условиях. Фенол везде брался каменноугольный двойной де-

Таблица 63

№№ п. п.	Качество препарата или способ очистки	Наблюдаемые значения ЭДС в мв через				
		0.5 мин.	1 мин.	2 мин.	5 мин.	10 мин.
1	Синтетический фенол . . .	3.9	4.8	6.9	14.9	18.9
2	Каменноуг. фенол до очистки	8.7	12.8	17.9	27.3	>30
3	Перегонка над Zn пылью .	5.9	10.9	15.8	26.1	30
4	Fe	6.1	11.1	16.2	26.3	>30
5	Твердый AlCl ₃ и NaOH . . .	6.0	10.9	18.3	26.8	30
6	P ₂ O ₅ и NaOH	7.5	9.1	14.2	18.2	29
7	Хромовая смесь и NaOH . .	4.7	5.6	11.6	17.1	22
8	Твердый FeCl ₃ (1%) и перегон. над прок. Na ₂ CO ₃	6.0	7.8	8.9	20.6	27
9	Тверд. FeCl ₃ (2%) и Na ₂ CO ₃ прокал.	5.0	6.0	8.7	18	22
10	Тверд. SnCl ₂ и Na ₂ CO ₃ . . .	6.4	11	10.6	22.4	25

Таблица 64

№№	Качество препарата или способ очистки	Наблюд. значения ЭДС в мв через				
		0.5 мин.	1 мин.	2 мин.	5 мин.	10 мин.
1	Синтетический фенол	3.9	4.8	6.06	14.3	23
2	Каменноугол. фенол без очистки .	6.3	12.2	16.35	26.1	
3	2% безводного FeCl ₃	5.9	7.0	9.6	15.0	24.9
4	2% вод. раст. FeCl ₃ (50%)	9.0	8.9	12.9	25	27
5	2% безвод. AlCl ₃	6.0	10	15	20	30
6	2% водн. AlCl ₃ (50%)	8.4	11.6	18.3	22.3	29.6
7	2% безвод. ZnCl ₂	6.0	7.9	11.2	23.6	29.7
8	2% водн. ZnCl ₂ (50%)	9.0	12.0	19.9	23.0	29.8
9	2% безвод. SnCl ₂	6.5	8.9	11.6	22.6	29.1
10	2% водн. SnCl ₂	8.0	11.0	13	24	29.6

Таблица 65

№	Способ очистки каменноуг. фенола	Наблюдаем. значения ЭДС в мв через				
		0.5 мин.	1 мин.	2 мин.	5 мин.	10 мин.
1	1% безв. FeCl ₃ при 50° и перег. над Na ₂ CO ₃	6.0	7.5	11.8	20.3	27.4
2	1% безв. FeCl ₃ при 50° и обраб. NaOH и H ₂ SO ₄ с посл. перег. .	5.6	7.3	10.9	19.9	26.3
3	2% безв. FeCl ₃ при 50°, перег. с Na ₂ CO ₃	6.2	7.3	9.6	15	24.9
4	2% безв. FeCl ₃ при 50°, обр. NaOH и H ₂ SO ₄	5.9	7.0	9.6	18	25
5	1% безв. FeCl ₃ , вторично перегн. с Na ₂ CO ₃	6.0	6.3	9.3	16.9	24.1
6	1% безв. FeCl ₃ , втор., обр. NaOH и H ₂ SO ₄	5.6	6.1	9.4	17	25
7	2% безв. FeCl ₃ , втор., перег. с Na ₂ CO ₃	6.0	7.2	9.0	15	24
8	2% безв. FeCl ₃ , втор., обраб. NaOH и H ₂ SO ₄	5.3	6.1	9.0	15	24.2
9	2% безв. FeCl ₃ 1 раз при 70° (3 час.) перег. с Na ₂ CO ₃ 2 раза .	4.1	5.0	8.0	14.3	23
10	2% безв. FeCl ₃ (70° 3 час.), перег. с Na ₂ CO ₃ , потом обраб. хром. см.	4.1	4.6	7.4	14.3	23
11	3% безв. FeCl ₃ (50°) перег. с Na ₂ CO ₃	7.4	9.6	11.2	24.6	29

Таблица 66

Хранение в запаянных пробирках и в темноте

Способ очистки	Время хранения											
	Свежий препарат			1 месяц			3 месяца			6 месяцев		
	Наблюдаемые значения ЭДС в мв через											
	0.5 мин.	1 мин.	5 мин.	0.5 мин.	1 мин.	5 мин.	0.5 мин.	1 мин.	5 мин.	0.5 мин.	1 мин.	5 мин.
1. Перег. с цинк. пылью	5.9	10.9	26	7.3	11	26	7.2	11.7	27	10.2	24	25
2. 1 ⁰ / ₁₀ раствора FeCl ₃ и Na ₂ CO ₃	5.9	7.9	22	6.3	8	21	6.3	8	22	6.2	21.3	21.4
3. 2 ⁰ / ₁₀ раствора FeCl ₃ и Na ₂ CO ₃	5.7	7.9	18	6.2	7.8	19	6.3	9.3	18	19	21	20
4. 1 ⁰ / ₁₀ безв. FeCl ₃ и Na ₂ CO ₃	6.0	7.5	20	7.0	8.0	21	7.5	8.2	28	8	9.3	18.6
5. 1 ⁰ / ₁₀ безв. FeCl ₃ , NaOH, H ₂ SO ₄	5.6	7.2	20	6.0	8.0	20	7.2	8.0	18	7.6	8.6	19
6. 2 ⁰ / ₁₀ безв. FeCl ₃ и Na ₂ CO ₃	6.2	7.3	18.6	6.5	8.0	20	7.0	8.0	19	6.9	10	18
7. 2 ⁰ / ₁₀ безв. FeCl ₃ и двукрат. обработ. Na ₂ CO ₃	4.1	5.1	14.3	4.3	5.0	15	5.0	6.0	15	5.1	7	17
8. 2 ⁰ / ₁₀ безв. FeCl ₃ , Na ₂ CO ₃ , хром. смесь	4.1	4.6	14.2	4.2	5.0	15	4.7	5.9	15.2	5.2	7	17

Таблица 67

Хранение в запаянных пробирках на свету

Способ очистки	Время хранения											
	Свежий препарат			1 месяц			3 месяца			6 месяцев		
	Наблюдаемые значения ЭДС в мв через											
	0.5 мин.	1 мин.	5 мин.	0.5 мин.	1 мин.	5 мин.	0.5 мин.	1 мин.	5 мин.	0.5 мин.	1 мин.	5 мин.
1. Перег. с цинк. пылью	5.9	10.9	26	6.9	13.8	27	7.1	11.2	28	7.3	12	28
2. 1 ⁰ / ₁₀ раствора FeCl ₃ , Na ₂ CO ₃	6.1	7.9	22	7.2	8.6	24	7.9	8.9	24	8.9	24	24
3. 2 ⁰ / ₁₀ раствора FeCl ₃ , Na ₂ CO ₃	5.7	7.9	18	6.2	8.3	20	6.9	9.3	25	7.4	10.2	25
4. 1 ⁰ / ₁₀ безв. FeCl ₃ , Na ₂ CO ₃	6.0	7.5	21	7.1	8.6	21	7.6	9	21	8.0	21.5	22
5. 1 ⁰ / ₁₀ безв. FeCl ₃ , NaOH, H ₂ SO ₄	5.6	7.2	20	5.9	8.1	20	7.2	10	21	8.1	21	26
6. 2 ⁰ / ₁₀ безв. FeCl ₃ , Na ₂ CO ₃	6.2	7.3	19	6.6	7.8	19	7.1	8.3	20	7.4	8.6	20
7. 2 ⁰ / ₁₀ безв. FeCl ₃ , 2 раза Na ₂ CO ₃	4.1	5.0	14.3	5.3	6.2	15	6.0	7.2	16	6.2	7.3	17
8. 2 ⁰ / ₁₀ безв. FeCl ₃ , Na ₂ CO ₃ , хром. смесь	4.1	4.6	14.2	5.2	6.4	15	5.6	7.0	17	5.9	7.3	19

Таблица 68

Хранение на воздухе в темноте

Способ очистки	Время хранения											
	Свежий препарат			1 месяц			3 месяца			6 месяцев		
	0,5 мин.	1 мин.	5 мин.	0,5 мин.	1 мин.	5 мин.	0,5 мин.	1 мин.	5 мин.	0,5 мин.	1 мин.	5 мин.
1. Перег. с цинк. пылью	5.9 мв	7.9	22	7.3	11,2	27	8.0	11.3	27	10.4	24	28
2. 1 ⁰ / ₁₀ раствора FeCl ₃ , Na ₂ CO ₃	5.9	10.9	26	6.5	9.0	21	7.0	8.2	23	7.8	13.8	25
3. 2 ⁰ / ₁₀ раствора FeCl ₃ , Na ₂ CO ₃	5.7	7.9	18	6.0	7.0	20	6.8	9.4	21	7.2	9.8	21
4. 1 ⁰ / ₁₀ безв. FeCl ₃ , Na ₂ CO ₃	6.0	7.5	20	6.0	6.4	18	7.9	12.6	21	7.0	9.7	21
5. 1 ⁰ / ₁₀ безв. FeCl ₃ , NaOH, H ₂ SO ₄	5.6	7.2	20	6.4	8.1	21	7.4	9	19	7.8	8.9	18
6. 2 ⁰ / ₁₀ безв. FeCl ₃ , Na ₂ CO ₃	6.2	7.3	19	6.5	8.3	21	7.5	9.2	19	7.9	8.7	19
7. 2 ⁰ / ₁₀ безв. FeCl ₃ , 2 раза Na ₂ CO ₃	4.1	5.0	14.3	4.2	5.2	15	6.0	7.9	15	5.2	7.0	17
8. 2 ⁰ / ₁₀ безв. FeCl ₃ , Na ₂ CO ₃ , хром. смесь . . .	4.1	4.6	14.2	4.3	5.0	16	4.8	6.2	16	6.0	8.3	19

Таблица 69

Хранение на воздухе и на свету

Способ очистки	Время хранения											
	Свежий продукт			1 месяц			3 месяца			6 месяцев		
	0.5 мин.	1 мин.	5 мин.	0.5 мин.	1 мин.	5 мин.	0.5 мин.	1 мин.	5 мин.	0.5 мин.	1 мин.	5 мин.
1. Перег. с цинк. пылью	5.9 мв	7.9	22	6.9	9.0	24	8.1	9.1	25	8.3	10	25
2. 1 ⁰ / ₁₀ раствора FeCl ₃ , Na ₂ CO ₃	5.9	10.9	26	6.9	12	28	8.2	11.3	28	9.9	13.6	28
3. 2 ⁰ / ₁₀ раствора FeCl ₃ , Na ₂ CO ₃	5.7	7.9	18	6.2	8.2	21	6.4	9.7	25	6.9	11.6	27
4. 1 ⁰ / ₁₀ безв. FeCl ₃ , Na ₂ CO ₃	6.0	7.5	20	7.4	8.3	21	7.9	8.9	25	10	12	26
5. 1 ⁰ / ₁₀ безв. FeCl ₃ , NaOH, H ₂ SO ₄	5.6	7.2	20	6.3	8.6	21	8.0	8.9	22	8.6	11	24
6. 2 ⁰ / ₁₀ безв. FeCl ₃ , Na ₂ CO ₃	6.2	7.3	19	6.9	8.4	21	8.0	16	24	8.0	13	22
7. 2 ⁰ / ₁₀ безв. FeCl ₃ , 2 раза Na ₂ CO ₃	4.1	5.0	14	5.4	6.9	15	5.9	8.0	15	6.3	8.2	18
8. 2 ⁰ / ₁₀ безв. FeCl ₃ , Na ₂ CO ₃ , хром. смесь . . .	4.1	4.6	14	5.6	7.2	15	6.0	8.0	16	7.9	10	17

стилляции. При сравнении действия безводных и водных реагентов очистка продолжалась 2 часа при 50°, и дальше фенол перегонялся над безводным Na_2CO_3 .

Так как очень важным критерием чистоты фенола является сохранение свойств при продолжительном хранении, то необходимо было поставить соответствующие опыты с препаратами каменноугольного фенола, очищенными с помощью того или иного реагента. В этом отношении изучены, главным образом, препараты, очищенные хлорным железом, но был взят еще один образец фенола, перегнанного над цинковой пылью. Этот образец представлял интерес потому, что он очень хорошо сохранил цвет даже в течение нескольких месяцев.

Изучаемые препараты хранились до 6 месяцев в различных условиях, именно в запаянных пробирках и в открытых сосудах, в темноте и на свету. Электродвижущая сила определялась так же, как во всех предыдущих случаях, т. е. в том же приборе с натрием и платиной, в нитробензольном растворе такой же концентрации.

Результаты приведены в таблицах 66, 67, 68, 69.

Как показывают приведенные в последних таблицах числа, препараты с наименьшей ЭДС и мало изменяющиеся при хранении получают при комбинированной очистке каменноугольного фенола: безводным хлорным железом, содой и хромовой смесью. Хлорное железо представляет слабый окислитель и кроме того реагент конденсирующего действия. Хромовая смесь действует, как окислитель. Сода удаляет кислоты, например, выделяющийся при обработке FeCl_3 хлористый водород. По величине ЭДС для свежих образцов и по изменению ЭДС при хранении в разных условиях полученные препараты почти неотличимы от синтетического фенола из сульфокислоты. Такие препараты хорошо сохраняют и цвет. Очистка цинковой пылью хорошо задерживает появление окраски, но дает фенол, резко отличающийся от синтетического по ЭДС.

Таким образом, при феноле, подобно тому, как было показано для нитробензола, наш метод тоже является хорошим способом быстрого определения чистоты продукта. С помощью этого метода контроля удалось легко сделать выбор между многими способами, предложенными для очистки каменноугольного фенола. Разработанная методика, с применением дешевых реагентов и с очень малым их расходом, конечно, заслуживает внимания для опробования на производстве.

VI. Исследование продуктов реакций

Большая чувствительность нашего электрохимического метода заставляла ожидать, что он окажется полезным при исследовании смесей, образующихся при некоторых реакциях органической химии, особенно при реакциях окисления. Окислительные процессы очень часто приводят к образованию кислот, а как раз кислоты, даже в весьма малых количествах, хорошо могут быть индивидуализированы нашим способом.

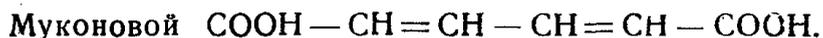
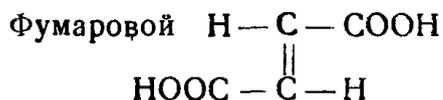
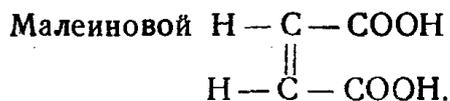
Пока изучены в этом отношении три реакции:

1) Окисление бензола раствором марганцевого ангидрида в четыреххлористом углероде*). Реакция шла бурно. В результате ее большая часть израсходованного бензола окислилась до CO_2 . Кроме того было получено очень небольшое количество (около 0.2 г) бесцветных кристаллов, представлявших, как надо было думать, какую-то карбоновую кислоту, а вероятнее, смесь кислот (на что указывала очень неопределенная температура плавления). Этих кристаллов было слишком

*) Сделано одним из нас совместно с Ломакиной.

мало для исследования обычными методами. Поэтому решили применить наш способ, позволяющий оперировать с ничтожными порциями вещества

При окислении бензола можно было ожидать образования кислот:



Наличие значительных количеств последних двух кислот исключалось, так как кристаллы хорошо растворялись в воде. Из остальных кислот щавелевая легче всех возгоняется. Поэтому смесь была помещена в длинную тонкостенную стеклянную трубку, открытую с одного конца, и погружена в стаканчик с глицерином, предварительно нагретый до 100—105°.

После того, как на холодных стенках трубки появились бесцветные кристаллы, трубка была оттянута на огне, и запаянный конец ее нагревался еще около двух часов при 150°.

Кристаллы, собранные потом со стенок трубок, исследовались по отдельности. При этом было замечено, что возгоняемое вещество отличалось хорошей растворимостью в воде. Кристаллы из запаянной части растворялись значительно хуже, чем до нагревания. Это могло зависеть от перехода малеиновой кислоты в фумаровую.

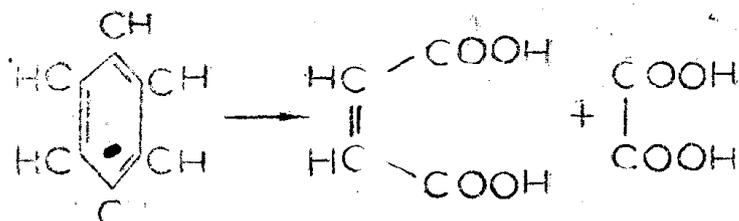
Дальше обе порции кристаллов были растворены в смеси ацетона с водой (1:5 по объему, концентрация исследуемого вещества в растворе 0.1%) и испытаны в нашем приборе. Результаты даны в таблице 70, где приведены также значения ЭДС для чистых кислот щавелевой, малеиновой и фумаровой.

Таблица 70

№№	Испытуемое вещество	Наблюд. ЭДС в мв с металлами				
		Fe	Cu	Zn	Sn	Pb
1.	Исслед. кристаллы до нагревания . . .	225	40	385	200	150
2.	Возгоняемые кристаллы	240	60	400	250	186
3.	Оставшиеся кристаллы до промывания водой	175	40	325	50	125
4.	Те же кристаллы после промывания водой	150	25	310	5.0	110
5.	Щавелевая кислота	250	65	400	255	175
6.	Малеиновая кислота	170	25	350	5.8	140
7.	Фумаровая кислота	150	20	300	3.8	110

Сравнение приведенных в таблице чисел ясно показывает, что возгонившиеся в трубке кристаллы представляли почти чистую щавелевую кислоту; осталась в трубке (после нагревания) фумаровая кислота с примесью малеиновой, от которой она была очищена путем промывания водой. Наконец, первоначально полученная смесь состояла, главным образом, из

кислот малеиновой и щавелевой, т. е. общее направление окисления бензола марганцевым ангидридом таково:



2) Окисление этилена перманганатом калия (44).

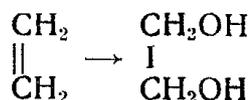
3) Окисление ацетилена перманганатом калия (44).

В обоих опытах брали 0,1% раствор KMnO_4 в воде, через который пропускали этилен и ацетилен до полного исчезновения окраски перманганата. Бурый осадок двуокиси марганца отфильтровывался и фильтрат исследовался методом ЭДС с платиной и несколькими активными металлами.

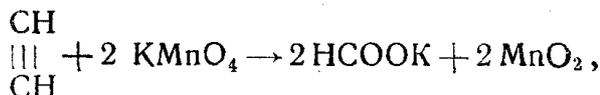
Таблица 71

Исследуемая жидкость	Наблюдаем. ЭДС в мв с металлами							
	Mg	Al	Fe	Cu	Zn	Cd	Sn	Pb
1. Раствор KMnO_4	120	2.5	0.5	0.2	40	10	0.5	40
2. Раствор после пропускания C_2H_4	120	2	0.4	0.2	40	8	0.4	36
3. Раствор после пропускания C_2H_2	260	12	5	6	180	45	7	65

При окислении этилена не только не происходит повышения ЭДС, а наоборот, для некоторых металлов она становится даже несколько меньше. Это можно объяснить тем, что в данных условиях окисление идет только до образования гликоля:



После пропускания ацетилена наблюдалось резкое увеличение ЭДС для всех металлов. Предполагая, что здесь могла образоваться муравьиная кислота, конечно, в виде калиевой соли:



поставили следующий опыт: теоретически вычисленное (в предположении, что реакция полностью идет в указанном направлении) количество муравьинокислого калия растворялось в воде, и раствор испытывался на ЭДС.

Таблица 72

Исследуемое вещество	Наблюдаемая ЭДС в мв с металлами							
	Mg	Al	Fe	Cu	Zn	Cd	Sn	Pb
H.COOK	255	11	5	4	180	45	5	64

Совпадение достаточно хорошее.

Таким образом, в простейших случаях уже прямое определение ЭДС для полученного при окислении раствора много говорит о направлении.

процесса. Иногда приходится подвергнуть полученный продукт еще некоторой обработке и потом уже воспользоваться нашим способом, причем применение этого способа позволяет значительно сократить время, упрощает самую процедуру исследования и дает возможность определить направление реакции с очень незначительным количеством вещества. В последнем отношении предлагаемый нами метод должен быть поставлен в один ряд с другими методами микрохимического анализа.

VII. Некоторые применения нового электрохимического метода в неорганической химии

4) Определение чистоты воды

Задача быстрого определения чистоты питьевой воды, воды для различных технических надобностей и т. д. весьма интересует и здравоохранение и все отрасли народного хозяйства. Только в литературе за несколько последних лет можно найти целый ряд работ, направленных на разрешение этой задачи. Так, предлагают отличать кипяченую воду от сырой капельным методом по свободной и связанной углекислоте [6] или титрованием соляной кислотой в присутствии розоловой кислоты в качестве индикатора [3]. Щелочность речной воды определяют также по электропроводности, пропуская ток от элемента Даниэля через трубку с испытуемой жидкостью и гальванометр [1]. По электропроводности же, с ламповым мостиком, предлагают контролировать кислотность сточных вод заводов [2].

Наш электрохимический метод проще, так как здесь вместо постороннего гальванического элемента используется элемент, в который налита сама испытуемая жидкость.

Метод должен быть и более чувствительным: ЭДС применяемого у нас элемента тоже зависит от чистоты исследуемой воды.

Сделанные предварительные опыты с образцами сырой воды (водопроводной), воды, нагретой до 80°, и кипяченой воды вполне подтвердили ожидания.

Таблица 73

Образцы воды	Наблюдаемая ЭДС (при 20°) мв с металлами				
	Fe	Cu	Zn	Sn	Pb
1. Сырая вода	80	15	200	25	40
2. Та же вода, нагретая до 80°	60	10	120	20	35
3. Кипячая вода	30	8	80	15	30

В таблице 74-й приводим сравнение результатов определений в нашем приборе с тем, что дает измерение электропроводности обычным способом с помощью мостика Уитстона. Опыты были сделаны с препаратами дистиллированной воды разной очистки.

С наиболее активным из взятых металлов—цинком—два крайних по чистоте препарата воды показали разницу в 6 раз, а по электропроводности они отличались менее, чем в 3 раза. Очень большую разницу дало применение медного или свинцового электрода. Надо отметить, кроме того, еще разницу в отношении отдельных металлов к разным примесям, которые могут быть в воде. Например, с цинком вода, очищенная однократной перегонкой с перманганатом, дала большую величину ЭДС, чем

Таблица 74

Образцы воды	Показания прибора в мв с металлами					Электропроводность
	Fe	Cu	Zn	Sn	Pb	
1. Обыкновенная дистиллированная вода	4	3	12	5	7	$9.43 \cdot 10^{-6}$
2. Та же вода после однократной перегонки	2	0.4	7	2.5	1	$5.56 \cdot 10^{-6}$
3. То же после 2-й перегонки	1.5	0.3	4	1.5	0	$4 \cdot 10^{-6}$
4. То же после 3-й перегонки	1.5	0.4	4	2	0	$4 \cdot 10^{-6}$
5. Обыкновенная дистиллированная вода, очищенная однократной перегонкой с $KMnO_4$	2	0.2	5	2	0	$4 \cdot 10^{-6}$
6. Та же вода после второй перегонки с $KMnO_4$	1.5	0	2	1.5	0	$3.3 \cdot 10^{-6}$

вода, очищенная просто двукратной или трехкратной перегонкой, с медью же—наоборот. Эта разница, конечно, может быть использована для определения природы находящихся в воде примесей. Надо думать, что так можно будет, например, отличить щелочную воду от кислой, может быть, удастся определить наличие аммиака или разлагающихся органических остатков и т. д. Одним из нас сконструирован портативный карманный прибор, пользуясь которым, можно определять качество воды в любых условиях—в лабораториях, аптеках, больницах, производить испытание питьевой воды при полевых работах и т. п.

Исследование растворов солей

а) Исследование солей карбоновых кислот [44]. Пока изучены нашим методом только соли уксусной кислоты с различными катионами. Бралась растворы солей в дистиллированной воде. Концентрация была 0.1%, температура 18—20°, аппаратура та же, какой пользовались в опытах со свободными кислотами (вторым электродом во всех случаях служил платиновый тигель).

Результаты измерений приведены в таблице 75-й, где даны еще величины ЭДС для уксусной кислоты той же концентрации и для воды, служившей растворителем.

Таблица 75

Исследуемые соединения	Наблюд. ЭДС в мв с металлами				
	Fe	Cu	Zn	Sn	Pb
1. H_2O	4	3	12	5	7
2. CH_3COOH	60	5	115	15	50
3. CH_3COONa	1	0	160	3	55
4. CH_3COOK	0	0	110	1	70
5. CH_3COONH_4	100	2	195	30	75
6. $(CH_3COO)_2Mg$	1	0.8	145	6	55
7. $(CH_3COO)_2Ca$	1	0.3	185	5	50
8. $(CH_3COO)_2Co$	0	0	105	1	25
9. $(CH_3COO)_2Cu$	2	1	300	5	90
10. $(CH_3COO)_2Zn$	1	1	110	2	36
11. $(CH_3COO)_2Ba$	1	1	155	2	60
12. $(CH_3COO)_2Pb$	1	1	170	5	55
13. $(CH_3COO)_2Sr$	0.5	0	20	4	11

Как показывают полученные числа, пока нельзя уловить какую-либо закономерность в зависимости наблюдаемых в нашем приборе значений ЭДС от природы и свойств взятых для исследования соединений. Элек-

тропроводность раствора во всяком случае не имеет здесь решающего значения. Вода имеет электропроводность во много раз меньшую, чем растворы, например, уксуснокислого натрия или калия, и показываемая вольтметром нашего прибора величина ЭДС для цинка и свинца во много раз больше в растворах этих солей, чем в чистой воде; но при железе, меди и олове мы имеем, напротив, резкое снижение электродвижущей силы для солей сравнительно с водой. Вытеснение металлом водорода или другого металла тоже не играет ведущей роли. Цинк может вытеснить водород из уксусной кислоты, но никак не вытеснит натрия или кальция из их ацетатов, а ЭДС для Zn получается большая с CH_3COONa и $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$, чем с CH_3COOH и т. д.

Происходящие в этих опытах процессы несомненно сложны. Для выяснения их необходимы дополнительные исследования. Однако определенно можно сказать, что резкие колебания значений ЭДС при разных металлах электродов и разных катионах солей смогут найти применение в аналитической практике. Так, с уксуснокислым аммонием, также с уксусной кислотой, железо дало значительно большую ЭДС, чем олово, и несколько большую, чем свинец; с солями же калия, натрия, кальция, магния, цинка, меди (хотя медь легко им вытесняется из солей), свинца, бария, кобальта, хрома—езде железо оказывается много менее активным, чем свинец, несколько менее активно, чем олово, а иногда даже сравнивается по величине ЭДС с наименее активным металлом—медью. Олово при уксуснокислом хrome уступает свинцу по ЭДС менее, чем в 3 раза, а при уксуснокислом калии—в 70 раз. В чистой воде эти два металла имеют почти одинаковую активность.

Интересно изучить этим же методом соли других кислот, как органических, так и минеральных, притом с большим рядом катионов, в разных растворителях и при разных концентрациях. Сделанное в этой обширной области до сих пор должно рассматриваться лишь как предварительные опыты, показывающие, что эти исследования заслуживают внимания и в теоретическом и практическом отношении.

б) Определение малых концентраций электролитов. В двух работах Рашкован Б. А. (25) описываются опыты применения такого же по существу метода, как у нас, к определению малых концентраций некоторых неорганических солей. Сконструированный автором этих статей прибор состоял из следующих частей: 1) электроды—ртуть и амальгамированная медь; 2) наливаемый между ними слабый водный раствор исследуемой соли; 3) гальванометр с малым сопротивлением. Опыты были проведены прежде всего с растворами азотнокислого серебра концентрации от 0.0002N до 0.0043N. Полученные результаты довольно хорошо выражались уравнением:

$$\lg y = \lg x + C,$$

где y —показание гальванометра, x —нормальность раствора, а C —постоянные для данных условий. Отклонения были от -5% до $+5\%$. Автор находит, что этим способом можно определять концентрацию до 0.00001N, а может быть, и еще меньше. Та же методика была применена к нитратам натрия, калия, аммония, кальция, стронция, бария, меди, цинка, алюминия, железа. При этом оказалось, что соли железа и меди отклоняются от общего правила.

Анализ сплавов и определение чистоты металлов

Если взять сплав двух металлов, резко отличающихся друг от друга по наблюдаемой в нашем приборе (при соприкосновении с какой-либо кислотой или другим подходящим реагентом) электродвижущей силе, то

можно рассчитывать определить этим методом состав сплава. В этом направлении пока сделаны опыты только с наиболее доступными сплавами олова со свинцом [44].

Взятые сплавы были приготовлены из возможно более чистых препаратов указанных металлов (марки „Кальбаум“; аналитические данные: олово 99.9%, свинец 99.99%). Металлы брались в определенных соотношениях, сплавливались в фарфоровом тигле, и в жидкость погружалась стеклянная трубка с внутренним диаметром 4 мм. С помощью резиновой груши некоторое количество жидкого сплава вбиралось в трубку, и последняя, еще в горячем состоянии, погружалась в воду. Полученные таким образом металлические стержни были однородны и имели зеркально-гладкую поверхность. Эти стержни погружались в водный или водноацетонный раствор кислоты, налитый в платиновый тигель нашего прибора. Условия опыта были в точности такие же, как при исследовании карбоновых кислот с применением чистых металлов: тот же гальванометр, концентрация кислоты 0.1%, комнатная температура.

Со сплавами пока испытаны 6 монокарбоновых и 5 дикарбоновых кислот. Результаты даются в таблицах 76-й и 77-й, причем в первой из них помещены значения ЭДС, полученные со сплавами, отличающимися друг от друга по составу последовательно на 10% того и другого металла. Во вторую таблицу выделены числа, относящиеся к сплавам, содержащим 90 и более процентов олова или свинца.

Таблица 76

Раств.	Кислоты	Sn Pb	Наблюд. ЭДС в мв со сплавами, содержащими проценты										
			100 0	90 10	80 20	70 30	60 40	50 50	40 60	30 70	20 80	10 90	0 100
Вода	H ₂ .COOH		35	45	53	58	60	75	75	80	90	90	0
	CH ₃ .COOH		15	40	50	55	55	55	60	60	65	65	50
	CH ₃ .CH ₂ .COOH		14	10	30	30	30	30	30	35	45	45	45
	CH ₃ .(CH ₂) ₂ .COOH		13	12	25	45	50	50	50	50	55	55	45
	(CH ₃) ₂ CH.COOH		14	7	18	30	40	45	45	45	50	50	45
	CH ₃ .(CH ₂) ₃ .COOH		10	9	22	33	35	40	40	45	50	50	50
	COOH.COOH		135	120	120	120	120	120	110	110	110	110	175
	Янтарная		12	20	30	43	50	55	55	55	55	55	60
	Малеиновая		25	13	45	60	90	95	95	95	95	95	140
	Фумаровая		7	5	10	20	45	90	90	90	105	110	110
Фталевая		1.7	3	8	15	43	73	75	70	90	90	95	
Вода + ацетон	H.COOH		5	18	20	20	35	40	40	40	45	50	50
	CH ₃ .COOH		2	4	9	11	12	15	15	18	18	18	35
	CH ₃ .(CH ₂ .COOH		4	4	10	12	14	18	19	23	23	23	24
	CH ₃ .(CH ₂) ₂ .COOH		2	4	9	10	13	15	15	16	18	18	20
	(CH ₃) ₂ CH.COOH		5	4	9	11	13	15	16	17	20	21	20
	CH ₃ .(CH ₂) ₃ .COOH		2	2	5	7	8	10	10	13	13	14	16
	COOH.COOH		1.5	95	95	95	95	95	95	90	80	65	85
	Янтарная		8	6	14	17	17	23	35	35	40	45	45
	Малеиновая		2	9	55	55	55	65	65	65	70	70	60
	Фумаровая		1	10	23	43	43	50	50	50	55	60	60
Фталевая		1.5	3	15	38	40	45	45	49	55	55	55	

Числа этих таблиц показывают, что отмечаемые нашим прибором значения ЭДС с изменением состава сплава меняются иногда без определенной правильности. В некоторых случаях сплавы давали большую или меньшую ЭДС, чем оба взятых металла в чистом виде. Поэтому для каждого типа сплавов методика определений должна быть предварительно разработана на образцах известного состава. Необходимо установить, каким электродом лучше пользоваться, в каком растворителе, в какой концентрации.

Таблица 77

Раств.	Кислоты	Sn Pb	Наблюдаемая ЭДС в мв. со сплавами, содержащими проценты									
			100 0	99 1	98 2	95 5	90 10	10 90	5 95	2 98	1 99	0 100
Вода	H.COON		35	30	35	45	45	90	95	95	95	100
	CH ₃ .COON		15	40	40	40	40	65	65	65	65	66
	CH ₃ .CH ₂ .COON		14	10	10	10	10	45	45	45	45	45
	CH ₃ .(CH ₂) ₂ .COON		13	7	8	12	12	55	55	55	55	45
	(CH ₃) ₂ CH.COON		14	4	5	7	7	50	50	50	50	45
	CH ₃ .(CH ₂) ₃ .COON		10	6	6	8	9	50	50	50	50	50
	COON.COON		135	120	120	120	120	110	110	105	100	98
Янтарная		12	8	8	8	8	55	55	55	55	60	
Вода+ацетон	H.COON		5	8	10	15	18	50	55	60	60	50
	CH ₃ .COON		2	4	4	4	4	18	35	35	35	35
	CH ₃ .CH ₂ .COON		4	3	3	4	4	23	24	24	24	24
	CH ₃ (CH ₂) ₂ .COON		2	4	4	4	4	18	40	40	40	20
	(CH ₃) ₂ CH.COON		5	3	3	3	4	21	40	40	40	20
	CH ₃ .(CH ₂) ₃ .COON		2	2	2	2	2	14	16	16	16	16
	COON.COON		95	95	95	95	95	65	67	67	67	68
	Янтарная		8	2	2	3	6	45	45	45	45	45
	Малеиновая		2	2	2	2	9	70	80	80	80	60
	Фумаровая		1	2	3	3	10	60	60	60	60	60
Фталевая		1	1	2	3	3	55	55	55	55	55	

Выполнив эту предварительную работу, мы будем иметь очень простой и быстрый метод анализа, вполне пригодный для использования в производственных лабораториях.

Так, консервная промышленность заинтересована в быстром определении примеси свинца к олову. По нашему способу это определение займет всего несколько минут, и чувствительность метода не меньше, чем при обычных аналитических методах.

Сказанное относится, конечно, только к бинарным сплавам. Примесь третьего металла очень усложнит картину. Однако там, где нет надобности определить состав сплава или природу примесей, которые содержит взятый образец металла, а нужно только знать степень его чистоты, задача может быть решена очень просто. В качестве одного электрода (удобно в виде тигля или цилиндра) возьмем образец металла стандартной чистоты, другой электрод приготовим из испытуемого металла. Электролит подберем так, чтобы он был наиболее чувствителен к обычным на данном предприятии загрязнениям в металле. Если наблюдаемая в этих условиях ЭДС очень мала (меньше установленной стандартной величины), то образец достаточно чист. Поставленные опыты с электролитической и технической медью [16] показали, что электроды из меди разного качества дают в нашем приборе весьма заметную ЭДС. Даже при таком мало активном электролите, как бутиловый спирт, ЭДС равнялась 0.65 мв.

Можно надеяться, что нашим методом удастся легко и быстро определять стойкость металлов к коррозии. Интересно также проследить влияние на ЭДС физической и механической обработки металла: закалки,ковки, прокатки и т. д.

Выводы

1. Авторами разработан новый электрохимический метод определения активности органических соединений по отношению к металлам. Метод основан на измерении силы тока в замкнутой цепи, источником энергии в которой является реакция изучаемого соединения с металлом.

2. Предложенный метод дает хорошие результаты при определении строения многих органических веществ. Так, при реакции спиртов с натрием первичные, вторичные и третичные спирты резко отличаются друг от друга по показаниям гальванометра в нашем приборе. Наблюдается хороший параллелизм с тем, что дает определение скорости реакции тех же спиртов с амальгамой натрия, карбоновыми кислотами, их ангидридами, хлорангидридами и т. д. Параллелизм оказался значительно лучшим, чем при сравнении с константами скорости величин разности потенциалов при соприкосновении спиртов с амальгамой натрия.

В карбоновых кислотах можно (при подходящем подборе металлов) определять число карбоксиллов, наличие боковых цепей, спиртовых групп и др. Интересно, что кислоты в чистом виде или в бензольном растворе показали (по нашему способу) меньшую активность к металлическому натрию, чем первичные спирты с таким же скелетом.

Замечены резкие различия в активности карбонильных соединений в зависимости от состава и строения молекулы (альдегиды, кетоны и сложные эфиры, энолизируемые и неспособные к энолизации соединения). Весьма различно вели себя энолизируемые и неэнолизируемые нитросоединения и нитрилы, жирные или ароматические амины и пиридиновые основания. Таким образом, метод пригоден и для определения строения некоторых соединений с двойной или тройной связью.

3. Показываемая гальванометром в нашем приборе сила тока для некоторых соединений с активным водородом резко возрастает при прибавлении альдегидов, кетонов, сложных эфиров, нитросоединений, аминов. Из соединений первой группы карбоновые кислоты и фенолы дают этот эффект в большей степени, чем спирты. Повышение силы тока наблюдалось иногда и при смешении веществ, не имеющих активного водорода, например, хинона, с ароматическими аминами или нитросоединениями. Описанное явление можно объяснить только комплексобразованием.

4. На нескольких примерах показано, что максимумы силы тока соответствуют составу молекулярных соединений. Некоторые из образующихся комплексов (из них 5 новых) удалось выделить в кристаллическом виде. Более 40 новых соединений обнаружены, но не выделены.

5. Найдено, что данный метод позволяет находить молекулярные соединения иногда там, где термический анализ и определение электропроводности не дают положительного результата.

6. Применение к комплексообразующим системам разных пар металлов (натрий-платина, цинк-медь) давало максимумы при смесях одинакового состава, что делает этот способ более надежным.

7. Предложенный нами метод дает также хорошие результаты при определении чистоты органических соединений и может быть рекомендован в качестве экспрессметода контроля производства продуктов органической химической промышленности. Определение чистоты занимает лишь несколько минут и может быть произведено везде. Прибор чрезвычайно прост и портативен, и для работы с ним не нужно ни нагревания, ни посторонней электроэнергии.

8. Тот же способ может быть применен при исследовании и технических испытаниях неорганических веществ. Так можно определить чистоту воды не менее быстро, проще и точнее, чем по электропроводности. Можно анализировать некоторые сплавы, определять чистоту металлов и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вайнштейн Г. М.—Дистанционное определение речной воды по показаниям гальванометра. Водоснабжение и санитарная техника. № 8—9, стр. 57. 1938.
2. Гельгрин Е. Х. и Ларионов Ю. А.—Контроль за сточными и промывными водами с помощью лампового вольтметра. Зав. лабор. 9, № 2, стр. 191. 1940.
3. Гольдштейн М. В.—Метод отличия кипяченой воды от сырой. Лабор. практика, № 2—3, стр. 26. 1939.
4. Загребин В.—Константы скорости образования простых эфиров. Ж.Р.Ф.—Х.О. 31, стр. 19. 1899.
5. Игонин Л. А.—Термодинамика равновесия и скорость химической реакции спиртов с амальгамой натрия. Диссертация, защищенная в Совете ТГУ, 1940.
6. Иохельсон Д. В.—Капельный метод отличия кипяченой воды от сырой. Гигиена и санитария, № 2, стр. 35. 1937.
7. Ключко М. А.—Физико-химический анализ неводных растворов. Изв. Ак. наук. серия хим. № 3, стр. 664. 1937.
8. Кондырев Н. В. и Юрьев В. И.—О потенциалах некоторых металлов в эфирных растворах MgJ_2 . ЖОХ, 7, стр. 2903. 1937.
9. Коновалов Д. П.—Об электропроводности растворов. Ж.Р.Ф.—Х.О. 24, 440 1892; 25, 192. 1893.
10. Он же—Тепловые явления для смешения аминов с кислотами. Ж.Р.Ф.—Х.О. 25, 5 211. 1893.
11. Кулев Л. П.—К методике анализа карбоновых кислот. Изв. ТИИ, 59, № 3, стр. 103 1942.
12. Он же.—О природе комплексов фенолов с аминами. ЖОХ. 5 1566, 1935.
13. Кулев Л. П. и Грандильевский Б. А.—Исследование комплексов хивона с другими ароматическими соединениями.
14. Он же.—Электропроводность и электродвижущая сила нитробензольных растворов нитросоединений (печатается).
15. Кулев Л. П. и Иванов Б. В.—Определение чистоты и стандартизация нитробензола. Изв. Томск. пед. ин-та, т. 1. 1939.
16. Куликова Р. М.—Применение различных металлов при исследовании органических соединений методом электродвижущей силы. Диссертация, защищенная в Ученом Совете ТГУ. 1944.
17. Маляревский—Журн. хим. пром. IV. № 5, стр. 399. 1927.
18. Меншуткин Н. А.—Исследование образования уксусных эфиров первичных спиртов. Ж.Р.Ф.—Х.О. 9, стр. 326. 1877.
19. Он же—Образование уксусных эфиров вторичных спиртов. Ж.Р.Ф.—Х.О. 9, стр. 346 1877.
20. Он же—Исследование образования уксусных эфиров третичных спиртов. Ж.Р.Ф.—Х.О. 10, стр. 367. 1878.
21. Он же.—Влияние состава алкоголей на скорость этерификации. Ж.Р.Ф.—Х.О. 23, стр. 262. 1891.
22. Он же.—О скорости химических превращений в полиметиленовых рядах. Ж.Р.Ф.—Х.О. 38, стр. 980. 1906.
23. Петренко-Критченко П. И., Богацкий В. и Лубман М.—Ж.Р.Ф.—Х.О. 58, стр. 215. 1926.
24. Предтеченская Н. А.—Исследование комплексов фенола с другими органическими соединениями. Диссертация, защищенная в Ученом Совете ТИИ. 1941.
25. Рашкован Б. А.—Определение малых концентраций электролитов по силе тока в замкнутой цепи. ЖОХ. 9, № 3, стр. 209—212—220. 1939.
26. Тихомирова А. М. и Ефремов Н. Н.—Внутреннее трение систем: фенол-этиламин и фенол-диэтиламин. Изв. Ак. наук, серия хим. № 1, стр. 157. 1937.
27. Трахтеберг Ф. И.—Потенциал амальгамы лития и активность иона лития в изоамиловом спирте. Вісті Ін-ту физ. хем, 11, 99, 1938. Хим. реф. журн. № 5, стр. 13, 1939.
28. Трифонов Н. А. и Мерцлин Р. В.—Поверхностное натяжение иррациональных систем. Изв. физ.-хим. анализа 12, стр. 139. 1940.
29. Тронов Б. В.—О реакциях разрыва и образования двойных связей. Изв. Том. техн. ин-та 45, № 9, стр. 1, 1924.
30. Он же и Григорьева А. П.—Нитрование нитробензола азотной кислотой в присутствии катализаторов. Труды Сиб. физ.—техн. ин-та, 1, № 4, стр. 7. 1932.
31. Тронов Б. В., Дьяконова Л. Н., Гуляева О. И. и Никифорова Н. С.—О прочности связи углеводородных радикалов с кислородом в простых и сложных эфирах и о механизме реакций этерификации и гидролиза сложных эфиров. Ж.Р.Ф.—Х.О. 59, стр. 545. 1927.
32. Тронов Б. В., Дьяконова Л. Н. и Зорова Е. А.—Комплексы ароматических полинитросоединений с непредельными соединениями и некоторыми солями. Ж.Р.Ф.—Х.О. 59, стр. 339. 1927.
33. Тронов Б. В. и Кулев Л. П.—Определение активности водорода в органических соединениях по электродвижущей силе реакции с натрием. ЖОХ. 4, стр. 197, 1934.

34. Они же.—Сравнение активности спиртов и карбоновых кислот в различных условиях. ЖОХ. 4, стр. 783. 1934.
35. Они же.—Определение активности непредельных органических соединений по электродвижущей силе реакции с натрием. ЖОХ. 5, стр. 1007. 1935.
36. Они же.—Активность водорода в комплексах спиртов с непредельными органическими соединениями. ЖОХ. 5, стр. 1239. 1935.
37. Они же.—Комплексы нитросоединений бензольного ряда с кислотами. ЖОХ, 5, стр. 401. 1935.
38. Они же.—О взаимодействии жирных, ароматических и гетероциклических аминов с карбоновыми кислотами. Изв. ТИИ, 59, № 3, стр. 118. 1942.
39. Они же.—Определение электродвижущей силы реакции с металлами, как метод исследования органических соединений. Изв. ТПИ, 55, стр. 335. 1936.
40. Тронов Б. В. и Ладыгина Л. В.—О механизме нитрования бензола. Укр. хим. журн. 1932.
41. Удовенко В. В. и др.—Вязкость систем: кетоны органические кислоты ЖОХ. стр. 1162, 1512, 1564, 1731, 1796. 1939.
42. Он же и Усанович М. И.—Криоскопическое исследование систем: фенол-анилин, фенол-диметиланилин и фенол-диэтиланилин. ЖОХ. 10, стр. 17. 1940.
43. Усанович М. И. и Тененбаум А.—Вязкость системы: уксусная кислота—нитробензол. ЖОХ. 5, стр. 709, 1935.
44. Февралев К. Д.—Методы анализа карбоновых кислот. Диссертация, защищенная в Ученом Совете ХТФ ТИИ 1941.
45. Хюккель В.—Теоретические основы органической химии. Изд. 2-е т. 1, стр. 113. 1935.
46. Bent H. E., Keevil N. B.—Journ. Amer. Chem. Soc. 5, 1228, 1936.
47. Bent H. E., Keevil N. B.—Journ. Amer. Chem. Soc. 58, 1371. 1936.
48. Brun P.—Compt. rend. d l'Ac. Sc. 200, 1932. 1935.
49. Danner—Ph. S. Journ. Amer. Chem. Soc. 44. 2832. 1922.
50. Hrinakowski K., Staszewski H., Szmytowna W. Roczn. Chemii 17, 189. 1937. Chem. Zbl II, 2196 1937.
51. Norris J. F., Ashdown A. A.—Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 873. 1925.