

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В УКСУСНОМ АНГИДРИДЕ

I. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА УКСУСНОГО АНГИДРИДА

М. Усанович и К. Яцимирский

Лаборатория физической химии Среднеазиатского Государственного университета

Вальден [1] ввел уксусный ангидрид в электрохимию неводных растворов, изучив электропроводность $N(C_2H_5)_4I$ и $CoBr_2$ в этом растворителе. Известны также работы [2] по органическому синтезу с уксусным ангидридом. Но уксусный ангидрид, как неводный растворитель, до сих пор, насколько нам известно, систематически никем не изучался. Уксусный ангидрид не рассматривался до последнего времени и как вещество, способное к непосредственному проявлению кислотных или основных свойств. По Аррениусу — Оствальду уксусный ангидрид не является, само собой разумеется, ни основанием, ни кислотой; если рассматривать уксусный ангидрид как окисленный этиловый эфир, то от него можно ожидать проявления основных свойств в понимании теории Бренстеда; кислые же свойства не могут быть присущи уксусному ангидриду и по Бренстеду, если не принимать во внимание возможности существования его в таутомерной энольной форме, способной к отщеплению протонов.

С нашей точки зрения можно ожидать от уксусного ангидрида не только основных, но и кислотных свойств, так как можно себе представить, что это вещество способно отдавать основаниям катион ацетила (CH_3CO^+) совершенно так же, как уксусная кислота отдает катион водорода.

Для изучения кислотно-основных свойств какого-либо вещества применимы различные методы. В опубликованных нами до настоящего времени экспериментальных исследованиях мы пользовались преимущественно изучением электропроводности двойных жидких систем, установив, что электропроводность возникает лишь тогда, когда компоненты двойной системы относятся друг к другу, как кислота и основание, образуя в результате кислотно-основного взаимодействия солеобразное соединение — электролит [3].

В настоящей работе мы ставим своей целью показать, что кислотно-основные свойства данного вещества можно непосредственно обнаружить, изучая окраски, которые приобретают при растворении в этом веществе различные цветные индикаторы. Последние, как известно, представляют в общем случае амфотерные вещества, способные взаимодействовать как с кислотами, так и с основаниями и давать в зависимости от этого различные окраски. Окраску индикаторов принято считать характеристикой концентрации водородных ионов, и существуют хорошо разработанные колориметрические методы определения pH , основанные на применении соответственных шкал окраски индикаторов. Не беря ни в какой мере под сомнение правильность всей этой системы по отношению к водным растворам, мы полагаем, что реакция цветных индикаторов на концентрацию водородных ионов представляет частный случай и что кислотно-основные индикаторы отзываются на кислотность среды в более общем смысле этого слова.

За последние годы в нашей лаборатории накопились наблюдения по окраске индикаторов в таких веществах, которые ни одна из существующих в настоящее время теорий не причисляет к кислотам, в частности (совместно

с А. М. Степаньянцем, 1938 г.), в AsCl_3 являющемся кислотой только с нашей точки зрения. [3]

Уксусный ангидрид как вещество, от которого можно ожидать проявления амфотерных свойств, представляет в этом отношении особенный интерес, так как кислотные свойства этого вещества едва ли могут быть объяснены способностью его к отдаче протонов.

Уксусный ангидрид, тщательно фракционированный, продолжительно высушивался над P_2O_5 , после чего перегонялся и затем вновь фракционировался над ацетатом натрия. В очищенный уксусный ангидрид и в растворы в нем некоторых веществ вносились различные сухие цветные индикаторы и отмечалась наблюдаемая окраска. Индикаторы при этом показывали свои кислые, щелочные или переходные окраски. Результаты этих опытов приводятся в таблице.

ТАБЛИЦА

Окраски индикаторов в уксусном ангидриде и в растворах в нем других веществ

№№ п/п.	Название индикаторов	Интервалы перехода в водных растворах (рН)	Окраски в растворах		
			1/30 н. раствор CH_3COCl	Чистый $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	1/30 н. раствор CH_3COONa
1	Метилвиолет	1.5—3.2	Синяя	Фиолетовая	Фиолетовая
2	Тропеолин 00	1.3—3.2	Фиолетовая*	Оранжевая	Желтая
3	Тимолблау	1.2—2.8	Розовая	Розовая	"
4	Диметилгельб	2.9—4.0	"	Красная	"
5	Метилоранж	3—4.4	"	"	"
6	Метилрот	4.4—6.2	"	Розовая	Оранжево-красная
7	Нейтральрот	6.8—8.0	"	"	Розовая

Индикаторы тимолблау, метилоранж, диметилгельб, метилрот и нейтральрот показывают в уксусном ангидриде свои кислые окраски, тропеолин 00 — переходную, а метилвиолет — щелочную. Все эти индикаторы по своим окраскам в уксусном ангидриде располагаются приблизительно в той же последовательности, что и их интервалы перехода в водных растворах. Следовательно, кислотность уксусного ангидрида и растворов в нем других веществ можно сравнивать с кислотностью соответствующих водных растворов; в этом смысле можно говорить об условном значении рН уксусного ангидрида и его растворов, устанавливаемом с помощью цветных индикаторов. Значение рН уксусного ангидрида находится между 1 и 3. Некоторые индикаторы (бромтимолблау, бромфенолблау и бромкрезолпурпур) показывают окраски, не совпадающие с их окрасками в водных растворах.

Растворы ацетилхлорида по всем индикаторам показывают более кислые окраски; следовательно ацетилхлорид является веществом более кислым, чем уксусный ангидрид. Растворы бензоилхлорида и трихлоруксусной кислоты по всем испытанным индикаторам, за исключением метилвиолета и тропеолина 00, показывают сходные окраски. На основании наблюдения окрасок последних двух индикаторов удается установить, что эти три вещества обладают неодинаковой кислотностью и кислотность в ряду CH_3COCl , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$, CCl_3COOH убывает. Таким образом показано, что в уксусном ангидриде кислотами являются не только протонные соединения и не только галоидангидриды уксусной кислоты, но и вещества, не содержащие ни протонов, ни ацетила.

* В более разбавленных растворах окраска красная.

Растворы ацетата натрия в уксусном ангидриде дают сильно щелочные окраски по большинству индикаторов. Аналогичные окраски показывают и растворы пиридина. Таким образом с помощью индикаторов можно установить, что ацетат натрия и пиридин являются веществами более основными, чем уксусный ангидрид. При этом $pH_{1/30}$ н. раствора CH_3COONa находится между 4.4 и 6.8 (судя по окраскам индикаторов — метилрот и нейтральрот).

Выводы

Изучение поведения цветных индикаторов в уксусном ангидриде и в его растворах показывает следующее.

1. Уксусный ангидрид является амфотерным соединением; при помощи индикаторов представляется возможным установить условное значение pH уксусного ангидрида.

2. Апротонные соединения CH_3COCl и C_6H_5COCl и водородная кислота CCl_3COOH вызывают, примерно, одинаковое изменение окраски индикаторов, т. е. апротонные соединения ведут себя подобно водородным кислотам. Наличие кислотных свойств не связано также с наличием ацетилрадикала (наличие кислотных свойств у бензоилхлорида).

3. Пиридин и ацетат натрия в уксусном ангидриде являются основаниями.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] P. Walden, Z. phys. Ch., 54, 129 (1905). — [2] А. Адриановский. Ber. 12, 688 (1879); O. Ruff, G. Bahlau. Ber., 51, 1758 (1918); J. Böeseken, F. M. Cluwer. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 37, 367 (1912); Zbl., 1913, I, 385. — [3] М. Усанович. Acta phys. chim., 2, 739 (1935).

Поступило в Редакцию
17 декабря 1940 г.

ЗАМЕЧАНИЯ К СТАТЬЕ „ВЛИЯНИЕ ПРОНИКАЮЩИХ ЛУЧЕЙ РАДИЯ НА КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗОЛЕЙ ЖЕЛАТИНЫ“

М. А. Хенох

В статье [ЖОХ, 11, 776 (1940)] ошибочно указаны сроки облучения. Так как опыты проводились в течение суток без перерыва, то вследствие этого длительность экспозиции во всех случаях следует удвоить.

28 мая 1941 г.