

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА АЦЕТОНИТРИЛА

II. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЦЕТОНИТРИЛА С ОСНОВАНИЯМИ

М. Усанович и В. Дулова

Лаборатория физической химии Среднеазиатского Государственного университета

Для выяснения взаимодействия ацетонитрила с основаниями нами были исследованы системы, образуемые ацетонитрилом с некоторыми органическими основаниями.

Небольшую электропроводность раствора диметилпирона в ацетонитриле наблюдал ранее Вальден [1].

Наличие электропроводности порядка 10^{-6} обратных омов обнаружили наши предварительные опыты в системах, образуемых ацетонитрилом с пиридином и пиперидином.

В связи с отсутствием достаточных количеств пиридина и пиперидина нам пришлось ограничиться этими предварительными опытами, а для подробного изучения взять смесь изомеров пиколина. Изотермы вязкости (рис. 1)

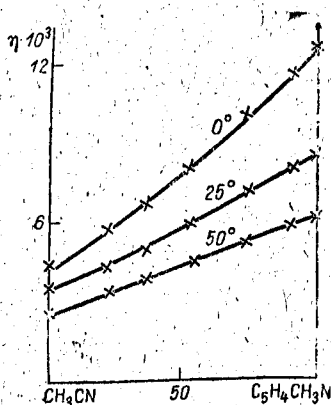


Рис. 1.

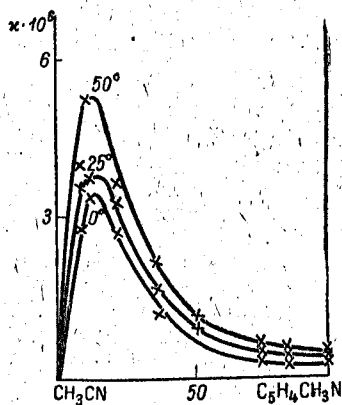


Рис. 2.

при 0 и 25° для системы ацетонитрил-пиколин слегка выпуклы к оси состава, а изотерма вязкости для 50° имеет вид прямой. Изотермы удельной электропроводности системы ацетонитрил-пиколин (рис. 2) проходят через максимум в области больших концентраций ацетонитрила. Этот максимум сохраняется и после введения поправки на вязкость (рис. 3), что дает основание причислить рассматриваемую систему к системам с кислотно-основным взаимодействием.

Для выяснения схемы этого взаимодействия нами были поставлены опыты по электролизу смесей ацетонитрил-пиперидин и ацетонитрил-пиколин. Ориен-

тируясь по предварительным опытам, мы брали смеси, приходящиеся по составу на область, характеризующуюся высшей в данных системах электропроводностью (70—80 мол. % CH_3CN). При электролизе такой смеси с серебряным анодом и платинированным платиновым катодом наблюдалось растворение серебра на аноде и выделение последнего наряду с пузырьками газа на катоде. Эти факты дают возможность предполагать, что процесс взаимодействия между ацетонитрилом и органическим основанием приводит к образованию комплекса, например, VCH_3CN (где V — основание), который диссоциирует на комплексный катион — VCH_3^+ и анион CN^- .

Комплексный катион, разряжаясь на катоде, распадается на основание V и радикал CH_3 , который, не будучи способным к длительному самостоятельному существованию, удваивается, в результате чего получается этан, выделяющийся на катоде.

Анион же CN^- , разряжаясь на серебряном аноде, образует AgCN , который, как показали наши опыты, растворяется в смеси CH_3CN с основанием (пиперидин, пиколин) и подвергается тоже электролизу; в результате последнего наряду с выделением газа на катоде выделяется серебро. Исследование изменения окрасок индикаторов показало (см. таблицу), что индикаторы, интервал перехода окраски которых соответствует pH больше 5 и которые в ацетонитриле показывают кислую реакцию, при добавлении николина, пиридина или пиперидина изменяют окраску на щелочную. Это свидетельствует о том, что перечисленные соединения являются основаниями по отношению к ацетонитрилу (см. таблицу).

Более слабое, чем пиридин, пиперидин и пиколин, основание ацетон не образует с ацетонитрилом проводящей системы и можно было предполагать, что между ацетонитрилом и ацетоном отсутствует взаимодействие.

Окраски индикаторов в растворах пиколина в ацетонитриле

Индикатор	Конго-рот	Бензол-азо- нафтамин	Хризоидин	Метил-рот	p-Нитро- фенол	Ней- траль-рот	Фенол-рот
Окраска кисл.	синия	ярко- розов.	оранж.	красн.	бесцв.	красн.	желт.
Окраска щел.	красн.	желт.	желт.	желт.	желт.	желто- коричн.	красн.
Интервал пе- рехода	3.0—5.0	3.7—5.0	4.0—7.0	4.2—6.2	5.0—7.0	6.0—8.0	6.8—8.4
$\text{CH}_3\text{CN} +$ $+ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{N}$	красн.	оранж.- желт.	желт.	оранж.	желт.	желт.	желт.

Тем не менее изотермы вязкости этой системы (рис. 4) имеют слабую вогнутость к оси состава, что является признаком наличия взаимодействия в системе.

Кендалль и Монро [2] высказывают предположение, что для системы с легко летучими компонентами слабая вогнутость изотерм вязкости к оси состава может объясняться не наличием взаимодействия, а обогащением смесей более вязким компонентом, если компонент с меньшей вязкостью является более летучим, чем второй.

Такое положение, когда более летучий компонент (ацетон) обладает меньшей вязкостью, чем второй (ацетонитрил), имеет место в рассматриваемой нами системе ацетонитрил — ацетон.

Поэтому для выяснения вопроса, объясняются ли полученные нами кривые вязкости для этой системы наличием взаимодействия между компонентами, или же такой вид изотерм вязкости получается в результате ошибок опытов,

вызываемых летучестью ацетона, система была изучена по молекулярному весу (по методу В. В. Удовенко) [3].

Так как в исследованной нами системе ацетонитрил — ацетон более летучий компонент (ацетон) обладает и большим молекулярным весом, чем второй

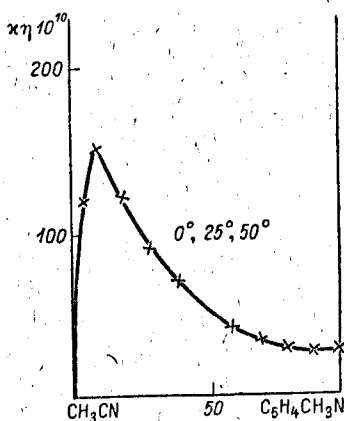


Рис. 3.

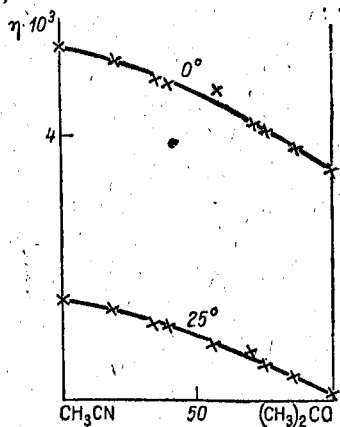


Рис. 4.

(ацетонитрил), ошибки опыта за счет испарения ацетона из смеси привели бы к кажущемуся уменьшению молекулярного веса смеси. Поэтому, в случае отсутствия взаимодействия в системе должны были бы получиться кривые молекулярного веса, выпуклые к оси состава. Нами получена диаграмма молекулярного веса (рис. 5), изоконцентраты которой вогнуты к оси состава, за исключением изоконцентратов для бесконечного разбавления, которая имеет вид прямой, так как при таком разбавлении взаимодействие уже отсутствует.

Таким образом можно считать установленным наличие некоторого взаимодействия в системе ацетонитрил — ацетон, но в отличие от других изученных нами систем взаимодействия это не ионогенное, т. е. не кислотно-основное. Следует отметить, что прибавление ацетона к растворам индикаторов в ацетонитриле не вызывает изменения окраски последних. Следовательно кислотно-основные свойства ацетона мало отличаются от таковых ацетонитрила. Обнаруженное же нами в этой системе взаимодействие объясняется, вероятно, дипольной ассоциацией, так как оба компонента молярны (дипольный момент ацетонитрила = 3.6, дипольный момент ацетона = 3.05).

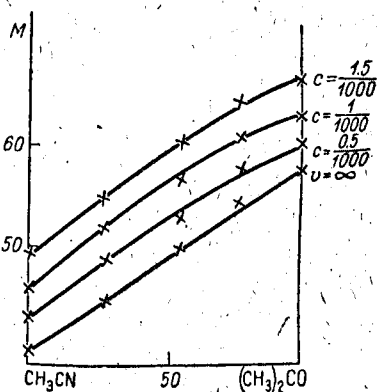


Рис. 5.

Выводы

На основании проведенных нами опытов можно сделать заключение, что ацетонитрил является амфотерным соединением, могущим проявлять и кислотные и основные свойства в зависимости от партнера. Однако, повидимому, основные свойства ацетонитрила более сильно выражены, чем кислотные. На это указывает значительно меньшая электропроводность в системах,

образуемых ацетонитрилом с сильными основаниями, по сравнению с электропроводностью растворов в нем даже слабых кислот (например, уксусная кислота).

ЛИТЕРАТУРА

[1] P. Walden, Ber., 34, 4185 (1901).— [2] J. Kendall а. K. P. Monroe, J. Am. Soc., 39, 1787 (1917); 43, 115 (1921).— [3] В. В. Удовенко. Докторская диссертация. Ташкент (1942); ЖОХ. 11, 276 (1941).— [4] М. Усанович и В. Дулова. Кислотно-основные свойства ацетонитрила. 1.

Поступило в Редакцию
28 сентября 1945 г.

ACIDO-BASIC PROPERTIES OF ACETONITRIL

II. INTERACTION OF ACETONITRIL WITH BASES

M. Usanovich and V. Dulova

Summary

On the strength of the experiments accomplished, a conclusion may be made that acetonitril is an amphoteric compound apt to display both acid and basic properties depending on the partner. However, the basic properties of acetonitril are, apparently, more prominent, than the acid ones.

This is indicated by a considerably lower electroconductivity in the systems formed by acetonitril with strong bases, as compared with that of solutions even of feeble acids (for instance acetic acid) in it.
