

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ВЯЗКОСТЬ СИСТЕМЫ $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COCl}$

М. Усанович и Л. Н. Васильева

Химический институт Академии Наук УзССР, Группа неводных растворов

Уксусная кислота готовилась путем обезвоживания продажной ледяной кислоты прокаленным медным купоросом и фракционировалась перегонкой. Фракция, собранная при температуре кипения $114-117^\circ$, вымораживалась.

Константы полученной кислоты следующие: т. пл. 16.3° , $\eta_{25} = 0.01097$, $\chi_{25} < 1 \cdot 10^{-7}$.

Хлористый ацетил, полученный с харьковского экспериментального завода, кипел при постоянной температуре и непосредственно перегонялся в ампулы в приборе, описанном М. Усановичем, В. Удовенко и Т. Сумароковой [1]. Ампулы сразу запаивались.

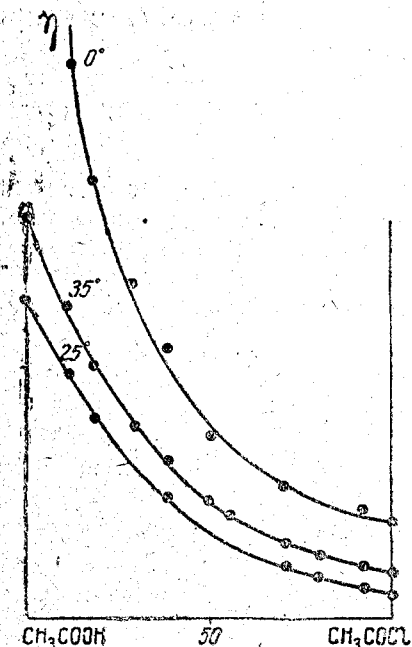


Рис. 1.

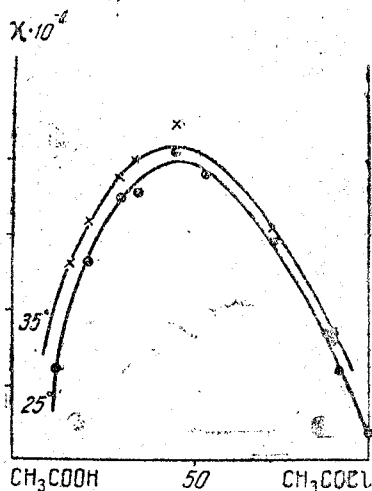


Рис. 2.

Хлористый ацетил имел: т. кип. 49° при 722 мм, $\eta_{25} = 0.00387$, $\chi_{25} = 3.35 \cdot 10^{-7}$. При измерениях электропроводности вместо индукционной катушки применялись ламповый генератор и усилитель.

Измерение электропроводности и вязкости проводилось в комбинированном вискозиметре, позволяющем измерять и вязкость и электропроводность с одной порцией смеси. Результаты измерения вязкости графически представлены на рис. 1. Изотермы вязкости имеют вид кривых, выпуклых к оси состава.

На рис. 2 графически представлена зависимость удельной электропроводности от состава. Рассматривая эту диаграмму, мы видим, что электропро-

водность раствора выражается плавной кривой с максимумом ($\kappa_{35} = 4.45 \cdot 10^{-6}$), приходящимся примерно на 50 мол. %.

Электропроводность данной системы, компоненты которой в индивидуальном состоянии тока не проводят, указывает нам на наличие кислотно-основного взаимодействия между компонентами. С классической точки зрения можно было бы ожидать, что слабый электролит — CH_3COOH при растворении в CH_3COCl , растворителе с диэлектрической постоянной, равной 15.4, будет в небольшой степени диссоциирован на ионы H^+ и $\text{CH}_3\text{COO}'$.

Новые взгляды на кислоты Бренстеда [2], Льюиса [3] и Усановича [4], согласно которым диссоциация кислот происходит только при растворении их в веществах, являющихся по отношению к ним основаниями, исключают такую возможность, так как невозможно представить себе, что CH_3COCl является основанием по отношению к CH_3COOH . Отсюда, однако, не следует, что данная система не должна обладать электропроводностью; исходя из наших взглядов на кислоты, мы можем предполагать наличие кислотных свойств у хлористого ацетила; так как, с другой стороны, амфотерность CH_3COOH доказана рядом работ [5,6,7], то мы имеем основание ожидать в данной системе кислотно-основного взаимодействия, в котором кислотой будет CH_3COCl , а основанием CH_3COOH .*

Кислотные свойства CH_3COCl , согласно нашим представлениям, должны выразиться в отдаче основанию CH_3COOH катиона CH_3CO^+ с образованием комплекса состава $[(\text{CH}_3\text{CO})_2 \cdot \text{OH}]\text{Cl}$. Из этого следует, что единственным анионом системы должен быть Cl' .

Для проверки этого предположения нами был поставлен электролиз системы. Электролизу подверглась смесь, приготовленная в эквивалентных количествах. Анодом служила серебряная пластинка, катодом — платиновая проволока. Количество электричества измерялось медным кулонометром.

Продолжительность электролиза 3—4 часа. Количество выделявшегося хлора отвечает закону Фарадея:

Вычислено	Найдено
I 0.0150 г	I 0.0153 г
II 0.0205 г	II 0.0209 г

Изотермы вязкости нашей системы, выпуклые к оси состава (рис.1), не указывают на взаимодействие между компонентами; так как уксусная кислота — жидкость сильно ассоциированная, то можно предполагать, что взаимодействие между CH_3COOH и CH_3COCl на изотермах вязкости не обнаруживается в силу того, что распад ассоциированных молекул CH_3COOH сильнее, чем образование химического соединения, которое обычно повышает вязкость.

На образование химического соединения указывает удельная электропроводность с максимумом, приходящимся примерно на 50 мол. %. Так как электропроводность системы мала, то мы не считали возможным утверждать, что компоненты образуют химическое соединение на том только основании, что система обладает электропроводностью [8].

Для того чтобы выяснить, образуется ли соединение между компонентами нашей системы, мы применили прием исправления электропроводности на вязкость. Как показано М. Усановичем [9], при таком исправлении максимум остается только в том случае, если электропроводность раствора обусловлена наличием соединения между компонентами, в противном случае максимум исчезает.

* С точки зрения Бренстеда на кислоты и основания, CH_3COCl не может обладать кислотными свойствами, так как соединение это не содержит в своем составе водорода, способного к отщеплению. Льюис рассматривает CH_3COCl как вторичную кислоту; поэтому с точки зрения Льюиса, казалось бы, нужно ожидать проявления кислотных свойств, скорее у первичной кислоты CH_3COOH , чем у вторичной CH_3COCl .

На приведенной диаграмме, исправленной электропроводности (рис. 3) максимум сохраняется; следовательно, электропроводность раствора обусловлена образованием соединения между хлористым ацетилом и уксусной кислотой. Схему взаимодействия можно представить себе следующим образом:

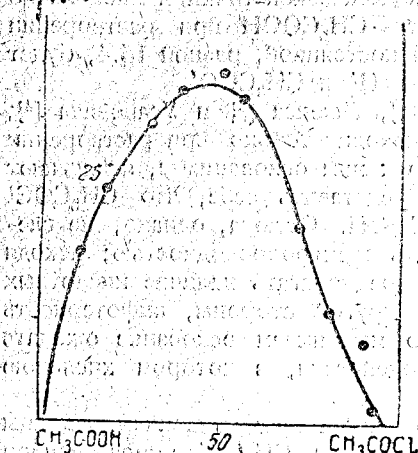
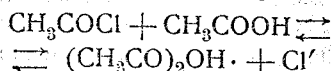
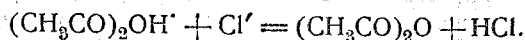


Рис. 3.



Косвенным подтверждением этой схемы является известная реакция получения уксусного ангидрида из CH_3COOH и CH_3COCl , обратимость которой недавно доказана Наметкиным, Брюсовой и Федосеевой [10].

Приведенную нами схему можно представить как первую стадию этой реакции, дальнейшее течение которой запишется:



На основании совокупности полученных экспериментальных данных при изучении систем $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COCl}$ мы приходим к выводу, что в данной системе происходит кислотно-основное взаимодействие между компонентами, в котором кислотные свойства проявляются хлористым ацетилом, а основные — уксусной кислотой. Что хлористый ацетил действительно является по отношению к CH_3COOH кислотой, подтверждает окраска индикатора метил-виолета, который в хлористом ацетиле, как и в 1 н. растворе HCl , дает переходную зеленую окраску, тогда как в уксусной кислоте — щелочную фиолетовую.

Выводы

1. Изучена система $\text{CH}_3\text{COCl} - \text{CH}_3\text{COOH}$ по электропроводности и вязкости при температурах 25 и 35°.
2. Проводимость системы и сохранение максимума на исправленной удельной электропроводности доказывают кислотно-основное взаимодействие между уксусной кислотой и хлористым ацетилом.
3. Установлено, что CH_3COCl и CH_3COOH взаимодействуют между собой с образованием комплекса состава $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{OH}]\text{Cl}$, в которой кислотой является CH_3COCl , а основанием CH_3COOH .
4. Зеленая окраска индикатора метил-виолета в CH_3COCl и фиолетовая в CH_3COOH указывает, что CH_3COCl обладает более сильным кислотным свойством, чем CH_3COOH .

ЛИТЕРАТУРА

- [1] М. Усанович и др., ЖОХ, 9, 1967 (1939). — [2] I. N. Brönsted, Ber., 61, 2049 (1928). — [3] G. N. Lewis I. Frankl, Inst. 226, 293 (1938). — [4] М. Усанович, ЖОХ, 9, 182 (1939). — [5] М. Усанович и Наумова, ЖОХ, 5, 712 (1935). — [6] A. Hantzsch, Z. Physik. chem., 61, 257 (1907). — [7] M. Rabinowitsch, Z. Physik. chem., (A) 147, 345 (1930). — [8] М. Усанович, Тр. VI Всесоюзного Менделеевского общ., т. 2, вып. 2, стр. 174 (1932). — [9] М. Усанович, ЖОХ, 10, 959 (1940). — [10] С. Наметки и др., ЖПрХ., 12, 1698 (1939).

Поступило в Редакцию
9 апреля 1945 г.

THE ELECTROCONDUCTIVITY AND THE VISCOSITY OF THE SYSTEM $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COCl}$ *M. Usanovitch and L. Vasilieva*

Summary

1. The electroconductivity and the viscosity of the system $\text{CH}_3\text{COCl} - \text{CH}_3\text{COOH}$ at the temperatures 25 and 35° have been investigated.

2. The conductivity of the system and the conservation of the maximum on the corrected curve of the specific electroconductivity prove an acid-basic interaction existing between acetic acid and acetyl chloride.

3. It has been found that CH_3COCl and CH_3COOH interact with each other with the formation of a complex having the composition $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{OH}]\text{Cl}$ in which CH_3COCl is the acid and CH_3COOH the base.

4. The green colour of the indicator methyl-violet in CH_3COCl and the violet one in CH_3COOH indicates that CH_3COCl has stronger acid properties compared with CH_3COOH .