

## КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА АЦЕТОНИТРИЛА

## I. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЦЕТОНИТРИЛА С КИСЛОТАМИ

*М. Усанович и В. Дулова*

Лаборатория физической химии Средне-азиатского Государственного университета

Огромное количество исследований в области возникновения электропроводности растворов показывает все с большей очевидностью, что важнейшую роль при этом играет природа растворителя, причем в основном эту природу определяют его кислотно-основные свойства.

В связи с этим представляет интерес провести исследование кислотно-основных свойств ряда растворителей. Сопоставление этих свойств должно помочь разобраться в вопросе о различном поведении веществ в разных растворителях. Целесообразно исследовать в первую очередь растворители, для которых имеется уже много данных по электропроводности. Одним из таких растворителей является ацетонитрил, в котором исследована электропроводность более полусотни веществ, но который с точки зрения его кислотно-основных свойств не изучался. Для исследования этих свойств мы изучили взаимодействие ацетонитрила с некоторыми кислотами и основаниями, исследуя вязкость и электропроводность соответственных систем; при этом мы придерживались той точки зрения, что появление электропроводности при смешении двух непроводящих компонентов свидетельствует о солеобразовании, а соль образуется в результате кислотно-основного взаимодействия [1]. Впервые Вальден [2] обнаружил проводимость раствора трибромуксусной кислоты в ацетонитриле. Позднее работами Гласко [3] было установлено наличие электропроводности в растворах  $\text{HJ}$  и  $\text{HBr}$  в ацетонитриле. Основываясь на этом, следует полагать, что ацетонитрил взаимодействует с кислотами, проявляя свои основные свойства. Наши предварительные опыты показали, что ацетонитрил дает проводящие растворы с  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ , а также с  $\text{AsCl}_3$  и  $\text{CH}_3\text{COCl}$ , являющимися апротонными кислотами. В дальнейших исследованиях мы ограничились частью перечисленных веществ.

Чтобы проследить влияние силы кислот на взаимодействие последних с ацетонитрилом, нами были выбраны кислоты из одного органического ряда:  $\text{CCl}_3\text{COOH} - \text{CH}_2\text{ClCOOH} - \text{CH}_3\text{COOH}$ . Для сравнения с кислотами из другого ряда органических соединений нами была взята пикриновая кислота.

В качестве апротонной кислоты мы выбрали хлористый ацетил. Все применявшиеся для исследования вещества были тщательно очищены и хранились (за исключением пикриновой кислоты) в запаянных ампулах.

Исследование взаимодействия ацетонитрила с кислотами методом вязкости дало следующие результаты.

Трихлоруксусная, монохлоруксусная и пикриновая кислоты обладают ограниченной растворимостью в ацетонитриле и поэтому получить полные диаграммы не удастся. Для трихлоруксусной кислоты удастся построить полную

изотерму вязкости для  $50^\circ$ , если использовать значение вязкости  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ , найденное для этой температуры экспериментальным путем Сумароковой [4]. Вопрос о виде изотермы при  $25^\circ$  для этой системы остается открытым, так

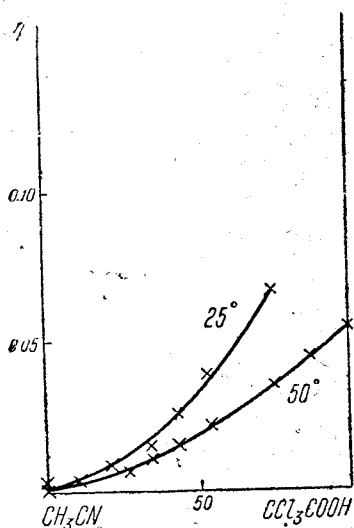


Рис. 1.

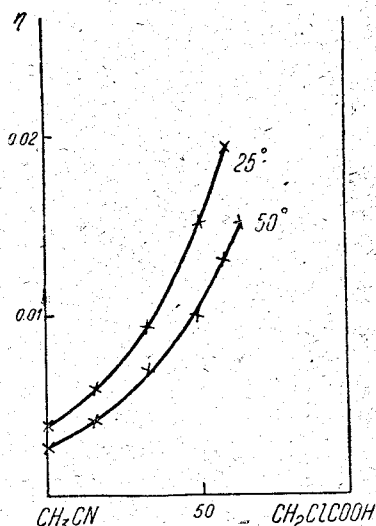


Рис. 2.

как измерить вязкость  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  при этой температуре не удастся, а значения ее, найденные разными авторами путем экстраполяции, сильно разнятся между собой. Полную диаграмму удалось получить для системы  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_3\text{COOH}$ ; все изотермы этой системы выпуклы к оси состава. Вид диаграмм вязкости

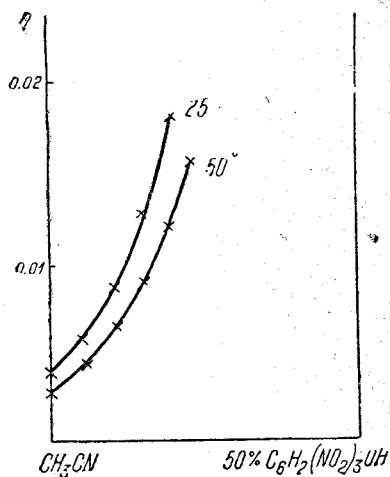


Рис. 3.

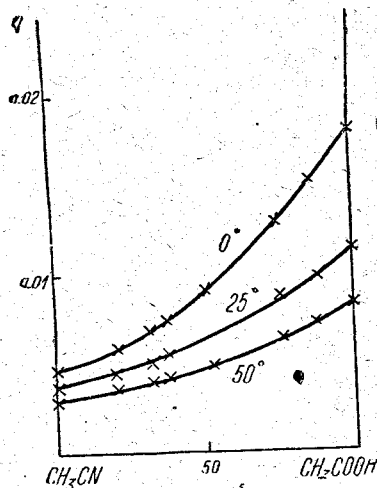


Рис. 4.

для перечисленных систем (рис. 1, 2, 3, 4) не позволяет сделать заключения о наличии взаимодействия в системах, однако и не исключает последнего.

Метод вязкости позволяет установить наличие взаимодействия в системе  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_3\text{COCl}$ . Для этой системы получены изотермы вязкости (рис. 5).

вогнутые к оси состава. При этом изотерма вязкости ( $0^\circ$ ) характеризуется большей степенью вогнутости, чем изотерма ( $25^\circ$ ), что свидетельствует об уменьшении взаимодействия с повышением температуры.

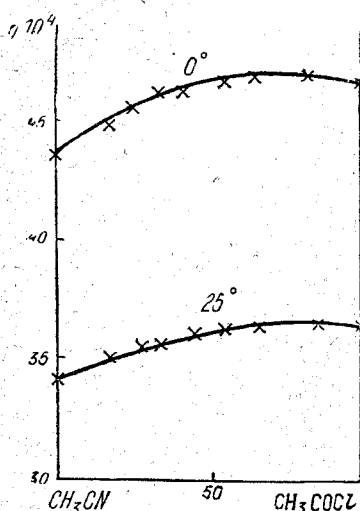


Рис. 5.

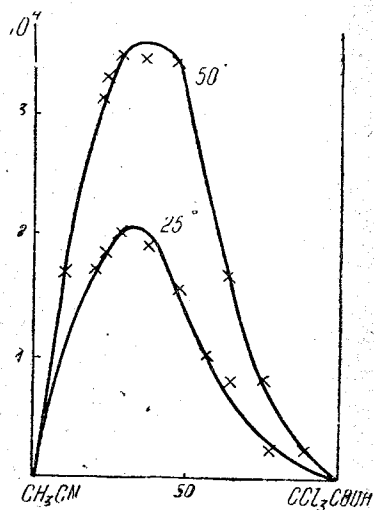


Рис. 6.

При исследовании электропроводности в перечисленных системах было обнаружено увеличение ее во времени, что также является признаком идущих в системах химических процессов. Результаты наших опытов показали, что при такой постановке измерений, когда время, протекающее от начала при-

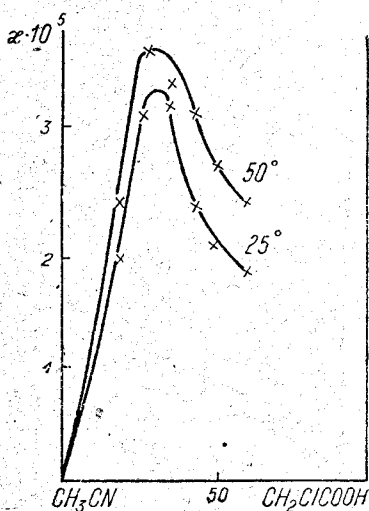


Рис. 7.

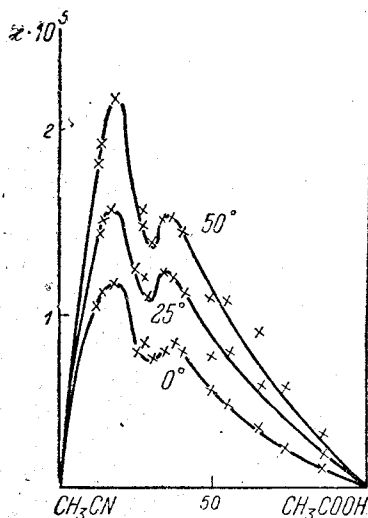


Рис. 8.

готовления смеси до измерения, и время между измерениями при разных температурах всегда одинаково, значения электропроводности при повторении получаются достаточно близкими к первоначальным, чтобы дать возможность судить о характере кривых и порядке величины электропроводности.

Для всех систем получен максимум на кривой электропроводности (рис. 6, 7, 8, 9 и 10). Как было выяснено, для систем с наибольшим изменением электропроводности во времени ( $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CCl}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_3\text{COCl}$ )

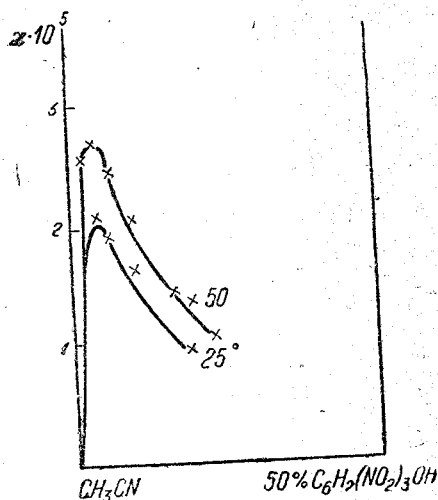


Рис. 9.

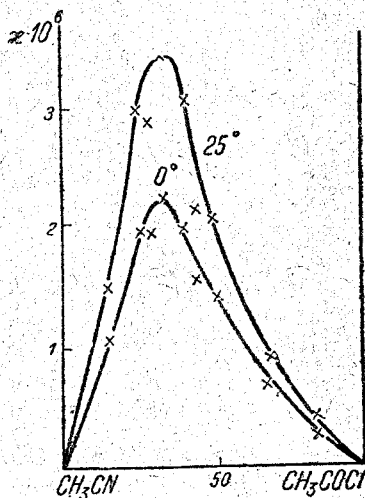


Рис. 10.

после исследования смесей, хранившихся в запаянных ампулах в течение длительного времени (год), максимум электропроводности сохраняется в той же области, вязкость же систем меняется незначительно.

Так как о процессах, имеющих место в системах, можно судить по диаграмме электропроводности при внесении поправки на вязкость, нами было

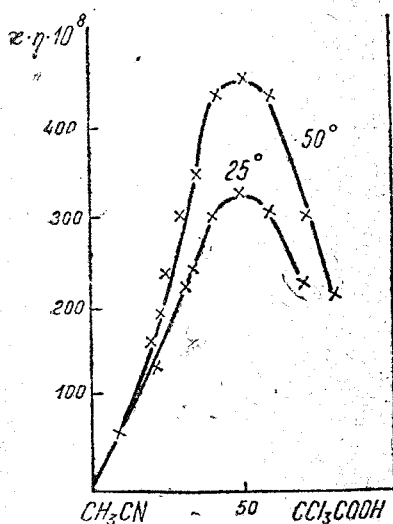


Рис. 11.

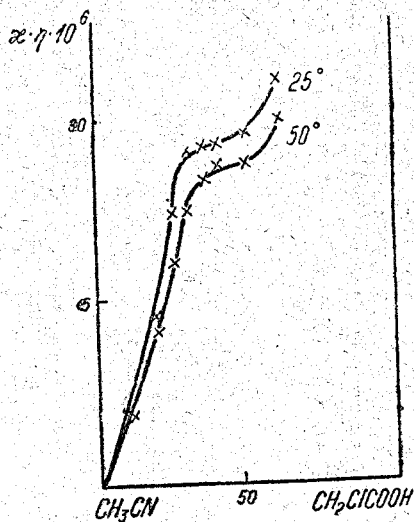


Рис. 12.

произведено это исправление. При введении поправки на вязкость для систем  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CCl}_3\text{COOH}$  (рис. 11) и  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_3\text{COCl}$  (рис. 15) максимум на изотермах исправленной электропроводности сохраняется. Наличие

максимума на изотермах исправленной электропроводности [5] подтверждает заключение о взаимодействии, имеющем место в системах  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CCl}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_3\text{COCl}$ .

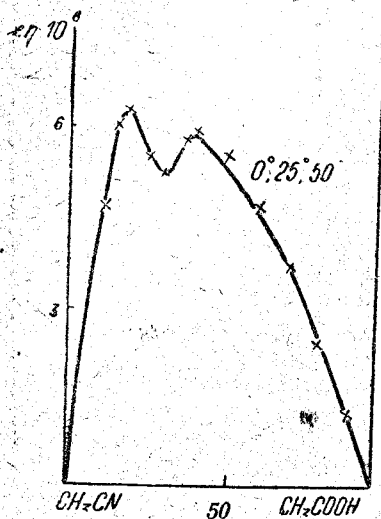


Рис. 13.

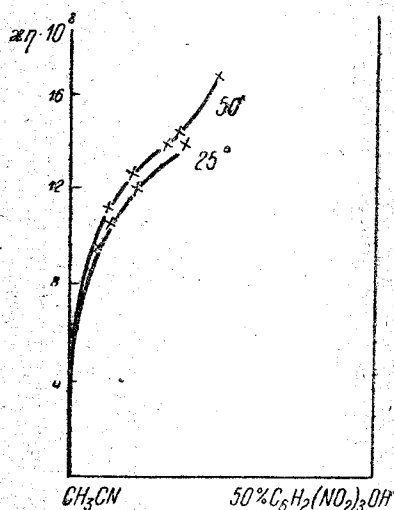


Рис. 14.

Своеобразный вид изотерм исправленной электропроводности наблюдается для систем  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  (рис. 12) и  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$  (рис. 14). Своеобразие его заключается в наличии на кривых перегиба, причем это более ярко выражено в системе  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ . Перегиб с последую-



Рис. 15.

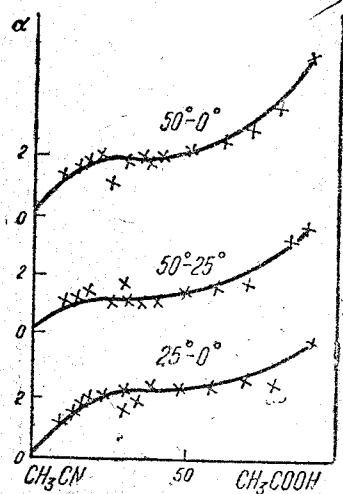


Рис. 16.

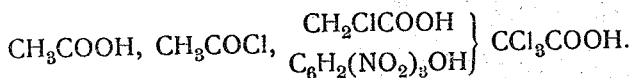
щим за ним максимумом на кривых исправленной электропроводности получил ранее М. И. Усанович для системы  $\text{AsCl}_3-\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  [6].

Максимум для систем  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  и  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$  не удается наблюдать, повидимому вследствие ограниченной растворимости

этих кислот в ацетонитриле, в результате чего изотерм получить не удается. Во всяком случае, эти изотермы должны пройти через максимум, свидетельствующий о наличии взаимодействия, так как оба компонента — непроводники.

Изотермы удельной электропроводности системы  $\text{CH}_3\text{CN} - \text{CH}_3\text{COOH}$  проходят через два максимума (рис. 8); причем такой же вид кривых остается и при введении поправки на вязкость (рис. 13). Можно полагать, что наличие второго максимума на изотермах исправленной электропроводности свидетельствует об усложнении процесса комплексообразования в системе. На взаимодействие в данной системе указывают и перегибы на кривых температурного коэффициента электропроводности (рис. 16).

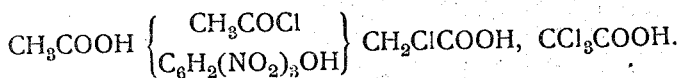
На основании полученных результатов можно сделать вывод, что во всех изученных нами системах, образуемых ацетонитрилом с кислотами, имеет место кислотно-основное взаимодействие. Возникает вопрос о том, в какой ряд по силе располагаются исследованные кислоты по отношению к  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Работа Т. Н. Сумароковой показала, что по величине исправленной электропроводности кислоты могут быть расположены в ряд по усилению их кислотных свойств. По нашим данным, исследованные кислоты располагаются в следующий ряд по увеличению значений исправленной электропроводности (табл. 1 и 2), а следовательно и по усилению их кислотных свойств:



Для пикриновой кислоты, сила которой в водных растворах равна силе трихлоруксусной, получаются значения  $\chi_T$ , по величине гораздо более близкие к значениям для системы с монохлоруксусной, чем для системы с трихлоруксусной кислотой. К сожалению, сравнение это можно провести на небольшом участке диаграмм в связи с ограниченной растворимостью пикриновой кислоты в ацетонитриле. Интересно провести сравнение этих выводов с теми, которые получаются в результате исследования изменения окрасок индикаторов в растворах различных кислот в ацетонитриле, подобно тому как это сделал Яцимирский [7] для растворов в уксусном ангидриде.

В ацетонитриле относительную силу кислот колориметрически исследовали Мартин и Мари Кильпатрик [8]. Они показали, что последовательность исследованных ими кислот в ацетонитриле не совпадает с последовательностью, полученной для водных растворов. В приведенном авторами ряду нет трихлоруксусной кислоты, но есть дихлоруксусная, которая оказывается слабее пикриновой кислоты.

Мы пользовались визуальным методом наблюдения окрасок индикаторов в ацетонитриле и его растворах, причем применяли индикаторы из различных классов химических соединений. Выпадение из последовательного ряда, согласно интервалам pH перехода их окрасок в водных растворах, показали индикаторы, принадлежащие к классу фталенинов — тимолблау, бромкрезолпурпур, бромфенолблау. Это же явление наблюдал Яцимирский. Результаты нашего наблюдения изменения окрасок индикаторов показывают, что pH ацетонитрила лежит между 5 и 6 (табл. 3), а исследованные нами в нем кислоты (табл. 4) располагаются в следующий ряд по усилению кислотных свойств:



Если использовать совместно данные исправленной электропроводности и результаты индикаторного метода исследования, получается следующий ряд кислот, составленный по возрастанию их силы в ацетонитриле:

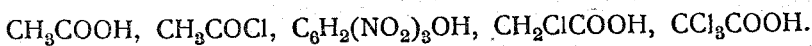


ТАБЛИЦА 1  
 $\chi^2_{25} \eta_{25} \cdot 10^6$

| Мол. %                                                           |       | 90     | 85     | 80     | 75     | 70     | 65     | 60     | 50     | 40     | 30   | 20   | 10 |
|------------------------------------------------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------|------|----|
| Название кислоты                                                 |       |        |        |        |        |        |        |        |        |        |      |      |    |
| CCl <sub>3</sub> COOH                                            | 62,62 | 110,88 | 138,75 | 189,10 | 230,65 | 271,00 | 297,50 | 324,00 | 308,10 | 224,00 | —    | —    | —  |
| CH <sub>2</sub> ClCOOH                                           | 3,76  | 8,25   | 13,85  | 22,50  | 27,95  | 28,40  | 27,84  | 28,80  | 33,44  | —      | —    | —    | —  |
| CH <sub>3</sub> COOH                                             | 4,88  | 6,47   | 6,82   | 6,11   | 5,33   | 6,25   | 5,99   | 5,57   | 4,75   | 3,82   | 2,42 | 1,25 | —  |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH | 11,52 | 13,44  | —      | —      | —      | —      | —      | —      | —      | —      | —    | —    | —  |
| CH <sub>3</sub> COCl                                             | 3,10  | 4,95   | 6,32   | 9,88   | 11,86  | 12,28  | 10,77  | 6,73   | 4,55   | 3,07   | 1,84 | 0,92 | —  |

ТАБЛИЦА 2

[illegible]

ТАБЛИЦА 3  
Окраска индикаторов в ацетонитриле

| Индикатор                        | Пикриновая кислота | Малахит. зеленая | Метил-виолет             | Тропеолин | Лиметин-гельб | $\alpha$ -Линит-рофенол | Конгорот | Метил-оранж | Бензон- $\alpha$ -азонафтил-амин | Хризондин  | Метилрот          | p-Нитрофе-нол | Нейтраля-рол      | Фенол        |
|----------------------------------|--------------------|------------------|--------------------------|-----------|---------------|-------------------------|----------|-------------|----------------------------------|------------|-------------------|---------------|-------------------|--------------|
| Окраска кислая . . . . .         | Бесцвет-ная        | Желтая           | Желтая                   | Красная   | Красная       | Бес-цветная             | Синяя    | Крас-ная    | Ярко-ро-зовая                    | Оран-жевая | Красная           | Бес-цветная   | Красная           | Желтая       |
| " щелочная . . . . .             | Желтая             | Зеленая          | Через си-нюю фио-летовая | Желтая    | Желтая        | Желтая                  | Крас-ная | Желтая      | Желтая                           | Желтая     | Желтая            | Желтая        | Желто-коричне-вая | Красная      |
| Интервал перехода                | 0.0—1.3            | 0.0—2.0          | 0.1—3.2                  | 1.3—1.0   | 2.9—4.0       | 2.0—4.7                 | 3.0—5.0  | 3.0—4.4     | 3.7—0.5                          | 4.0—7.0    | 4.2—6.2           | 5.0—7.0       | 6.8—8.0           | 6.8—8.4      |
| Окраска в $\text{CH}_3\text{CN}$ | Светло-желтая      | Сине-зеленая     | Фиоле-товая              | Желтая    | Желтая        | Светло-желтая           | Розо-вая | Желтая      | Оранже-во-жел-тая                | Желтая     | Красно-оранже-вая | Бес-цветная   | Темно-розовая     | Слабо-желтая |

ТАБЛИЦА 4  
Окраска индикаторов в растворах кислот в ацетонитриле

| Индикатор                                                                       | Пикрино-вая кислота | Малахит. зеленая | Метил-виолет                                | Тропеолин        | Диметил-гельб    | Динитро-фенол | Конгорот        | Метил-оранж |
|---------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------|---------------------------------------------|------------------|------------------|---------------|-----------------|-------------|
| Окраска кислая . . . . .                                                        | Бесцветная          | Желтая           | I. Желтая<br>через синюю<br>II. Фиолето-вая | Красная          | Красная          | Бесцветная    | Синяя           | Красная     |
| " щелочная . . . . .                                                            | Желтая              | Зеленая          | I. 0.1—1.5<br>II. 1.5—3.2                   | Желтая           | Желтая           | Желтая        | Красная         | Желтая      |
| Интервал перехода . . . . .                                                     | 0.0—1.3             | 0.0—2.0          | 0.1—1.5<br>1.5—3.2                          | 1.3—3.0          | 2.9—4.0          | 2.0—4.7       | 3.0—5.0         | 3.0—4.4     |
| $\text{CH}_3\text{CN} + \text{CCl}_3\text{COOH}$ . . . . .                      | Бесцветная          | Желтая           | Желтая*                                     | Малиновая        | Красная          | Бесцветная    | Синяя           | Красная     |
| $\text{CH}_3\text{CN} + \text{CH}_2\text{ClCOOH}$ . . . . .                     | Бесцветная          | Желтая           | Зеленая**                                   | Малиновая        | Красная          | Бесцветная    | Синяя           | Красная     |
| $\text{CH}_3\text{CN} + \text{CH}_3\text{COOH}$ . . . . .                       | Светло-желтая       | Сине-зеле-ная    | Фиолетовая                                  | Оранжево-красная | Красно-оранжевая | Бесцветная    | Сине-фиолетовая | Красная     |
| $\text{CH}_3\text{CN} + \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ . . . . . | —                   | Сине-зеле-ная    | Зеленая                                     | Розовая          | Красная          | Желтая        | Зеленая         | Красная     |
| $\text{CH}_3\text{CN} + \text{CH}_3\text{COC}$ . . . . .                        | Светложелтая        | Зеленая          | Зеленая**                                   | Малиновая        | Красная          | Бесцветная    | Голубая         | Красная     |

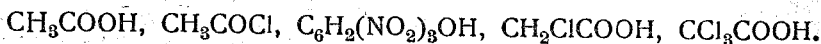
\* В избытке кислоты.

\*\* Через синюю.

Вопрос, почему наши результаты в отношении пикриновой кислоты отличаются от результатов исследования Кильпатрик, остается неясным. По вопросу о том, чем объясняются основные свойства ацетонитрила, обуславливающие взаимодействие его с кислотами, можно высказать следующие предположения: если предположить существование следующей формы ацетонитрила  $\text{CH}_3\text{C}^+ = \text{N}^-$ , которая рассматривается возможной с точки зрения электронной теории [9] и подтверждается исследованиями электронной дифракции [10], то основные свойства будут определять наличие в молекуле ацетонитрила электроотрицательного ненасыщенного азота. За счет этого азота и может идти присоединение кислоты к молекуле ацетонитрила. Образование комплекса обуславливает электропроводность системы.

### Выводы

На основании совместного рассмотрения результатов исследования электропроводности и вязкости и наблюдения окрасок индикаторов можно сделать вывод, что ацетонитрил при взаимодействии с исследованными нами кислотами проявляет свои основные свойства, а кислоты эти располагаются в следующий ряд по увеличению кислотности:



### ЛИТЕРАТУРА

- [1] М. И. Усанович, ЖОХ, 2, 443 (1932).—[2] P. Walden, Ber., 34, 4185 (1901).—[3] M. Hlasko, Bull. Acad. Sc. de Cracovie, 335 (1932).—[4] Т. Н. Сумарокова, канд. дисс., Ташкент, 1942.—[5] М. И. Усанович, ЖОХ, 10, 959 (1940).—[6] М. И. Усанович, Збірник присвяч. XXXV—річчю наук діяльн. акад. В. О. Плотнікова. Київ, 1936, 69.—[7] К. Б. Яцимирский, канд. дисс., Ташкент, 1941.—[8] M. u. M. L. Kilpatrick, Zbl., 1, 517 (1931).—[9] Электронная теория в органической химии. Сб. работ под ред. Малиновского, 1936.—[10] L. Pauling, H. Springaet a. K. J. Palmer, J. Am. Soc., 61, 927 (1939).

Поступило в Редакцию  
28 сентября 1945 г.

## ACIDO-BASIC PROPERTIES OF ACETONITRIL

### 1. INTERACTION OF ACETONITRIL WITH ACIDS

*M. Ussanovich and V. Dulova*

### Summary

A simultaneous consideration of results of the investigation in the electroconductivity and viscosity, as well as observation of the colouring of indicators permitted to infer that acetonitril, when interacting with the investigated acids, displays its basic properties, while the acids may be arranged in the following series according to the increase of acidity:

