

УДК 543.241.5

ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СИЛУ КИСЛОТ***В. И. Дулова, Н. В. Личкова и Л. П. Ивлева***

В статье рассмотрено дифференцирующее действие на силу кислот, в основном карбоновых, и нитрофенолов различных кислородсодержащих растворителей. Сила кислот в этих растворителях охарактеризована константами диссоциации (ДП растворителей >10) или константами превращения (ДП растворителей <10). Константы были определены безбуферным индикаторным методом.

Библиография — 143 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1893
II. Определение силы кислот в растворах	1894
1. Спирты и простые эфиры	1899
2. Кетоны	1940
3. Сложные эфиры	1941

I. ВВЕДЕНИЕ

При исследовании электролитов в неводных растворителях часто наблюдается различное изменение их силы по сравнению с водой. Такое действие растворителей носит название «дифференцирующее действие».

Дифференцирующее действие растворителей на силу электролитов, в частности кислот, является важным вопросом общей теории растворов. Этот вопрос имеет большое значение также при рассмотрении реакционной способности веществ и механизмов реакций в растворах. Способность некоторых неводных растворителей дифференцировать силу электролитов используется с успехом в практике аналитической химии. Все более широкое применение в последние годы находит неводное титрование, о чем свидетельствует большое число работ, посвященных этому вопросу. Обзоры этих работ сделаны Палитом с сотр.¹ и Крешковым с сотр.²⁻⁴

Теорией дифференцирующего действия неводных растворителей на силу электролитов занимался ряд исследователей. Впервые понятие о дифференцирующих и нивелирующих растворителях было введено Вальденом^{5, 6}.

Значительные успехи в области теории растворов электролитов, в частности дифференцирующего действия неводных растворителей на силу электролитов, были достигнуты также советскими исследователями и особенно Н. А. Измайловым с сотр., продолжающими творчески развивать представления Д. И. Менделеева о химизме при образовании растворов и привлекающие также достижения физической теории растворов к развитию общих представлений о растворах.

Ранее Бренстед^{7, 8}, изучая силу кислот в неводных растворах, считал, что дифференцирующее действие растворителя зависит от его основности и диэлектрической проницаемости. Согласно его теории, все кислоты

одной зарядности, хотя и разной природы, при переходе от одного растворителя к другому меняют свою силу одинаково.

Измайловым⁹ показано, что сила кислот одной зарядности, но разной природы (карбоновые и нитрофенолы) меняется по-разному при переходе от воды к некоторым неводным растворителям. При этом величина относительного изменения силы данных кислот характеризует дифференцирующее действие растворителей.

Согласно количественной теории влияния растворителей на силу электролитов Измайлова¹⁰⁻¹⁶, при рассмотрении дифференцирующего действия растворителей на силу кислот необходимо учитывать состав продуктов взаимодействия кислоты с растворителем, диэлектрическую проницаемость (ДП) и кислотно-основные свойства растворителя, а также сольватацию анионов кислоты молекулами растворителя.

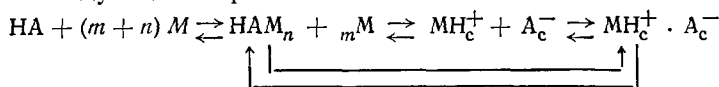
Гидроксилсодержащие растворители могут давать продукты взаимодействия состава 1 : 1 (с нитрофенолами) и 1 : 2 (с карбоновыми кислотами). Растворители, не содержащие гидроксильных групп, как с теми, так и с другими кислотами способны давать продукты взаимодействия состава 1 : 1. Различием состава продуктов взаимодействия таких растворителей с кислотами разной природы по сравнению с водой объясняется их дифференцирующее действие. Дифференцирующее действие растворителей возрастает с уменьшением ДП и с увеличением кислотности растворителей, а также с изменением энергии сольватации анионов карбоновых кислот.

Обширный обзор работ по дифференцирующему действию неводных растворителей на силу электролитов дан Измайловым^{17, 18}. Материал из этого обзора нами был использован по мере необходимости при рассмотрении дифференцирующего действия кислородсодержащих растворителей на силу кислот.

В настоящем обзоре будут рассмотрены в основном кислородсодержащие растворители 4 классов: спирты, простые эфиры, кетоны, сложные эфиры; исследовались также дифференцирующие свойства углекислого ангидрида. Дифференцирующее действие карбоновых кислот как растворителей подробно исследовали Измайлов и Шкодин¹⁹⁻²³. Ими было показано, что дифференцирующее действие этих растворителей на силу кислот зависит в основном от их ДП. Этот класс растворителей мы не рассматриваем в настоящей работе.

II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИЛЫ КИСЛОТ В РАСТВОРАХ

По теории Измайлова¹⁰⁻¹⁶, поведение кислот в растворителе можно представить следующим образом:



Силу кислот характеризует константа диссоциации. Однако электрометрическими методами может быть измерено лишь значение $K_{об}$, равное

$$K_{об} = \frac{[\text{MH}_c^+][\text{A}_c^-]\gamma^2}{[\text{HA}] + [\text{HAM}_n] + [\text{MH}_c^+ \cdot \text{A}_c^-]} \quad (2)$$

Обозначения в уравнении (2) соответствуют схеме (1); γ — средний коэффициент активности ионов.

В растворителях с большими ДП практически отсутствуют ассоциаты. Поэтому в таких растворителях справедливо равенство эффективной

величины $K_{об}$ и константы диссоциации $K_{дис}$:

$$K_{об} = K_{дис} \frac{[MН^+]^2 \gamma^2}{C - [MН^+] \gamma}, \quad (3)$$

где C — общая концентрация кислоты. В растворителях с большой ДП электрометрические, спектрофотометрические и индикаторные методы приводят к одинаковым значениям констант диссоциации кислот.

В растворителях же с небольшими ДП часть ионов связана в ионные пары, которые не могут быть зарегистрированы при электрометрических измерениях. Однако образование ионных пар проявляется в случае спектрофотометрических и индикаторных методов определения силы кислот, где они учитываются как свободные ионы. Поэтому становится понятным, почему в раство-

рителях с небольшими ДП значения констант диссоциации кислот и оснований, определяемые электрометрически, меньше значений этих констант, найденных спектрофотометрическим и индикаторными методами. Это положение иллюстрирует табл. 1.

Константы диссоциации кислот, найденные Измайловым электрометрическим методом в 50%-ной ацетоно-

водной смеси, близки к величинам, которые были измерены при использовании индикаторного метода²⁵, однако в чистом ацетоне^{9, 25} оба метода приводят к различным значениям. Константы диссоциации, определенные электрометрическим методом, для всех кислот несколько меньше констант, полученных индикаторным методом (см. табл. 2). Такое же различие значений констант диссоциации пикриновой кислоты в бутиловом спирте, найденных электрометрическими и спектрофотометрическими методами, наблюдали Измайлов и Гуревич²⁶.

В растворителях с большой диэлектрической проницаемостью константа диссоциации кислоты определяется выражением:

$$K_{на} = \frac{[H^+]^2 \gamma^2}{(C - [H^+]) \gamma_{на}}$$

где γ — средний коэффициент активности ионов кислоты. $\gamma_{на}$ как коэффициент активности неэлектролита близок к единице. Поскольку экспериментально определяется не $[H^+]$, а $[H^+] \gamma$, и для большинства неводных растворов значения γ неизвестны, приходится в уравнении для константы диссоциации кислоты, сделав приближение, заменить $[H^+]$ на $[H^+] \gamma$. Это допустимо для разбавленных растворов, в которых γ не сильно отличается от единицы. При введении таких приближений для константы диссоциации получается выражение:

$$K_{на} = \frac{[H^+]^2 \gamma^2}{C - [H^+] \gamma} \quad (4)$$

ТАБЛИЦА 1

 Значения рК кислот в *n*-бутаноле

Кислоты	рК, электрометрический метод ^{17,18}	рК, индикаторный метод ²⁴
Уксусная	10,35	9,22
Монохлоруксусная	8,50	7,31
Дихлоруксусная	7,30	6,09
Трихлоруксусная	6,30	5,11
Бензойная	10,24	9,18
<i>o</i> -Нитробензойная	8,50	7,27
<i>m</i> -Нитробензойная	9,15	7,66
<i>p</i> -Нитробензойная	9,10	7,74
α -Динитрофенол	8,36	6,92
Пикриновая	4,50	3,21

ТАБЛИЦА 2

Кислоты	50%-ная водно-ацетоновая смесь		Ацетон	
	рК, электрометрический метод ¹⁷	рК, индикаторный метод ²⁵	рК, электрометрический метод ¹⁷	рК, индикаторный метод ²⁵
Муравьиная	5,23	5,06	—	9,57
Уксусная	6,26	5,86	12,55	10,6
Монохлоруксусная	4,28	4,41	9,80	9,21
Дихлоруксусная	—	3,47	—	7,70
Трихлоруксусная	2,20	2,19	—	6,51
Салициловая	4,18	4,39	9,53	9,08

Для индикатора-основания в растворе кислоты существует равновесие:



Константа этого равновесия — константа перехода индикатора — дана соотношением (6):

$$K^I = \frac{[H^+] \gamma [I_B]}{[Ind H^+] \kappa} \quad (6)$$

где I_B — основная, а $Ind H^+$ — кислая формы индикатора и κ — коэффициент активности ионов индикатора.

Из уравнения (6) следует, что $[H^+] \gamma = K_a^I$, где $a = \frac{[Ind H^+] \kappa}{[I_B]}$.

Тогда

$$K_{HA} = \frac{(K^I a)}{C - K^I a} \quad (7)$$

Величину K^I можно найти²⁷⁻²⁹, решая уравнение (7) для двух концентраций кислоты C_1 и C_2 , при которых $a_1 = 1,2$ и $a_2 = 0,8$. Следует отметить, что значение C , определяемое колориметрически, тем точнее, чем оно ближе к единице. Для близких значений C_1 и C_2 можно принять, что средние коэффициенты активности ионов кислоты при этих концентрациях равны. В этом случае для K^I имеем выражение (8):

$$K^I = \frac{a_1^2 C_2 - a_2^2 C_1}{a_1 a_2 (a_1 - a_2)} = \frac{1,44 C_2 - 0,64 C_1}{0,384} \quad (8)$$

Определение K^I ведется в разбавленных растворах сильных кислот. Расчет константы диссоциации одноосновной кислоты при определениях с индикатором, для которого найдено K^I , ведется из уравнения (7) для такой концентрации кислоты, при которой $a = 1$. В этом случае для искомой константы K_{HA} справедливо (9):

$$K_{HA} = \frac{(K^I)^2}{C - K^I} \quad (9)$$

Если определяемая кислота значительно слабее кислоты $Ind H_c^+$ в уравнении для константы диссоциации величина $[H^+] \ll C$. В этом случае для вычисления константы диссоциации применяется уравнение

$$K_{HA} = \frac{(K^I)^2}{C}$$

Большинство констант диссоциации, приведенных по данным авторов этого обзора, получены при указанных выше условиях. Для создания этих условий соответствующим образом подбирались индикаторы.

Для определения величины $K_{\text{на}}$ в средах с низкими ДП было использовано ³⁰ уравнение (10)

$$K_{\text{на}} = \frac{(K^I)^2 a}{C - K^I a} a^n \quad (10)$$

где n — коэффициент, учитывающий ассоциации частиц индикатора и кислоты. Для $a=1$ при любых значениях n множитель $a^n=1$ и поэтому величина $K_{\text{на}}$ определяется в этом случае также выражением (9).

Определение значений a целесообразнее проводить на спектрофотометре, чем на колориметре, в особенности для двухцветного индикатора. В случае, когда основная форма индикатора обладает заметным поглощением в максимуме спектральной кривой кислотной формы, при расчете предложено вводить поправки ^{27, 28} или пользоваться методом Комаря ³¹.

Аналогичным образом можно проводить определение констант диссоциации оснований ³².

Проверка предложенного нами метода определения констант перехода индикаторов и констант диссоциации кислот и оснований была проведена для водных растворов ^{27, 28}. На правильность определения константы перехода индикатора в данном растворителе указывает совпадение значений, найденных при использовании нескольких кислот. В табл. 3 в качестве примера приведены значения констант перехода индикаторов, полученные с разными кислотами в этиленгликоле.

Для надежного определения константы диссоциации кислоты в данном растворителе используют обычно несколько индикаторов. Значения pK диссоциации данной кислоты в данном растворителе, полученные с разными индикаторами и, следовательно, при разных концентрациях кислоты, различались при наших определениях не более чем на 0,2 единицы pK . Это иллюстрирует табл. 4. Надежность определения констант диссоциации предложенным нами индикаторным методом подтверждается также тем, что найденные значения констант слабо отличаются от значений, измеренных при использовании спектрофотометрического метода (см. табл. 5).

Безбуферный индикаторный метод определения констант диссоциации кислот и оснований имеет ряд преимуществ по сравнению с другими индикаторными методами. Этот метод дает возможность определять константы диссоциации кислот и оснований и константы перехода индикаторов, когда неизвестна ни одна из указанных величин.

Безбуферный индикаторный метод в неводных растворах должен найти более широкое применение, чем буферный, так как в неводных растворителях многие соли плохо растворимы. Кроме того, в неводных растворителях ионная сила оказывает существенное влияние на определение при тех концентрациях ионов, при которых в воде ее влиянием можно пренебречь. Поэтому возникает необходимость учитывать коэф-

ТАБЛИЦА 3

Определение констант перехода индикаторов по разным кислотам в этиленгликоле³³

Кислота	Индикатор	
	нафтиловый красный	хинолиновый голубой
β-Нафталинсульфо- кислота	$3,50 \cdot 10^{-4}$	$2,30 \cdot 10^{-4}$
Дихлоруксусная	$3,20 \cdot 10^{-4}$	—
Трихлоруксусная	$3,80 \cdot 10^{-4}$	—
Пикриновая	—	$2,43 \cdot 10^{-4}$

ТАБЛИЦА 4

Константы диссоциации кислот в этиленгликоле³³

Кислоты	K_{HA} по хиолиновому голубому	K_{HA} по нафтиловому красному	K_{HA} по метиловому желтому	Среднее K_{HA}	pK	Δ pK
Муравьиная	$(2,42 \pm 0,38) \cdot 10^{-5}$	—	—	$2,4 \cdot 10^{-5}$	4,62	0,87
Уксусная	$(2,50 \pm 0,17) \cdot 10^{-6}$	—	—	$2,5 \cdot 10^{-6}$	5,60	0,84
Моноклоруксусная	$(7,97 \pm 1,12) \cdot 10^{-5}$	$(6,65 \pm 0,04) \cdot 10^{-5}$	—	$7,3 \cdot 10^{-5}$	4,14	1,27
Дихлоруксусная	—	—	$(9,77 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$	$9,8 \cdot 10^{-5}$	3,01	1,71
Бензойная	$(6,40 \pm 0,04) \cdot 10^{-6}$	—	—	$6,4 \cdot 10^{-6}$	5,19	0,99
<i>p</i> -Нитробензойная	$1,98 \cdot 10^{-5}$	—	—	$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,70	1,28
<i>m</i> -Нитробензойная	$1,85 \cdot 10^{-5}$	—	—	$1,9 \cdot 10^{-5}$	4,72	1,28
Салициловая	$(8,47 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$	$(5,50 \pm 0,66) \cdot 10^{-5}$	—	$7,0 \cdot 10^{-5}$	4,15	1,18
α -Динитрофенол	$(5,33 \pm 0,38) \cdot 10^{-5}$	—	—	$5,3 \cdot 10^{-5}$	4,28	0,16
β -Динитрофенол	$(5,01 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	—	—	$5,0 \cdot 10^{-5}$	4,30	0,53
Борная	$(2,74 \pm 0,06) \cdot 10^{-6}$	—	—	$2,7 \cdot 10^{-6}$	5,57	—3,69

Δ pK — разность значений pK для данной кислоты, найденных в используемом растворителе и воде.

коэффициенты активности ионов, которые, однако, для большинства неводных растворителей неизвестны. Преимуществом предложенного нами индикаторного метода является то, что с принятием некоторых приближений отпадает необходимость знать коэффициенты активности ионов в данном растворителе.

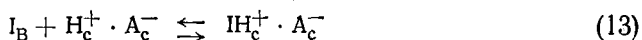
Следует отметить, что обычно применяемый графический метод определения констант перехода индикаторов и констант диссоциации кислот или оснований в растворителях с невысокими ДП затруднен, так как закономерность изменения отношения $[IndH^+]/[Ind]$ с изменением концентрации кислоты осложнена явлениями ассоциации ионов. В растворителях с малой диэлектрической проницаемостью сила кислот характеризуется константой равновесия процесса образования из молекул кислоты ионных пар:



Константа K_{np} равновесия (11) носит название, по Н. А. Измайлову, константы превращения (см. схему 1). Константы этих равновесий для кислот индикаторным методом определяли Кольтофф и Брукенштейн³⁵. При этом они рассматривали следующее равновесие между кислотой и индикатором:



Такое равновесие справедливо в индифферентном растворителе, а в растворителе неиндифферентном энергетически более вероятно равновесие:



Очевидно, что константа равновесия (12) зависит от силы кислоты. Нами был предложен метод^{29, 36} определения силы кислоты, используя

ТАБЛИЦА 5

Значения pK пикриновой кислоты

Спирт	Спектрофотометрический метод	Индикаторный метод
Трет-Бутиловый ³⁴	4,43	4,75
<i>n</i> -Гексильовый ³⁴	4,23	4,36
<i>n</i> -Бутиловый ²⁴	3,26*	3,21

* Значение, полученное Измайловым и Гуревич²⁴.

щий константу равновесия (13), т. е. константу превращения индикатора — $K_{пр}^I$, не зависящую от силы кислоты, с которой ведется определение.

В растворителях с небольшими, но не очень низкими ДП существуют как свободные ионы, так и ионные пары. Для раздельного определения этих субстанций и, следовательно, для нахождения констант $K_{дис}$ и $K_{пр}$, необходимо воспользоваться как электрометрическими, так и спектрофотометрическими или индикаторным методами. В неводных растворителях, особенно с небольшими ДП, часто электрометрические определения затруднены и данных для таких растворителей сравнительно немного. Имеют место затруднения и в спектрофотометрических определениях (вызванные близостью максимумов поглощения кислот или их ионов и растворителя, а также обусловленные явлениями фотолиза).

Данные авторов обзора по определению силы кислот индикаторным методом носят условный характер. Не располагая методами раздельного измерения концентраций свободных ионов и ионных пар, авторы высчитывали по данным, полученным в растворителях с ДП выше 10, условное значение константы диссоциации, а в растворителях с ДП меньше 10 относили суммарный эффект к условному значению константы превращения кислоты.

1. Спирты и простые эфиры

Данные о силе кислот в некоторых спиртах были получены различными методами^{17, 18, 37-46}. Анализируя литературные данные о силе кислот в метиловом, этиловом и *n*-бутиловом спиртах, полученные из электрометрических определений, Измайлов^{17, 18} приходит к выводу, что спирты сильно понижают константы диссоциации всех кислот, но сила карбоновых кислот и нитрофенолов уменьшается в спиртах по сравнению с водой не совсем одинаково. Измайлов отметил, что специфическое влияние спиртов на силу кислот более резко проявляется в *n*-бутаноле. Таким образом, спирты в небольшой степени дифференцируют силу кислот, хотя по отношению к солям являются типичными нивелирующими растворителями^{5, 6, 47}. Явление небольшого увеличения дифференцирующего действия спиртов на силу кислот в ряду метанол (ДП=31,5), этанол (ДП=24,0), *n*-бутанол (ДП=17,0) было объяснено уменьшением ДП спиртов в этом ряду.

Нами была изучена безбуферным индикаторным методом сила ряда кислот разной природы в нескольких первичных, изо-, вторичных и третичных спиртах, а также в спиртах с двумя функциональными группами: этиленгликоле, этиленхлоргидрине, диэтиленгликоле и диацетоновом спирте^{24, 33, 34, 48-53}. В спиртах со средней ДП рассчитывались константы диссоциации кислот, в спиртах с ДП меньше 10 — константы превращения. Эти данные сведены в табл. 6. Там же приведены значения pK кислот в воде^{17, 18}. Из данных табл. 6 следует, что сила карбоновых кислот уменьшается в спиртах по сравнению с водой по-разному, сила нитрофенолов изменяется в меньшей степени.

Изменение силы кислот при переходе от воды к неводному растворителю характеризует величина $\Delta pK = pK_{в\text{ спирте}} - pK_{в\text{ воде}}$. Чем больше величина ΔpK , тем больше уменьшается сила кислот в данном растворителе по сравнению с водой. Значения ΔpK , полученные для изученных спиртов, приведены в табл. 7. Как видно из этой таблицы, сила *o*-нитробензойной кислоты при переходе от воды к спиртам уменьшается в большей степени, чем сила всех остальных карбоновых кислот. Это явление можно объяснить с точки зрения стерических эффектов, возникающих

при взаимодействии молекул и ионов данной кислоты с растворителем. В молекуле *о*-нитробензойной кислоты может образовываться внутримолекулярная водородная связь между NO_2 и COOH -группами, которая разрушается при взаимодействии с растворителем. Поэтому взаимодействие молекул этой кислоты с растворителем зависит от пространственных эффектов в большей степени, чем взаимодействие других карбоновых кислот, в молекулах которых не содержится внутримолекулярной водородной связи. Для салициловой кислоты, в молекуле которой в орто-положении находится гидроксильная группа, должен был бы наблюдаться такой же эффект, как для *о*-нитробензойной кислоты. Однако сила этой кислоты при переходе от воды к спиртам ослабляется приблизительно так же, как сила других карбоновых кислот. Как сказано выше, сила кислоты зависит от взаимодействия кислоты с растворителем и от дальнейшей сольватации образовавшихся ионов. Поэтому наблюдающиеся противоречия, очевидно, можно объяснить представлениями⁵⁴⁻⁵⁷ о том, что образующийся при ионизации кислоты салицилат-ион имеет внутримолекулярную водородную связь и является устойчивым.

При переходе от воды к спиртам с двумя функциональными группами кислотность нитрофенолов ослабляется несколько меньше, чем это имеет место в случае карбоновых кислот, но в диэтиленгликоле почти одинаково.

О дифференцирующем действии растворителей удобно судить по графикам, выражающим зависимость pK кислот в спирте от их pK в воде. Как уже указывалось¹⁷, для кислот разной природы (карбоновые кислоты и нитрофенолы) в дифференцирующих растворителях на графиках получаются разные прямые. Для некоторых кислот, в основном для *о*-нитробензойной, значения pK не ложатся непосредственно на прямую для карбоновых кислот вследствие специфического взаимодействия кислоты с растворителем. По расстоянию между прямыми на графике зависимости pK кислот в неводном растворителе от pK кислот в воде можно судить о дифференцирующих свойствах данного растворителя. Это расстояние ($\Delta' \text{pK}$), выраженное в единицах pK , показывает на сколько порядков различается изменение силы кислот разной химической природы при переходе от воды к неводному растворителю. Величины $\Delta' \text{pK}$, полученные по данным о силе кислот в спиртах (табл. 6), приведены в табл. 8.

Из рассмотрения табл. 8 следует, что в ряду нормальных спиртов при переходе от *n*-бутанола к *n*-октанолу дифференцирующие свойства изменяются мало, хотя ДП спиртов уменьшается. Следовательно, дифференцирующие свойства этих спиртов нельзя приписывать влиянию их ДП.

Как известно, на дифференцирующие свойства спиртов оказывают влияние их кислотно-основные свойства. Кислотность простых алифатических спиртов уменьшается с возрастанием электронодонорных свойств алкильной группы⁵⁸. Но работы Джерарда и Маклена⁵⁹⁻⁶¹ по растворимости хлористого водорода в спиртах показали, что *n*-бутанол, *n*-гексанол, *n*-гептанол и *n*-октанол имеют почти одинаковую электронодонорную способность. Таким образом, на примере данных нормальных спиртов можно проследить влияние на дифференцирующие свойства спирта преимущественно одного фактора — увеличения длины алкильного радикала спирта.

Как видно из полученных данных, увеличение длины радикала спирта от бутанола до деканола, мало влияет на дифференцирующие свойства спирта, так как увеличение радикала первичного спирта мало изменяет экранирование функциональной группы спирта и не создает

ТАБЛИЦА 6

рК кислот в гидроксилсодержащих растворителях

Кислоты	Растворители																	
	ДП	вода ^{17, 18}	<i>n</i> -бута- нол ²⁴	<i>n</i> -ами- ловый спирт ⁵³	<i>n</i> -гек- санол ³⁴	<i>n</i> -геп- танол ⁵³	<i>n</i> -окта- нол ⁵³	<i>n</i> -дека- нол ⁵³	изобу- танол ²⁴	изоами- ловый спирт ⁴⁸	<i>Трет</i> - бута- нол ³⁴	цикло- гекса- нол ⁵⁰	бензи- ловый спирт ⁴⁹	фенол ⁵²	этилен гли- коль ³³	этилен хлор- гидрид ³³	диэти- лен- гликоль ⁵¹	диаце- тоновый спирт ⁵¹
			17,1	13,9	13,3	12,0	10,34	—	17,7	15,5	10,9	15,0	13,1	9,78	37,70	25,80	31,7	18,2
		°С	25	20±2	20±2	20±2	20±2	20±2	20±2	20±2	20±2	27±2	27±2	20±2	50±2	20±2	20±2	20±2
Муравьиная		3,75	8,03	—	7,92	—	—	—	8,85	8,92	8,82	9,02	8,34	5,17	4,62	—	6,64	—
Уксусная		4,75	9,22	—	9,26	—	—	—	10,35	10,51	10,30	10,68	9,71	6,58	5,60	7,72	7,35	—
Монохлоруксусная		2,86	7,31	7,85	7,24	6,35	—	—	8,11	8,48	8,51	8,60	7,88	4,85	4,14	5,55	5,82	—
Дихлоруксусная		1,30	6,09	6,46	6,29	5,76	7,48	3,34*	6,85	7,07	7,20	7,19	6,43	—	3,01	—	4,38	7,60
Трихлоруксусная		0,70	5,11	5,47	5,51	4,88	6,53	2,62*	5,62	5,32	6,82	6,04	5,37	—	—	—	2,82	6,39
Бензойная		4,20	9,18	9,53	9,11	8,40	—	—	10,20	10,92	9,80	11,34	9,62	6,80	5,19	7,68	6,96	—
<i>o</i> -Нитробензойная		2,17	7,27	8,17	7,22	6,90	8,77	—	8,37	—	8,57	8,70	—	4,75	—	—	—	—
<i>m</i> -Нитробензойная		3,49	7,66	8,53	7,85	7,16	9,77	—	—	9,17	9,20	9,40	8,60	6,15	4,72	6,43	5,64	—
<i>p</i> -Нитробензойная		3,40	7,74	—	7,52	—	—	—	8,78	9,07	9,44	9,58	8,38	5,70	4,70	6,49	6,24	—
β-Дициловая		2,97	7,51	8,14	7,48	6,71	9,33	—	8,25	8,50	8,66	8,78	8,10	5,30	4,15	5,42	5,82	—
α-Динитрофенол		4,02	6,92	7,49	6,89	6,11	8,74	—	7,54	7,89	7,30	7,58	8,34	7,04	4,28	6,15	5,48	8,43
Салинитрофенол		3,80	6,92	7,24	6,85	5,90	8,23	—	7,54	7,82	6,89	8,10	8,38	6,62	4,28	6,25	5,48	8,43
Пикриновая		0,80	3,21	3,92	4,36	3,70	4,29	1,24*	3,96	4,30	4,70	3,57	4,42	—	—	—	3,12	—
Борная		9,24**	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,57	—	—	—

* рКпр. ** рК₁.

ТАБЛИЦА 7

$$\Delta pK = pK_{\text{в спирте}} - pK_{\text{в воде}}$$

Кислоты	Растворители														
	л-бута- нол	л-ами- ловый спирт	л-гек- санол	л-геп- танол	л-окта- нол	изобу- танол	изопро- пиловый спирт	трет- бутанол	цикло- гекса- нол	бензи- ловый спирт	фенол	этилен- гликоль	этилен- хлор- гидрин	диэтил- ленгли- коль	диэтил- ловый спирт
Муравьиная	4,28	—	4,17	—	5,83	5,40	5,47	5,07	5,27	4,59	1,42	0,87	—	2,89	—
Уксусная	4,47	—	4,50	—	—	5,59	5,75	—	5,92	4,95	1,82	0,84	—	2,59	—
Монохлоруксусная	4,45	4,98	4,37	3,49	—	5,24	5,61	5,64	5,73	5,01	2,00	1,27	2,96	2,95	—
Дихлоруксусная	4,79	5,16	4,99	4,46	6,18	5,55	5,77	5,90	5,98	5,13	—	1,71	—	3,08	6,30
Трихлоруксусная	4,41	4,77	4,81	4,18	5,83	4,92	4,62	6,42	5,34	4,67	—	—	—	2,42	5,69
Бензойная	4,98	5,33	4,91	4,20	6,60	6,00	6,72	5,60	7,14	5,42	2,60	0,99	3,48	2,76	—
o-Нитробензойная	5,10	5,97	5,02	4,73	6,60	6,20	—	6,37	6,50	—	2,20	—	—	—	—
m-Нитробензойная	4,17	5,06	4,36	4,67	6,28	—	5,68	5,71	5,91	5,11	2,68	1,28	2,96	2,15	—
p-Нитробензойная	4,32	—	4,12	—	—	5,38	5,67	6,04	6,17	4,96	2,30	1,28	3,07	2,84	—
Салициловая	4,54	5,17	4,51	3,74	6,36	5,28	5,53	5,69	5,80	5,12	2,32	1,18	2,45	2,85	—
α-Динитрофенол	2,90	3,47	2,87	2,09	4,72	3,52	3,87	3,28	3,55	4,32	2,94	0,16	2,43	1,46	4,41
β-Динитрофенол	3,12	3,44	3,05	2,10	4,43	3,74	4,02	3,09	4,30	4,58	2,85	0,53	2,41	1,68	4,63
Пикриновая	2,41	3,12	3,56	2,90	3,49	3,16	3,50	3,90	2,77	3,62	—	—	—	—	—
Борная	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,67	—	—	—

значительных пространственных эффектов при взаимодействии молекул этих растворителей с димерами карбоновых кислот.

Сравнивая дифференцирующие свойства нормальных и изоспиртов приходим к выводу, что в молекуле спирта разветвление радикала около атома углерода, не связанного с гидроксильной группой, мало меняет дифференцирующие свойства спиртов.

Из изученных нами спиртов с одной функциональной группой наименьшими дифференцирующими свойствами обладает бензиловый спирт. Этот спирт обладает почти такой же ДП как *n*-гексильный спирт. Слабые дифференцирующие свойства бензинового спирта, вероятно, можно объяснить тем, что он обладает более кислыми свойствами, чем другие нормальные спирты и радикал его пространственно мало затрудняет взаимодействие двух молекул спирта с молекулой карбоновой кислоты. Поэтому карбоновые кислоты в бензиловом спирте являются более сильными кислотами, чем в других спиртах.

Еще более кислый растворитель — фенол, с плоским радикалом, хотя и имеет низкую ДП, но изменяет относительную силу кислот обратно спиртам: карбоновые кислоты в нем ослабляются меньше, чем нитрофенолы.

Циклогексанол — вторичный спирт — является дифференцирующим растворителем, хотя его ДП того же порядка, что ДП нормальных, изо- и бензинового спиртов. Он также является более основным растворителем, чем рассмотренные

ТАБЛИЦА 8

Дифференцирующее действие спиртов

Спирты	ДП	$\Delta' \text{ рК}$ (из графика)	Спирты	ДП	$\Delta' \text{ рК}$ (из графика)
Бензиловый	13,1	1,0	<i>i</i> -Амиловый	15,5	1,9
<i>n</i> -Бутиловый	17,1	1,8	<i>Трет.</i> -бутиловый	10,9	2,4
<i>n</i> -Амиловый	13,9	1,9	Фенол	10	—0,8*
<i>n</i> -Гексильовый	13,3	1,5	Циклотексанол	15,0	2,5
<i>n</i> -Гептиловый	12,0	1,7	Этиленгликоль	37,70	≈1,0
<i>n</i> -Октиловый	10,34	2,0	Диэтиленгликоль	31,69	1,1
<i>n</i> -Дециловый	<10	1,6*	Этиленхлоргидрин	25,8	0,8
<i>n</i> -Бутиловый	17,7	1,9	Диацетоновый	18,2	1,6*

* Приблизительная оценка по данным табл. 6.

спирты. Таким образом, значительное дифференцирующее действие данного спирта на силу кислот, по всей видимости, связано с пространственной сложностью его радикала.

Сильно дифференцирующим растворителем является и *трет.*-бутиловый спирт.

Можно прийти к выводу, что дифференцирующие свойства вторичных и третичных спиртов связаны с пространственной сложностью радикалов этих спиртов вблизи их функциональной группы, что создает значительные затруднения при взаимодействии молекул данных спиртов с димерами карбоновых кислот.

Среди изученных спиртов наибольшей ДП обладает этиленгликоль, поэтому он должен проявлять меньшие дифференцирующие свойства, чем другие спирты. Но по полученным данным этиленгликоль несколько более дифференцирующий растворитель, чем бензиловый спирт и этиленхлоргидрин — растворители с меньшими ДП.

Как известно из литературных данных⁵⁸⁻⁷⁰, все изучаемые спирты мало различаются по кислотно-основным свойствам, за исключением этиленгликоля и этиленхлоргидрина.

Этиленхлоргидрин является самым кислым из изученных спиртов, поэтому, несмотря на то, что радикал его сложнее радикала бензинового спирта, он обладает меньшими дифференцирующими свойствами.

Этиленгликоль, хотя имеет большую ДП и является более кислым растворителем, чем бензиловый спирт, дифференцирует силу кислот примерно так же, потому что его радикал создает большие пространственные затруднения при взаимодействии с димерами карбоновых кислот, чем бензиловый спирт. В этиленгликоле была определена сила борной кислоты, которая, как известно⁷¹, дает с этим растворителем комплекс, ведущий себя как одноосновная кислота.

Диэтиленгликоль является $\beta\beta'$ -диоксидиэтиловым эфиром. Наличие эфирной группы объясняет его большую основность по сравнению с этиленгликолем. Кислород этой эфирной группы может взаимодействовать с кислотами. Однако этот атом более экранирован, чем кислород гидроксильной группы. Поэтому диэтиленгликоль является более дифференцирующим растворителем, чем этиленгликоль.

Диацетоновый спирт в соответствии с его ДП должен быть таким же дифференцирующим растворителем, как изобутанол, а с точки зрения строения радикала должен обладать более дифференцирующими свойствами, чем все другие спирты. Согласно исследованиям Беджера и Бауэра⁷²⁻⁷³, диацетоновый спирт содержит внутримолекулярную водородную связь. Авторы сравнивают также строение данного спирта со

строением третичного амилового спирта. Таким образом, молекула данного спирта должна создавать большие пространственные затруднения при взаимодействии не только с карбоновыми кислотами, но и с нитрофенолами. Вследствие этого относительная сила кислот разных природных групп изменяется в нем примерно так же, как в изо-бутаноле.

Как указывалось выше, одним из факторов, влияющих на дифференцирующие свойства растворителей является различная сольватация ими анионов кислот разной природы. Измайлов с сотр.⁷⁴⁻⁷⁸ показали, что при переходе от воды к нивелирующим растворителям изменение энергии сольватации молекул становится больше изменения энергии сольватации ионов; в дифференцирующих же растворителях наблюдается обратное явление. Следовательно, при рассмотрении дифференцирующих свойств растворителей необходимо принимать во внимание взаимодействие как ионов, так и молекул кислоты с молекулами растворителя.

Чтобы судить об относительном изменении энергии сольватации анионов карбоновых кислот и нитрофенолов в изученных спиртах, нами были определены теплоты растворения диэтиламмониевых солей карбоновых кислот и нитрофенолов⁷⁹⁻⁸¹. Теплоты сольватации ионов в различных растворителях довольно близки, но как показал Измайлов⁸², даже небольшое различие в них приводит к значительному изменению силы кислоты.

ТАБЛИЦА 9

Теплоты растворения ΔH , ккал/моль, солей диэтиламмония в спиртах и циклогексане⁷⁹⁻⁸¹

Соли диэтиламмония	Вода (27°)	Вода (41°)	Этиленхлоргидрин (27°)	Бензиловый спирт (27°)	Этиленгликоль (27°)	Диэтиленгликоль (27°)	Циклогексанол (41°)	Трет.-бутанол (27°)	Циклогексанол (27°)
Хлорид	0,3	2,6	-2,0	0,7	2,1	2,1	4,0	—	0,2
Бромид	1,8	3,8	0,7	1,9	3,5	2,0	2,4	—	5,6
Трихлорацетат	1,8	5,3	1,7	2,2	3,6	3,0	8,6	7,5	5,6
Салицилат	2,8	5,9	-0,8	2,6	3,8	1,4	5,2	4,5	4,5
Бензоат	*	0,8	-1,4	2,2	2,9	*	4,6	8,1	5,2
Ацетат	-0,8	-4,9	1,1	2,7	3,6	3,3	—	—	8,7
α -Динитрофенолят	-4,1	10,5	2,9	4,4	5,4	—	10,9	—	5,7
β -Динитрофенолят	4,6	8,7	3,5	4,9	6,0	—	8,2	—	5,4
Пикрат	4,7	8,0	3,0	2,9	5,1	*	7,7	9,1	3,5

* Соль плохо растворима.

При анализе данных табл. 9 следует принять во внимание известные представления физической химии, согласно которым увеличение экзотермичности процесса растворения одной и той же соли в разных растворителях обусловлено повышением энергии сольватации ее ионов.

Данные табл. 9 свидетельствуют о том, что относительная экзотермичность процесса сольватации анионов кислот увеличивается в ряду: трет.-бутанол, этиленгликоль, диэтиленгликоль, бензиловый спирт, этиленхлоргидрин. Наиболее экзотермичным является процесс сольватации солей в этиленхлоргидрине, что связано, очевидно, со значительной кислотностью данного спирта по сравнению с другими спиртами. С увеличением кислотности спирта исчезает водородная связь его с ионами изученных кислот.

Как видно по теплотам растворения солей (табл. 9), экзотермичность процесса сольватации анионов кислот при переходе от воды к

циклогексанолу значительно уменьшается (кроме салицилата). Для солей нитрофенолов изменения теплот сольватации не велики. Следовательно, дифференцирующие свойства циклогексанола связаны с меньшей, чем в воде теплотой сольватации в нем анионов карбоновых кислот.

Теплота сольватации салицилат-иона в различных спиртах примерно одинакова (судя по теплотам растворения салицилата диэтиламина, которые приведены в табл. 9). Объяснить это можно тем, что салицилат-ион имеет внутримолекулярную водородную связь, благодаря которой он слабо взаимодействует с ОН-группой растворителя, поэтому пространственная сложность радикала растворителя существенно не сказывается на теплоте сольватации этого иона.

Как мы уже отмечали, при рассмотрении дифференцирующих свойств растворителей необходимо принимать во внимание не только взаимодействие ионов, но также и молекул кислоты с молекулами растворителя. Измайлов показал, что энергия сольватации молекул кислот зависит от прочности образующегося комплекса между кислотой и растворителем. Если растворитель более основной, то энергия сольватации молекул будет больше, а процесс сольватации станет более экзотермичным. На основании полученных нами данных ⁷⁹ (табл. 10) можно сказать, что изменение интегральных теплот растворения бензойной салициловой кислот и α -динитрофенола при переходе от нивелирующего спирта — бензилового к дифференцирующему растворителю — кетону (циклогексанону) не велико. Энергия взаимодействия молекул кислот с циклогексаномом больше, чем с бензиловым спиртом, так как циклогексанон несколько более основной растворитель, чем бензиловый спирт.

Поэтому можно заключить, что различные дифференцирующие свойства спиртов связаны главным образом с различной энергией и теплотой сольватации анионов карбоновых кислот по сравнению с анионами нитрофенолов. При этом увеличение дифференцирующего действия растворителей связано с уменьшением экзотермичности процесса сольватации ионов карбоновых кислот. В свою очередь, экзотермичность сольватации анионов карбоновых кислот уменьшается с пространственным усложнением радикалов спиртов.

Из всего вышесказанного следует, что дифференцирующее действие спиртов на силу кислот обуславливается рядом факторов: пространственной сложностью радикалов растворителя, различной сольватацией анионов кислот разных природных групп (которая также зависит от пространственной сложности молекул растворителя) и кислотностью растворителя. В зависимости от сочетания этих факторов среди спиртов могут быть найдены как нивелирующие, так и дифференцирующие растворители.

Простые эфиры подобно спиртам содержат алкоксильный кислород, экранируемый двумя радикалами. Поэтому на взаимодействие простых эфиров с кислотами должны оказывать большое влияние пространственные факторы, связанные с экранированием радикалами функциональной группы эфира. Об этом свидетельствуют данные ⁸³⁻⁸⁶, на основании которых следовало ожидать, что дифференцирующие свойства простых

ТАБЛИЦА 10

 Интегральные теплоты растворения кислот⁷⁹ (27°)

Кислоты	ΔH , ккал/моль	
	циклогексанон	бензиловый спирт
Бензойная	3,5	4,7
Салициловая	2,1	3,8
α -Динитрофенол	3,9	5,3

эфиров также будут сильно зависеть от природы и пространственной сложности их радикалов.

Нами изучена сила некоторых карбоновых кислот и нитрофенолов в дифениловом (дифенилоксид), метилфениловом (анизол), диэтиловом, дибензиловом, β, β' -дихлорэтиловом (хлорэкс), дибутиловом и диизоамиловом эфирах^{36, 87, 88}. Все перечисленные эфиры, за исключением хлорэкса, обладают небольшой диэлектрической проницаемостью (ДП их имеют значения в пределах от 2 до 5) и потому силу кислот в них должны характеризовать константы превращения, которые мы определили предложенным нами методом. Сначала были определены спектрофотометрически константы превращения пикриновой кислоты. Спектры растворов пикриновой кислоты в эфирах и с добавкой сильного основания мы изучали в области 370—470 нм. Спектры растворов пикриновой кислоты в данном эфире с добавкой избытка диэтиламина или пиперидина совпадали. На спектральных кривых растворов пикратов имеется небольшой максимум в области 400—420 нм, характерный для ассоциированных ионов пикриновой кислоты⁸⁹. Значения констант превращения пикриновой кислоты в эфирах мы рассчитали по поглощению при разных длинах волн в изучаемой области спектра. Оказалось, что расчетные значения констант получаются практически постоянными для длин волн 440—480 нм. При уменьшении же длин волн эти константы постепенно увеличиваются. По-видимому, это связано с тем, что в этой области с уменьшением длины волны постепенно увеличивается поглощение молекулами кислоты, которое не учитывается при расчете. Поэтому в табл. 11 приведены средние значения $rK_{пр}$ пикриновой кислоты, рассчитанные для длин волн 440—480 нм. При расчетах констант превращения пикриновой кислоты мы исходили из предположения, что ионные ассоциаты, получающиеся при взаимодействии пикриновой кислоты с сильными основаниями (диэтиламином, пиперидином) и эфирами как основаниями, имеют одинаковые спектры поглощения в той области, которая использовалась для расчетов; молекулы же пикриновой кислоты в этой области не поглощают. На справедливость такого предположения указывает совпадение констант диссоциации пикриновой кислоты в спиртах при определениях спектрофотометрическим и индикаторным методами. В спектрофотометрических определениях констант диссоциации этой кислоты были приняты те же допущения, что и при определении констант превращения ее в эфирах. Затем по пикриновой кислоте определялись константы превращения индикаторов и с помощью последних — константы превращения карбоновых кислот и динитрофенолов.

Из рассмотрения значений $rK_{пр}$ кислот в исследованных эфирах (табл. 11) видно, что сила нитрофенолов в изученных эфирах различается не сильно. Сила же карбоновых кислот в эфирах с разными радикалами различается резко и не наблюдается корреляции между основностью эфиров и силой в них карбоновых кислот.

Согласно данным^{61, 90–95}, исследованные эфиры располагаются в следующий ряд по увеличению основности: дифенилоксид < анизол < хлорэкс < дибензиловый эфир < диэтиловый эфир < дибутиловый эфир.

В дифенилоксиде — в эфире с наименьшей основностью — карбоновые кислоты значительно слабее, чем в более основном диэтиловом эфире, а в дибутиловом эфире значение $K_{пр}$ трихлоруксусной кислоты почти на 3 порядка меньше, чем в дифенилоксиде. Как видно из табл. 11, с увеличением и пространственным усложнением радикалов эфира сила карбоновых кислот уменьшается. Дифференцирующее действие простых эфиров характеризуют значения $\Delta' rK_{пр}$, найденные из графика

Значения $pK_{\text{пр}}$ кислот в простых эфирах^{36,87,88}

ТАБЛИЦА 11

Кислоты		Растворители					
		Дибуты- ловый эфир	Этиловый эфир	Бензи- ловый эфир	Анизол	Дифенил- оксид	Хлорэкс
	ДП	3,06	4,34	5,1	4,33	2,35	21,20
	°C	20±2	20±2	20±2	20±2	30±2	20±2
Муравьиная		—	—	5,05	4,74	4,04	—
Уксусная		—	—	—	4,85	5,48	—
Монохлоруксусная		—	5,85	4,54	3,97	3,05	—
Дихлоруксусная		—	4,52	2,54	2,00	1,82	7,47*
Трихлоруксусная		3,07	2,52	2,26	1,00	0,35	6,62*
Бензойная		—	—	—	5,71	5,23	—
Салициловая		—	5,76	—	4,05	3,41	—
o-Нитробензойная		—	5,12	—	3,67	2,65	—
m-Нитробензойная		—	—	—	4,42	3,65	—
p-Нитробензойная		—	—	—	4,62	4,08	—
α-Динитрофенол		—	4,87	—	4,24	5,00	—
β-Динитрофенол		—	4,23	5,20	4,38	4,14	—
Пикриновая		1,09	1,52	2,00	1,05	1,57	5,52*

* pK .

ков зависимости значений $pK_{\text{пр}}$ в соответствующем эфире от pK в воде и приведенные в табл. 12.

Из рассмотрения полученных данных следует, что дифенилоксид является нивелирующим растворителем и в нем даже наблюдается небольшое относительное уменьшение силы нитрофенолов по сравнению с карбоновыми кислотами. Такое же, но более ярко выраженное влияние на силу кислот наблюдалось нами в феноле. Анизол и дибензиловый эфиры оказывают очень небольшое дифференцирующее действие, эфиры же с предельными радикалами являются сильно дифференцирующими растворителями и это свойство у них усиливается с увеличением радикалов. В изоамиловом эфире нерастворимы пикраты диэтиламмония и пиперидиния и потому были найдены только концентрации пикриновой и трихлоруксусной кислот, при которых половина индикатора нафтилового красного переходит в кислую форму. Эти данные⁸⁸ показывают, что диизоамиловый эфир по дифференцирующим свойствам похож на дибутиловый, т. е. является сильно дифференцирующим растворителем. Для хлорэкса значение $\Delta'pK=1, 2$, что характеризует его как дифференцирующий растворитель, но менее дифференцирующий, чем другие изученные эфиры с предельными радикалами.

Простые эфиры являются растворителями, которые не могут быть донорами протонов и поэтому следовало бы ожидать, что все они будут дифференцирующими растворителями. Наблюдаемое различие в их дифференцирующих свойствах, которое зависит от строения радикалов в молекуле эфира, говорит о большом влиянии пространственных факторов на взаимодействие димеров карбоновых кислот с молекулами эфира.

Для выяснения факторов, влияющих на дифференцирующие свойства простых эфиров, нами были изучены теплоты растворения бензой-

ТАБЛИЦА 12

Эфиры	$\Delta'pK_{\text{пр}}$
Дифенилоксид	0
Анизол	0,3
Дибензиловый	0,2
Диэтиловый	1,5
Дибутыловый	2,0
Хлорэкс	1,2*

* $\Delta'pK$.

ной кислоты и двух динитрофенолов, а также β -динитрофенолята, бензоата и трихлорацетата диэтиламмония в анизоле, хлорэксе и дибутиловом эфире. Полученные данные⁸⁸ указывают на то, что относительное изменение теплот растворения кислот и их солей при переходе от нивелирующего эфира к дифференцирующему невелико и не носит такого характера, который позволил бы объяснить различия в дифференцирующих свойствах простых эфиров.

О механизме взаимодействия карбоновых кислот со спиртами можно судить по ИК спектрам растворов этих кислот в спиртах.

Ранее Измайлов с сотр.^{89, 95, 97} исследовали взаимодействие карбоновых кислот со спиртами по спектрам комбинационного рассеяния в области полосы $\nu_{\text{макс}}$ группы $\text{C}=\text{O}$. В этих работах исследовалось взаимодействие карбоновых кислот только с мало дифференцирующими спиртами.

Как известно, карбоновые кислоты существуют в димерной форме. Мономеры кислоты возникают в растворе в результате взаимодействия димеров кислоты с молекулами растворителя. В димере кислоты водородная связь между гидроксильной группой кислоты и карбонильным кислородом прочнее, чем между этим кислородом и гидроксильной группой спирта, взаимодействующего с кислотой, так как гидроксильная группа кислоты более способна к отщеплению протона, чем эта же группа в спирте. Следовательно, разрушение димера должно происходить в результате взаимодействия кислорода гидроксильной группы спирта с водородом гидроксильной группы кислоты. Для того, чтобы выяснить, как происходит взаимодействие карбоновых кислот с нивелирующим и дифференцирующими спиртами, мы изучили ИК спектры трихлоруксусной кислоты в некоторых спиртах в области валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ - и $\text{OH}(\text{OD})$ -групп кислоты⁹⁸.

Значительного смещения основной полосы $\nu_{\text{макс}}$ группы $\text{C}=\text{O}$ при переходе от спирта к спирту не наблюдалось. Это свидетельствует о том, что изученные нами спирты одинаково влияют на положение полосы карбонильной группы кислоты.

Основную интенсивную полосу ($\approx 1750 \text{ см}^{-1}$) мы отнесли к колебаниям $\text{C}=\text{O}$ -группы мономеров кислоты, поскольку можно полагать, что в растворителях, способных образовывать сильную водородную связь с молекулой кислоты, димеры карбоновых кислот разрушаются. В связи с этим можно отметить, что согласно данным Измайлова^{89, 97} с сотр. и нашим⁹⁸, появление полосы $\nu \text{C}=\text{O}$ димеров кислоты в ИК спектрах и спектрах комбинационного рассеяния наблюдалось в растворах уксусной кислоты в спиртах лишь при довольно больших концентрациях кислоты.

В ИК спектрах растворов трихлоруксусной кислоты в сильно дифференцирующих растворителях (циклогексаноле и трет.-бутаноле) мы наблюдали слабую полосу в области $1700\text{--}1715 \text{ см}^{-1}$, которую можно отнести к колебаниям $\text{C}=\text{O}$ -группы димеров кислоты. При разбавлении интенсивность этой полосы уменьшалась, интенсивность полосы группы $\text{C}=\text{O}$ мономеров кислоты возрастала. В спектрах растворов трихлоруксусной кислоты в слабо дифференцирующих спиртах мы не наблюдали полосы $\text{C}=\text{O}$ -группы димеров кислоты. Очевидно, следует полагать, что данные растворители сильнее взаимодействуют с трихлоруксусной кислотой, чем дифференцирующие. Поэтому количество димеров в них невелико и не сказывается на полосе валентных колебаний карбонильной группы кислоты. Это согласуется и с тем фактом, что трихлоруксусная кислота в сильно дифференцирующих спиртах является более слабой кислотой, чем в нивелирующих.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что вероятность взаимодействия карбоновых кислот с сильно дифференцирующими спиртами меньше, чем с нивелирующими. Это может быть связано с пространственными эффектами, которые следует учитывать при взаимодействии карбоновых кислот с дифференцирующими растворителями.

Нами⁹⁸ были изучены ИК спектры CCl_3COOH и CCl_3COOD в анизоле и дибутиловом эфире. По этим данным можно судить о взаимодействии карбоновой кислоты с растворителями, содержащими алкоксильный кислород. Изучение спектров позволило прийти к выводу, что эфиры образуют с гидроксильной группой кислоты более сильную водородную связь, чем спирты. Полосы ν_{OH} мономеров кислоты в эфирах лежат в интервале $2800\text{--}3100\text{ см}^{-1}$. Соответствующие полосы ν_{OD} в эфирах, согласно^{99, 100} должны быть смещены в более низкочастотную область; они проявляются при 2180 см^{-1} в дибутиловом эфире и при 2270 см^{-1} в анизоле. Из этих данных видно, что водородная связь между трихлоруксусной кислотой и дибутиловым эфиром прочнее, чем с анизолом. Это согласуется с тем, что дибутиловый эфир — более основной растворитель, т. е. обладает большей электронодонорной способностью, чем анизол.

Наблюдаемые полосы в области $2550\text{--}2600\text{ см}^{-1}$ в спектрах CCl_3COOH были отнесены к колебаниям OH-группы димеров кислоты. В спектрах CCl_3COOD в эфирах им соответствуют полосы колебаний OD-связей димеров кислоты в области $2030\text{--}2060\text{ см}^{-1}$.

Частота валентных колебаний группы C=O кислоты в простых эфирах $1765\text{--}1770\text{ см}^{-1}$ несколько повышена по сравнению с полосой в спиртах (1750 см^{-1}), что объясняется отсутствием возмущающего действия водородной связи на карбонильную группу.

Гинзбург и Абрамович¹⁰¹, изучая взаимодействие трихлоруксусной кислоты с простыми эфирами, показали, что в эквимолекулярных смесях кислоты и эфиров в CCl_4 полоса поглощения карбонильной группы димеров кислоты проявляется в виде плеча. В наших исследованиях, проведенных в эфирах без инертного растворителя, практически не наблюдалась полоса димеров кислоты в этой области. Однако наличие полос, характерных для водородных связей по OH(OD) группе кислоты, позволяет прийти к выводу, что некоторое количество димеров кислоты присутствует в исследуемых растворах. В случае дибутилового эфира относительное содержание димеров больше, чем в анизоле, т. е. вероятность взаимодействия кислоты с дибутиловым эфиром меньше, чем с анизолом, хотя водородная связь молекул трихлоруксусной кислоты с дибутиловым эфиром прочнее, чем с анизолом. Это находится в соответствии с данными Гинзбурга и Абрамовича¹⁰¹, по которым дибутиловый эфир при взаимодействии с трихлоруксусной кислотой проявляет как бы меньшие электронодонорные свойства, чем пропиловый и этилизобутиловый эфиры. Поэтому можно заключить, что относительное ослабление трихлоруксусной кислоты в дибутиловом эфире по сравнению с анизолом обусловлено, по-видимому, не столько прочностью водородной связи между кислотой и эфиром, сколько вероятностью ее образования.

Мы получили⁹⁸ также ИК спектры трихлорацетата диэтиламмония в изучаемых спиртах. Значительного смещения полосы ассиметричных валентных колебаний карбоксилат-иона (1680 см^{-1}) в разных спиртах не наблюдалось. По-видимому, различие во взаимодействии иона трихлорацетата со спиртами не сказывается на изменении частоты ассиметричных валентных колебаний карбоксилат-иона.

2. Кетоны

Сила многих кислот в ацетоне и ацетонно-водных смесях была исследована электрометрическими методами. Измайловым с сотр.⁹ Ими же было показано^{102, 103}, что дифференцирующее действие ацетона обусловлено образованием продукта взаимодействия карбоновых кислот с кетоном состава 1:1, в отличие от состава 1:2 в воде и спиртах^{96, 103, 104}.

Теми же исследователями было показано, что дифференцирующее действие ацетона на силу кислот связано с уменьшением энергии сольватации анионов карбоновых кислот по сравнению с энергией сольватации их в воде. Энергия сольватации анионов нитрофенолов в ацетоне сравнительно мало отличается от энергии сольватации их в воде¹⁰⁵⁻¹⁰⁶.

Нами^{25, 107, 108} исследована сила кислот в нескольких кетонах, включая и ацетон, индикаторным безбуферным методом. рК кислот в этих растворителях и значения ΔpK и $\Delta'pK$ приведены соответственно в табл. 13, 14, 15.

ТАБЛИЦА 13

Значения рК кислот в кетонах^{25, 107, 108} и уксусном ангидриде¹⁰⁹

Кислоты		Растворители				
		Ацетон	Ацетофенон	Бензофенон	Циклогексанон	Уксусный ангидрид
	ДП	20,7	17,39	13,3	18,3	20,7
	°С	20±2	20±2	53±2	22±2	22±2
Муравьиная		9,57	8,61	—	8,83	—
Монохлоруксусная		9,21	8,31	—	8,16	8,73
Уксусная		10,62	10,03	—	—	—
Дихлоруксусная		7,70	7,41	7,96	6,85	7,84
Трихлоруксусная		6,51	6,26	6,14	5,66	6,78
Пропионовая		—	10,07	—	—	—
Бензойная		—	9,80	—	—	—
Салициловая		9,08	8,14	—	8,01	—
o-Нитробензойная		—	8,14	—	8,23	—
m-Нитробензойная		—	8,62	—	8,68	—
p-Нитробензойная		—	8,72	—	8,70	—
α-Динитрофенол		7,55	7,36	—	7,32	—
β-Динитрофенол		7,77	7,47	—	7,33	—
Пикриновая		4,14	4,55	5,29	4,24	5,97

Из рассмотрения данных, приведенных в табл. 13—15, следует, что все изученные нами кетоны являются дифференцирующими растворителями. Изученные кетоны близки по основности^{90, 110-112}, однако, если расположить их все же в ряд по увеличению основности — бензофенон < ацетофенон < ацетон < циклогексанон — и сравнить с рядом значений рК пикриновой кислоты в этих растворителях, то можно прийти к выводу, что сила пикриновой кислоты возрастает в соответствии с увеличением основных свойств кетона. Сила карбоновых кислот во всех кетонах сильно уменьшается по сравнению с водой и уменьшение это значительно больше, чем у нитрофенолов.

Изученные нами кетоны обладают близкими дифференцирующими свойствами, однако, как следует из табл. 15, при замене в молекуле ацетона метильных радикалов на фенильные дифференцирующие свойства соответствующих кетонов уменьшаются. По-видимому, в кетонах, хотя и слабо, но проявляются пространственные эффекты, возникающие

ТАБЛИЦА 14

 Значения ΔpK кислот

Кислоты	Растворители				
	Ацетон	Ацетофенон	Бензофенон	Циклогексанон	Уксусный ангидрид
Муравьиная	5,82	4,89	—	5,08	—
Уксусная	5,86	5,27	—	—	—
Монохлоруксусная	6,34	5,43	—	5,29	5,86
Дихлоруксусная	6,40	6,11	6,66	5,55	6,54
Трихлоруксусная	5,81	5,56	5,44	4,96	6,08
Пропионовая	—	5,20	—	—	—
Бензойная	—	5,60	—	—	—
Салициловая	6,11	5,17	—	5,01	—
<i>o</i> -Нитробензойная	—	5,98	—	6,07	—
<i>m</i> -Нитробензойная	—	5,13	—	5,19	—
<i>p</i> -Нитробензойная	—	5,32	—	5,30	—
α -Динитрофенол	3,53	3,34	—	3,30	—
β -Динитрофенол	3,97	3,68	—	3,53	—
Пикриновая	3,64	3,75	4,49	3,44	5,17

при взаимодействии димеров карбоновых кислот с растворителем. Небольшое влияние радикалов кетонов на дифференцирующие свойства этих растворителей можно объяснить тем, что радикалы в кетонах более удалены от кислорода, чем в спиртах и простых эфирах.

Для выяснения влияния различий сольватации анионов кислот разной природы на дифференцирующие свойства кетонов нами были изучены теплоты растворения диэтиламмониевых солей в циклогексаноне. Данные приведены в табл. 9, по ним можно судить, что в циклогексаноне, как и в ацетоне, происходит относительно большее уменьшение энергии сольватации анионов карбоновых кислот по сравнению с анионами нитрофенолов при переходе от воды к кетону.

Все изученные кетоны являются дифференцирующими растворителями и могут применяться в неводном титровании.

В табл. 13—15 приведены также данные о силе кислот в уксусном ангидриде¹⁰⁹ и его дифференцирующих свойствах. Из этих данных следует, что уксусный ангидрид является дифференцирующим растворителем, но более слабым, чем кетоны. В связи с кислыми свойствами уксусного ангидрида растворенные в нем кислоты являются несколько более слабыми, чем в кетонах.

ТАБЛИЦА 15

Дифференцирующее действие кетонов и уксусного ангидрида

Растворитель	$\Delta' pK$
Ацетон	2,5
Ацетофенон	1,7
Бензофенон	1,3
Циклогексанон	1,6
Уксусный ангидрид	1,1

3. Сложные эфиры

Сложные эфиры—растворители, содержащие карбонильную группу, подобно кетонам, а так же алкоксильный кислород, т. е. имеют сложную функциональную группу.

Большинство исследователей^{113—117} считает, что эфиры взаимодействуют с кислотами в основном по карбонильному кислороду, однако некоторые из них^{114—116} приходят к выводу, что возможно взаимодействие кислот и с алкоксильным кислородом сложного эфира.

ТАБЛИЦА 16

Значения рК превращения и рК диссоциации кислот в сложных эфирах

Кислоты		Растворители													
		Вода	Бутилацетат ¹²⁰	Этилацетат ¹¹⁸	Бензил-ацетат ¹¹⁸	Фенил-ацетат ¹¹⁹	Этилмо-нохлор-ацетат ¹¹⁹	Ацетоук-сусный эфир ¹¹⁹	Диэтил-карбонат ¹¹⁹	Этилбен-зоат ¹¹⁸	Ацетон—бензол ¹¹⁹	Трибу-тилфос-фат ^{119, 120}	Трифенил-фосфат ¹²⁰	Трикрезил-фосфат ¹²¹	
		ДП	81,0	5,01	6,02	5,10	5,38	20	15,7	2,82	6,06	6,02	7,97	—	6,7
		°C	25	20±2	22±2	22±2	22±2	22±2	22±2	22±2	22±2	22±2	20±2	49±2	20±2
		рK _{дис}	рK _{пр}	рK _{пр}	рK _{пр}	рK _{пр}	рK _{дис}	рK _{дис}	рK _{пр}	рK _{пр}	рK _{пр}	рK _{пр}	рK _{пр}	рK _{пр}	
Трихлоруксусная		0,70	1,14	1,60	2,57	1,51	6,57	6,28	2,52	1,92	1,55	3,32	2,69	—	
Дихлоруксусная		1,30	3,86	3,08	3,75	3,06	—	7,48	4,30	—	2,87	4,44	2,25	3 62	
Монохлоруксусная		2,87	4,98	4,78	5,63	4,00	8,81	9,04	5,77	5,34	4,48	5,32	—	—	
Уксусная		4,76	—	—	—	—	—	10,84	—	—	6,07	—	—	—	
Муравьиная		3,75	—	5,91	6,29	—	—	9,66	6,23	6,06	5,06	4,09	—	—	
Салициловая		2,97	5,04	4,42	5,38	—	8,73	8,24	3,22	5,35	4,11	5,07	—	—	
Бензойная		4,20	—	—	—	—	—	10,62	—	—	5,66	—	—	—	
<i>m</i> -Нитробензойная		3,49	—	4,95	6,18	—	—	9,40	—	5,81	4,82	3,85	—	—	
<i>p</i> -Нитробензойная		3,40	—	—	6,03	—	—	9,37	—	—	4,85	3,88	—	—	
<i>o</i> -Нитробензойная		2,20	—	—	—	—	8,87	9,36	5,10	—	4,26	—	—	—	
Пикриновая		0,80	0,69	1,12	1,82	1,33	—	4,64	1,77	1,60	1,39	0,43	1,31	1,11	
α -Динитрофенол		4,02	4,64	4,18	5,54	—	8,84	8,25	5,92	5,51	4,26	4,01	—	—	
β -Динитрофенол		3,80	4,66	3,97	5,21	—	8,84	8,68	5,15	5,01	3,64	4,04	—	—	
Хлористоводород-ная		0,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,21	—	—	
Серная		—3,01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,46	—	—	

Как с кислотами, так и с нитрофенолами сложные эфиры образуют продукты взаимодействия состава 1:1¹¹³. Согласно теории Измайлова, сложные эфиры должны быть дифференцирующими растворителями. Однако атомы кислорода в молекуле сложного эфира могут быть в некоторой степени экранированы радикалами и потому при взаимодействии с димерами карбоновых кислот могут проявиться пространственные эффекты. Вследствие этого следовало ожидать, что сложные эфиры с разными радикалами и разного строения могут обладать разными дифференцирующими свойствами.

Нами была исследована¹¹⁸⁻¹²¹ сила кислот (в основном карбоновых и нитрофенолов) в одиннадцати сложных эфирах и смеси ацетон — бензол с молярной долей ацетона 0,305 (ДП=6)¹²². Сила кислот определялась индикаторными безбуферными методами, описанными выше. В большинстве исследованных нами эфиров с низкой ДП определялись константы превращения кислот и индикаторов; в двух сложных эфирах со значительной ДП (этилмоноклор-ацетат и ацетоуксусный эфир) были определены константы диссоциации кислот.

Результаты определений приведены в табл. 16.

Сила кислот зависит от основности растворителя. Основность сложных эфиров исследовалась различными методами: по потенциалам ионизации¹²³⁻¹²⁸, по растворимости HCl^{59, 60}, по сдвигам ИК спектров при взаимодействии с группой (OD) метанола^{90, 92, 129-132}, по константам Тафта¹³³.

На основании литературных данных исследованные нами сложные эфиры можно расположить в ряд по уменьшению основности. Этот ряд приведен в табл. 17, в которой также даны значения рК превращения пикриновой и трихлоруксусной кислот.

Как видно из табл. 17, с уменьшением основности сложных эфиров возрастает величина рК пикриновой кислоты, т. е. уменьшается ее сила. Для трихлоруксусной кислоты такой закономерности не наблюдается. Так, например, в наиболее основном эфире — трибутилфосфате — рК_{тр} трихлоруксусной кислоты больше, чем в других эфирах, являющихся менее основными. Следовательно, изменение силы нитрофенолов в сложных эфирах главным образом связано с основностью этих растворителей, сила же карбоновых кислот определяется не только основностью сложного эфира, но и другими факторами.

Во всех сложных эфирах сила карбоновых кислот уменьшается при переходе от воды к сложному эфиру больше, чем сила нитрофенолов. Это характеризует сложные эфиры как дифференцирующие растворители. Дифференцирующее действие сложных эфиров иллюстрирует табл. 18, в которой приведены значения ΔрК, найденные графически по данным табл. 16. Как следует из данных табл. 18, исследованные нами сложные эфиры обладают не одинаковым дифференцирующим действием на силу кислот.

Как видно из табл. 18, дифференцирующее действие сложных эфиров не зависит от их диэлектрической проницаемости.

ТАБЛИЦА 17

Сложные эфиры		рК _{тр} пикриновой кислоты	рК _{тр} трихлоруксусной кислоты
уменьшение основности ↓	Трибутилфосфат	0,44	3,32
	Бутилацетат	0,70	1,14
	Трикрезилфосфат	1,11	—
	Этилацетат	1,12	1,60
	Трифенилфосфат	1,31	2,69
	Фенилацетат	1,33	1,51
	Этиленбензоат	1,60	1,92
	Диэтилкарбонат	1,77	2,54
	Бензилацетат	1,82	2,57
	Ацетоуксусный	4,65	6,28

ТАБЛИЦА 18

Дифференцирующее действие сложных эфиров

Растворители	ДП	$\Delta' pK_{пр}$	Растворители	ДП	$\Delta' pK_{пр}$
Бутилацетат	5,01	2,0	Бензол + ацетон	6,02	1,2
Бензилацетат	5,10	1,4	Трибутилфосфат	7,97	3,2
Этилацетат	6,02	1,6	Трифенилфосфат	—	1,4*
Фенилацетат	5,35	0,6			$\Delta' pK$
Диэтилкарбонат	2,82	1,6	Ацетоуксусный эфир	15,70	2,0
Этилбензоат	6,02	1,2	Этилмонохлорацетат	20,00	0,8

* Оценка по данным табл. 17.

Хотя эфиры уксусной кислоты имеют близкие значения диэлектрической проницаемости, однако они значительно различаются по дифференцирующим свойствам. Диэтилкарбонат—эфир с незначительной диэлектрической проницаемостью—дифференцирует силу кислот подобно этилацетату—растворителю с большей диэлектрической проницаемостью. Ацетоуксусный эфир с большой ДП является сильно дифференцирующим растворителем.

Из рассмотрения табл. 18 видно, что дифференцирующие свойства сложных эфиров зависят от природы и пространственного усложнения радикала спиртовой группы.

Из данных табл. 16 следует, что сила карбоновых кислот в эфирах уксусной кислоты уменьшается с пространственным усложнением алкоксильного радикала. В соответствии с этим дифференцирующие свойства этих растворителей уменьшаются в ряду: бутилацетат > этилацетат > бензилацетат > фенилацетат. Следовательно, на взаимодействии карбоновых кислот со сложными эфирами сказываются пространственные эффекты, зависящие от величины и сложности алкильного радикала.

Этилацетат и диэтилкарбонат оказывают одинаковое дифференцирующее действие на силу карбоновых кислот и нитрофенолов. Можно предполагать, что одинаковое их дифференцирующее действие определяется одинаковой степенью экранировки в этих соединениях функциональной группы, сложного эфира.

Этилбензоат является несколько менее дифференцирующим растворителем, чем диэтилкарбонат и этилацетат, благодаря тому, что его кислотная группа содержит плоский фенильный радикал. Этилмонохлорацетат—мало дифференцирующий растворитель. По-видимому, это можно объяснить пониженной электронодонорной способностью его функциональной группы в связи с наличием в его молекуле атома хлора^{134, 135}.

Из данных табл. 16 видно, что в этилмонохлорацетате, по сравнению с этилацетатом и другими эфирами карбоновых кислот, мала сила не только карбоновых кислот, но и нитрофенолов. Мы исследовали также (см. табл. 16) дифференцирующие свойства ацетоуксусного эфира, содержащего при обычных условиях кетонную и енольную формы. В чистом ацетоуксусном эфире при нормальных условиях преобладает кетонная форма (93%). Как видно из табл. 18, этот эфир является сильно дифференцирующим растворителем. Мы очищали ацетоуксусный эфир в перегонном аппарате из простого стекла. Эти условия перегонки, а также введение кислот, способствуют смещению равновесия в сторону образования енольной формы. В жидком состоянии еноль-

ная форма за счет внутримолекулярной водородной связи образует хелатное соединение¹³⁶, у которого создаются особенно сильные пространственные затруднения при взаимодействии с димерами карбоновых кислот. По-видимому, это и обуславливает дифференцирующие свойства ацетоуксусного эфира.

Эфиры фосфорной кислоты располагаются в следующий ряд по уменьшению дифференцирующих свойств: трибутилфосфат > трикрезилфосфат > трифенилфосфат. Наибольшее дифференцирующее действие трибутилфосфата можно объяснить пространственной сложностью его молекулы за счет больших бутильных радикалов, расположенных по вершинам тетраэдра^{137, 138}. В трифенилфосфате плоские фенильные радикалы тоже расположены в вершинах тетраэдра, но в отличие от трибутилфосфата оси фенильных радикалов параллельны друг другу¹³⁹. По-видимому, это обуславливают меньшие пространственные затруднения при взаимодействии димеров карбоновых кислот с трифенилфосфатом, чем с трибутилфосфатом.

Трибутилфосфат обладает специфическими дифференцирующими свойствами. В нем наблюдается дифференциация внутри класса карбоновых кислот: хлоруксусные кислоты в нем относительно слабее нитробензойных. Необычно поведение в трибутилфосфате и минеральных кислот: хлористоводородная и серная кислоты в трибутилфосфате слабее, чем пикриновая¹²⁰. Мы рассматривали в трибутилфосфате серную кислоту как одноосновную, согласно исследований^{140, 141}. Полученные нами¹²⁰ индикаторным методом константы превращения хлористоводородной и серной кислот в трибутилфосфате близки между собой. Гесфорд и Мак-Рей¹⁴² определили в трибутилфосфате константы диссоциации этих кислот по электропроводности. Они оказались также близкими между собой. Для серной кислоты рассчитывалась первая константа диссоциации.

Замена бутильных радикалов на крезильные или фенильные в эфире фосфорной кислоты приводит к уменьшению дифференцирующей способности этого растворителя.

Большее дифференцирующее действие эфиров фосфорной кислоты по сравнению с эфирами уксусной кислоты можно объяснить как строением молекул эфиров фосфорной кислоты, так и природой этой кислоты. Молекулы эфиров фосфорной кислоты имеют форму тетраэдра, в одной из вершин которого расположен фосфорильный кислород, а молекулы эфиров уксусной кислоты имеют плоское строение с *цис*-расположением радикалов¹⁴³.

Для оценки влияния сольватации анионов кислот разными эфирами на дифференцирующие свойства последних, мы определили^{120, 121} интегральные теплоты растворения солей диэтиламмония некоторых карбоновых кислот и нитрофенолов в бензил-ацетате (мало дифференцирующем растворителе) и трибутилфосфате (наиболее сильно дифференцирующем растворителе). Результаты приведены в табл. 19.

ТАБЛИЦА 19

Интегральные теплоты растворения солей^{120, 121}
при разведении 1:400 (27°)

Соли диэтиламмония	ΔH, ккал/моль		
	вода	бензил-ацетат	трибутилфосфат
Пикрат	4,8	5,0	3,1
β-Динитрофенолят	4,7	6,9	2,5
Бензоат	Не раств.	2,5	10,9
Салицилат	2,8	4,0	3,8
Трихлорацетат	1,8	6,6	6,8
Ацетат	-0,8	3,9	9,1

Из рассмотрения данных табл. 19 следует, что сольватация анионов карбоновых кислот в сложных эфирах по сравнению с водой является значительно более эндотермичной. Процесс сольватации анионов нитрофенолов в бензилацетате является несколько менее экзотермичным, чем в воде, а в трибутилфосфате имеет место обратное явление.

Сравнение теплот сольватации анионов кислот в двух эфирах, проведенное по табл. 19, позволяет заключить, что различное дифференцирующее действие на силу кислот трибутилфосфата и бензилацетата связано помимо других выше рассмотренных факторов с различием сольватации анионов карбоновых кислот. Уменьшение сольватации анионов карбоновых кислот в трибутилфосфате можно объяснить пространственными эффектами, возникающими при взаимодействии этих анионов с эфиром.

Таким образом, дифференцирующее действие сложных эфиров зависит от пространственных эффектов, возникающих при взаимодействии их молекул как с молекулами, так и с анионами карбоновых кислот.

Исходя из проведенного нами исследования, сложные эфиры можно рекомендовать как дифференцирующие растворители для титрования кислот.

Трибутилфосфат является специфически дифференцирующим растворителем. В нем хорошо могут быть отдельно определены при совместном присутствии пикриновая и трихлоруксусная кислоты. В нем можно отдельно определять хлоруксусные и нитробензойные кислоты, близкие по силе в воде. Проведенные нами ¹²¹ опыты по колориметрическому и высокочастотному титрованию подтверждают это.

* * *

Изменение силы кислот разной природы при переходе от воды к кислородсодержащим растворителям (спирты, кетоны, простые и сложные эфиры) зависит от пространственных эффектов, возникающих при взаимодействии молекул и анионов кислот с молекулами растворителя. Пространственное усложнение молекул растворителя, увеличивающее экранирование кислорода функциональной группы, приводит к относительному ослаблению карбоновых кислот; это и является причиной дифференциации кислот по их силе в данном растворителе.

Особенно сильно сказываются пространственные факторы на взаимодействии димеров карбоновых кислот с алкоксильным кислородом растворителей (спирты, простые эфиры).

Дифференцирующее действие первичных спиртов мало зависит от величины и разветвленности их радикала. Сильнее, чем первичные дифференцируют силу кислот вторичные и третичные спирты.

Простые эфиры с пространственно несложными радикалами (дифенилоксид, анизол) являются практически нивелирующими растворителями. Дифференцирующее действие на силу кислот простых эфиров с предельными радикалами сильно возрастает с увеличением и усложнением их радикалов.

Различие в силе карбоновых кислот в растворителях, содержащих алкоксильный кислород, определяется не столько основностью растворителей и, следовательно, прочностью водородной связи, образующейся в результате взаимодействия димеров карбоновой кислоты с молекулами (в случае спиртов с ассоциатами молекул) растворителя, сколько вероятностью образования этой связи; последняя зависит от пространственных факторов.

Кетоны и сложные эфиры — дифференцирующие растворители, но и у них дифференцирующие свойства зависят от пространственной сложности их молекул и определяются относительным ослаблением в них карбоновых кислот.

На основании рассмотрения поведения исследованных нами кислот в кислородсодержащих растворителях можно сделать общий вывод о том, что сила кислот в растворителях зависит от пространственной сложности как молекул и ионов кислоты, так и молекул растворителя. Дифференцирующие свойства растворителя в значительной степени определяются пространственными эффектами при взаимодействии электролита с растворителем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ш. Р. Палит, М. Н. Дас, Г. Р. Сомаяджулу, Неводное титрование, Гос. науч. издат. хим. лит., М., 1958.
2. А. П. Крешков, Усп. химии, **31**, 490 (1962).
3. А. П. Крешков, Ж. аналит. химии, **17**, 6 (1962).
4. А. П. Крешков, Л. Н. Быкова, Н. А. Казарян, Титрование неорганических и органических соединений в неводных растворах, изд. МХТИ им. Менделеева, М., 1965.
5. П. Вальден, Изв. Российской АН, **7**, 1083 (1913).
6. П. Вальден, Электролиты и растворители, Тр. Юбил. Менд. съезда, **1**, 493 (1936).
7. J. N. Brönsted, Ztschr. Phys. Chem., A, **169**, 52 (1934).
8. J. N. Brönsted, Ber., **61**, 2049 (1928).
9. Н. А. Измайлов, Н. Ф. Забара, Сб. работ по физ. химии, Изд. АН СССР, М.—Л., 1947, стр. 310.
10. Н. А. Измайлов, Тр. НИИХим. ХГУ, Харьков, **9**, 139 (1951).
11. Н. А. Измайлов, Там же, **10**, 5 (1953).
12. Н. А. Измайлов, Там же, **14**, 5 (1956).
13. Н. А. Измайлов, Там же, **10**, 49 (1953).
14. Н. А. Измайлов, Там же, **18**, 25 (1957).
15. Н. А. Измайлов, Термодинамика и строение растворов. Тр. совещ. Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 119.
16. Н. А. Измайлов, Тр. совещ. по влиянию растворителей на свойства электролитов, Изд. ХГУ, Харьков, 1960, стр. 77.
17. Н. А. Измайлов, Электрохимия растворов, Изд. ХГУ, Харьков, 1959.
18. Н. А. Измайлов, ЖФХ, **24**, 321 (1950).
19. А. М. Шкодин, Л. И. Каркузаки, Тр. НИИХим., ХГУ, Харьков, **76**, 5 (1956).
20. А. М. Шкодин, Н. А. Измайлов, Н. П. Дзюба, ЖОХ, **23**, 1 (1953).
21. А. М. Шкодин, Н. А. Измайлов, Н. П. Дзюба, Укр. хим. ж., **20**, 595 (1953).
22. А. М. Шкодин, ЖФХ, **36**, 595 (1962).
23. А. М. Шкодин, Н. А. Измайлов, ЖОХ, **20**, 38 (1956).
24. Н. В. Личкова, В. И. Дулова, Изв. вузов, химия и хим. технол., **9**, 18 (1966).
25. В. И. Дулова, ДАН УзССР, **1952**, № 2, 19.
26. Н. А. Измайлов, Э. Л. Гуревич, Оптика и спектроск., **10**, 19 (1961).
27. В. И. Дулова, Н. В. Вострилова, ДАН, УзССР, 1948, № 12, 14.
28. В. И. Дулова, Н. В. Вострилова, Сообщ. о научн. работах членов ВХО им. Менделеева, **1**, 15 (1949).
29. В. И. Дулова, Тр. совещ. по влиянию растворителей на свойства электролитов, Изд. ХГУ, Харьков, 1960, стр. 119.
30. V. R. Mer, H. S. Downes, J. Am. Chem. Soc., **55**, 1840 (1933).
31. Н. П. Комарь, Тр. НИИХим., ХГУ, Харьков, **8**, 57 (1951).
32. В. В. Удовенко, Л. А. Введенская, В. И. Дулова, ЖОХ, **23**, 2060 (1953).
33. В. И. Дулова, Н. В. Личкова, ДАН УзССР, **1963**, № 3, 29.
34. Н. В. Личкова, В. И. Дулова, Изв. вузов химия и хим. технол., **7**, 10 (1964).
35. J. M. Kolthoff, S. Bruckenstein, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1 (1956).
36. В. И. Дулова, Т. А. Масленцова, ДАН УзССР, **1959**, № 10, 39.
37. L. Marple, G. S. Trits, Analyt. Chem., **35**, 1223 (1963).
38. J. H. Elliott, M. Kilpatrick, J. Phys. Chem., **45**, 472 (1941).
39. L. J. Minnick, M. Kilpatrick, J. Phys. Chem., **43**, 259 (1939).
40. H. Goldschmidt, E. Aas, Ztschr. Phys. Chem., **112**, 423 (1924).
41. H. Goldschmidt, E. Marenn, L. Tomas, Ztscher. Phys. Chem., **132**, 257 (1928).
42. R. B. Mason, M. Kilpatrick, J. Am. Chem. Soc., **59**, 572 (1937).

43. M. Kilpatric, N. H. Mears, J. Am. Chem. Soc., **62**, 3047 (1940).
44. И. Д. Табануа, М. М. Цирцумиян, Н. А. Измайлов, Тр. Сухумского гос. пед. ин-та, **15**, 13 (1962).
45. K. K. Kundu, M. N. Das, J. Chem. Eng. Data, **9**, 82 (1964).
46. K. K. Kundu, M. N. Das, Chem. a. Ind., **30**, 1336 (1965).
47. Н. А. Измайлов, Е. И. Вайль, Н. Н. Салатников, Тр. НИИХим., ХГУ, Харьков, **14**, 29 (1956).
48. В. И. Дулова, Д. Н. Галиева, ДАН УзССР, **1960**, № 9, 42.
49. В. И. Дулова, Н. Г. Мурыгина, Там же, **1960**, № 7, 32.
50. В. И. Дулова, В. Б. Леонтьев, И. Н. Ким, Тр. САГУ, новая серия, **84**, 69 (1958).
51. Н. В. Личкова, В. И. Дулова, Узб. хим. ж., **1964**, № 3, 42.
52. В. И. Дулова, Н. В. Вострилова, ДАН УзССР, **1961**, № 4, 39.
53. В. И. Дулова, Н. В. Личкова, Н. В. Архипова, Ш. Р. Тилляшайхова, Изв. вузов, Химия и хим. технол., **11**, 867 (1968).
54. Y. E. K. Branch, D. Z. Jabroff, J. Am. Chem. Soc., **56**, 2568 (1934).
55. D. Charman, D. R. Lloyd, R. H. Prince, J. Chem. Soc., **1964**, 550.
56. M. Eigen, Ztschr. Electrochem., **64**, 115 (1960).
57. A. O. McDougall, F. A. Long, J. Phys. Chem., **66**, 429 (1962).
58. L. M. Brown, M. T. Rogers, J. Am. Chem. Soc., **79**, 577 (1957).
59. W. Gerrard, E. Macklen, J. Appl. Chem., **6**, 241 (1956).
60. W. Gerrard, E. Macklen, Там же, **9**, 85 (1959).
61. W. Gerrard, E. Macklen, Chem. Rev., **59**, 1105 (1959).
62. W. K. McEuen, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1124 (1936).
63. T. Brown, Там же, **80**, 6489 (1958).
64. J. P. Ballinger, F. A. Long, Там же, **82**, 795 (1960).
65. Ch. Kalidas, S. R. Palit, J. Chem. Soc., **1961**, 3998.
66. S. R. Palit, J. Am. Chem. Soc., **69**, 3120 (1947).
67. S. Hine, U. Hine, Там же, **74**, 5266 (1952).
68. G. M. Barrow, J. Phys. Chem., **50**, 1129 (1955).
69. A. H. Liddel, E. Becker, Spectrochim. acta, **10**, 70 (1957).
70. Б. В. Тронов, Г. П. Налетова, Изв. вузов, Химия и хим. технол., **4**, 162 (1961).
71. А. Д. Кешан, Синтез боратов в водном растворе и их исследование, АН Латв. ССР, Рига, 1955.
72. J. R. M. Badger, S. H. Bauer, J. Chem. Phys., **5**, 839 (1937).
73. J. R. M. Badger, S. H. Bauer, Там же, **4**, 469, 711 (1936).
74. Н. А. Измайлов, ЖФХ, **29**, 1050 (1955).
75. Н. А. Измайлов, ЖФХ, **34**, 2414 (1960).
76. Н. А. Измайлов, В. С. Черный, Л. Л. Спивак, ЖФХ, **37**, 822 (1963).
77. О. М. Коновалов, ЖФХ, **39**, 693 (1965).
78. О. М. Коновалов, см.¹⁶, стр. 113.
79. В. И. Дулова, Н. В. Личкова, А. Н. Бударина, ДАН УзССР, **1962**, № 1, 44.
80. В. И. Дулова, Е. И. Калабановская, Л. М. Агеева, Там же, **1960**, № 4, 36.
81. В. И. Дулова, А. А. Кист, В. Б. Леонтьев, Изв. вузов, Химия и хим. технол., **5**, 572 (1962).
82. Н. А. Измайлов, ЖФХ, **34**, 11 (1960).
83. L. N. Fergusson, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5288 (1955).
84. H. C. Brown, R. M. Adams, Там же, **64**, 2557 (1942).
85. P. A. McCusker, S. M. Scholastica Kennard, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2976 (1959).
86. E. M. Arnett, Ching Jong Wu, Там же, **82**, 5660 (1960).
87. В. И. Дулова, Т. А. Масленцова, ДАН УзССР, **1960**, № 2, 27.
88. В. И. Дулова, Докт. диссертация ТашГУ, Ташкент, 1962.
89. Е. В. Титов, Н. А. Измайлов, Тр. НИИХим., ХГУ, Харьков, **82**, 139 (1957).
90. W. Gordy, S. C. Stanford, J. Chem. Phys., **9**, 204 (1941).
91. S. Searles, M. Tamres, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3704 (1951).
92. W. Gordy, J. Chem. Phys., **9**, 215 (1941).
93. W. Stromeir, A. Echte, Ztschr. Electrochem., **61**, 549 (1957).
94. W. Gerrard, E. D. Macklen, Chem. a. Ind., **34**, 1070 (1959).
95. E. M. Arnett, Ching Yong Wu, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4999 (1960).
96. Н. А. Измайлов, Л. М. Куцына, Изв. АН СССР, сер. физ., **17**, 740 (1953).
97. Н. А. Измайлов, В. А. Кремер, Л. И. Куцына, Е. В. Титов, Сб. Термодинамика и строение растворов, 1958.
98. В. И. Дулова, Н. В. Личкова, Я. В. Рашкес, Ж. прикл. спектроскоп., **5**, 323 (1966).
99. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, М., 1963.
100. L. J. Bellamy, A. R. Osborn, R. J. Pace, J. Chem. Soc., **1963**, 3479.

101. И. М. Гинзбург, М. А. Абрамович, Оптика и спектроск. Сб. статей, 2, 230 (1963).
102. Н. А. Измайлов, Л. Л. Сливак, В. Н. Левченкова, Тр. НИИХим., ХГУ, Харьков, 7, 123, 135 (1950).
103. В. Н. Левченкова, Там же, 10, 241 (1953).
104. Н. А. Измайлов, А. К. Франке, Укр. хим. ж., 22, 557 (1956).
105. Н. А. Измайлов, В. Н. Измайлова, ЖФХ, 29, 1050 (1955).
106. В. В. Александров, Е. Ф. Иванова, Термодинамика и строение растворов, тр. Совещ., Изд. АН СССР, 1959, стр. 118.
107. В. И. Дулова, И. А. Попова, Тр. САГУ, новая серия, 84, 63 (1958).
108. В. И. Дулова, И. Н. Ким, ЖВХО им. Менделеева, 4, 134 (1959).
109. В. И. Дулова, Н. В. Вострилова, ДАН УзССР, 1953, № 2, 27.
110. M. Tamres, S. Searles, J. Am. Chem. Soc., 81, 2100 (1959).
111. D. Cook, Там же, 80, 49 (1958).
112. J. M. Widom, R. J. Phillips, M. Elliotts, Там же, 79, 1383 (1957).
113. Н. А. Измайлов, К. П. Парцхаладзе, Укр. хим. ж., 22, 156, 167 (1956).
114. И. М. Гинзбург, Оптика и спектроск., Сб. статей. Изд. АН СССР, 2, 237 (1963).
115. V. F. Lippert, J. Chem. Soc., 1961, 817.
116. V. F. Lippert, Там же, 1962, 542.
117. R. C. Paul, S. Darshav, K. C. Malhotra, Ztschr. anorg. allg. Chem., 321, 70 (1963).
118. В. И. Дулова, Л. П. Ивлева, ДАН УзССР, 1960, № 12, 34.
119. В. И. Дулова, Л. П. Ивлева, Узб. хим. ж., 1962, № 2, 28.
120. Л. П. Ивлева, В. И. Дулова, Н. Р. Молчанова, Изв. вузов, Химия и хим. технол., 8, 889 (1966).
121. Л. П. Ивлева, Кандид. диссертация, ТашГУ, Ташкент, 1966.
122. А. И. Шидловская, Я. К. Сыркин, ЖФХ, 22, 913 (1948).
123. Д. С. Быстров, Ж. структурн. химии, 4, 548 (1963).
124. Ф. И. Вилесов, ДАН, 132, 1332 (1960).
125. Ф. И. Вилесов, Б. А. Курбатов, ДАН, 140, 1364 (1961).
126. Г. С. Денисов, ДАН, 134, 1131 (1960).
127. M. V. Wallenstein, M. Kraus, J. Chem. Phys., 34, 929 (1961).
128. Д. С. Быстров, Т. Н. Сумаркова, В. И. Филимонова, Оптика и спектроск., 3, 460 (1960).
129. W. Gordy, S. C. Stanford, J. Chem. Phys., 8, 171 (1940).
130. Э. С. Петров, Е. А. Яковлева, А. И. Шатенштейн, ЖОХ, 33, 107 (1963).
131. А. И. Шатенштейн, Э. С. Петров, М. И. Белоусова, К. Г. Янова, Е. А. Яковлева, ДАН, 151, 353 (1963).
132. И. М. Гинзбург, Э. С. Петров, А. И. Шатенштейн, ЖОХ, 34, 2294 (1964).
133. W. G. Paterson, D. M. Cameron, Canad. J. Chem., 41, 198 (1963).
134. Э. Отто, Тр. Конф. по пробл. применения корреляционных уравнений в орг. химии, Тарту, 1, 67 (1964).
135. И. М. Гинзбург, Сб. Спектроскопия «Наука», 1964, стр. 167.
136. М. И. Кабачник, С. Г. Иоффе, Е. М. Попов, ЖОХ, 31, 2682 (1961).
137. В. И. Соколов, О. А. Реутов, Усп. химии, 34, 1 (1965).
138. Л. С. Маянц, Е. М. Полов, М. И. Кабачник, Оптика и спектроск., 7, 170 (1959).
139. J. V. Bell, J. Heisler, H. Tannenbaum, J. Goldenson, J. Am. Chem. Soc., 76, 5185 (1954).
140. R. J. Gilles, J. A. Leistein, Quart. Rev., 8, 40 (1954).
141. H. J. Emeleus, R. N. Haszeldine, R. S. Paul, J. Chem. Soc., 1955, 563.
142. E. Hesford, A. C. McRay, J. Inorg. Nucl. Chem., 13, 156 (1960).
143. O. Gorman, J. M. Shandw, V. J. Schomaker, J. Am. Chem. Soc., 72, 4222 (1950).

Ташкентский госуниверситет
им. В. И. Ленина
Каф. неорганической химии