

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. ГЛАГОЛЕВА

К ВОПРОСУ О КАПИЛЛЯРНОЙ АКТИВНОСТИ И СТРУКТУРЕ
ДВУСЛОВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В ВОДНЫХ
РАСТВОРАХ

(Представлено академиком И. В. Гребенщиковым 7 VII 1952)

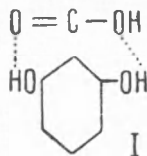
Работами по изучению муравьиной и уксусной кислот и их водных растворов мною установлено, что эти кислоты в парообразной и жидкой фазах являются димерами; в определенной же области водного раствора молекулы кислоты, соединяясь с водой, образуют гидраты с одной и двумя молекулами воды ($\text{RCOON} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{RCOON} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Возникающая межмолекулярная водородная связь в димерах и в гидратах кислоты является сравнительно температурно устойчивой. Водородная связь в димерах кислоты не претерпевает разрыва при переходе их в парообразную фазу, и гидраты кислоты не разрушаются при повышении температуры до $90\text{--}100^\circ$ (¹⁻³).

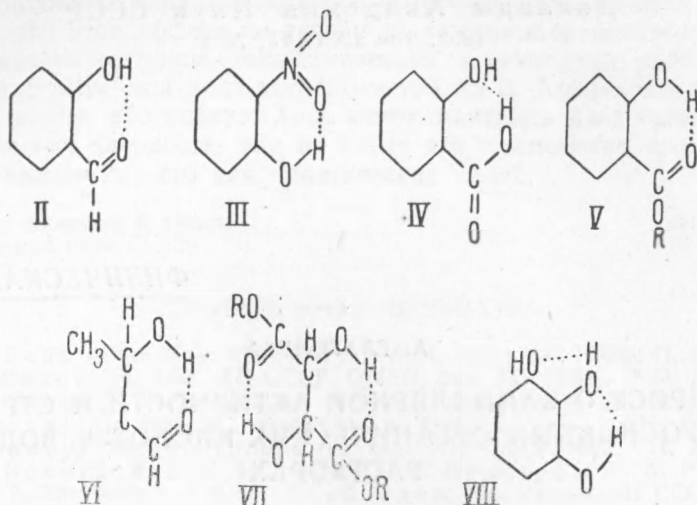
Выведенные положения, относящиеся к поведению в жидком состоянии и в водных растворах одноосновных кислот—муравьиной и уксусной, были подтверждены исследованиями других авторов методом комбинационного рассеяния света (⁴⁻⁷).

В литературе имеется много работ по изучению различных органических соединений методом комбинационного рассеяния света. Можно отметить, что межмолекулярная водородная связь, обуславливающая моменты ассоциации, и внутримолекулярная водородная связь весьма часто встречаются в органических веществах и в соединениях высокомолекулярной структуры.

Так, внутримолекулярная водородная связь обнаружена в дигидробензойной кислоте (I); благодаря замкнутой молекулярной конфигурации эта кислота проявляет сильную кислотность ($K = 5 \cdot 10^{-2}$).

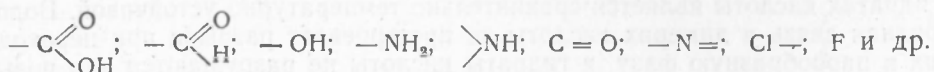


Внутримолекулярная водородная связь имеется также в салициловом альдегиде (II), в нитрофеноле (III), в салициловой кислоте (IV), в салициловом эфире (V) (^{8, 9}), в гидроксипутиральдегиде (β -форма) (VI) и в эфире винной кислоты (α -модификация) (VII). В пирогаллоле (VIII) между гидроксилами возникает также внутримолекулярная водородная связь.



Известно, что O-производные органических соединений — цис-форма (хлорфенол, нитрофенол и др.) — имеют молекулярную конфигурацию, замкнутую внутримолекулярной водородной связью, тогда как транс-форма с помощью возникающей межмолекулярной водородной связи образует димерные структуры (10).

Группировками, способными к образованию водородной связи, являются:



Все изложенное, относящееся к поведению одноосновных кислот и к вопросам о возникновении водородной связи в различных органических соединениях, послужило нам основанием для детального изучения водных растворов двуосновных органических кислот. Работы были направлены на изучение изменения молекулярного веса (метод криоскопии),

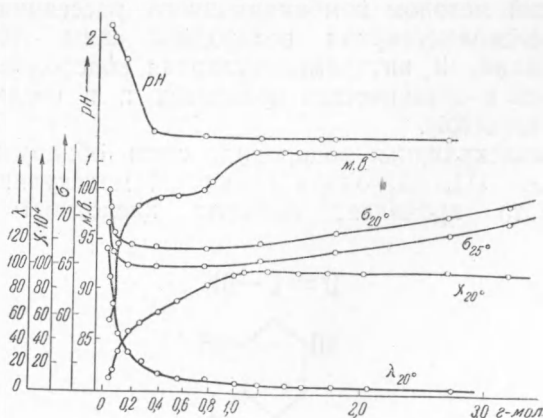


Рис. 1. Растворы малоновой кислоты

электропроводности, величины pH, поверхностного натяжения в зависимости от концентрации раствора. Исследования охватывают области разбавленных растворов и больших концентраций до момента насыщения.

Рис. 1, 2 и 3 иллюстрируют результаты экспериментальных исследо-

ваний водных растворов двуосновных органических кислот. При сопоставлении кривых, характеризующих изменение молекулярного веса, ход электропроводности χ и λ и значения pH в водных растворах, видно, что все кривые (рис. 1, 2 и 3) аналогичны друг другу. Следовательно, поведение малоновой, янтарной и фталевой кислот в водных растворах полностью идентично.

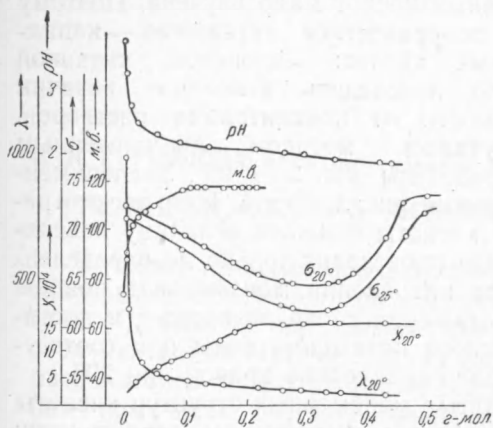


Рис. 2. Растворы янтарной кислоты

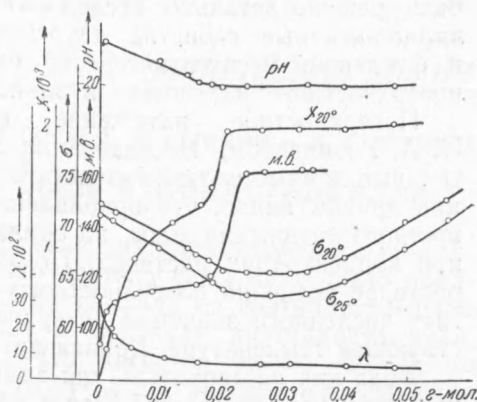
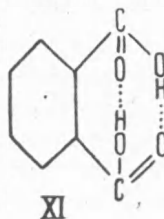
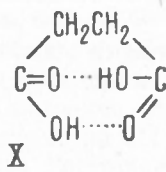
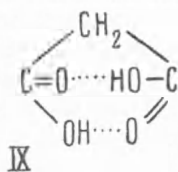


Рис. 3. Растворы фталевой кислоты

Двуосновные кислоты, имеющие в молекулярной структуре две гидрофильные группировки ($2 - \text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$), способны каждая, как было доказано для одноосновных кислот, присоединять одну и две молекулы воды и связываться в димеры, не способные ассоциировать — образовывать димеры — и соединяться с молекулами воды. В водных растворах в определенной области концентрации (как видно из кривых) они являются мономерами, диссоциирующими по мере разбавления.

Отсутствие у двуосновных кислот способности связываться в димеры и присоединять молекулы воды — образовывать гидраты — приводит к заключению, что карбоксилы этих кислот связаны внутримолекулярной водородной связью. Можно предположить, что замкнутые конфигурации этих кислот имеют структурные формулы: малоновая кислота — (IX), янтарная кислота — (X) и фталевая кислота — (XI).



Из литературы известно, что двуосновные кислоты имеют две константы диссоциации (K_1 и K_2) и что численные значения K_1 значительно превышают численные значения K_2 . Известно также, что двуосновные кислоты легко образуют окиси кольцеобразной структуры и ограниченно растворимы в воде. Эти характерные особенности двуосновных кислот служат до некоторой степени доказательством правильности предполагаемых структурных формул мономеров двуосновных кислот в водных растворах.

Исследованиями поверхностного натяжения водных растворов двуосновных органических кислот — муравьиной и уксусной — было установлено, что эти кислоты являются сильно капиллярно-активными. Капиллярно-активные свойства их уменьшаются только в тех областях концентрации водного раствора, где молекулы кислоты образуют гидраты с одной и двумя молекулами воды (11).

Капиллярная активность двуосновных кислот мало изучена. Поэтому было решено детально исследовать поверхностное натяжение — капиллярно-активные свойства двуосновных кислот: малоновой, янтарной и фталевой. Весьма интересно было проследить изменение величин поверхностного натяжения в зависимости от концентрации растворов.

Поверхностное натяжение изучалось методом, предложенным П. А. Ребиндером. Исследования проведены при 20 и 25°. Экспериментальные данные иллюстрируются кривыми рис. 1, 2 и 3. При рассмотрении кривых видно, что прибавление кислоты снижает величину поверхностного натяжения воды, но снижение происходит только до определенной концентрации раствора. По мере накопления мономеров в водном растворе величина поверхностного натяжения снова возрастает и достигает численного значения поверхностного натяжения воды при соответствующей температуре. Кривая при 25° параллельна кривой при 20°.

Вода как растворитель для замкнутых мономерных структур кислоты является как бы индифферентной средой; карбоксилы теряют свои гидрофильные и капиллярно-активные свойства.

Государственный естественно-научный институт
им. П. Ф. Лесгафта

Поступило
15 III 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. С. Вревский, А. А. Глаголева, Изв. Научн. ин-та им. Лесгафта, 13, в. 1 (1927). ² М. С. Вревский, Б. А. Муромцев, К. П. Мищенко, там же, 13, в. 1 (1927). ³ А. А. Глаголева, ЖОХ, 6, в. 5, 685 (1935). ⁴ А. А. Глаголева ЖОХ, 6, в. 12, 1769; (1936). ⁵ А. А. Глаголева, ЖОХ, 11, в. 10 (1941). ⁶ А. А. Глаголева, ЖОХ, 11, в. 10 (1941). ⁷ А. А. Глаголева, ЖОХ, 16, в. 1 (1946). ⁸ А. А. Глаголева, ЖОХ, 15, в. 3 (1945). ⁹ А. А. Глаголева ЖОХ, 18, в. 6 (1948). ¹⁰ А. А. Глаголева, Изв. Научн. ин-та им. Лесгафта, 14, 101 (1951). ¹¹ M. L. Huggins, Science, 55, 459 (1922). ¹² Ch. Sappié, V. Poremski, Bull. Soc. Chim., 5, (4), 880 (1937). ¹³ R. H. Gillette, A. Sherman, J. Am. Chem. Soc., 58, 1135 (1936). ¹⁴ М. И. Батуев, ДАН, 52, № 5 (1946); 53, № 4 (1946); 59, № 6 (1948). ¹⁵ G. E. K. Branch, D. L. Vabroff, J. Am. Chem. Soc., 56, No. 7 (1934). ¹⁶ G. V. L. M. Murty, T. R. Sechardy, Proc. Ind. Acad. Sci., No. 4 (1942). ¹⁷ M. L. Huggins, J. Org. Chem., 4, 407 (1936). ¹⁸ А. А. Глаголева, ЖОХ, 17, в. 6 (1947).