

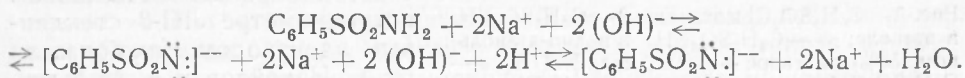
Ф. Ф. ЧЕШКО

## О КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВАХ БЕНЗОЛСУЛЬФОНАМИДА

(Представлено академиком В. М. Родионовым 8 XII 1952)

В совместной работе с Н. А. Валяшко мы изучили влияние гидроокиси натрия на спектр ультрафиолетового поглощения бензолсульфонамида при их различном молярном соотношении в водно-этанольном растворе (1). Оказалось, что с увеличением молярной концентрации гидроокиси натрия спектр поглощения бензолсульфонамида сильно уменьшается — число узких полос в максимуме полосы поглощения делается все более интенсивным. Предельные изменения наступают при соотношении 2 моля гидроокиси натрия на 1 моль бензолсульфонамида (рис. 2, кривая *в*). Дальнейшее увеличение молярной концентрации гидроокиси натрия (до 20, 200, 2000 мол. на моль бензолсульфонамида) не вызывает более никаких изменений (рис. 1, кривые 2—8). Предельно измененный спектр бензолсульфонамида в щелочном растворе подобен спектру поглощения бензолсульфонилхлорида в этаноле (рис. 1, кривая *л*). Это явление не осложняется гидролизом или алкоголизом (2).

Подобие спектров свидетельствует о сходстве строения. Бензолсульфонамид в щелочном растворе критической полярной концентрации (2:1) должен иметь электронное строение бензолсульфонилхлорида с тремя парами нековалентных электронов:  $C_6H_5SO_2\ddot{C}l:$ ;  $C_6H_5SO_2\ddot{N}:$ . В щелочном растворе бензолсульфонамида, очевидно, существует сложное состояние динамического равновесия:



При этом, судя по сходству спектров поглощения, должны отщепляться оба протона сульфамидной группы. В одном случае поглощает молекула бензолсульфонилхлорида  $C_6H_5SO_2\ddot{C}l:$ , в другом — ион бензолсульфонамида такой же электронной структуры  $[C_6H_5SO_2\ddot{N}:]^-$ . Ионизация же влечет, совершенно закономерно, и смещение поглощения бензолсульфонамида в коротковолновую сторону (рис. 1).

Дальнейшее изучение ионизации бензолсульфонамида в щелочных водно-этанольных растворах разной молярной концентрации производилось по принципу физико-химического анализа. Была изучена зависимость 8 свойств таких растворов от их состава. По экспериментальным данным составлялись кривые состав — свойство. В качестве растворителя применялась 50% водно-этанольная смесь. Суммарная кон-

центрация гидроокиси натрия и бензолсульфонамида была  $2 \cdot 10^{-1}$  моля.

Удельная электропроводность измерялась по схеме мостика Уитстона. Кривая состав — электропроводность относится к типу, характеризующему нейтрализацию двухосновной кислоты (рис. 2, кривая  $\chi$ ).

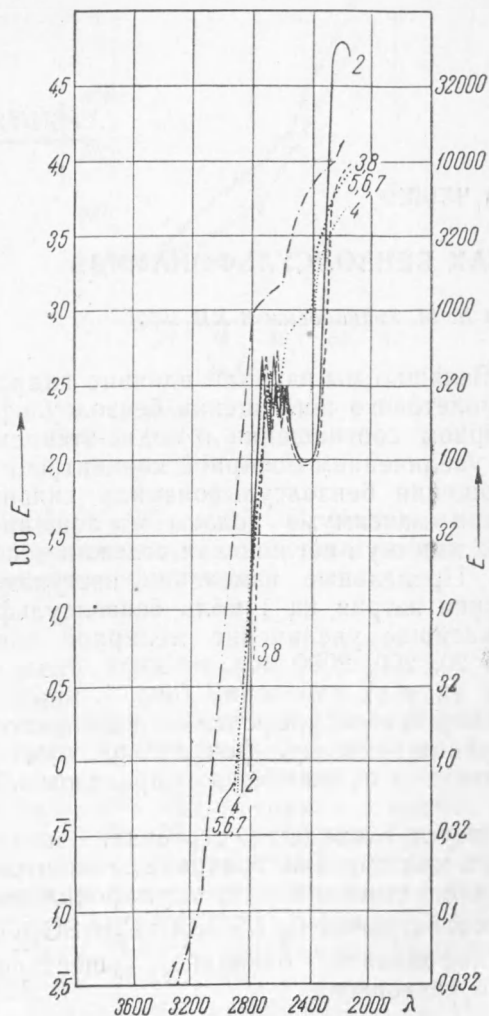


Рис. 1 —  $C_6H_5SO_2Cl$  в этаноле, 2 —  $C_6H_5SO_2NH_2$  в этаноле, 3 —  $C_6H_5SO_2NH_2$  в водно-этанольном (50%) растворе + 0,002 моля  $NaOH$ , 4 —  $C_6H_5SO_2NH_2$  в водно-этанольном (50%) растворе + 0,02 моля  $NaOH$ , 5 —  $C_6H_5SO_2NH_2$  в водно-этанольном (50%) растворе + 0,4 моля  $NaOH$ , 6 —  $C_6H_5SO_2NH_2$  в водно-этанольном (50%) растворе + 20 мол.  $NaOH$ , 7 —  $C_6H_5SO_2NH_2$  в водно-этанольном (50%) растворе + 2000 молей  $NaOH$ , 8 — после нейтрализации водно-этанольного (50%) раствора  $C_6H_5SO_2NH_2$  + 20 мол.  $NaOH$  соляной кислотой

концентрацию водородных ионов (рис. 2, кривая pH). По мере прибавления к нему бензолсульфонамида концентрация водородных ионов уменьшается по гиперболе — до молярного соотношения их 2 : 1. После этого характер ее уменьшения с составом резко изменяется, становясь прямолинейным. Падение концентрации водородных ионов в конце кривой связано с исключением гидроокиси натрия из раствора.

Раствор гидроокиси натрия имеет наибольшую электропроводность. По мере увеличения содержания бензолсульфонамида электропроводность гиперболически уменьшается — вплоть до того, пока молярное соотношение гидроокиси натрия к бензолсульфонамиду в растворе не достигает 2 : 1. Тогда наступает нейтрализация гидроокиси натрия бензолсульфонамидом, электропроводность резко падает и затем постепенно, по прямой, нисходит до нуля.

Бензолсульфонамид — неэлектролит в нейтральном растворителе. До точки эквивалентности в щелочном растворе существуют ионы  $Na^+$  и  $(OH)^-$ , оба достаточно подвижные ( $u_{Na^+} = 43$ ,  $v_{(OH)^-} = 174$ ) и обуславливающие высокую электропроводность:  $\Lambda = u + v$ . После точки эквивалентности в щелочном растворе существуют, главным образом, ионы  $Na^+$  и  $[C_6H_5SO_2\dot{N}:]^-$ , один из которых мало подвижен; наиболее подвижный ион  $(OH)^-$  в значительной степени нейтрализован, и электропроводность падает.

Концентрация водородных ионов измерялась на ламповом потенциометре ЛП-3 стеклянным электродом. Как показали Н. А. Измайлов и А. М. Александрова<sup>(3)</sup>, применение стеклянного электрода для измерения pH водно-этанольных растворов (50%) вполне реально от pH 4 до pH 12.

Раствор гидроокиси натрия имеет наибольшую концентра-

Потенциал сурьмяного электрода измерялся по схеме Дю-Буа-Реймона и Кларка в цепи



Кривая состав — потенциал сурьмяного электрода (рис. 2, кривая  $\pi_{\text{Sb}}$ ) имеет резкий максимум в точке молярного отношения гидроксида натрия к бензолсульфонамиду как 2 : 1. По обе стороны от этого максимума изменение потенциала с составом почти прямолинейно.

Полярнографическому исследованию подвергались растворы суммарной концентрации гидроксида натрия и бензолсульфонамида  $2 \cdot 10^{-5}$  и  $2 \cdot 10^{-3}$  моля. Исследование производилось на полярнографе Гайровского. На полярнограммах определялись потенциалы полуволны, по которым строились кривые состав — свойство. Судя по уравнению динамического равновесия в щелочном растворе бензолсульфонамида, исследовался, в сущности, потенциал восстановления катиона  $\text{Na}^+$ .

Кривые состав — потенциал восстановления (рис. 2) показывают отчетливые особые точки, отвечающие молярному отношению гидроксида натрия к бензолсульфонамиду как 2 : 1. Наличие особых точек свидетельствует об изменении «фона восстановления» катиона  $\text{Na}^+$ . До критической концентрации фоном служили анион  $(\text{OH})^-$  и молекула  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}_2$ ; после критической концентрации, главным образом, анион  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\ddot{\text{N}}:]^{--}$ . Двойная ионизация бензолсульфонамида, следовательно, является причиной изменения потенциала восстановления катиона  $\text{Na}^+$ . Вне особой точки потенциал восстановления изменяется с составом

прямолинейно либо гиперболически. Плотность измерялась пикнометром Оствальда. Кривая состав — плотность (рис. 3, кривая  $d$ ) имеет особую точку, отвечающую молярному отношению гидроксида натрия к бензолсульфонамиду как 2 : 1. Вне ее плотность изменяется с составом прямолинейно или с малым отклонением от прямолинейности.

Вязкость измерялась вискозиметром Оствальда. Кривая состав — вязкость (рис. 3, кривая  $\eta$ ) показывает резкий минимум, отвечающий молярному отношению гидроксида натрия к бензолсульфонамиду как 2 : 1. Ветви кривой гиперболически.

Поверхностное натяжение измерялось по Ребиндеру. При молярном отношении гидроксида натрия к бензолсульфонамиду как 2 : 1 поверхностное натяжение минимально (рис. 3, кривая  $\delta$ ). Вне минимума поверхностное натяжение изменяется с составом прямолинейно. Показатель преломления измерялся рефрактометром Аббе. Изменение его с составом подобно изменению поверхностного натяжения. Вне минимума изменение лишь слегка отклоняется от прямолинейности.

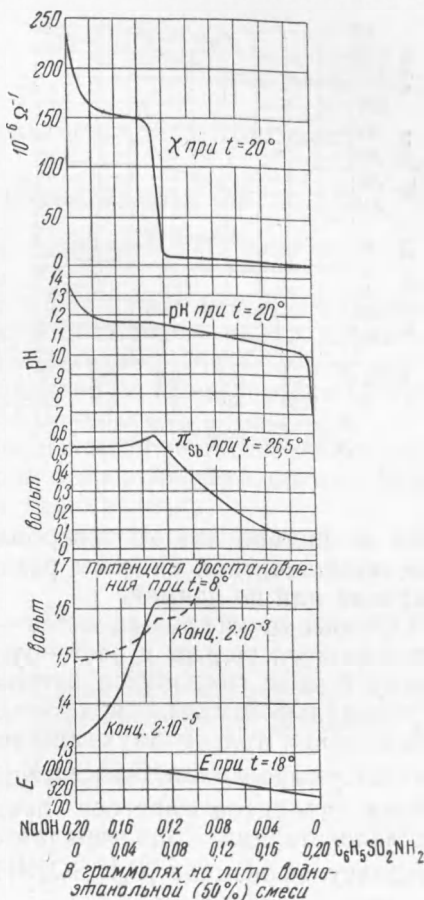


Рис. 2

На примере потенциала восстановления, видно, что изменение суммарной концентрации как одного из условий равновесия не изменяет положения особой точки относительно координаты состава.

Общий характер всех приведенных кривых согласуется с тем принципом Курнакова, что если компоненты системы не образуют новых химических индивидов, то величина свойства равномерно изменяется с составом по гиперболе или по прямой (4).

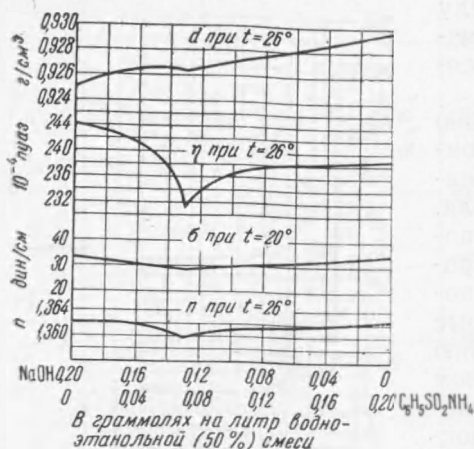
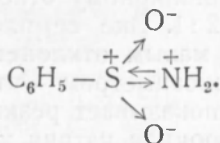


Рис. 3

ход по прямой или по гиперболе. Означенные свойства контрольной трехкомпонентной системы равномерно изменяются с составом по гиперболе или по прямой.

Особые точки кривых состав — свойство, относящиеся только к раствору, содержащему 2 моля гидроксида натрия на 1 моль бензолсульфонамида, свидетельствуют об образовании только двухзарядного аниона бензолсульфонамида  $[C_6H_5SO_2\ddot{N}:]^{2-}$ ; образования предполагавшегося предыдущими исследователями однозарядного аниона бензолсульфонамида  $[C_6H_5SO_2\ddot{N}H]^-$  не происходит.

В молекуле бензолсульфонамида вследствие смещения пары нековалентных электронов у азотного атома возникает положительный заряд, отталкивающий протоны и тем облегчающий их отщепление:



В заключение приношу мою благодарность проф. Н. А. Валяшко за обсуждение настоящей статьи и ряд ценных замечаний.

Харьковский политехнический институт  
им. В. И. Ленина

Поступило  
30 V 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 Ф. Ф. Чешко, Диссерт., Харьков, 1949. 2 Л. Гаттерман, Т. Виланд, Практические работы по органической химии, М., 1948. 3 Н. А. Измайлов, А. М. Александрова, ЖОХ, 19, 1403 (1949). 4 Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, изд. АН СССР, М., 1940, стр. 191.

Для подкрепления вывода о связи особых точек на кривых состав — свойство с образованием двухзарядного аниона бензолсульфонамида была исследована трехкомпонентная система вода — этанол — гидроокись натрия, лишенная бензолсульфонамида.

Контрольному физико-химическому анализу подверглись концентрация водородных ионов (электролитическое свойство) и поверхностное натяжение (неэлектрическое свойство). Кривые состав — концентрация водородных ионов и состав — поверхностное натяжение (рис. 4) не имеют особых точек, сохраняют

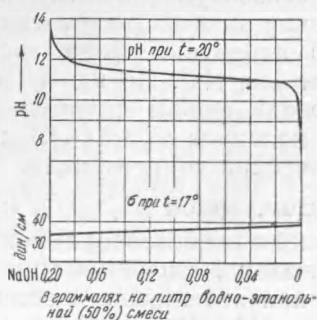


Рис. 4