

SCIENCA REVUO de Internacia Scienca Asocio Esperantista BEOGRAD, Jugoslavio	El Vol. 23 n-ro 1-2 (93-94) 25.4.1972.
--	--

S T U D O D E N E A K V A J S I S T E M O J
P E R E L E K T R O K O N D U K T I V A K A J K R I O S K O P I A M E T O D O J

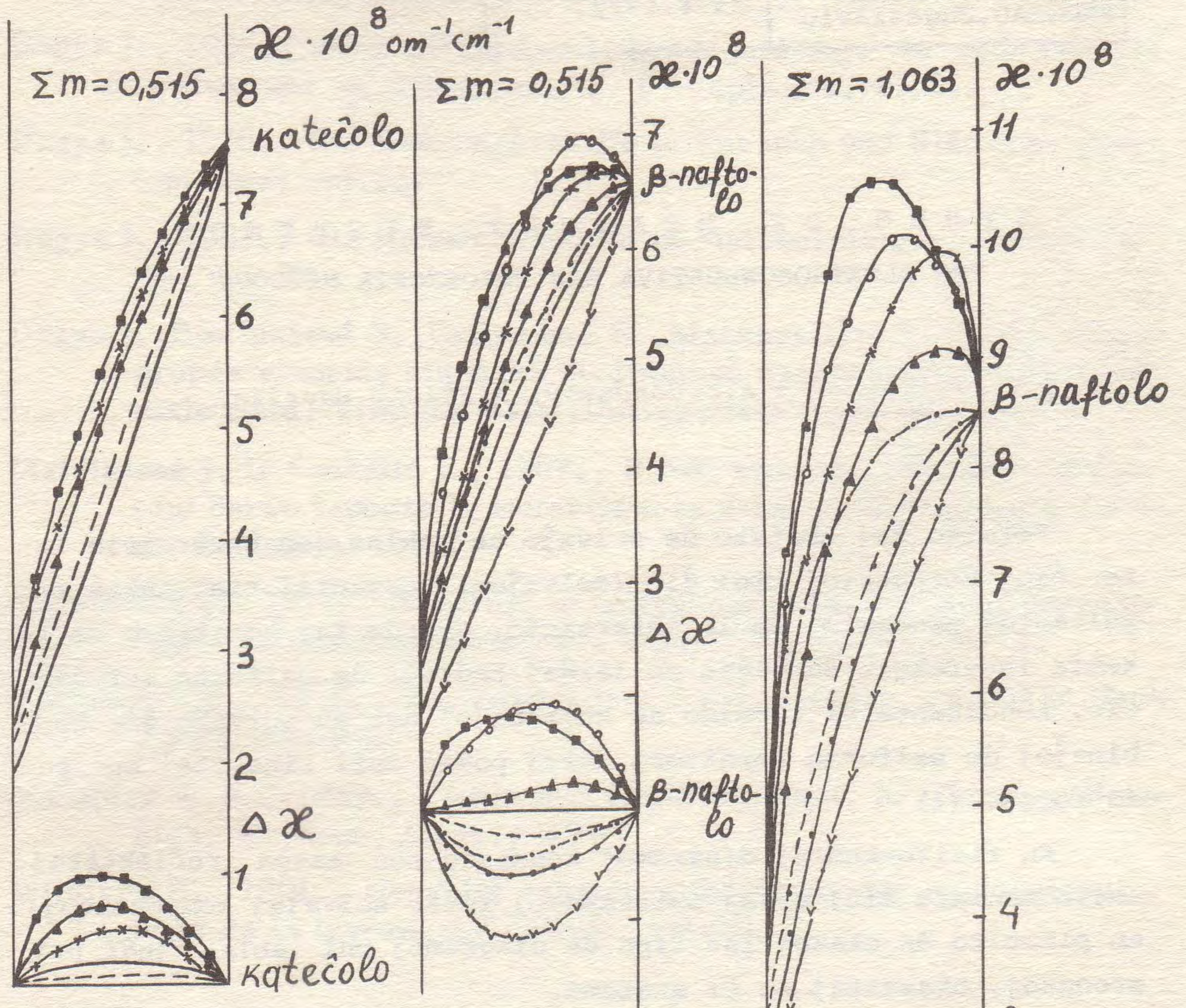
(V. D. Ryžov - A. E. Gončarov, BARNAUL, Sovetio)

Formiĝo kaj ekzisto de solvaĵo ne eblas sen interakcio inter ĉiuj korpuskloj, kiel ĝin (solvaĵon) formantaj, tiel ankaŭ rezultantaj produktoj de la interakcio. Grando kaj karaktero de la kemia interakcio ŝanĝiĝas en larĝaj kadroj: de malforta interakcio, kondukanta al formiĝo de kombinaĵoj nur en solvaĵo ĝis kombinaĵoj de salforma karaktero, kiuj povas esti ricevitaj en pura formo. (1)

En fiziko-kemiaj diagramoj konsisto-eco estas reflektataj konvenmaniere ĉiuj eblaj interakcioj inter solvaĵaj komponentoj; en plimulto da okazoj laŭ tipo de diagramoj oni eblas juĝi pri procezoj, okazantaj en ĉi sistemo.

Prezantas intereson disdivido de diversaj tipoj de interakcio en sistemo kaj evidentigo de influo de ĉia-tipa interakcio al karaktero de eksperimentaj kurboj.

Sistemojn, studitajn plifruie en senakva aceta acido per elektrokonduktiveco (2,3), ni studis krioskopie. Simila kombino de metodoj permesas evidentigi ĉeeston aŭ foreston de jona formo de ŝtofo el donitaĵoj de elektrokonduktiveco, kaj krioskopie - permesas juĝi pri suma nombro de korpuskloj en la solvaĵo. Eksperimentaj donitaĵoj, ricevitaj el krioskopiaj mezuroj, estis prilaborataj, same kiel elektrokonduktivecaj donitaĵoj - per devio de aditiveco.

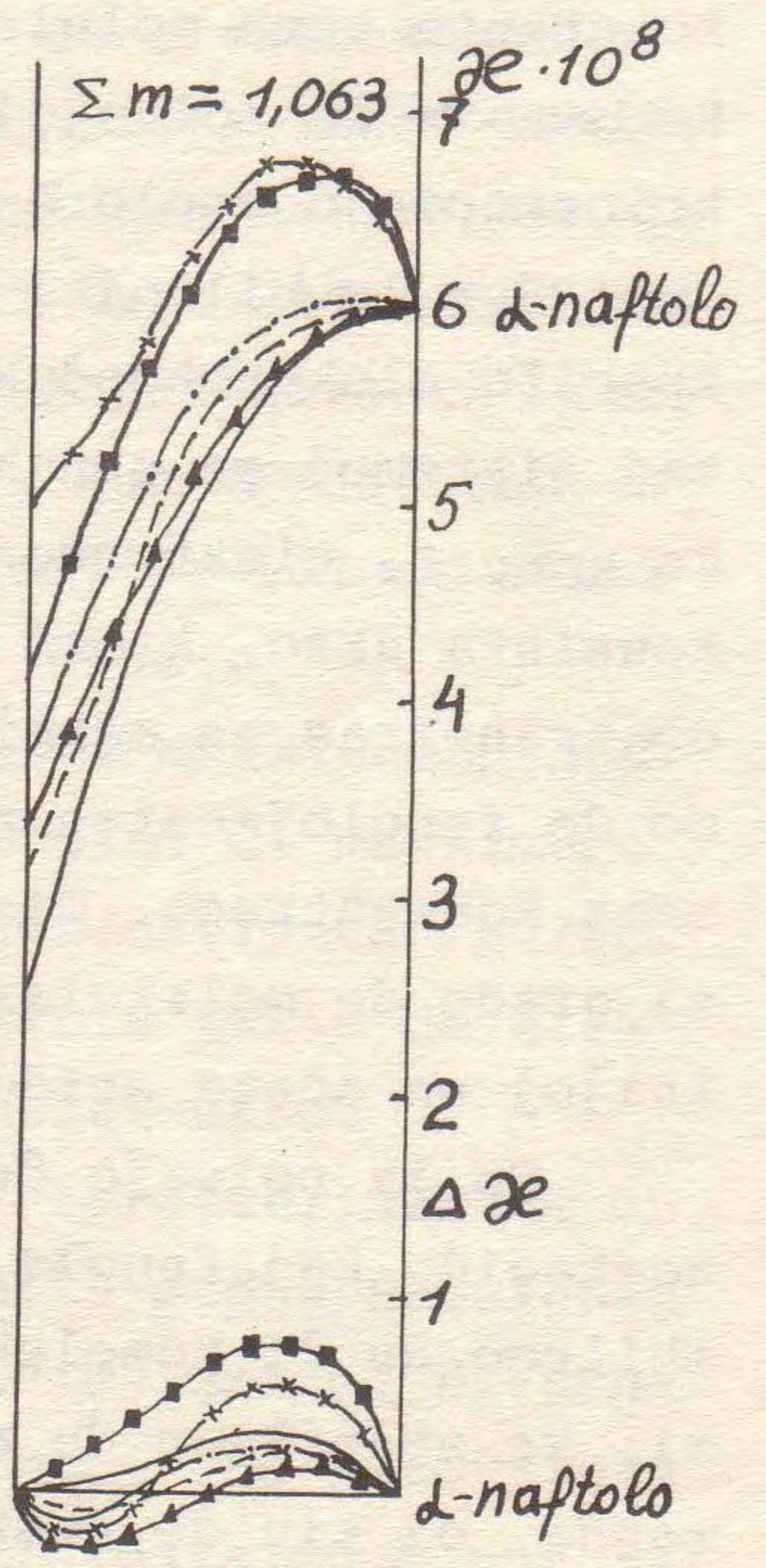
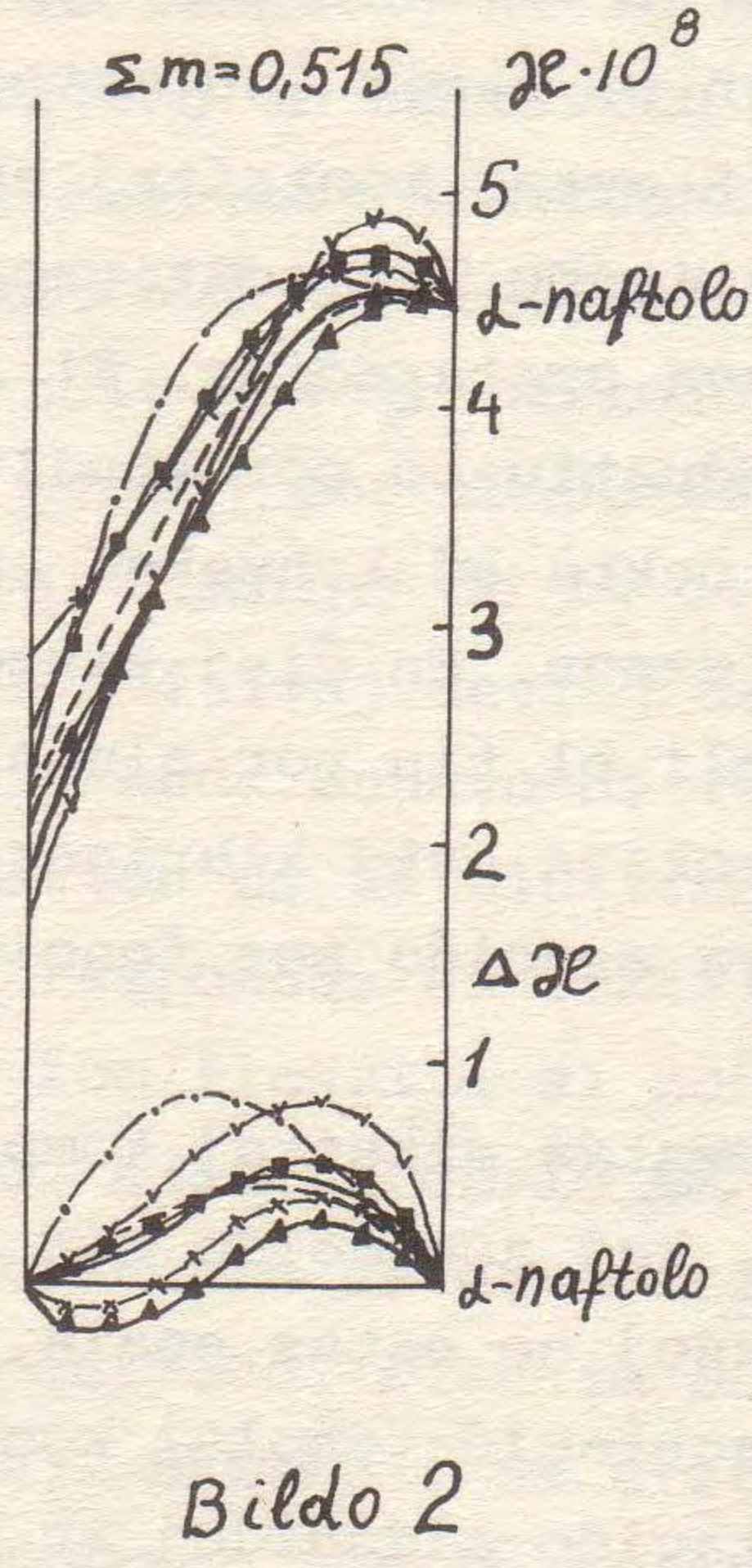
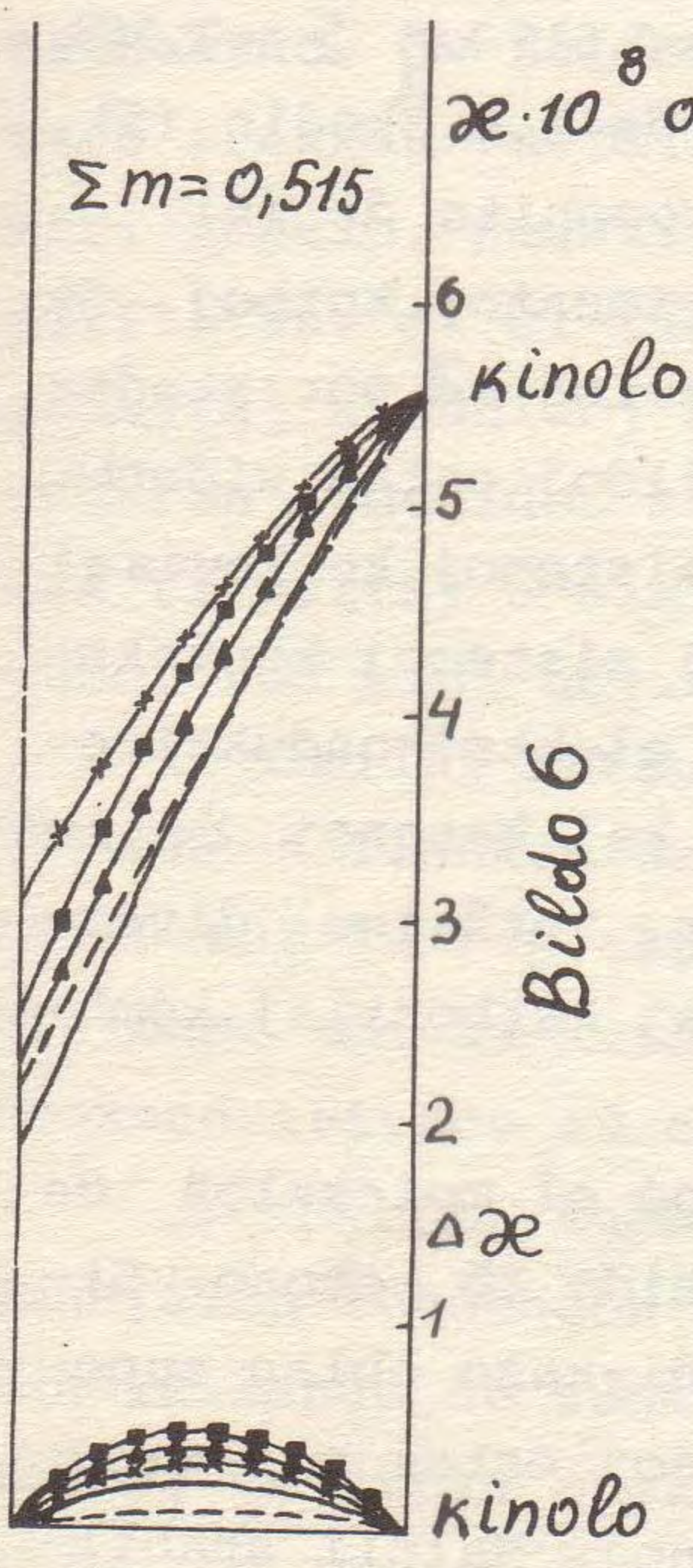
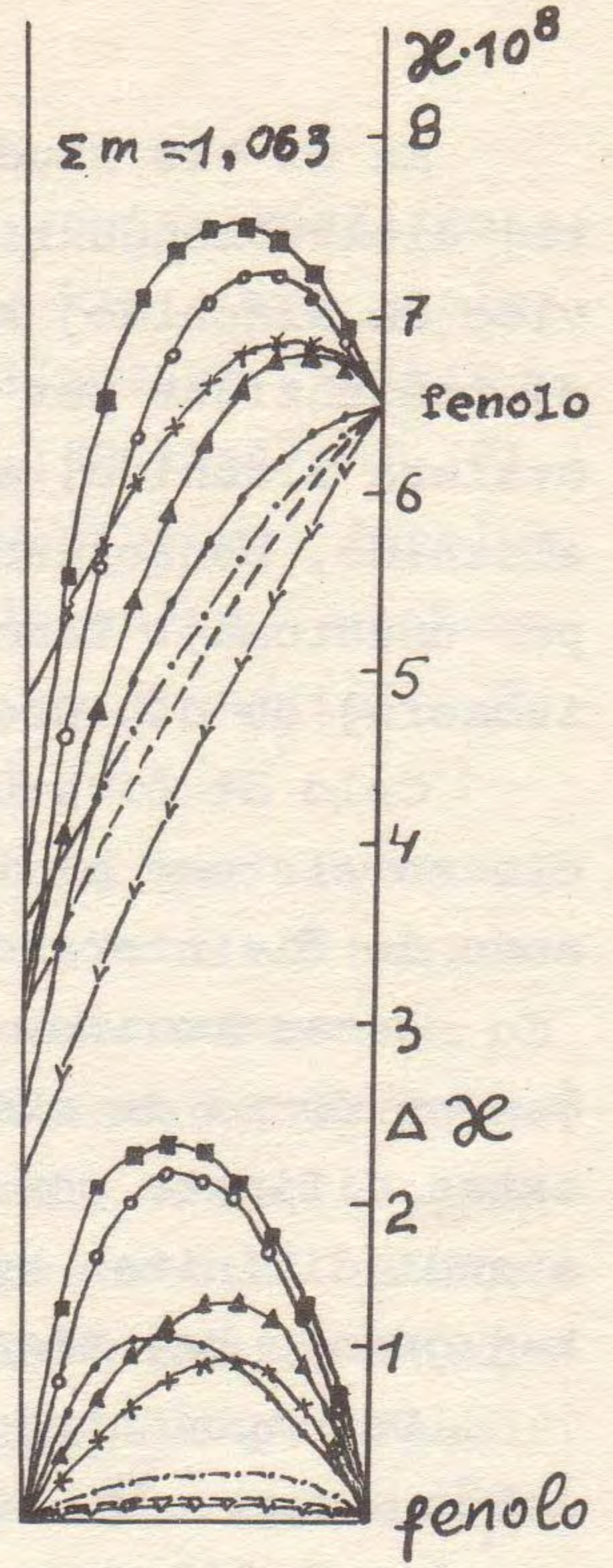
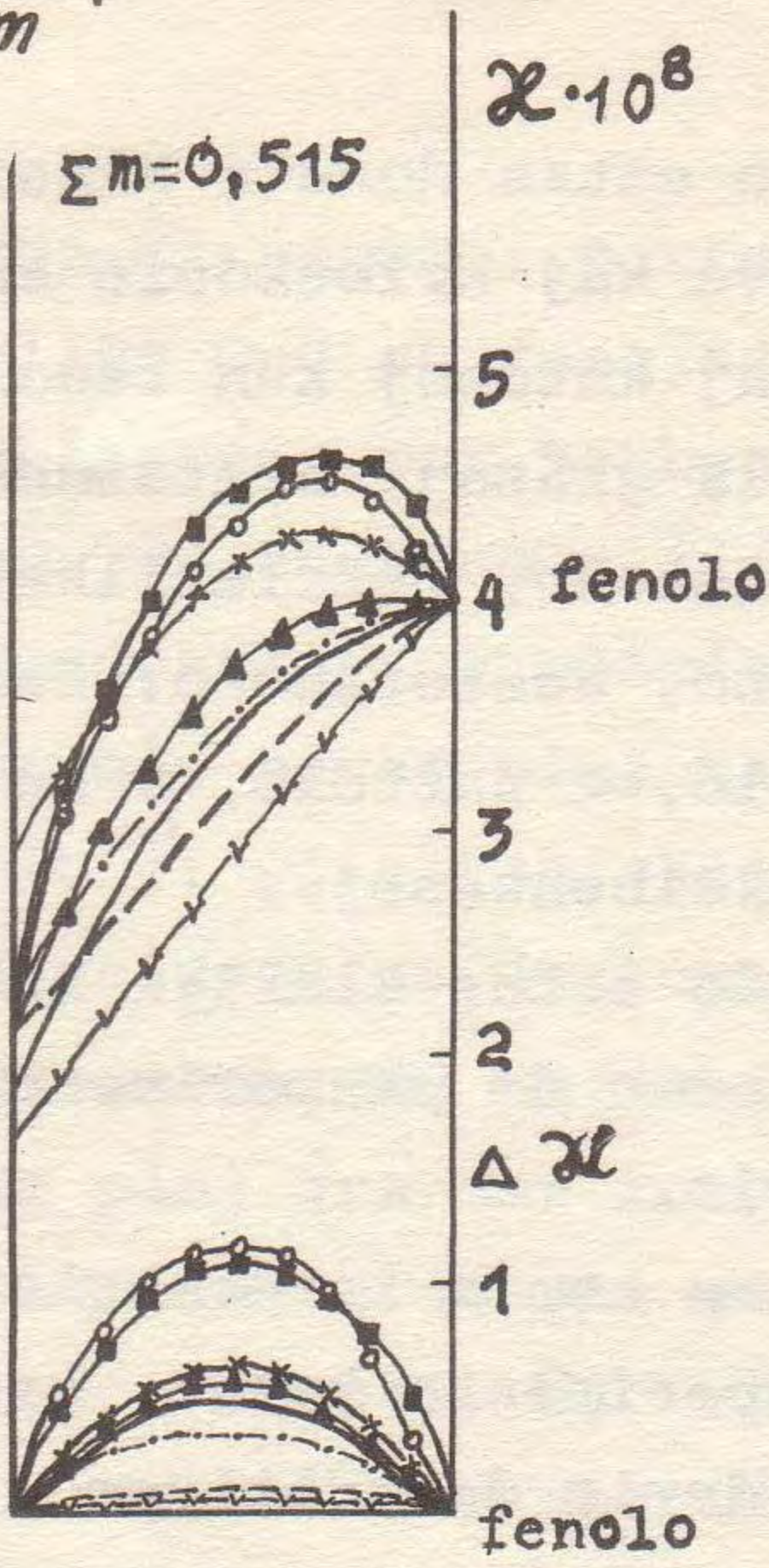
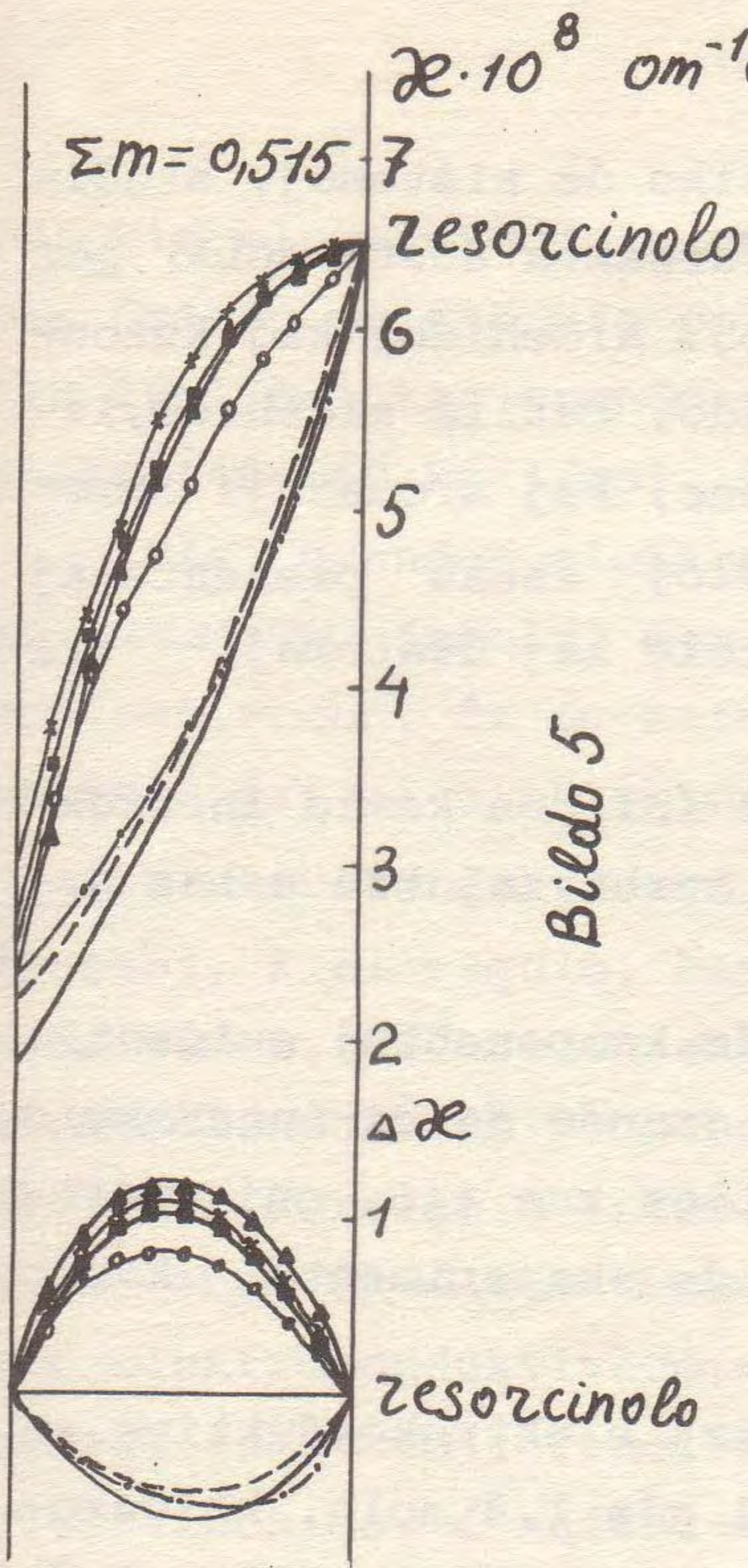


Bildo 4

Senco de linioj

- acetono
- metiletilketono
- x— acetaldehido
- — benzaldehido
- — benzofenono
- · — acetofenono
- ▲— butira aldehido
- v— izovalera aldehido

Bildo 3



En ĉi tiu studo estas donata klasifiko de sistemoj, studitaj elektrokonduktive kaj krioskopie en senakva aceta acido por vico da aldehidoj kaj ketonoj kun fenoloj. Aldehidoj kaj ketonoj prezentiĝas per la grasaj: acetaldehido, butira aldehido, izovalera aldehido, acetono, metiletiketono, kaj aromataj: benzaldehido, benzofenono, acetofenono; fenoloj estas prezentataj per unuatomaj: fenolo, α -naftolo, β -naftolo kaj duatomaj - tri izomeroj de dihidreksibenzenoj.

Celo de ĉi-studo estas klarigi kiel influos kemia interakcio en sistemo al formo de eksperimenta kurbo kaj kia estas grandeco de ĉi-interakcio.

Estas konate, ke kemia interakcio de komponentoj evidentiĝas en formo de eksperimenta kurbo, kaj grandeco de ĉi-interakcio estas difinata per devio de aditiveco. Lige kun tio oni povas atendi difinitan korelacion inter formo de eksperimenta kurbo kaj grandeco kaj signo de aditiveca devio.

Dukomponentaj sistemoj estas studitaj elektrokonduktive en larĝa intervalo de koncentrecoj de 0,01 ĝis 1,8 molo, krioskopie ĝis 1,063 molo. Trikomponentaj sistemoj estas studitaj ĉe konstanta suma molaleco ĉe izokoncentreco $\sum m=0,515$ kaj $\sum m=1,063$. Rezistancon de solvaĵoj ni mezuris per aparato de A.M.Ŝkodin (5), krioskopiajn esplorojn ni faris laŭ metodo proponita de (6).

Sur la bildoj 1-6 estas montritaj eksperimentaj kurboj de specifa elektrokonduktiveco kaj aditivecaj devioj $\Delta \kappa$ por studitaj sistemoj en senakva aceta acido. El la bildoj estas videblaj, ke specifa elektrokonduktiveco por studitaj sistemoj konkavasal konsista akso, krome rekta aŭ konvekso en iuj sistemoj konvekseco transiras en maksimumon. En ĉiuj sistemoj elektrokonduktiveco de fenoloj estas pli ol tiu por aldehidoj kaj ketonoj ĉe la sama koncentreco. Ĉi-okaze estu klarigata per, verŝajne, diversa grado de molekulara asociigo por fenoloj kaj karbonilaj kombinaĵoj en aceta acido.

En la solvaĵo ĉeestas miksita kompleksoj el molekuloj de acetacido kaj fenolo, kaj acetacido kun aldehido aŭ ketono. Stabileco de ĉi-kompleksoj ne estas egala, en ĉi-kazo eblas supoziti, ke stabileco de acetacid-fenolaj kompleksoj estas pli malgranda, ol tiu de acetacido-aldehidoj aŭ ketonoj. Malpli stabilaj kompleksoj kun fenoloj pli facile disociiĝas, pligrandigante

per tio elektrokonduktivecon. Ĉi-supoze, parte, estas konfirmata per grando de energio por ligo O-H en fenoloj, kiu meze egalas 110 kkal/mol kaj grando de energio por karbonila ligo C=O kiu egalas 140-150 kkal/mol, sed ĉe acetono - ĝis 180 kkal/mol (7).

Plej grandan elektrokonduktivecon posedas duatomaj fenoloj, el unuatomaj fenoloj mem fenolo havas plej malgrandan elektrokonduktivecon, ĉe α -naftolo ĝi plialtas, kaj ĉe β -naftolo ĝi proksimiĝas al elektrokonduktiveco de duatomaj fenoloj.

Elektrokonduktiveco de aldehidoj kaj ketonoj kun unuatomaj fenoloj, kiel regulo, havas plej grandan konveksecon aŭ trairas maksimumon, deŝovitan en la flankon de pli granda enhavo de pli elektrokonduktiva komponento - fenolo. Ĉe tio estas observata difinita korelacio inter la formo de eksperimenta kurbo kaj grando kun signo de aditiva devio. Ju pli konveksas eksperimentaj kurboj por elektrokonduktiveco, des pligrandas pozitivaj devioj de aditiveco (sistemoj: fenol-acetono, fenol-metiletiletano, fenol-butiraldehido, α -naftol-acetono, α -naftol-izovaleraldehido, β -naftol-acetaldehido, β -naftol-metiletiletano, β -naftol-acetaldehido, β -naftol-butiraldehido). Kurboj de elektrokonduktiveco preskaŭ rektalinaj aŭ konkavaj al la konsista akso donas, kiel regulo, negativan devion de aditiveco aŭ tre malgrandan la pozitivan. Al ĉi-tipo de sistemoj apartenas ĉefe sistemoj de aromataj aldehidoj kaj ketonoj kun fenoloj, ekskluzivante izovaleran aldehydon kun fenolo kaj β -naftolo. Kun α -naftolo estas ricevitaj S-similaj kurboj por konduktivaj devioj de aditiveco, sed tiuj devioj kiel kombino de la du unuaj.

S-similaj kurboj por aditivaj devioj havas maksimumon, deŝovitan en flankon de pli granda enhavo de fenolo. Ĉi maksimumo falas sur la konveksan parton de la elektrokonduktiveca kurbo. Minimumo sur la kurbo $\Delta\chi$ respondas al rektalinia parto de elektrokonduktiveco aŭ al la iom fleksita al konsist-akso.

S-similaj kurboj por aditiva devio $\Delta\chi$ karakterizas per si ĝeneralan tendencon por transiro de devio certa-signa alisignen kun la ŝanĝo de suma koncentreco, kvankam en iuj okazoj ĉi-transiroj ne estas observataj. Ekzemple en sistemoj de izovalera aldehido, benzaldehido, acetono kun α -naftolo maksimumo sur la $\Delta\chi$ -kurbo estas deŝovita al akso de α -naftolo, sed la branĉo,

iranta al aldehido aŭ ketono iĝas konkava al la konsista akso, sed ne tiom por formi negativajn deviojn. Transiro de $\Delta\alpha$ -devioj de unu signo al la alia, kiel ankaŭ S-similaj kurboj, verŝajne ekzistas por multaj sistemoj, sed ĉe aliaj koncentrecoj.

Sur la bildoj 7-12 estas montritaj eksperimentaj kurboj por malaltiĝo de glaciĝa temperaturo θ kaj aditivaj devioj $\Delta\theta$ en sistemoj aldehido (ketono)-fenoloj en senakva aceta acido ĉe izokoncentrecoj 0,515 kaj 1,063. El la bildoj estas videble, ke en studitaj sistemoj okazas malpliĝo de korpusklo-nombro en la solvaĵo, pri kio atestas konkavaj al konsist-akso eksperimentaj kurboj. Grado de konkaveco de eksperimenta kurbo estas karakterizata per kemia interakcio de komponentoj kaj elmontriĝas sur la kurbo de aditivaj devioj $\Delta\theta$. Eksperimentaj kurboj estas konstruitaj en diagramo θ -konsisto laŭ absoluta malpliĝo de glaciĝa temperaturo. Al la pleja malaltiĝo de la glaciĝa temperaturo respondas la supraj kurboj. Plej malaltajn glaciĝajn temperaturojn havas solvaĵoj de benzaldehido, acetofenono kaj benzo-

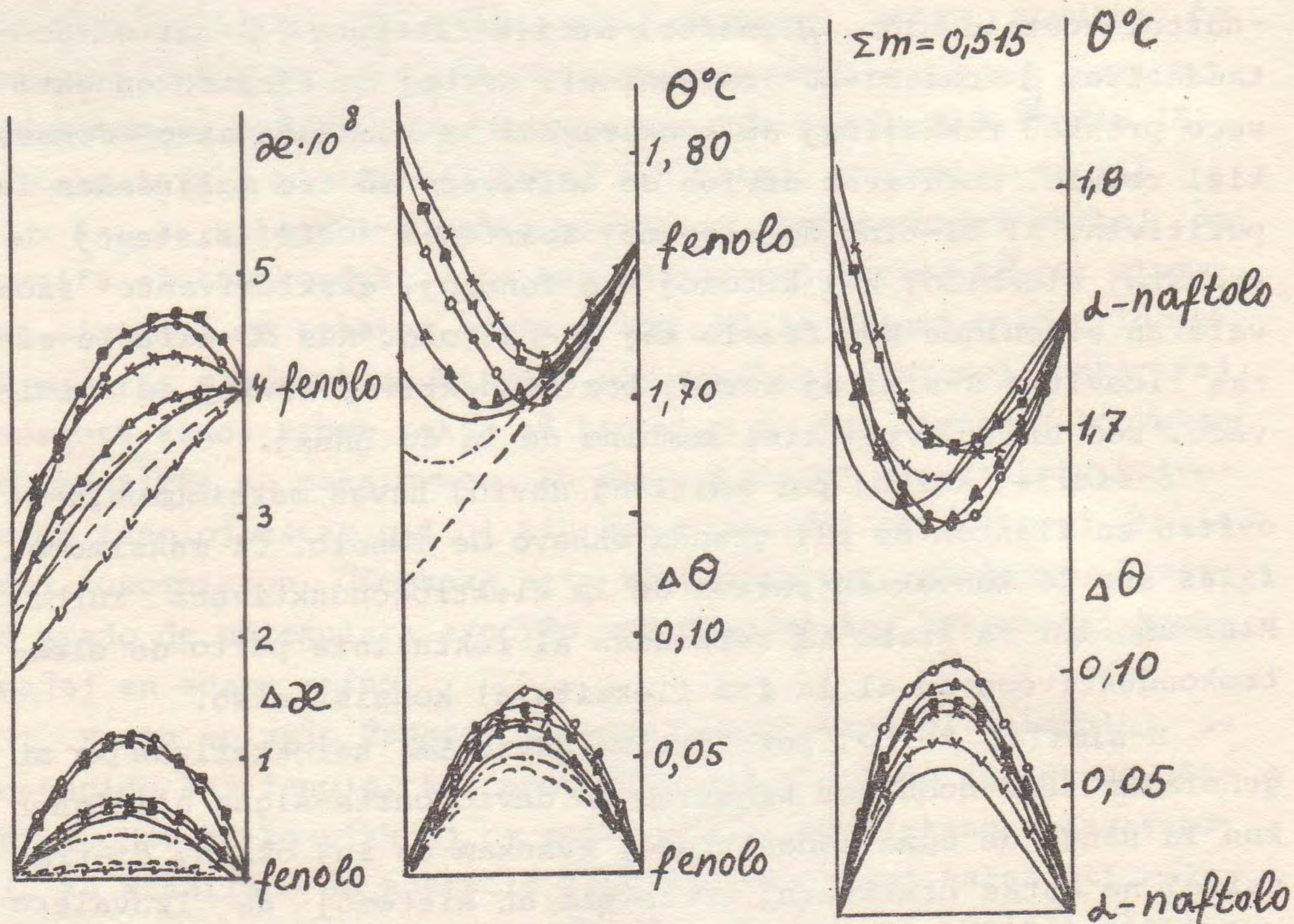
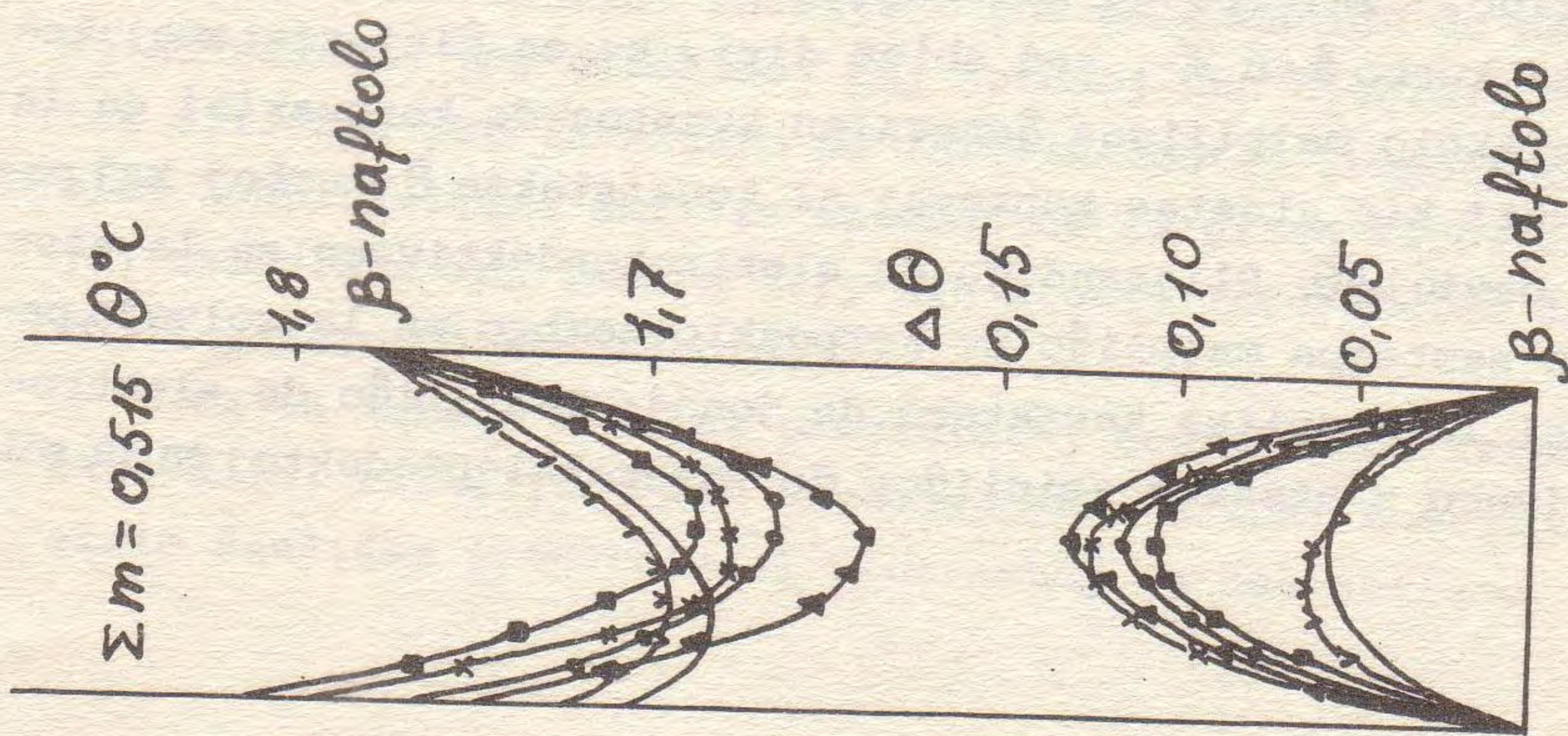
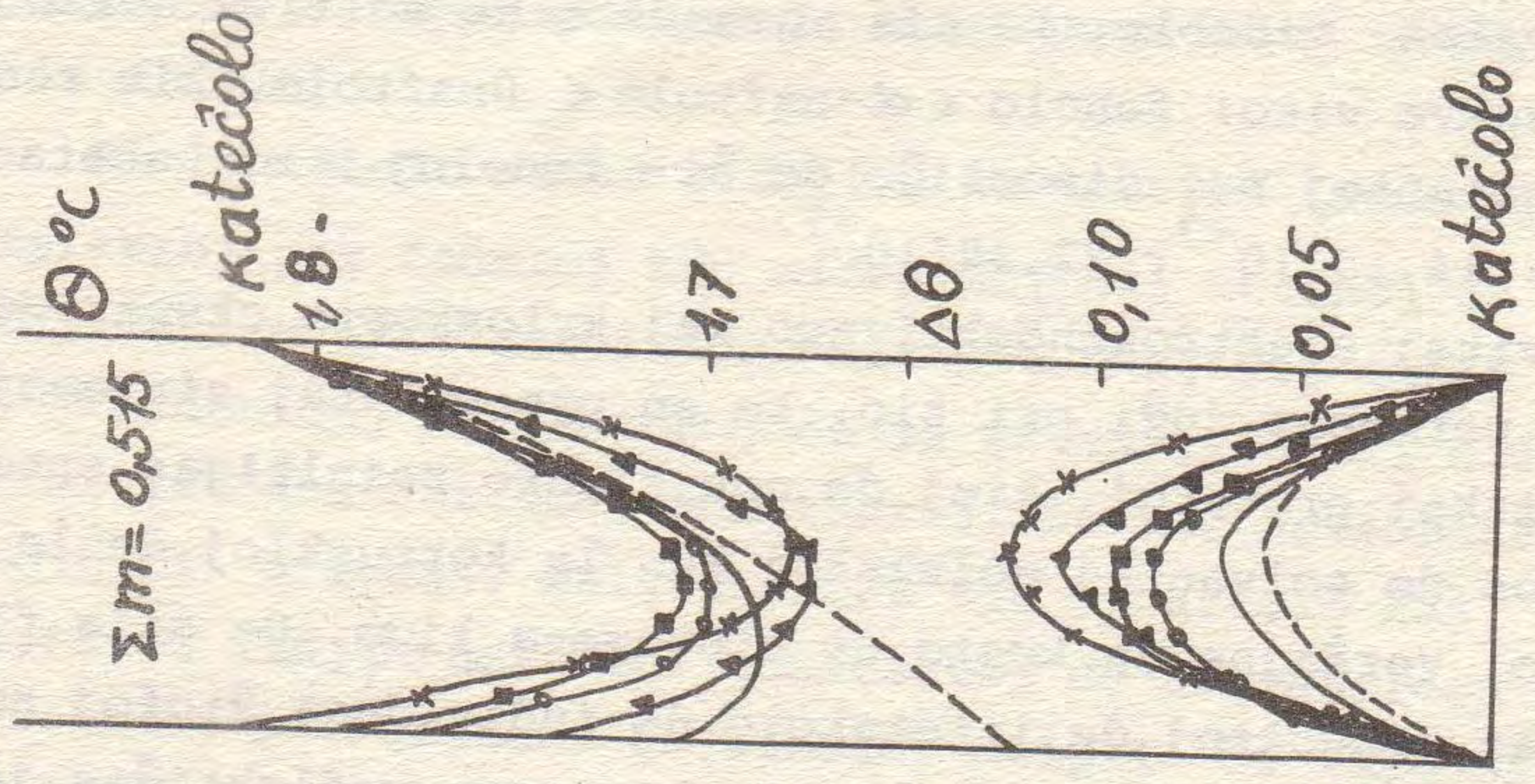


Bild 7

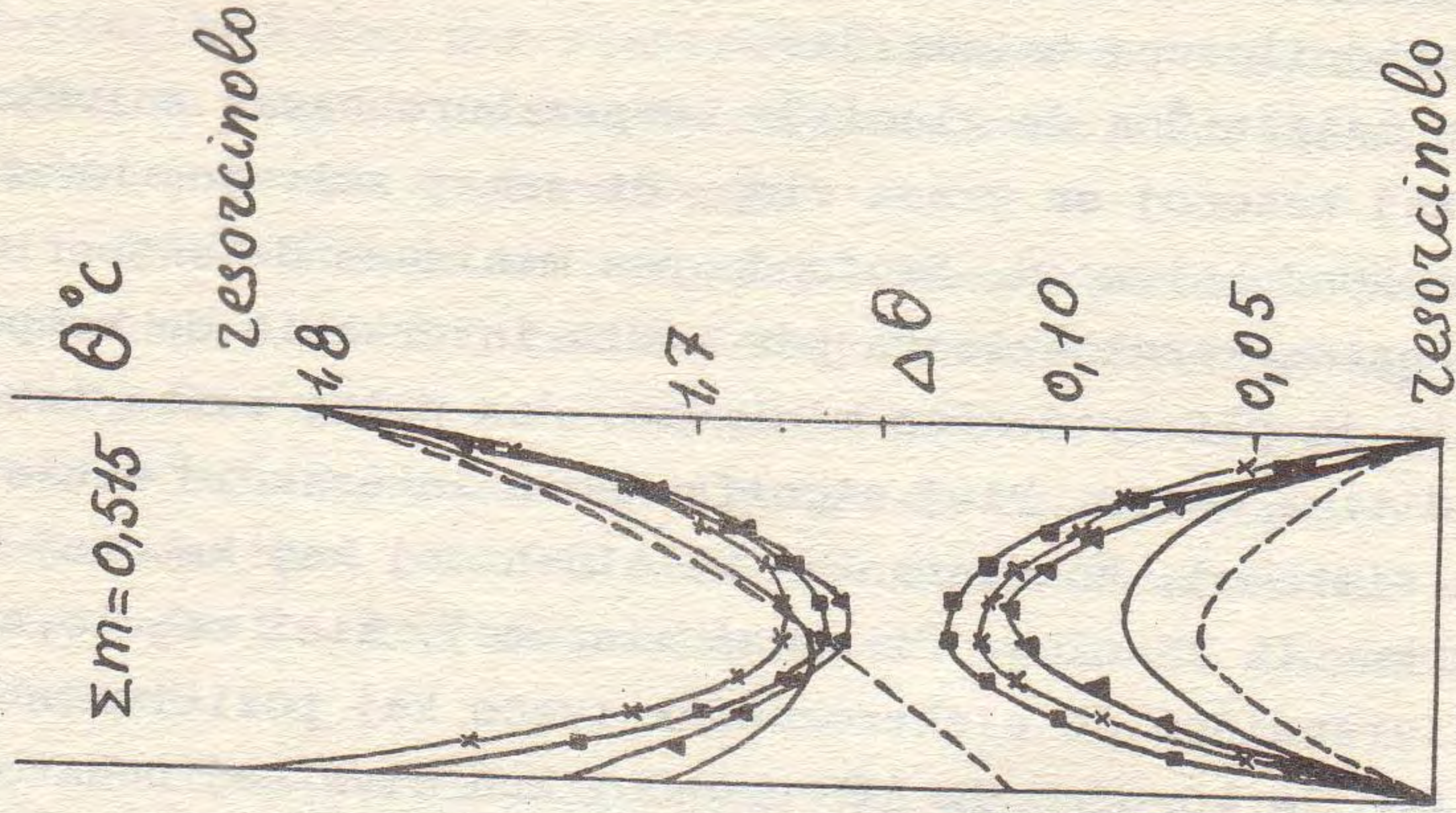
Bild 8



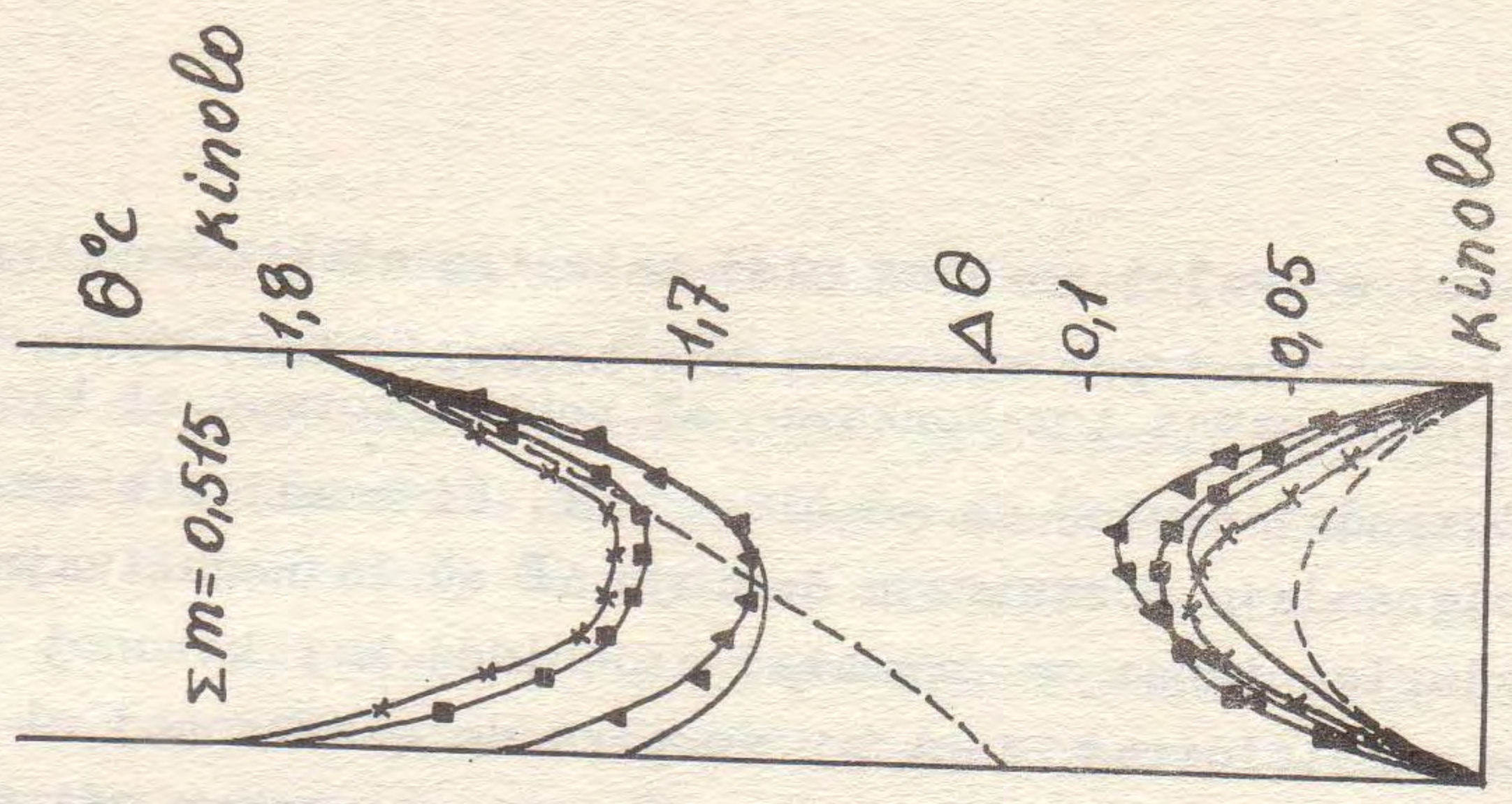
Bildo 9



Bildo 10



Bildo 11



Bildo 12

fenono, samaj solvaĵoj posedas plej malaltan elektrokonduktivecon. Eksperimentaj kurboj por sistemoj kun benzaldehido, acetofenono kaj benzofenono havas iom-konkavan aŭ rektan formon, al kio respondas malgrandaj devioj de aditiveco $\Delta\theta$, ĉi-samaj sistemoj havas tre malgrandajn pozitivajn deviojn $\Delta\chi$ aŭ la negativajn. Tion ĉi eblas klarigi jene: en aromataj aldehidoj kaj ketonoj bazaj ecoj estas malaltigitaj dank'al fortiro de elektronoj el karbonila oksigeno al la benzena ringo, ĉe tio alprotona afineco ĉe oksigeno karbonilgrupa malaltiĝas.

Plejan malaltiĝon de glaciiga temperaturo havas solvaĵoj de aldehidoj kaj ketonoj en grasa vico, ĉi-samaj solvaĵoj havas plejan elektrokonduktivecon. Profundo por minimumo de eksperimenta kurbo θ estas karakterizata per kemia interakcio de komponentoj, ĉe tio ju pli evidentas minimumo, des pliaj estas interakcio kaj aditiva devio. Plej signifa kemia interakcio estas observata en sistemoj, konsistantaj el aldehidoj kaj ketonoj de la grasa vico kun la fenoloj, ĉi-samaj sistemoj, kiel regulo, evidentigas pligrandiĝon de elektrokonduktiveco kaj pozitivajn deviojn $\Delta\chi$. Dum la komparo de $\Delta\theta$ -grandoj kun diversaj unuatomaj fenoloj estas videble, ke la grandeco de aditiva devio ŝanĝiĝas en sekva vico: fenolo < α -naftolo < 0naftolo, kiu respondas al konstantoj por disociiĝo de ĉi-fenoloj en acetacido: $8,91 \cdot 10^{-7}$; $14,13 \cdot 10^{-7}$; $22,39 \cdot 10^{-7}$.

Ricevitaj elektrokonduktiveco kaj krioskopie eksperimentaj donitaĵoj permesas juĝi pri tio, ke en prezentataj sistemoj okazas komplikaj procezoj, kiuj de unu flanko rezultigas specifan interakcion de solvantaj molekuloj kun la korpuskloj de la solvita ŝtofo, verŝajne je kosto de hidrogena ligo. De alia flanko, interakcias produktoj de interakcio de individuaj ŝtofoj kun acetata acido. Ĉiu tipo de interakcio siaspece reflektiĝas je eksperimenta kurbo θ aŭ χ , sed eblas diri, ke en ĉiuj sistemoj kemia interakcio malpliigas ĝeneralan kvanton de korpuskloj en la solvaĵo pri kio atestas konkavaj al konsistakso θ -kurboj kaj pozitivaj devioj $\Delta\theta$. Pligrandiĝo de elektrokonduktiveco en la sistemo kun samtempa malpliĝo de korpusklo-nombro en la solvaĵo, parolas pri la komplika karaktero de jonoj; malpliĝo de elektrokonduktiveco - atestas asiciĝon de interakci-produktoj en la sol-

vaĵo. S-similaj kurboj por konduktivaj devioj de aditiveco atestas pri neegala stabileco de la kompleksoj en la sama sistemo pro ŝanĝo de komponent-interrilato, pri neegala direktiĝo de la procesoj. Ĉe superfluo de pli elektrokonduktiva komponento - α -naftolo, formiĝantaj kompleksoj disfalas je jonoj; laŭ grado de pligo de malpli konduktiva komponento-stabileco de la komplekso kreskas kaj ĉe granda superfluo de aldehido aŭ ketono formiĝanta komplekso ne dissociiĝas je jonoj. Situo de maksimumo sur la S-simila kurbo por elektrokonduktiveca devio de aditiveco dependas ne nur de naturo de la komplekso, sed ankaŭ de la ĝenerala koncentreco en la solvaĵo.

Donitaĵoj de krioskopiaj mezuroj permesis kalkuli rezulton de kemiaj reakcioj per metodoj de konsekvencaj alproksimiĝoj (4,8). Kurboj de reakci-rezultoj pli frape evidentigas konsiston de kombinaĵoj; maksimumo por kurbo de reakci-rezulto en studitaj sistemoj, kiel regulo, kunfalas kun maksimumo por kurbo de aditiveca devio, kaj respondas al ekvimolekula interrilato de komponentoj.

Surbaze de rezultoj pri kemireakcia eliro estas kalkulitaj konstantoj por nestabileco de komplekso, kiuj estas prezentitaj en la tabelo 1.

El la tabelo estas videble, ke plejan nestabilecon havas kompleksoj por fenoloj kun aldehidoj kaj ketonoj de la aromata vico, ĉe tio ilia stabileco malmulte ŝanĝiĝas inter diversaj fenoloj. Aldehidoj kaj ketonoj de la grasa vico pli diferencas inter si laŭ nestabilecaj konstantoj, ĉe tio nestabileco ilia kun fenolo pli grandas, malgrandiĝas kun α -naftolo kaj estas plej malgranda kun β -naftolo. Konstantoj de nestabileco kun daŭtcn-aj fenoloj pli grandas ĉe kinolo, malpli ĉe kateĉolo kaj plie malpli ĉe resorcinolo. Karaktero por malgrandiĝo de nestabilecaj konstantoj por aldehidoj kaj ketonoj kun diversaj fenoloj estas difinata per la naturo de interakciontaj komponentoj, ĉe tio plej kompleksiĝeme aktivis ketonoj de la grasa vico. Ĉi-donitaĵoj akordiĝas kun laboro (9), kiu studis interakcion de aldehidoj kaj ketonoj kun fenolo.

En la tabelo 2 estas prezentataj energioj de interakcio (en kkal/molo) kalkulitaj laŭ ekvacio $\Delta F = -RT \ln K$. Energio de interakcio ŝanĝiĝas proporcie al konstantoj de nestabileco.

T a b e l o 1

Konstantoj* de nestabileco por interakciaj produktoj de karbonilaj kombinaĵoj kun fenoloj en senakva aceta acido.

Komponentoj	Fenolo		α -naftolo		β -naftolo		resorcinolo	kateĉolo	kinolo
	$\Sigma m = 0,515$	$\Sigma m = 1,063$	$\Sigma m = 0,515$	$\Sigma m = 1,063$	$\Sigma m = 0,515$	$\Sigma m = 1,063$			
Acetaldehido	2,77	3,20	2,00	1,73	1,30	1,47	1,35	1,35	2,50
Butira aldehido	2,50	2,10	1,75	1,70	1,20	1,20	1,45	1,60	1,85
Acetono	2,850	2,27	1,95	1,95	1,60	1,90	1,30	2,00	2,15
Metiletilketono	2,27	-	1,55	-	1,30	-	-	2,10	-
Izovalera aldehido	-	-	2,44	-	2,15	-	-	-	-
Benzaldehido	3,00	3,00	2,55	2,70	2,80	-	2,05	2,40	2,35
Acetofenono	3,10	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzofenono	3,40	-	-	-	-	-	2,80	2,70	3,10

* konstantoj de nestabileco estas prezentataj en molo/gramo

T a b e l o 2

Grandoj por energioj de interakcio de karbonilaj kombinaĵoj kun fenoloj en aceta acido (en kkal/molo/).

Komponentoj	fenolo	α -naftolo	β -naftolo	resorcinolo	kateĉolo	kinolo
Acetaldehido	0,585	0,397	0,150	0,172	0,172	0,525
Butira aldehido	0,525	0,322	0,107	0,213	0,287	0,360
Acetono	0,524	0,374	0,274	0,150	0,397	0,432
Metiletilketono	0,470	0,255	0,150	-	0,420	-
Izovalera aldehido	-	0,510	0,444	-	-	-
Benzaldehido	0,635	0,539	0,585	0,408	0,497	0,483
Acetofenono	0,652	-	-	-	-	-
Benzofenono	0,689	-	-	0,585	0,569	0,635

K O N K L U D O J

1. En la studitaj sistemoj okazas procesoj kun formiĝo de kiel jonigitaj korpuskloj, tiel ankaŭ kombinaĵoj de nejona tipo, kio kondukas al pozitivaj kaj negativaj devioj $\Delta\chi$. Samtempe en ĉiuj sistemoj malpliĝas ĝenerala nombro de korpuskloj pro kemia interakcio, kio kaŭzas malpliĝon de glaciĝa temperaturo kaj aperon de minimumo sur la kurboj θ .
2. Al la plej granda malpliĝo de la glaciĝa temperaturo respondas plej granda elektrokonduktiveco. Plej grandajn aditivajn deviojn $\Delta\chi$, $\Delta\theta$ havas aldehidoj kaj ketonoj de la grasa vico.
3. Estas montrita korelacio inter la karaktero de elektrokonduktivaj kurboj χ , malpliĝo de glaciĝa temperaturo θ kaj aditivaj devioj $\Delta\chi$, $\Delta\theta$.
4. Konstantoj de nestabileco por aromataj aldehidoj kaj ketonoj kun fenoloj estas pli grandaj ol ĉe aldehidoj kaj ketonoj de la grasa vico. Nestabileco de kompleksoj kun unuatomaj fenoloj ŝanĝiĝas en la sekva vico: fenolo $> \alpha$ -naftolo $> \beta$ -naftolo. Nestabileco de kompleksoj kun dustomaj fenoloj ŝanĝiĝas negrave.
5. Grandoj por energioj de la interakcio ŝanĝiĝas inter negrandaj limoj, de 100 ĝis 700 kal/mol.

L I T E R A T U R O .

1. Д. И. Менделеев, соч. т. 13, изд. АН СССР, стр. 133 /1949/.
2. Р. М. Куликова, В. Д. Рыжов, В. В. Тронов, труды, том 185 изд. Томского унив. стр. 83 /1965/
3. Р. М. Куликова, В. Д. Рыжов, там же, стр. 88.
4. Н. А. Иамайлов. Электрохимия растворов. Изд. Харьковского университета, стр. 421, 426 /1959/.
5. А. М. Шкодин, Л. П. Садовничая, ж. ф. х., 36, 1826 /1962/.
6. Т. Н. Сумарокова, Г. И. Арсенов, Ж. ф. х., 32, 1153 /1958/.
7. А. Ремик, Электронные представления в орг. химии, пер. с англ. изд. инлит., стр. 168, 326, 518 /1950/.
8. Н. А. Иамайлов, Ж. ф. х., том 27, стр. 807 /1953/.
9. Gramstad, Spectrochimica Acta, 19, 2, 497, (1963)