

A SCHIFF-BÁZISOK ELNYELÉSI SZÍNKÉPÉBEN FELLÉPŐ OLDÓSZERHATÁSRÓL, VII.

Az oldószerhatás vizsgálata oldószerlegekben

Írta: NAGY PÁL

Ismeretes, hogy azoknál a SCHIFF-bázisoknál, melyek aromás aldehid-komponense o- vagy p-helyzetben OH-csoportot tartalmaz, az elnyelési színekben egy jellegzetes oldószerhatás tapasztalható. Megállapítást nyert, hogy a jelenséget a bázis-molekula benzoid-kinoid (enol-keto) tautomér átrendeződése, illetve ezen egyensúly helyzetének megváltozása okozza. A kinoid-struktúra kialakulását hid-kötésre képes oldószerrek váltják ki, vagy segítik elő [1—5].

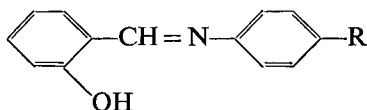
E jelenséget néhány vegyület esetében már korábban vizsgáltuk szerves oldószerlegekben is [6], azonban az eredmények kvantitatív értékelése nem lehetett kielégítő, miután az oldószerhatás mechanizmusa akkor még vázlatosan sem volt tisztázott. Az utóbbi években — az oldószerhatás okának felderítésén túl — számos Schiff-bázisnál a kinon-forma koncentrációját, ill. az egyensúlyi állandók értékét is sikerült meghatározni [7—9], s így az oldószerlegekben nyert kísérleti adatok is értelmezhetőkké váltak.

Jelen közleményünkben számos azometinnél, különböző oldószerlegekben vizsgáljuk a jelenséget. A kísérleti eredmények és azok értelmezése az oldószerhatás mechanizmusának jobb megismerésén túl, az oldószerlegek tulajdonságait tekintve is használható adatokat jelentenek.

Kísérleti eredmények

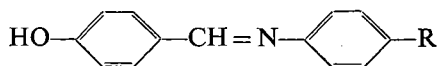
2- és 4-hidroxi-benzaldehidből, ill. 2-hidroxi-1-naftaldehidből és különböző szubsztituenseket tartalmazó anilinekből, ill. alifás aminokból keletkező alábbi Schiff-bázisokat vizsgáltuk különböző oldószerlegekben (etanol-metanol, etanol-aceton, etanol-benzol, etanol-hexán, etanol-víz, metanol-víz).

1.

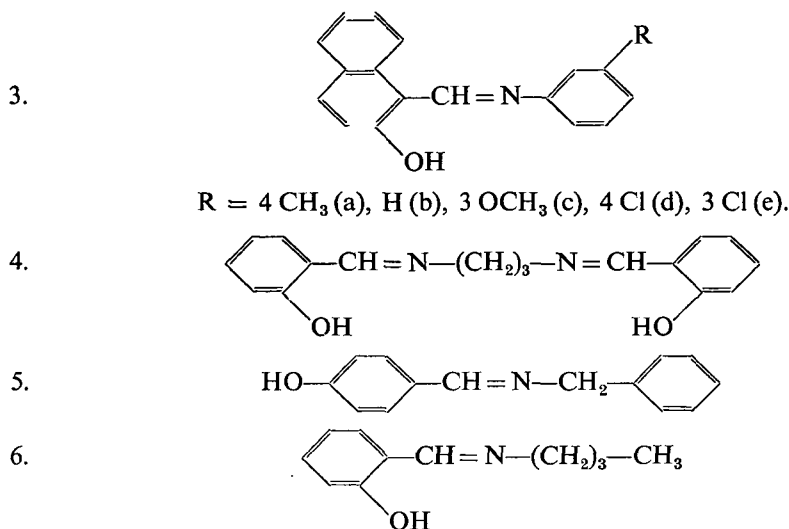


R = OH (a), OCH₃ (b), CH₃ (c), H (d), Cl (e).

2.



R = OH (a), OCH₃ (b), CH₃ (c), H (d), Cl (e).



A vizsgálatokhoz p.a. minőségű vízmentesített szerves oldószereket és kétszer desztillált vizet használtunk. A méréseket szobahőmérsékleten Spektromom 201 spektrofotométerrel végeztük.

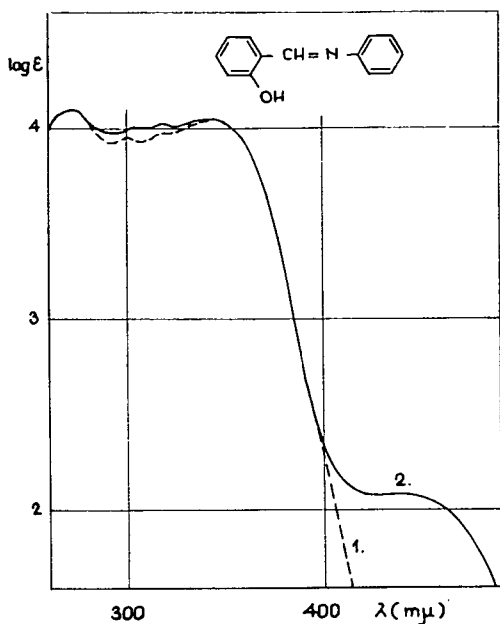
Az elnyelési színeképek vizsgálata azt mutatja, hogy az oldószerkelet hidrokötésre képes komponensének koncentrációját növelve, a kinon-formára jellemző 400 m μ körüli sáv (elősáv) intenzitása növekszik. Ha az oldószerkelet mindkét komponense képes hidrokötésre, akkor az elősáv intenzitása a polárisabb komponens koncentrációjának függvényében nő. Ezt szemlélteti az 1., 2., 3. és 4. ábra.

Mint látható, a 2-hidroxi-benzál-anilinnél — ahol molekula-szerkezeti okokból a kinon-forma kialakulása nem kedvező — a hidrokötésre képes oldószer az elősáv területén is viszonylag kis változást okoz. A 2-hidroxi-1-naftál-anilinnél és az alifás aminből keletkező 2- és 4-hidroxi-benzál — aminenél azonban az oldószerrel függően jelentősen változik az egész elnyelési görbe és a binér egyensúlynak megfelelően, a különböző oldószerekben meghatározott görbék jól definiált metszéspontokat adnak.

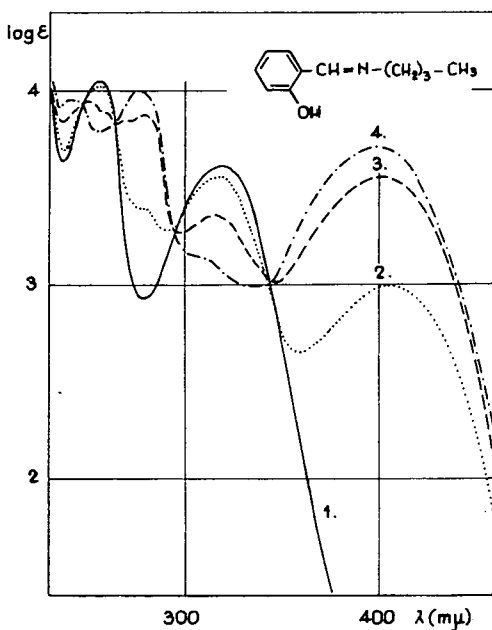
Az 1—6. táblázatokban a különböző oldószerkeletekben az elősávmaximumnál mért moláris extinkciós koefficienseket gyűjtöttük össze, a polárisabb oldószer koncentrációjának függvényében.

1. táblázat
etanol—metanol-elegy

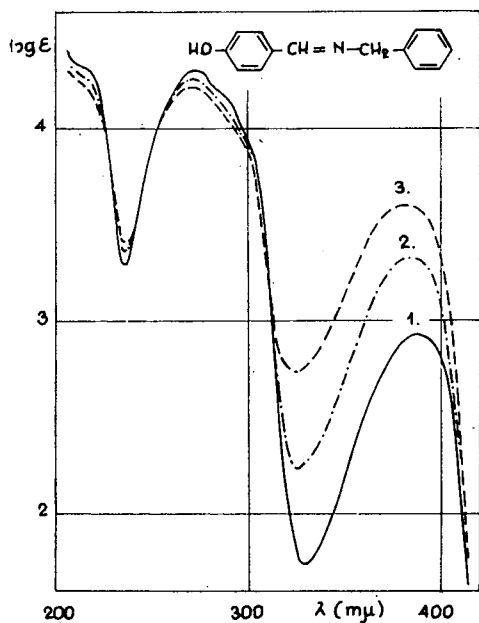
[metanol] (móltört)	ϵ								
	1a 438 m μ	1c 430 m μ	1d 436 m μ	1e 336 m μ	2c 420 m μ	2d 416 m μ	2e 416 m μ	4 406 m μ	5 385 m μ
0	250	161	120	62	89	66,6	28,8	1070	840
0,265	271	176	131	66,5	105	78,6	33,4	1208	1042
0,490	292	192	142	72	124	93	39,6	1380	1280
0,684	313	210	155	79	147	110	46,2	1556	1540
0,852	334	228	168	88	171	128	54,5	1750	1860
0,930	345	240	175	100	186	138	60	1870	2070
1	355	250	183	100	203	149	66	2000	2280



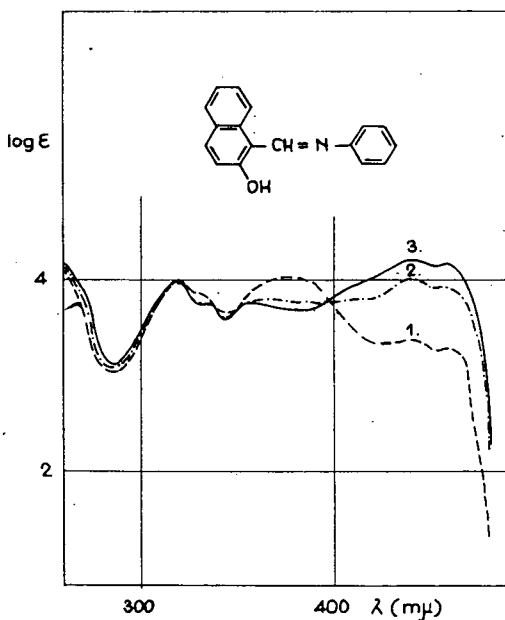
1. ábra. 2- hidroxi-benzál-anilín elnyelési görbéje hexánban (1.), abs. etanolban (2.)



2. ábra. 2-hidroxi-benzál-n. butil-amin elnyelési görbéje hexánban (1.), abs. etanolban (2.), 40% víz-etanolban (3.) és 60% víz-etanolban (4.)



3. ábra. 4-hidroxi-benzál-benzil-amin elnyelési görbéje abs. etanolban (1.), 20% víz-etanolban (2.), és 40% víz-etanolban (3.)



4. ábra. 2-hidroxi-1-naftál-anilín elnyelési görbéje 90% hexán-etanolban (1.), 50% hexán-etanolban (2.) és abs. etanolban (3.)

2. táblázat
etanol—aceton-elegy

[etanol] (móltört)	ε					
	1a 438 m μ	1b 430 m μ	1c 430 m μ	1d 436 m μ	2d 416 m μ	4 406 m μ
0	29,6	28	25	24,4	2,7	97,5
0,240	52,5	44	39,6	37,3	6,5	273
0,457	82	66	58	52,7	12,5	463
0,653	118	91	81,5	68	22,6	646
0,835	172	129	114	92,5	37,2	850
0,920	209	154	135,5	104,5	48,7	960
1	250	182	161	120	67	1065

3. táblázat
etanol—benzol-elegy

[etanol] (móltört)	ε									
	1a 438 m μ	1b 430 m μ	1c 430 m μ	1d 436 m μ	2a 425 m μ	2b 420 m μ	2c 420 m μ	2d 420 m μ	2e 420 m μ	4 406 m μ
0	33,5	14	14,2	12,3	32	2	2	1,7	3	37,2
0,147	75	42	40,8	29	41,5	10	9	7,5	5,2	196
0,278	109	64	59	44,5	52,5	19	17,5	15,1	8,2	325
0,508	166	103	93	70	71,3	35,5	33,8	27,3	13	518
0,697	211	134	124	90	92	54	48,8	40,5	18	705
0,859	242	158	142	107	111	71,3	65,6	53	23	860
1	268	180	161	120	130	89	81,8	67	27,8	985

4. táblázat
etanol—hexán-elegy

[eta- nol] (mól- tört)	ε							[eta- nol] (mól- tört)	ε (440 m μ)				
	1a 438 m μ	1b 430 m μ	1c 430 m μ	1d 436 m μ	2a 425 m μ	2c 420 m μ	2d 416 m μ		3a	3b	3c	3d	3e
0	34	10,2	8,6	5	30	2,8	2	0	1 760	1 800	1870	1 540	1 140
0,200	78	38,2	27,3	18,4	44,5	13	10	0,200	5 320	4 800	4 700	3 900	2 950
0,360	116	60	43,7	33,6	57	23	15	0,491	9 200	8 320	8 500	6 900	5 350
0,600	170	101	78,8	58	79,2	41,2	29	0,692	11 300	10 200	10 400	8 600	7 100
0,771	211	136	112	81,5	97,5	56,4	41,8	0,839	12 700	11 560	11 600	9 750	8 450
0,900	242	165	138	102	111,2	71,5	55	0,953	13 600	12 450	12 600	10 650	9 320
1	268	188	164	120	124	88	67	1	14 000	12 800	13 000	11 000	9 700

5. táblázat
etanol—víz-elegy

[H ₂ O] (móltört)	ε			
	1a 438 m μ	1b 430 m μ	1c 430 m μ	1d 436 m μ
0	270	190	164	120
0,143	345	252	236	170
0,259	410	302	290	230
0,437	545	390	392	302
0,568	660	503		368
0,668	780	593	615	460
0,750	980	750	782	570
0,815	1300	980	1120	820
0,872	1850	1600	1760	1300
0,921	2800	2680	2700	1900
0,964	4000	3760		2750
0,983	4700			3350
1	5700*	5250*	4700*	3950*

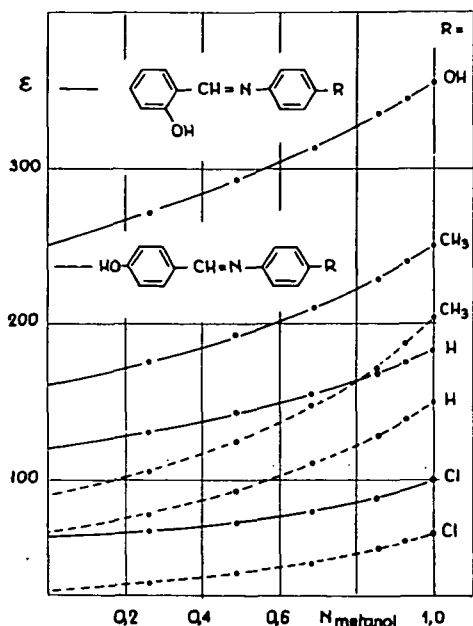
* extrapolált értékek

6. táblázat
metanol—víz-elegy

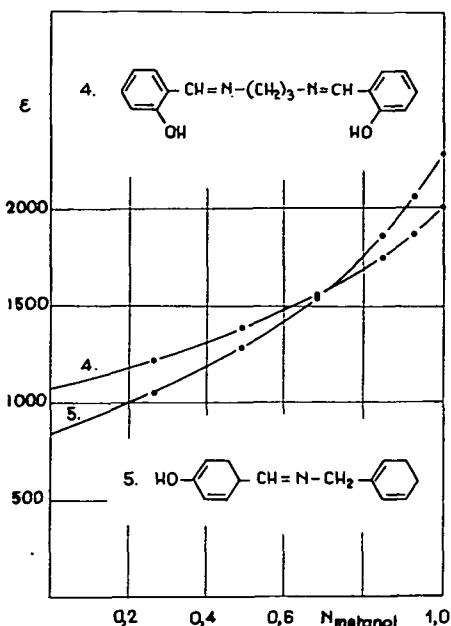
[H ₂ O] (móltört)	ε			
	1a 438 m μ	1b 430 m μ	1c 430 m μ	1d 436 m μ
0	350	280	254	180
0,195	547	414	420	300
0,350	760	584	585	414
0,477	990	800	800	570
0,584	1290	1020	1050	785
0,677	1700	1360	1390	1060
0,756	2200	1810	1800	1400
0,830	2800	2360	2220	1750
0,893	3500	3020	2850	2300
0,948	4400			2950
0,971	5000			3400
1	5700*	5250*	4700*	3950*

* extrapolált értékek

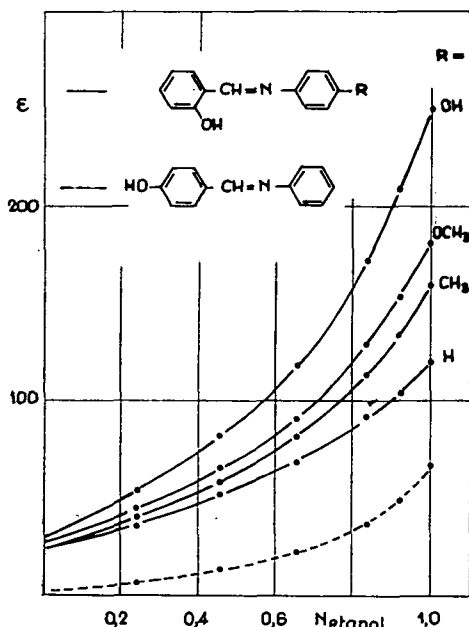
Az 5—12. ábrákon az ε változását szemléltettük az oldószerkeleg polárisabb komponense koncentrációjának függvényében. Mint látható, az oldószerkelegyekben mért elősávintenzitások a tiszta komponensekben meghatározott ε -ok között, szimmetrikus lefutású görbék mentén változnak. Ez arra enged következtetni, hogy az oldószerkelegy egész tartományában azonos egyensúlyi folyamattal írható le a jelenség. Kivételt képez az etanol—víz-elegy, melynél a vízkoncentráció növelésével mintegy 50% vízkoncentrációig az ε -ok viszonylag kevésbé változnak, nagyobb vízkoncentrációknál azonban meredeken emelkednek. Megjegyzendő, hogy vizes oldatokban az extinkció időbeni változásából (melyet a hidrolízis okoz), nulla időre extrapolálva lehet az ε értékeket meghatározni. Ezekből további extrapolációval a vízre vonatkozó értékek nyerhetők, miután a vizsgált vegyületek vízben nem oldódnak.



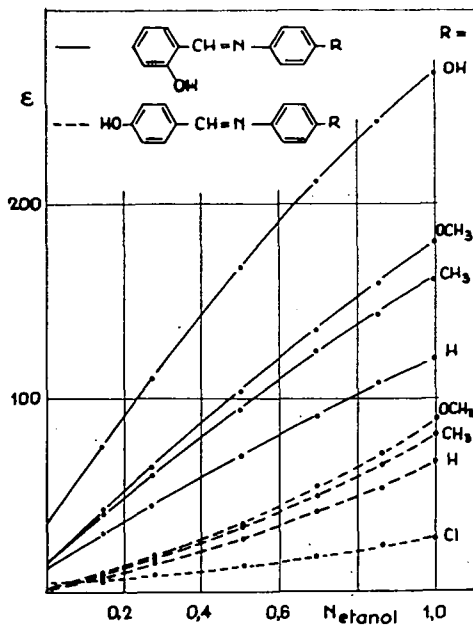
5. ábra. Az elősávintézés változása etanol-metanol-elegyben, a metanol móltörtjének függvényében



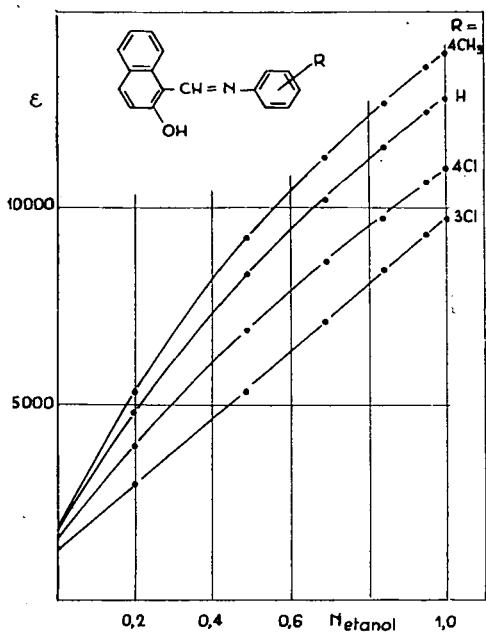
6. ábra. Az elősávintézés változása etanol-metanol-elegyben, a metanol móltörtjének függvényében



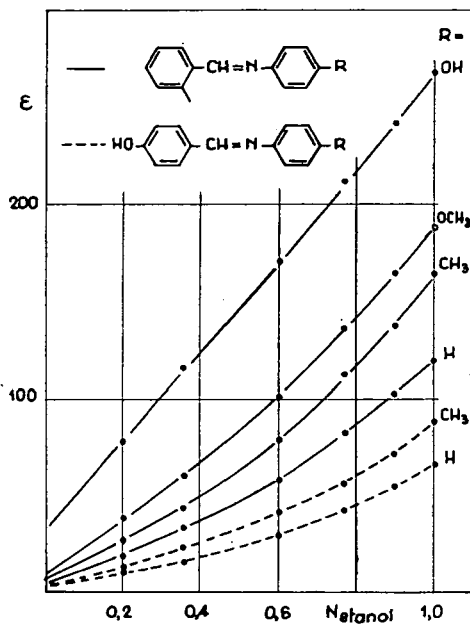
7. ábra. Az elősávintézés változása etanol-aceton-elegyben, az etanol móltörtjének függvényében



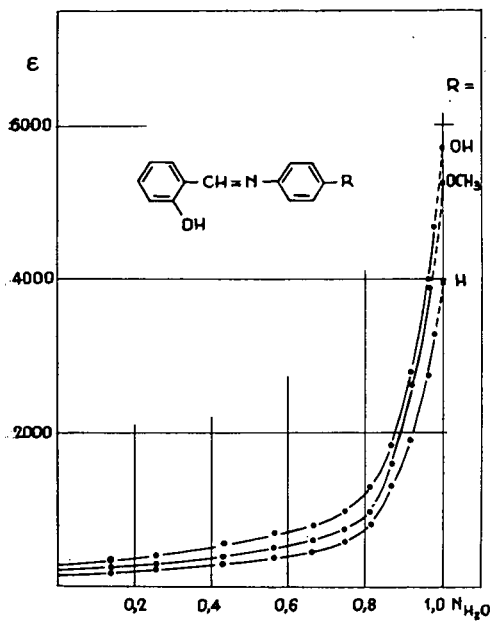
8. ábra. Az elősávintézés változása etanol-benzol-elegyben, az etanol móltörtjének függvényében



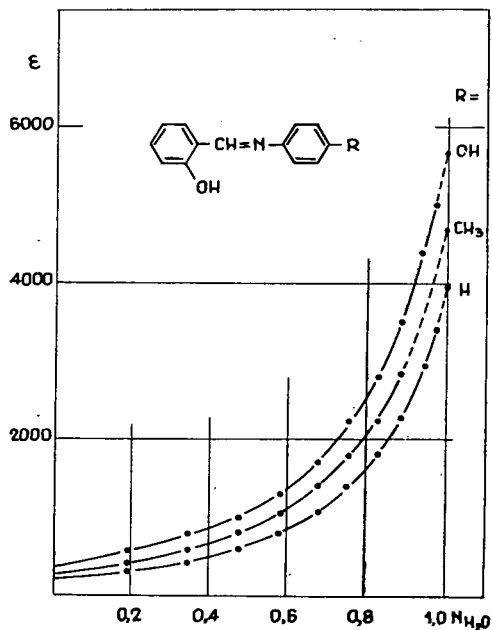
9. ábra. Az elősávintenzitás változása etanol-hexán-elegyben, az etanol móltörtjének függvényében



10. ábra. Az elősávintenzitás változása etanol-hexán-elegyben, az etanol móltörtjének függvényében



11. ábra. Az elősávintenzitás változása etanol-víz-elegyben, a víz móltörtjének függvényében



12. ábra. Az elősávintenzitás változása metanol-víz-elegyben, a víz móltörtjének függvényében

A kísérleti eredmények értelmezése

Korábbi közleményeinkben [6, 10] néhány *Schiff*-bázis vizsgálata alapján megállapítottuk, hogy az oldószerelegyekben tapasztalt oldószérhatás formálisan jól értelmezhető szolvatációs egyensúly feltételezésével. Etanol-metanol-elegyben pl. az alábbi egyensúllyal írható le a folyamat:



ill.

$$K = \frac{[B_M][E]}{[B_E][M]} \quad (2)$$

ahol B_M a metanollal és B_E az etanollal szolvatált bázis-molekulákat, míg M és E a metanolt, ill. etanolt jelenti.

Az oldat fényelnyelése az elősávmaximumnál a következő összefüggéssel adható meg:

$$[B_M] \varepsilon_M + [B_E] \varepsilon_E = \varepsilon [B]_0 \quad (3)$$

melyben ε_M a metanollal és ε_E az etanollal szolvatált bázis-molekulák, míg ε az adott elegy moláris extinkciós koefficiense. Miután a bázis-koncentráció az oldószér koncentrációjához viszonyítva igen kicsi, feltételezhető a teljes szolvatáció, s így ε_M és ε_E egyenlő a metanolban, ill. etanolban mért moláris extinkciós koefficienssel.

Ha $[B]_0$ a bázis összkoncentrációját jelenti feltételezhető, hogy

$$[B_M] + [B_E] = [B]_0 \quad (4)$$

és így (3) felhasználásával a (2) egyenlet az alábbi formában írható fel:

$$K = \frac{[E](\varepsilon - \varepsilon_E)}{[M](\varepsilon_M - \varepsilon)} \quad (5)$$

Vizsgálataink szerint az (5) összefüggés a legkülönbözőbb oldószerelegyeknél érvényes, vagyis általában felírható, hogy:

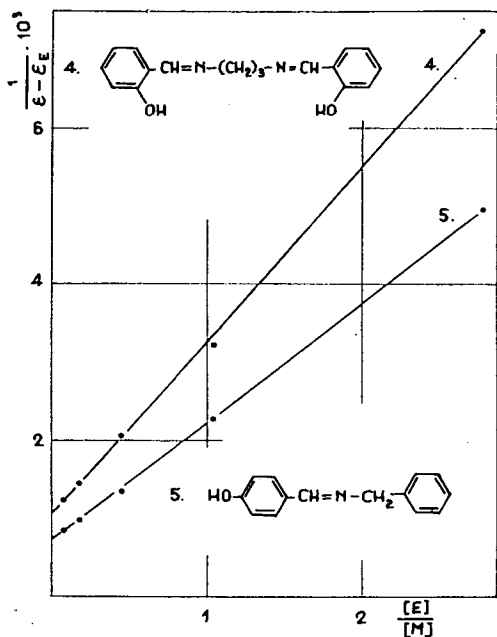
$$K = \frac{[A](\varepsilon - \varepsilon_A)}{[P](\varepsilon_P - \varepsilon)} \quad (6)$$

ahol A a kevésbé és P a polárisabb oldószert jelenti.

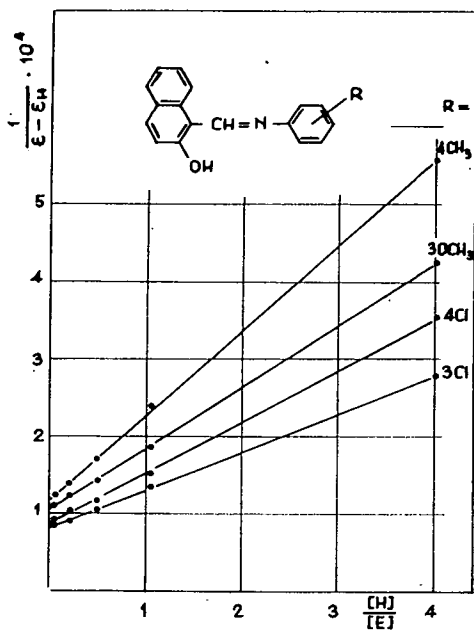
A 7., 8. táblázatban néhány vegyületre a (6) egyenlettel számolt egyensúlyi állandókat tüntettük fel.

7. táblázat

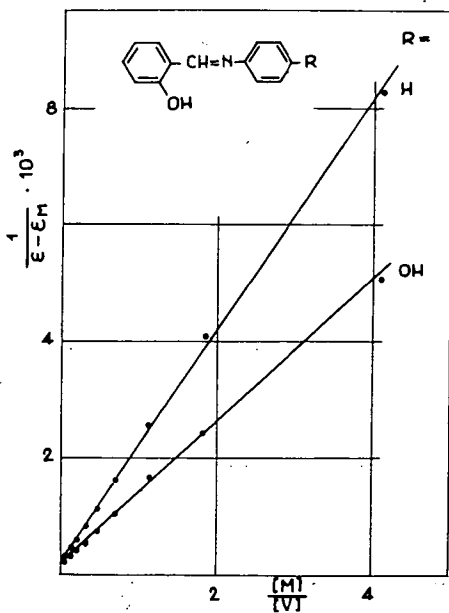
etanol—metanol elegy		etanol—aceton elegy		etanol—benzol elegy	
[metanol] (móltört)	5. vegy. K	[etanol] (móltört)	1a. vegy. K	[etanol] (móltört)	2b. vegy. K
0,265	0,452	0,240	0,368	0,147	0,586
0,490	0,456	0,457	0,371	0,278	0,635
0,684	0,436	0,653	0,354	0,508	0,615
0,852	0,418	0,835	0,362	0,697	0,650
0,930	0,451	0,920	0,382	0,859	0,642



13. ábra. Az elősávintenzitás változása a (8) egyeletnek megfelelően etanol-metanol-elegyben



14. ábra. Az elősávintenzitás változása a (8) egyeletnek megfelelően etanol-hexán-elegyben



15. ábra. Az elősávintenzitás változása a (8) egyeletnek megfelelően metanol-víz-elegyben

8. táblázat

etanol—hexán elegy		etanol—víz elegy		etanol—metanol elegy	
[etanol] (móltört)	3b. vegy. K	[H ₂ O] (móltört)	1c. vegy. K	[H ₂ O] (móltört)	1c. vegy. K
0,200	1,50	0,143	0,096	0,195	0,159
0,360	1,53	0,259	0,082	0,350	0,149
0,600	1,43	0,437	0,068	0,477	0,158
0,771	1,51	0,668	0,055	0,584	0,156
0,900	1,51	0,750	0,053	0,677	0,164
		0,815	0,060	0,756	0,171
		0,872	0,079	0,830	0,164
		0,921	0,108	0,893	0,167

Egyszerűen ellenőrizhető a (6) egyenlet érvényessége a mérési adatok grafikus ábrázolásával. A (6) egyenlet átalakításával ugyanis az

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_A}{\varepsilon_P - \varepsilon_A} = \frac{K [P]}{[A] + K [P]} \quad (7)$$

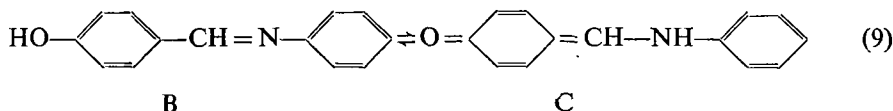
összefüggés nyerhető, melyből az

$$\frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_A} = \frac{1}{(\varepsilon_P - \varepsilon_A) K} \frac{[A]}{[P]} + \frac{1}{\varepsilon_P - \varepsilon_A} \quad (8)$$

egyenlet következik. A 13., 14., 15. ábrákon néhány vegyület mérési adatait ábrázoltuk a (8) összefüggésnek megfelelően, s mint látható az adatok kielégítő pontossággal egyenest definiálnak, melynek iránytangenséből a K érték is meghatározható.

A 7., 8. táblázat adatai, valamint a 13—15. ábrák azt bizonyítják, hogy a vizsgált jelenséget — az etanol-víz-elegy kivételével — helyesen írja le a (6) egyenlet. Ezt az összefüggést azonban helyesebb tapasztalati egyenletnek felfogni, mert az oldószerhatás mechanizmusának ismeretében az (1)—(4) összefüggések csak látszólagos érvényűnek tekinthetők. A (6) egyenlet helyes értelmezését a (9)—(13) összefüggések adják meg. Az 1—4. és 6. táblázat adataiból számolt egyensúlyi állandók középértékét a 9. táblázatban gyűjtöttük össze, feltüntetve az egyes K-értékeknek a középértéktől való átlagos eltérését is.

Az utóbbi években tisztázódott, hogy a vizsgált jelenséget — a Schiff-bázisok egyes típusainak elnyelési szinképében tapasztalt oldószerhatást — a bázis-molekulák kinoid struktúrába történő átrendeződése okozza. A folyamat — pl. a p-hidroxi-benzál-anilinnél — az alábbi egyensúllyal jellemezhető:



Hídkötésre képes oldószerek hatására a fenti egyensúly többé-kevésbé eltolódik a felsőnyíl irányába, mert a hídkötéskor létrejövő protoncsere elősegíti az átrendeződéshez szükséges protonátmenetet. Így várható, hogy oldószerelegyekben a (9) egyensúly helyzetét az elegy összetétele határozza meg. Minél nagyobb a hídkötésre képes

9. táblázat

Vegyület	$K \pm d^*$	Vegyület	$K \pm d^*$
etanol—metanol-elegyben		etanol—hexán-elegyben	
1a	$0,70 \pm 0,01$	1a	$0,93 \pm 0,02$
1c	$0,56 \pm 0,02$	1b	$0,72 \pm 0,02$
1d	$0,55 \pm 0,02$	1c	$0,55 \pm 0,02$
1e	$0,373 \pm 0,003$	1d	$0,59 \pm 0,03$
2c	$0,45 \pm 0,01$	2a	$0,73 \pm 0,01$
2d	$0,50 \pm 0,01$	2c	$0,52 \pm 0,03$
2e	$0,40 \pm 0,01$	2d	$0,48 \pm 0,04$
4	$0,49 \pm 0,02$	3a	$1,58 \pm 0,04$
5	$0,44 \pm 0,01$	3b	$1,50 \pm 0,02$
etanol—aceton-elegyben		3c	$1,40 \pm 0,08$
1a	$0,37 \pm 0,01$	3d	$1,31 \pm 0,04$
1b	$0,38 \pm 0,01$	3e	$1,06 \pm 0,04$
1c	$0,378 \pm 0,003$	metanol—víz-elegyben	
1d	$0,48 \pm 0,02$	1a	$0,161 \pm 0,005$
2d	$0,22 \pm 0,02$	1b	
4	$0,72 \pm 0,01$	1c	$0,161 \pm 0,005$
etanol—benzol-elegyben		1d	$0,14 \pm 0,01$
1a	$1,29 \pm 0,06$	* Az egyes mérések átlagos eltérése a középértéktől	
1b	$1,13 \pm 0,02$		
1c	$1,20 \pm 0,07$		
1d	$1,13 \pm 0,03$		
2a	$0,67 \pm 0,02$		
2b	$0,63 \pm 0,02$		
2c	$0,62 \pm 0,03$		
2d	$0,62 \pm 0,03$		
2e	$0,65 \pm 0,04$		
4	$1,09 \pm 0,05$		

vagy polárisabb komponens koncentrációja, az egyensúly annál inkább a felső nyíl irányába tolódik, annál nagyobb a kinon-formában levő anyag koncentrációja. Adott oldószer-elegyben a kinon-koncentráció nyilvánvalóan két szélső érték között mozoghat az elegy összetételének függvényében. A szélső értékek az oldószer-elegy tiszta komponenseiben jelentik a kinon-forma koncentrációját.

Az elmondottakat kvantitatíve írja le a kísérletileg igazolt (6) egyenlet, amely könnyen átírható a (9) egyensúlynak megfelelő formába. Az elősáv területén — mint már mondtuk — csak a kinon-formának van elnyelése és a sávmaximumnál mért moláris extinkciós koefficiense (ε_c) csak kevéssé függ az alkalmazott oldószer-től. Így bármely oldószer-elegy komponenseiben ill. az elegyben a kinon-forma koncentrációja az alábbi összefüggésekkel adható meg:

$$[C]_A \varepsilon_c = [B]_0 \varepsilon_A \quad (10)$$

$$[C]_P \varepsilon_c = [B]_0 \varepsilon_P \quad (11)$$

$$[C] \varepsilon_c = [B]_0 \varepsilon \quad (12)$$

ahol $[C]_A$, $[C]_P$ az oldószer-elegy tiszta komponenseiben és $[C]$ az adott elegyben a kinon-formában levő anyag koncentrációját jelenti. A fenti egyenletekből ε_A , ε_P

és ε értékét (6)-ba helyettesítve, a következő összefüggés nyerhető:

$$K = \frac{[A] ([C] - [C]_A)}{[P] ([C]_P - [C])} \quad (13)$$

Ezen összefüggés valóban megfelel az előzőekben mondottaknak, vagyis a kinon-forma koncentrációja az adott oldószerelegyenben lehetséges két szélsőérték ($[C]_A$ és $[C]_P$) között, a tömeghatás törvényének megfelelően változik az oldószerelegyen összetételével. Azoknál a vegyületeknél, melyeknél az ε_c értéke ismert [7, 9], a $[C]_A$, $[C]_P$, $[C]$ értékek kiszámítása után a (13) egyenlet érvényessége közvetlenül is ellenőrizhető, ill. kiszámítható az egyensúlyi állandó.

Figyelemre méltó, hogy a (13) egyenlet a vizsgált oldószerelegyeneknél egy kivételtől (etanol-víz) eltekintve általános érvényű, vagyis meglehetősen eltérő sajátosságú oldószerelegyenekben is ugyanolyan formában érvényes. Az oldószerelegyenek tulajdonságait tekintve ez azért érdekes, mert a vizsgált elegyeneknél a fizikai-kémiai jellemzők (tenzió, entalpia stb.) változása az összetétellel sok esetben nem írható le szimmetrikus lefutású görbével. E vizsgálatok viszont azt bizonyítják, hogy az oldószerelegyenek proton-átvivő sajátossága (hídkötéseken keresztül) ilyen esetekben is „szabályosnak” tekinthető és az oldószerelegyen mindkét komponensét magába foglaló egyensúlyi állandóval jellemezhető.

Előző közleményünkben [9] kimutattuk, hogy az elősávintenzitást — és ennek megfelelően a kinon-forma koncentrációját — befolyásolják az anilin-gyűrűn levő szubsztituensek. Minél elektronküldőbb a szubsztituens, annál inkább a felsőnyíl irányába tolódik a (9) folyamat egyensúlya. A viszonyok leírására érvényes a HAMMETT-féle egyenlet. E tapasztalatok alapján várható, hogy ez a szubsztituenshatás a (6), ill. (13) egyenlettel számolt egyensúlyi állandóknál is kimutatható. A 9. táblázat adataiból — melyeket a σ konstansok szerint rendeztünk — megállapítható, hogy ez a tendencia — ha vannak is kisebb eltérések — itt is érvényesül. Az egyensúlyi állandók annál nagyobbak, minél elektronküldőbb az anilin-gyűrűn levő szubsztituens.

Összefoglalás

Az aromás aldehid-gyűrűn o- vagy p-helyzetben OH-csoportot tartalmazó SCHIFF-bázisok elnyelési színekében tapasztalható oldószerehatást vizsgáltuk különböző oldószerelegyenekben. Az elősávmaximumnál (380—440 m μ között) mért moláris extinkciós koefficiensek a (6) összefüggésnek megfelelően változnak az oldószerelegyen összetételével. Kimutattuk, hogy (6) tapasztalatilag helyes egyenletből, az oldószerehatás tényleges mechanizmusát (benzoid-kinoid egyensúly) figyelembe véve a (13) összefüggés következik, amely megfelel az adott egyensúlyra a tömeghatás törvénye alkalmazásának. Ezen egyenletek alapján számolt K értékek az oldószerelegyenek egész tartományában jó közelítéssel konstansnak tekinthetők (kivételet az etanol-víz-elegyen) és a különböző anilin-gyűrűn szubsztituált származékoknál valamelyest nőnek a szubsztituens elektronküldő sajátosságával. Az ismertetett kísérleti eredményekből, a hídkötésre képes komponenset tartalmazó oldószerelegyenek proton-átvivő tulajdonságára is következtetni lehet.

Köszönetet mondok Szabó Ágota IV. éves matematika-kémia szakos hallgatónak a mérések végzésében nyújtott értékes segítségéért.

IRODALOM

- [1] G. O. DUDEK, E. P. DUDEK: J. Amer. Chem. Soc., 86. 4283. 1964.
 [2] NAGY P.: Magy. Kém. Folyóirat, 72. 108. 1966.
 [3] G. O. DUDEK, E. P. DUDEK: J. Amer. Chem. Soc., 88. 2407. 1966.
 [4] J. W. LEDBETTER: J. Phys. Chem., 70. 2245. 1966.
 [5] J. W. LEDBETTER: J. Phys. Chem., 72. 4111. 1968.
 [6] NAGY P.: Magy. Kém. Folyóirat, 69. 397. 1963.
 [7] NAGY P.: Szegedi Tanárképző Főisk. Tud. Közl., 123. 1968.
 [8] NAGY P.: Szegedi Tanárképző Főisk. Tud. Közl., 131. 1968.
 [9] NAGY P., KÖVÉR E.: Magy. Kém. Folyóirat, 77. 100. 1971.
 [10] NAGY P.: Kandidátusi disszertáció, 94—97. 1966.

ОБ ЭФФЕКТЕ РАСТВОРИТЕЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА, ВЫСТУПАЮЩЕГО В СПЕКТРЕ ПОГЛОЩЕНИЯ БАЗ — SCHIFF, VIII. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА В СМЕСЯХ РАСТВОРИТЕЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

П. Надь

Наблюдались спектры поглощения баз — *Schiff*, содержащих на ароматных альдегидных кольцах, группу OH в положении о или р, в разных смесях растворительного вещества. Молярные поглощающие коэффициенты (ϵ) измеренные у максимума предворительной полосы (380—440 мμ), изменяются с составом смеси растворительного вещества по следующему уравнению:

$$K = \frac{[A] (\epsilon - \epsilon_A)}{[P] (\epsilon_p - \epsilon)}$$

P означает более полярный компонент, способный на мастиковую связь смеси растворительного вещества, а *A* — менее полярный компонент.

Показано, что у опытного уравнения, принимая во внимание действительный механизм влияния растворительного вещества (равновесие бензоид-киноид) следует связь

$$K = \frac{[A] ([C] - [C]_A)}{[P] ([C]_p - [C])}$$

в которой $[C]_p$, $[C]_A$ и $[C]$ означает концентрацию материала, находящуюся в форме-киноид в компонентах смеси растворительного вещества т. е. в смеси.

Определённые ценности *K* во всём содержании смеси растворительного вещества можно считать постоянным (за исключением смеси этанол-воды). У дериватов, находящихся на кольце-анилин, содержащих различные субституенты, постоянный равновесия (*K*) немного повышается со свойствами экспедитора электронов субституентов.

ÜBER DIE IM ABSORPTIONSSPEKTRUM DER SCHIFF-BASEN AUFTRETENDE LÖSUNGSMITTELWIRKUNG, VII Untersuchung der Lösungsmittelwirkung in Solvensgemischen

Von
 P. Nagy

Es wurde das Absorptionsspektrum der am aromatischen Aldehydring in o- oder p-Stellung eine OH-Gruppe enthaltenen *Schiff*-Basen in verschiedenen Lösungsmittelgemischen untersucht. Die beim dem Vor-Banden-Maximum (380—440 mμ) gemessenen molaren Extinktionskoeffizienten (ϵ) erfahren mit der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches eine Veränderung nach der folgenden Gleichung:

$$K = \frac{[A] (\epsilon - \epsilon_A)}{[P] (\epsilon_p - \epsilon)}$$

P bedeutet die polarere, einer Brückenbindung fähige und A die weniger polare Komponente. Verfasser konnte nachweisen, dass sich aus dieser empirischen Gleichung unter Berücksichtigung des tatsächlichen Mechanismus der Solvenswirkung (Benzoid-Chinoid-Gleichgewicht) der folgende Zusammenhang ergibt:

$$K = \frac{[A] ([C] - [C]_{\Lambda})}{[P] ([C]_p - [C])}$$

wo $[C]_p$, $[C]_{\Lambda}$ und $[C]$ die Konzentration des in der Chinon-Form befindlichen Stoffes in den Komponenten des Lösungsmittelgemisches bzw. in dem Gemisch bedeuten.

Die ermittelten K-Werte sind im ganzen Bereich eines gegebenen Lösungsmittelgemisches als konstant zu betrachten (eine Ausnahme ist das Aethanol-Wasser-Gemisch). Bei Derivaten mit verschiedenen Substituenten am Anilinring nimmt die Gleichgewichtskonstante (K) mit der elektronenentsendenden Eigenschaft der Substituenten geringfügig zu.