

УДК 543.257.1:541.121

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АПРОТОННЫХ КИСЛОТ

О. Файзуллаев, Н.С. Полвонов

Самаркандский государственный университет
703004, Самарканд, Университетский б., д. 15, Узбекистан
fof04041946@gmail.com

Поступила в редакцию 28 сентября 2010 г.

Методом Гендерсона оценены константы кислотности апротонных кислот: свинца (II), ртути (II), кадмия и висмута в водных и водно-смешанных неводных растворителях при соотношениях вода-неводный растворитель (пропанол-1, пропанол-2, бутанол-1, амиловый и изоамиловый спирты, метилпропилкетон, метилгексилкетон, диметилформамид, гексан) 1:1; 1:2 и 1:9. Показана возможность титриметрического кислотно-основного определения этих апротонных кислот в данных средах. Установлено, что условия титрования улучшаются при увеличении доли неводного растворителя, когда уменьшается диэлектрическая проницаемость среды.

Ключевые слова: апротонные кислоты, ацетат свинца, нитрат ртути, сульфат кадмия, нитрат кадмия, нитрат висмута, водно-смешанный раствор, константа кислотности, кислотно-основное титрование.

Файзуллаев Очилди, кандидат химических наук, доцент, профессор кафедры аналитической химии Самаркандского государственного университета.

Область научных интересов: аналитическая химия неводных растворов, электрохимические методы анализа.

Автор 208 статей, 2 учебников, 7 учебных и 12 методических пособий.

Полвонов Норбек Сапаевич, соискатель кафедры.

Автор 13 научных работ.

Возможность титриметрического определения кислот может быть реализована на основе значений их констант кислотности. Для этого сравнивают константы двух (или более) кислот. Теоретически при $pK_a^1 - pK_a^2 \geq 4$ (где pK_a^1 и pK_a^2 – показатели констант кислотности по первой и второй степеням, соответственно) смеси кислот можно титровать дифференцированно [1-5]. Практически эта разность может быть и несколько ниже, т.е. $\Delta pK_a^1 \leq 3,0$ [3]. Для большинства протонных и апротонных кислот (ионов металлов) известны значения pK_a только в водных растворах, а в смешанных и неводных растворах эти константы зачастую неизвестны. Поэтому аналитику, прежде чем начать анализ этих веществ, приходится оценивать их константы кислотности.

В настоящей работе приводятся результаты оценки значений констант кислотности ряда апротонных кислот в водных, водно-смешанных и некоторых неводных растворах, которые широко применяются для прогнози-

рования возможности дифференцированного анализа смесей компонентов. Для оценки констант кислотности все реактивы дважды тщательно перекристаллизовывали из бидистиллята. Готовили, в основном, 0,1 М растворы исследованных соединений.

Метод исследования

Для оценки значений pK_a использован метод Гендерсона, основанный на потенциометрическом титровании со стеклянным водородселективным и хлорсеребряным электродами. Сущность метода заключается в том, что при одинаковых условиях титруются две кислоты раствором сильной щелочи: одна из них служит стандартом, а вторая – исследуемой кислотой. Для кислоты-стандарта должна быть известна константа кислотности в данном растворителе. По результатам потенциометрического титрования строят кривые титрования и по этим кривым определяют значения потенци-

алов полутитрования и рассчитывают значения показателей констант кислотности по формуле:

$$pK_x = pK_{cm} = \frac{E_{1/2}^x - E_{1/2}^{cm}}{\theta}, \quad (2)$$

где pK_x - показатель константы кислотности исследуемой кислоты; pK_{cm} - показатель константы кислотности кислоты стандарта; $E_{1/2}^x$ - потенциал полутитрования исследуемой кислоты, мВ; $E_{1/2}^{cm}$ - потенциал полутитрования стандартной кислоты, мВ; $\theta = 58$ (при 20 °С) мВ или 59 (при 25 °С) мВ. В качестве кислоты стандарта использовалась бензойную кислоту.

В качестве индикаторного электрода использовали водород-селективный электрод, который настраивали по методике, приложенной к рН-метру, по двум буферным растворам (в водном растворе). Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, наполненный насыщенным водным раствором дважды перекристаллизованного хлорида калия.

Полученные результаты

Оцененные константы кислотности ацетата свинца, нитрата ртути (II), сульфата и нитрата кадмия, а также нитрата висмута приведены в таблице. В воде, в 90 %-ных пропанол-1, метилгексилкетоне ацетат свинца титруется суммарно по второй ступени, а в 90 %-ном амиловом и изоамиловом спиртах титруется по двум ступеням диссоциации. Нитрат ртути (II) в водном, 50 и 90 %-ных изопропанольных, 50 и 67 %-ных бутанольных растворах титруется по первой ступени, а в 50 и 90 %-ном диметилформамидных растворах титруется по обеим ступеням диссоциации. Во всех исследованных гексановых растворах (50, 67, 90 %) ртуть титруется только по первой ступени диссоциации, причем разность значений показателей констант кислотности минимальна. Сульфат и нитрат кадмия имеют близкие значения показателей констант кислотности. В воде они титруются совместно по первой и второй ступеням. Поэтому оценили их константы только по второй ступени. В 90 %-ных пропанол-2, метилпропилкетоне, амиловом и изоамиловом спиртах ионы кадмия титруются по обеим ступеням диссоциации. Нитрат висмута в воде титруется одним скачком потенциала, причем он соответствует совместному титрованию по первой и второй ступеням. Следовательно, удалось определить константу только для второй ступени. В 90 %-ном изопропанол-1 ионы висмута титруются двумя скачками. Первый скачок соответствует суммарному титрованию по первой и второй ступеням, а второй – отвечает третьей ступени. Это позво-

лило нам оценить константы кислотности по второй и третьей ступеням. В среде 50 %-ного бутанола-1 нитрат висмута титруется тремя скачками, что позволило оценить константы по всем ступеням. Увеличение доли бутанола привело к исчезновению третьего скачка. Нитрат висмута в 50 и 67 %-ных диметилформамидных растворах также титруется двумя скачками (по первой и второй ступеням), а в 90 %-ном растворе ДМФА он титруется одним скачком (по первой и второй ступеням совместно, третья ступень – не титруется).

При увеличении доли неводного растворителя уменьшается диэлектрическая проницаемость среды. Значения диэлектрической проницаемости, рассчитанные по аддитивности, мало ($\pm 0,5 \div 0,7$) отличаются от значений, найденных по уравнению Шахпаронова.

Как видно из данных таблицы, значения показателей констант кислотности исследованных соединений увеличиваются при уменьшении величины диэлектрической проницаемости среды, что приводит к увеличению разности показателей констант кислотности и улучшению условий титрования.

Воспроизводимость полученных результатов оценили по величинам стандартного отклонения, максимальная величина которого для $n = 9$ и $P = 0,95$ не хуже $\pm 0,12$. Правильность полученных показателей констант кислотности апротонных кислот контролировали определением показателя констант кислотности уксусной кислоты в водном и этанольном растворах, где максимальная погрешность не превышала 0,51 %.

На основании этих данных оценена и показана возможность титриметрического определения перечисленных апротонных кислот и анализа их смесей титрованием 0,1 М растворами гидроксида калия в соответствующем растворителе.

Выводы

1. Оценены константы кислотности ацетата свинца, нитрата ртути (II), сульфата и нитрата кадмия, а также нитрата висмута в водном, водно-смешанных растворителях (пропанол-1, пропанол-2, бутанол-1, ДМФА, гексан, метилпропилкетон, метилгексилкетон, амиловый и изоамиловый спирты) при соотношениях вода:неводный растворитель 1:1; 1:2; 1:9.
2. Показана возможность титриметрического кислотно-основного определения этих апротонных кислот в воде и водно-смешанных неводных растворах.
3. Установлено, что условия кислотно-основного потенциометрического титрования улучшаются при увеличении доли неводного растворителя, когда уменьшается диэлектрическая проницаемость среды.

Таблица

Константы кислотности некоторых апротонных кислот в водных и водно-смешанных неводных растворителях ($n = 9$). R – объемное соотношение вода/неводный растворитель

Растворитель	R	ϵ	Свинца ацетат		Ртут(II) ацетат		Кадмия сульфат		Кадмия нитрат		Висмута нитрат		
			pK_a^1	pK_a^2	pK_a^1	pK_a^2	pK_a^1	pK_a^2	pK_a^1	pK_a^2	pK_a^1	pK_a^2	pK_a^3
Вода	-	78,3	-	6,89	6,26	-	-	7,97	-	7,95	-	3,92	-
Пропанол-1	1 : 9	26,13	-	10,91	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Пропанол-2	1 : 1	48,85	-	-	7,28	-	-	-	-	-	-	-	-
	1 : 9	25,30	-	-	9,24	-	10,20	11,70	10,20	11,10	-	9,87	13,57
Бутанол-1	1 : 1	47,90	-	-	8,32	-	-	-	-	-	8,39	14,14	15,09
	1 : 2	37,76	-	-	8,35	-	-	-	-	-	8,53	14,36	-
	1 : 9	23,57	-	-	-	-	-	-	-	-	9,06	14,45	-
Амиловый спирт	1 : 9	20,79	11,27	14,63	-	-	11,20	12,80	11,10	12,59	-	-	-
Изоамиловый спирт	1 : 9	21,06	10,06	11,56	-	-	10,30	13,40	10,60	11,90	-	-	-
Метилпропилкетон	1 : 9	-	-	11,39	-	-	10,50	11,30	10,30	12,00	-	-	-
Метилгексилкетон	1 : 9	-	-	10,64	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Диметилформамид	1 : 1	57,50	-	-	7,14	-	-	-	-	-	6,90	10,11	-
	1 : 2	50,57	-	-	-	-	-	-	-	-	7,24	11,73	-
	1 : 9	40,87	-	-	7,43	10,44	-	-	-	-	-	13,80	-
Гексан	1 : 1	40,10	-	-	8,10	-	-	-	-	-	-	-	-
	1 : 2	27,37	-	-	8,14	-	-	-	-	-	-	-	-
	1 : 9	9,54	-	-	8,17	-	-	-	-	-	-	-	-

Примечание: «-» - нет данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крешков А.П. Аналитическая химия неводных растворов. М.: Химия, 1980. 256 с.
2. Крешков А.П., Алдарова Н.Ш., Смолова Н.Т., Туровцева Г.В. // Ж. аналит. химии. 1970. Т. 25, № 7. С. 1392-1397.
3. Худякова Т.А., Арбатский А.П. Кислотно-основные свойства электролитов и критерии их анализа. М.: Химия, 1988. 62 с.

4. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах // Ж. аналит. химии. 2006. Т. 61, № 3, С. 329-330.
5. Orabi A.S., Azab H.A. Potentiometric determination of the apparent dissociation constant of 3-(cyclohexylamino)-1-propanesulfonic acid and 3-(cyclohexylamino)-2-hydroxy-1-propanesulfonic acid in various hydroorganic media // J. Chem. Eng. Data. 1997. V. 42, № 6. P. 1219-1223.

EVALUATION OF THE POSSIBILITY OF TITRIMETRIC ANALYSIS APROTIC ACIDS

O. Faizullaev, N.S. Polvonov

Samarkand State University

Henderson's method to estimate the constant acidity aprotic acids: lead (II), Hg (II), cadmium and bismuth in water and water-mixed nonaqueous solvents (propanol-1, propanol-2, butanol-1, amyl and isoamyl alcohols, metilpropilketon, metilgeksilketon, dimethylformamide, hexane) 1:1; 1:2 and 1:9. The possibility of acid-base titrimetric analysis of these aprotic acids in these solutions. Established that the conditions of titration improved by increasing the share of non-aqueous solvent, which reduces the dielectric constant of the medium.

Key words: Aprotic acid, lead acetate, mercuric nitrate, cadmium sulfate, cadmium nitrate, bismuth nitrate, water-mixed non-aqueous solvents, the constants of acidity, acid-base titration.