

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](mailto: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	$R$	$\epsilon$	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.