

УДК 541.8 + 541.45 + 547.633.6

ДИССОЦИАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В СМЕСЯХ БУТАН-1-ОЛА, ПРОПАН-2-МЕТИЛ-1-ОЛА И ПЕНТАН-1-ОЛА С ВОДОЙ

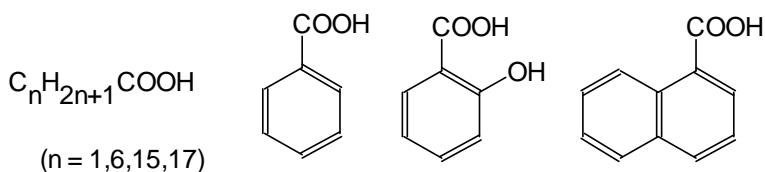
© 2002 Ю.В.Исаенко, С.В.Витушкина, Т.А.Бережная, С.Т.Гога, О.Н.Тычина,
В.И.Бороденко, Н.О.Мчедлов-Петросян

При помощи потенциометрического и индикаторного методов при 298 К исследована диссоциация серии кислот (уксусной, *n*-гептановой, пальмитиновой, стеариновой, бензойной, салициловой, α -нафтойной, фенолфталлина) и сульфофталеиновых индикаторов (бромфенолового синего, фенолового красного и бромтимолового синего), а также четырех бетаиновых индикаторов Райхардта в смесях бутан-1-ола, пропан-2-метил-1-ола и пентан-1-ола с водой, от чистого спирта до массовой доли воды 18%, 15% и 4.5%, соответственно. На основании измерений электродвижущих сил цепей с переносом, содержащих буферные смеси кислот ($\text{HA} + \text{NaA}$ либо $\text{HA} + \text{LiA}$), определены значения относительных констант диссоциации кислот, $K_{\text{отн}}$, а из спектрофотометрических измерений индикаторных отношений в буферных смесях определены значения $K_{\text{отн}}$ как кислот, так и индикаторов. Рассмотрено влияние избирательной (либо предпочтительной) сольватации на значения $pK_{\text{отн}}$. В смесях с малым содержанием воды для получения истинных значений pK_a необходимо учитывать неполноту диссоциации солей NaA и LiA .

Большой экспериментальный материал, накопленный по константам диссоциации кислот различного типа в спиртоводных (метанол, этанол) смесях [1-10], позволил установить ряд закономерностей. Так, при переходе от воды к этим растворителям значения pK_a кислот, как правило, увеличиваются, причем гораздо заметнее – для нейтральных кислот, чем для катионных. Как известно [1,2,4,6-8], это можно рассматривать как проявление существенной, хотя и подчиненной роли диэлектрической проницаемости растворителя. Значительно меньше данных имеется по диссоциации кислот в водно-спиртовых системах, имеющих область ограниченной взаимной растворимости. К последним относятся смеси воды с бутан-1-олом, пропан-2-метил-1-олом и пентан-1-олом [11]. Ограниченнная смешиваемость придает этим системам особую ценность, так как они могут быть использованы в аналитической практике, в технологии (экстракция) и межфазном катализе. Упомянутые спирты являются также необходимыми компонентами стабилизаторов микроэмulsionий типа масло/вода.

Ранее [12-15] по результатам исследования кислотно-основных равновесий в системе вода-бутан-1-ол было установлено дифференцирующее действие смеси с мольной долей воды $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.47$ на кислотно-основные свойства индикаторных красителей и кислот, в соответствии с типами зарядов и природой функциональных групп.

В настоящем исследовании мы поставили перед собой задачу оценить характер влияния состава смесей бутан-1-ола, пропан-2-метил-1-ола и пентан-1-ола с водой на относительную силу органических кислот. Для этого было решено изучить диссоциацию карбоновых кислот – как алифатического ряда (уксусной, *n*-гептановой, пальмитиновой, стеариновой), так и ароматического (бензойной, салициловой, α -(4,4'-дигидроксифенил)-метилбензойной, α -нафтойной) – в смесях указанных спиртов с водой вне области раслоения при большом содержании спирта.



Диссоциация их протекает по схеме:

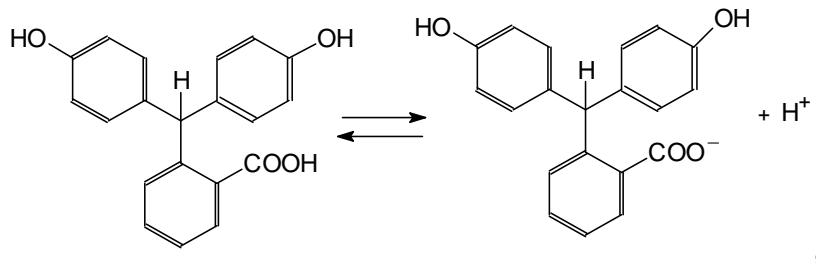


Такой подбор объектов исследования позволяет проследить за изменением pK_a кислот при изменении длины углеводородного радикала в случае предельных карбоновых кислот и, соответственно, увеличением общей гидрофобности этих соединений. Для оценки длины полиметиленовой цепи применяется формула Тэнфорда [16]:

$$l_C = 1.5 + 1.265 n_C, \quad (2)$$

где l_C – длина в ангстремах, n_C – групп $-\text{CH}_2-$. Так, углеводородный радикал у стеариновой кислоты более чем в 8 раз длиннее, чем у уксусной, и в 2.5 раза длиннее, чем у *n*-гептановой.

Диссоциация уксусной, бензойной и салициловой кислот довольно подробно изучена в растворителях различной природы; эти соединения широко используются для приготовления стандартных буферных растворов [2,4,6-9,15]. Напротив, практически отсутствуют сведения о диссоциации как в спиртах, так и в их смесях с водой для α -нафтоной и о-(4,4'-гидроксифенил)-метилбензойной кислот. Последнее соединение имеет также тривиальное название «фенолфталлин» и является восстановленной формой индикатора фенолфталеина. Диссоциируя прежде всего по карбоксильной группе:



фенолфталлин также является ароматической карбоновой кислотой.

Для решения поставленной задачи были выбраны потенциометрический и индикаторный методы исследования в смесях бутан-1-ола с водой от чистого спирта до массовой доли воды, равной 18%, в смесях пропан-2-метил-1-ола с водой от чистого спирта до массовой доли воды, равной 15%, а в смесях пентан-1-ола – от чистого спирта до массовой доли воды, равной 4.5%. Определялись относительные константы, $pK_{\text{отн}}$, показатели которых вычисляются как разности pK_a исследуемой кислоты и кислоты, выбранной в качестве стандартной: $pK_{\text{отн}} = pK_a - pK_{a, \text{ст}}$. Фактически константа $pK_{\text{отн}}$ описывает равновесие обмена протоном между анионами исследуемой (HA) и стандартной (HA_o) кислот:



В настоящей работе в качестве $pK_{a, \text{ст}}$ было принято значение pK_a уксусной кислоты.

Для определения величин $pK_{\text{отн}}$ применялся метод, широко использованный в работах Н.А. Измайлова [8]. Измеряли ЭДС цепей I и II:

Ag, AgCl		1.0 моль/ л KCl в воде		$\text{HA}_o, \text{MA}_o, \text{MCl}$		стеклянный электрод (H^+)	(I)
Ag, AgCl		1.0 моль/ л KCl в воде		$\text{HA}, \text{MA}, \text{MCl}$		стеклянный электрод (H^+)	(II)

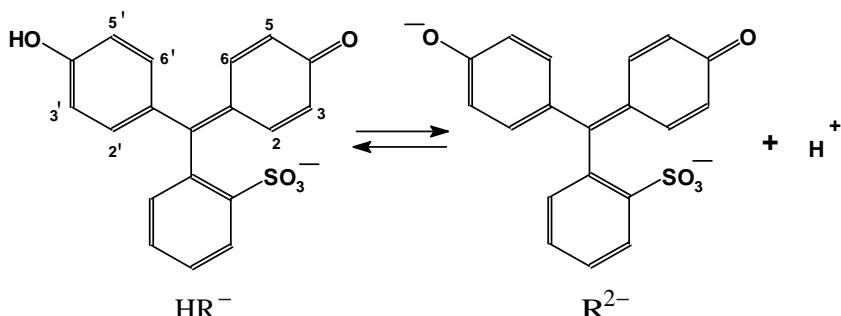
HA и MA – исследуемая кислота и ее натриевая или литиевая соль; HA_o и MA_o – кислота, принятая за стандарт, и ее соль. Если концентрации MA и MA_o несколько различаются, то добавление к буферным растворам фонового электролита MCl обеспечивает одинаковость ионной силы растворов исследуемой и стандартной кислот. Последнее особенно важно в случае, если буферные соли диссоциированы не полностью, и константы

их диссоциации различаются. Выбранная методика позволяет также нивелировать влияние диффузионного потенциала цепи. В исследованных нами системах значения относительной диэлектрической проницаемости, ϵ , изменяются в интервале от 15 до 21 [11]; очевидно, что пренебречь ассоциацией ионов в смешанных и особенно в чистых неводных растворителях нельзя. В настоящей работе ввиду низкой растворимости солей в неводных растворителях от добавок **MCl** пришлось отказаться; при этом аналитические концентрации **MA** и **MA₀** были одинаковыми.

Спектрофотометрические измерения проводили, с одной стороны, для оценки $pK_{\text{отн}}$ путем измерения значений индикаторного отношения в буферных смесях на основе стандартной и исследуемой кислот. Эти опыты проводились с индикатором 3,3',5,5'-тетрабромфенолсульфофталеином (бромфеноловым синим):

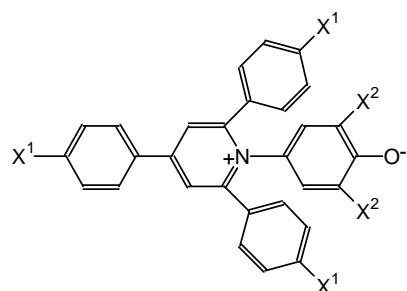


С другой стороны, данные о диссоциации этого соединения и двух других сульфофталеинов, незамещенного фенолсульфофталеина (фенолового красного) и 2,2'-диметил-5,5'-дизопропил-3,3'-дибромфенолсульфофталеином (бромтимоловым синим), позволяют наблюдать характер изменений $pK_{\text{отн}}$ индикаторов с составом смешанных растворителей.



Желтые моноанионы HR^- сульфофталеиновых индикаторов диссоциируют в растворах с образованием глубоко окрашенных дианионов R^{2-} .

Наконец, были исследованы протолитические равновесия четырех сольватохромных бетаиновых индикаторов Райхардта — производных 4-(2,4,6-трифенил-1-пиридиний)феноксида:



1, $X^1 = X^2 = \text{H}$; 2, $X^1 = \text{H}$, $X^2 = \text{C}_6\text{H}_5$; 3, $X^1 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$, $X^2 = 4\text{-C}(\text{CH}_3)_3\text{-C}_6\text{H}_4$; 4, $X^1 = \text{H}$, $X^2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$. Протонирование фенолятного кислорода превращает окрашенные биполярные формы, R^\pm , в бесцветные катионы HR^+ .¹

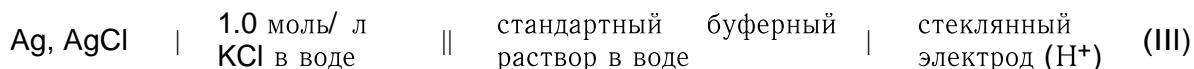
Экспериментальная часть

Пропан-2-метил-1-ол квалификации ЧДА, пентан-1-ол квалификации ч. и бутан-1-ол квалификации х.ч. подготавливали к работе по известным методикам. Содержание воды в очищенных спиртах (0.015-0.02 масс. %) определяли титрованием по К. Фишеру. Ледяную уксусную кислоту получали дробным вымораживанием. Салициловую кислоту ква-

¹ Авторы выражают благодарность профессору Хр. Райхардту (Университет Филиппса. Марбург, Германия) за любезное предоставление препаратов красителей и ценные сведения об их свойствах.

лификации ч. очищали перекристаллизацией из водных растворов и сушили в вакуумном шкафу до постоянной массы. Бензойную кислоту марки х.ч. очищали возгонкой и также сушили в вакуумном шкафу. Стеариновую, пальмитиновую и α -нафтойную кислоты квалификации ч. очищали перекристаллизацией из этанола. *n*-Гептановую кислоту квалификации ч. перегоняли под вакуумом, а о-(4,4'-гидроксифенил)-метилбензойную кислоту квалификации ч. использовали без дополнительной очистки. Чистоту кислот контролировали по температурам плавления и по скачку ЭДС при потенциометрическом титровании. Препараты сульфофталеиновых индикаторов уже использовались ранее в нашей лаборатории; чистота их контролировалась по спектрам поглощения их растворов и по значениям констант диссоциации в воде, а также потенциометрическим титрованием щелочью в смеси бутан-1-ола с водой при массовой доле спирта 90 %. Бетаиновые красители были предоставлены проф. Хр. Райхардтом; препараты (1-3) содержали соответственно 6-12, 2 и 3 молекулы воды. 5,5-Диэтилбарбитуровая кислота (веронал) и 5-этил-5-фенилбарбитуровая кислота (люминал) были квалификации х.ч.. Для приготовления буферных смесей в спирто-водных системах использовали раствор бескарбонатного едкого натра, защищенного от контакта с атмосферным диоксидом углерода, а в чистых спиртах применяли растворы алкоголятов натрия, полученные растворением металлического натрия в соответствующем спирте.

Измерения ЭДС цепей с переносом проводились со стеклянным электродом марки ЭСЛ-63-07 в качестве индикаторного. В качестве жидкостного соединения применялся солевой мост, заполненный агар-агаром. Водородная функция стеклянного электрода проверялась по стандартным водным буферным растворам; зависимость ЭДС цепи III от pH линейна ($r = 0.9996$), с угловым коэффициентом, близким к теоретическому и равным по абсолютной величине 0.0578 ± 0.0002 В.



Измерения ЭДС проводили с использованием высокоомного потенциометра Р 37-1, в качестве нуль-инструмента использовался pH-метр-милливольтметр pH-373. Измерения проводили при 298.15 ± 0.05 К, терmostатирование осуществляли в водном термостате УТ-15. Для каждого исследуемого раствора делали не менее трех заполнений, о достижении системой состояния равновесия судили по постоянству значений ЭДС во времени (20-25 минут), а о достоверности полученных результатов – по воспроизводимости значений ЭДС при последующих заполнениях. Воспроизводимость значений ЭДС составляла от 0.0005 до 0.001 В в зависимости от состава раствора и растворителя.

Буферные растворы готовили весовым методом из кислоты и ее сухой соли или путем полунейтрализации определенного количества растворенной кислоты щелочью. В смесях, содержащих менее одного процента воды, для приготовления растворов использовали изобутилат и *n*-амилат натрия; в опытах с бутан-1-олом *n*-бутилат натрия использовали и при больших содержаниях воды.

Спектрофотометрические измерения проводились на спектрофотометре СФ-26 при температуре 298.2 ± 0.2 К, в кюветах длиной от 1 до 5 см. Буферные растворы готовились объемным методом. В рабочих растворах концентрация гидроксида натрия составляла 0.001 моль/л, кислот – 0.01 моль/л, сульфофталеиновых индикаторов от 1.25×10^{-5} до 5×10^{-5} моль/л. Значения индикаторного отношения находили по формуле (5):

$$\frac{[\text{HR}^-]}{[\text{R}^{2-}]} = \frac{D_{\text{R}^{2-}} - D}{D - D_{\text{HR}^-}}, \quad (5)$$

где D – оптическая плотность раствора индикатора в данной буферной смеси, $D_{\text{R}^{2-}}$ и D_{HR^-} – оптическая плотность растворов при той же концентрации индикатора, но в условиях полного превращения последнего в формы R^{2-} и HR^- , соответственно. Значения $D_{\text{R}^{2-}}$ легко измерить в разбавленных растворах NaOH в соответствующем растворителе.

В качестве аналитических выбраны длины волн вблизи максимумов полос поглощения ионов R^{2-} , где с хорошей точностью можно принять $D_{HR^-} = 0$.

Аналогично определяли значения индикаторного отношения $[HR^+]/[R \pm]$ бетаиновых красителей 1-4; концентрация красителей составляла 5×10^{-5} моль/ л, концентрация $NaOH$ и люминала – 0.01 моль/ л и 0.02 моль/ л, соответственно. В качестве аналитических выбраны длины волн вблизи максимумов полос поглощения окрашенных форм $R \pm$.

Результаты и обсуждение

Определение $pK_{\text{отн}}$ потенциометрическим методом. Нетрудно показать, что разность ЭДС цепей (I) и (II) определяется соотношением:

$$E(I) - E(II) = \theta \cdot [pa_{H^+}^*(\text{исслед.}) - pa_{H^+}^*(\text{станд.})] \quad (6)$$

где $\theta = 2.303 RT/F$, $pa_{H^+}^*$ – значение pH в неводном растворителе, стандартизованное относительно гипотетического раствора с активностью 1 моль/ л и свойствами бесконечно разбавленного раствора. Выражая активности ионов водорода через константы диссоциации HA и HA_0 , получаем:

$$\frac{E(I) - E(II)}{\theta} = \lg \frac{K_a,ct a_{A^-} a_{HA_0}}{K_a a_{A_0^-} a_{HA}} \quad (7)$$

Исследуемые и стандартные буферные растворы готовились с одинаковыми концентрациями кислот и солей, следовательно

$$\frac{E(I) - E(II)}{\theta} = pK_a - pK_{a,ct} - \lg \frac{f_{A^-} f_{HA_0}}{f_{A_0^-} f_{HA}} \quad (8)$$

Принимаем, что коэффициенты активности молекул кислот близки к единице, а коэффициенты активности анионов двух кислот равны при одинаковых ионных силах двух растворов. Тогда можно записать:

$$pK_{\text{отн}} = pK_a - pK_{a,ct} = [E(I) - E(II)]/\theta \quad (9)$$

При одинаковых концентрациях в сравниваемых буферных растворах равенство ионной силы можно допустить как при практически полной диссоциации MA и MA_0 (что правдоподобно при большом содержании воды в спирте), так и при практически одинаковой степени диссоциации указанных солей (что вполне вероятно в остальных случаях). При оценке $pK_{\text{отн}}$ в смесях пропан-2-метил-1-ола и пентан-1-ола с водой не удалось создать буферные растворы с добавками фонового электролита из-за плохой растворимости хлоридов щелочных металлов и расслоения систем при их введении в смеси спиртов с водой.

В таблицах 1,2 приведены полученные в работе величины $pK_{\text{отн}}$ для всех кислот в трех системах спирт – вода. При измерениях соотношение компонентов буферных смесей $HA : MA$ во всех случаях составляло 1 : 1. В бутан-1-оле и его смесях с водой начальные концентрации кислот составляли 0.02 моль/ кг, а *n*-бутилата натрия – 0.01 моль/ кг (лишь в чистом бутан-1-оле в случае бензойной кислоты эти концентрации были в два раза ниже, а стеаратные и пальмитатные буферные растворы даже при еще низких концентрациях оставались мутными, и для измерений ЭДС использованы не были). В пентан-1-оле и его смесях с водой концентрации уксусной, *n*-гептановой, салициловой и α -нафтоевой кислот и фенолфталина, а также их натриевых солей были 0.005 моль/ кг, а пальмитиновой, стеариновой и бензойной кислот — 0.001 моль/ кг. В системах на основе пропан-2-метил-1-ола буферные растворы готовились с использованием литиевых солей (за исключением системы с $x_{H_2O} = 0.01$, где были использованы натриевые соли). Концентрации кислот и их солей составляли 0.005 моль/ кг, а в случае стеариновой кислоты и стеарата лития при $x_{H_2O} = 0.06$ и 0.29 – 0.001 моль/ кг. В среде пентан-1-ола при замене литиевых солей на натриевые ($x_{H_2O} = 0.045$, бензоатные и пальмитатные

буферные растворы; $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.198$, бензоатные буферные растворы) результаты совпали в пределах погрешностей измерений.

Таблица 1. Значения $\text{p}K_{\text{отн}}$ кислот в смесях бутан-1-ола с водой, по данным потенциометрии, стандарт — уксусная кислота; 298 К

Кислота	$\text{p}K_a$ в воде ^a	$\text{p}K_{\text{отн}}$ в воде	$\text{p}K_{\text{отн}}$ в системе бутан-1-ол — вода		
			$x_{\text{H}_2\text{O}}$		
			0.47	0.31	0 ^b
Уксусная кислота	4.756	0	0	0	0
<i>n</i> -Гептановая кислота	4.89	0.13	0.58	0.45	0.26
Пальмитиновая кислота	б	—	0.57	0.41	—
Стеариновая кислота	б	—	0.57	0.45	—
Бензойная кислота	4.20	-0.56	0.07	-0.06	-0.09
Салициловая кислота	2.97	-1.79	-1.48	-1.68	-1.88
Фенолфталин	—	—	0.21	0.08	-0.15
α -Нафтойная кислота	3.69	-1.07	-0.22	-0.38	-0.63
Диэлектрическая проницаемость	78.4	20.8	18.3	17.51	
Плотность растворителя, кг/ м ³	997.08	840.5	825.5	806.0	

^a Взяты из работ [10,17]. ^b См. текст. ^c Здесь и далее в «абсолютных» спиртах $x_{\text{H}_2\text{O}} \approx (6-8) \times 10^{-4}$.

Таблица 2. Значения $\text{p}K_{\text{отн}}$ кислот в смесях пропан-2-метил-1-ола и пентан-1-ола с водой, по данным потенциометрии, 298 К

Кислота	$\text{p}K_a$ в воде ^a	$\text{p}K_{\text{отн}}$ в воде	$\text{p}K_{\text{отн}}$ в системе пропан-2-метил-1-ол — вода				$\text{p}K_{\text{отн}}$ в системе пентан-1-ол — вода			
			$x_{\text{H}_2\text{O}}$				$x_{\text{H}_2\text{O}}$			
			0.42	0.29	0.06	0.01	0.198	0.045	0.016	0
Уксусная кислота	4.756	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>n</i> -Гептановая кислота	4.89	0.13	0.37	0.39	0.50	0.61	0.30	0.38	0.43	0.47
Пальмитиновая кислота	б	—	0.36	0.38	—	—	0.26	0.17	—	0.42
Стеариновая кислота	б	—	0.41	0.59	0.79	0.96	0.35	0.45	—	0.28
Бензойная кислота	4.20	-0.56	-0.04	-0.10	-0.10	0.11	-0.05	-0.13	-0.03	0.09
Салициловая кислота	2.97	-1.79	-1.66	-1.52	-2.00	-1.52	-1.43	-1.71	-1.65	-1.63
Фенолфталин	—	—	-0.02	0.00	0.12	0.20	-0.01	-0.09	-0.02	-0.01
α -Нафтойная кислота	3.69	-1.07	-0.28	-0.48	-0.40	-0.25	-0.61	-0.48	-0.29	-0.39
Диэлектрическая проницаемость	78.4	19.25	17.43	17.01	17.39	14.68	14.87	15.04	15.13	
Плотность растворителя, кг/ м ³	997.08	828.3	816.1	799.6	798.4	822.3	812.5	811.5	811.0	

^a Взяты из работ [10,17]. ^b См. текст.

В воде уксусная кислота слабее, чем бензойная, салициловая и α -нафтоиновая кислоты; для этих кислот значения $pK_{\text{отн}}$ в воде отрицательны. По мере уменьшения количества воды в смесях с бутан-1-олом, пропан-2-метил-1-олом и пентан-1-олом бензойная кислота приближается по силе к уксусной, а при мольных долях этих спиртов, равных 0.53, 0.99 и 1.00, становится даже слабее уксусной, но незначительно. Салициловая и α -нафтоиновая кислоты во всех смесях спиртов с водой более сильные кислоты, чем уксусная. С учетом точности измерений ЭДС и воспроизводимости результатов, погрешность определения $pK_{\text{отн}}$ потенциометрическим методом составляет ± 0.01 .

Определение $pK_{\text{отн}}$ индикаторным методом. Пусть в данном растворителе имеется буферный раствор, составленный из слабой кислоты и щелочи ($\text{HA} + \text{MOH}$), а также раствор с теми же концентрациями компонентов, но содержащий вместо кислоты HA стандартную кислоту ($\text{HA}_0 + \text{MOH}$). Тогда значения индикаторного отношения (5), измеренные при выбранной малой концентрации одного и того же индикатора (в данном случае – бромфенолового синего) в этих двух буферных растворах, можно использовать для расчета $pK_{\text{отн}}$ кислот. Нетрудно показать, что в отсутствие ассоциации ионов M^+ с анионами кислот, либо при одинаковой степени ассоциации M^+ с A^- и A_0^- справедливо:

$$pK_{\text{отн}} = pK_a - pK_{a, \text{ст}} = \lg \left[\frac{D_{R^{2-}} - D}{D} \right]_{\text{ст}} - \lg \left[\frac{D_{R^{2-}} - D}{D} \right], \quad (10)$$

Такими были определены значения $pK_{\text{отн}}$ *n*-гептановой, пальмитиновой и стеариновой кислот в смесях пропан-2-метил-1-ола с водой (стандарт – уксусная кислота) в растворах с аналитической концентрацией HA и NaOH 0.01 и 0.001 моль/л, соответственно (табл.3). Погрешности определения логарифма индикаторного отношения составляют от 0.01 до 0.05 единиц.

Таблица 3. Значения $pK_{\text{отн}}$ кислот в смесях пропан-2-метил-1-ола с водой (стандарт – уксусная кислота), по данным индикаторных измерений, 298 К

Кислота	$x_{\text{H}_2\text{O}}$				
	0.42	0.30	0.25	0.15	0.05
<i>n</i> -Гептановая	0.494 (0.37)	0.316 (0.39)	0.382	0.384	0.310 (0.52)
Пальмитиновая	0.448 (0.36)	0.369 (0.38)	0.300	0.454	0.298
Стеариновая	0.585 (0.41)	0.298 (0.59)	0.288	0.437	0.322 (0.82)

В скобках – значения $pK_{\text{отн}}$, полученные потенциометрически.

Качественно данные согласуются. Но количественное согласие хуже: при массовой доле пропан-2-метил-1-ола значения $pK_{\text{отн}}$, найденные при помощи индикаторного метода, на 0.09–0.18 единиц выше, а при массовой доле 90.6% и особенно 98.7% – уже ниже, чем значения, полученные при помощи потенциометрии, причем разница достигает 0.50 единиц pK_a . Это, вероятно, указывает на то, что диссоциацию солей уже нельзя считать полной.

Определение разности значений pK_a индикаторов бромтимолового синего и фенолового красного. С другой стороны, измерения значений индикаторного отношения двух различных индикаторов в идентичных буферных растворах позволяют оценить разницу их значений pK_a . Такие измерения были проведены нами с феноловым красным (ФК) и бромтимоловым синим (БТС) в системах бутан-1-ол – вода (верональные буферные растворы) и пропан-2-метил-1-ол – вода (люминальные буферные растворы). Аналитические концентрации HA и NaOH – соответственно 0.02 и 0.01 моль/л. Обозначая константу равновесия



через $K'_{\text{отн}}$, нетрудно показать, что в отсутствие побочных процессов (например, ассоциации анионов индикаторов с ионами Na^+) разность pK_a двух индикаторов, найденная в одном и том же буферном растворе, составляет:

$$pK'_{\text{отн}} = pK_a(\text{БТС}) - pK_a(\Phi\text{К}) = \lg \left[\frac{D_{\text{R}^{2-}} - D}{D} \right]_{\text{БТС}} - \lg \left[\frac{D_{\text{R}^{2-}} - D}{D} \right]_{\Phi\text{К}} \quad (12)$$

Немонотонный характер зависимостей $pK'_{\text{отн}}$ от состава смешанного растворителя, представленных на рис. 1, отчетливо демонстрируют избирательную (либо предпочтительную) сольватацию более гидрофобного из красителей, бромтимолового синего, молекулами спиртов. В чистом бутан-1-оле и пропан-2-метил-1-оле сольватное окружение обоих красителей вновь становится одинаковым, и значения pK_a вновь сближаются.

Определение разности значений $pK_a - pK_a(1)$ бетаиновых красителей. В случае бетаинов Райхардта в качестве стандарта использовался краситель 1, имеющий наиболее простое строение; значения показателей относительных констант, $K''_{\text{отн}}$, представлены в таблице 4 [$pK''_{\text{отн}} = pK_a - pK_a(1)$].

Зависимость $pK_{\text{отн}}$ от состава спирто-водной смеси. Согласно имеющимся данным [18], в воде карбоновые кислоты, содержащие в углеродной цепи от 4 до 8 атомов углерода имеют значения pK_a от 4.82 до 4.85, то есть практически одинаковы по силе. В то же время, *n*-гептановая, пальмитиновая и стеариновая кислоты находятся в коллоидном состоянии; гидрозоли двух последних кислот характеризуются значениями pK_a соответственно 5.77 (308 K) и 5.58 (323 K) [18]. При уменьшении содержания воды в смесях спиртов с водой эти кислоты становятся еще более слабыми. Влияние пропан-2-метил-1-ола и пентан-1-ола на относительную силу пальмитиновой и стеариновой кислот больше, чем бутан-1-ола. Изменение $pK_{\text{отн}}$ для *n*-гептановой кислоты подобно изменению $pK_{\text{отн}}$ пальмитиновой и стеариновой кислот.

Таблица 4. Значения $pK''_{\text{отн}} = pK_a - pK_a(1)$ бетаинов Райхардта в смесях бутан-1-ола с водой, 298 K

Бетаин	$x_{\text{H}_2\text{O}}$			
	0.47	0.42	0.30	0.05
1	0	(0)	0	0
2	-0.32	-	-0.38	-0.58
3	-0.13	(-0.06)	-0.22 (-0.10)	-0.47 (-0.33)
4	+1.20	-	+1.00	+1.07

В скобках – значения $pK_{\text{отн}}$ в смесях пропан-2-метил-1-ола с водой.

В некоторых случаях наиболее резкие изменения $pK_{\text{отн}}$ наблюдаются в области небольшого содержания воды; это особенно отчетливо проявляется в смесях воды с пропан-2-метил-1-олом, где изменяется знак производной $\partial pK_{\text{отн}} / \partial x_{\text{H}_2\text{O}}$. Ранее [19] экстремальный ход зависимости ΔH° и ΔS° сольватации стехиометрической смеси ионов HCl , аналогичный для подобных зависимостей для NaI , обнаружен в области малого содержания воды в пентан-1-оле. Отклонение от монотонности на зависимостях величин $pK_{\text{отн}}$ в области малого содержания воды может быть связано с особенностью молекулярного состояния воды при большом содержании неводного компонента, которое существенно зависит от природы органического растворителя [20]. При растворении воды в спиртах происходит разрушение водородных связей между молекулами H_2O и образование агрегатов вода – спирт. С низшими спиртами вода образует цепные полимеры, в пентан-1-оле и других высших спиртах могут образовываться комплексы типа $\text{H}_2\text{O}(\text{ROH})_4$. Перестройки,

происходящие в сольватных оболочках ионов, влияют на характер изменения величин $pK_{\text{отн}}$ кислот от состава, так как оба растворителя (вода и спирт) участвуют в процессе сольватации. Для кислот различного строения это может быть объяснено, согласно представлениям Измайлова [8], различной сольватацией молекул, приводящей к образованию нестойких продуктов присоединения различного типа, а также сольватацией ионов различного строения.

Наиболее отчетливо избирательная сольватация проявляется в смесях воды с бутан-1-олом: во всех без исключения случаях $pK_{\text{отн}}$ максимальны при наибольшем содержании воды, то есть в условиях, наиболее благоприятных для проявления избирательной сольватации. Естественно предположить, что являющаяся наиболее гидрофильной уксусная кислота (выбранная в качестве стандартной) в этих условиях наиболее гидратирована, а прочие кислоты в большей мере сольватированы молекулами спирта. То же можно предположить и для соответствующих анионов. Для двух других спирто-водных смесей закономерности не столь отчетливы. Интересно, что и значения ϵ в двух последних системах, в отличие от системы бутан-1-ол – вода, изменяются немонотонно, что свидетельствует, вероятно, о более сложных структурных перестройках этих смешанных растворителей.

В работе Личковой и Дуловой [21] с помощью индикаторного безбуферного метода определены значения pK_a уксусной, бензойной и салициловой кислот в бутан-1-оле и пропан-2-метил-1-оле. Эти авторы на основании полученных ими данных сделали вывод, что разветвление радикала при углероде, непосредственно не связанном с гидроксильной группой, не приводит к существенным изменениям дифференцирующей способности пропан-2-метил-1-ола по сравнению с бутан-1-олом. Как известно [22], индикаторный безбуферный метод дает существенно искаженные абсолютные значения pK_a ; кроме того, при сравнении значений $pK_{\text{отн}}$, полученных Личковой и Дуловой [21], с данными табл.1 необходимо учесть, что в наших исследованиях был использован пропан-2-метил-1-ол, содержащий 0.24 масс. % воды. Поэтому согласие значений $pK_{\text{отн}}$ лишь полуколичественное.

Полученные данные о $pK_{\text{отн}}$ показывают, что в целом влияние углеводородных радикалов, обусловливающих гидрофобность изученных нами карбоновых кислот, на способность последних к диссоциации сравнительно мало изменяется при варьировании состава спирто-водных смесей. По всей видимости, это связано с относительной удаленностью гидрофобных участков молекулы от диссоциирующей карбоксильной группы.

Сопоставление как значений pK_{a0} ($\text{H}_2\text{R}^+ \rightleftharpoons \text{HR} + \text{H}^+$), так и значений pK_{a1} ($\text{HR} \rightleftharpoons \text{R}^- + \text{H}^+$) этил- и децилфлуоресцеина, а также значений pK_{a1} этил- и децилэозина в смеси бутан-1-ола с водой при $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.47$ показало, что длина углеводородного радикала мало влияет на диссоциацию гидроксигрупп [12]. Как и в случае карбоновых кислот, это может быть связано с удаленностью углеводородного радикала от диссоциирующей группы [12]. Однако завышеннность значений pK_{a1} и заниженность значений pK_{a0} децильных производных по сравнению с соответствующими значениями для этильных производных на 0.12-0.15 единиц может все же свидетельствовать о несколько более «спиртовом» микроокружении более гидрофобных красителей вследствие избирательной сольватации в смешанном растворителе.

В случае же, когда объемистые заместители находятся в непосредственной близости к диссоциирующей группе, избирательная сольватация проявляется более отчетливо. Так, в доступной области составов смесей вода – бутан-1-ол и вода – пропан-2-метил-1-ол различия pK_a бромтиолового синего и фенолового красного свидетельствуют о более «неводном» окружении более гидрофобного красителя в тех условиях, когда добавка воды к спирту максимальна (рис.1). При этом эффекты для спирта с неразветвленным радикалом вновь более отчетливы.

Аналогичный вывод позволяют сделать данные для четырех бетаиновых красителей (табл.4): значения $pK_{\text{отн}}^{||}$ максимальны (то есть значения pK_a более гидрофобных краси-

телей максимально превосходят значение pK_a соединения 1, не имеющего заместителей в положениях 2,6) при $x_{H_2O} = 0.47$. Следует иметь в виду, что для бетаиновых индикаторов Райхардта переход к менее гидратированному состоянию означает рост абсолютного значения pK_a .

Логично предположить, что эффекты, обусловленные избирательной сольватацией, должны иметь место и в смесях воды с метиловым, этиловым и пропиловыми спиртами.

Абсолютные значения pK_a в спиртах. Значения pK_a уксусной кислоты.

Абсолютное значение pK_a кислоты в условиях неполной диссоциации буферной соли (например, NaA) может быть оценено, если располагать значением $pa_{\text{H}^+}^*$ буферного раствора ($\text{HA} + \text{NaA}$) и константы диссоциации буферной соли, K_{dis} . Последнее значение может быть найдено независимым путем, например, при помощи кондуктометрического метода. Что касается значений $pa_{\text{H}^+}^*$, то они могут быть оценены, в частности, если известны значения поправки Δ . Эта поправка связывает значения $pa_{\text{H}^+}^*$ и инструментальные значения $\text{pH}_{\text{инстр}}$, полученные в цепи I в данном растворителе с использованием результатов предварительной градуировки при помощи водных стандартов (то есть путем измерений в цепи III): $pa_{\text{H}^+}^* = \text{pH}_{\text{инстр}} - \Delta$ [23]. В этом случае расчет проводится по уравнению (13):

$$pK_a = pa_{\text{H}^+}^* - \lg \frac{x f}{C_{\text{HA}}} \quad (13)$$

Здесь x – равновесная концентрация свободных ионов A^- , f – коэффициент активности однозарядного иона. Такие расчеты были проведены нами для уксусной кислоты. Кондуктометрическое исследование ацетата натрия, проведенное П. В. Ефимовым, привело к следующим значениям при 298 К: $pK_{dis} = 4.20 \pm 0.06$, предельная молярная электрическая проводимость ($\text{См} \cdot \text{см}^2 \text{ моль}^{-1}$) – 6.8 ± 0.4 (в пропан-2-метил-1-оле) и $pK_{dis} = 4.25 \pm 0.01$, предельная молярная электрическая проводимость – 6.16 ± 0.08 (в пентан-1-оле).² Значения Δ были найдены нами из измерений в растворах HCl (0.001–0.01 моль/ кг) по описанной методике [23]: $\Delta = -2.44$ и $\Delta = -2.15$ для пентан-1-ола и 99.76 %-ного пропан-2-метил-1-ола, соответственно; экстраполяция зависимости Δ от содержания воды приводит к значению $\Delta = -2.45$ для пропан-2-метил-1-ола. Значения $pa_{\text{H}^+}^*$ ацетатного буферного раствора (0.005 моль/ кг уксусной кислоты + 0.005 моль/ кг ацетата натрия) в пентан-1-оле и пропан-2-метил-1-оле составили 10.02 и 9.97, соответственно.

Принимая коэффициенты активности нейтральных частиц равными единице, получаем следующие соотношения для расчета равновесного состава:

$$K_a = a_{\text{H}^+}^* \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} f ; \quad K_{dis} = \frac{[\text{Na}^+] [\text{A}^-]}{[\text{NaA}]} f^2 ; \quad [\text{HA}] \rightarrow C_{\text{HA}} ; \quad [\text{Na}^+] + [\text{NaA}] = C_{\text{Na}} ; \quad [\text{Na}^+] = [\text{A}^-] - [\text{H}^+] \approx [\text{A}^-] = x . \text{ Отсюда:}$$

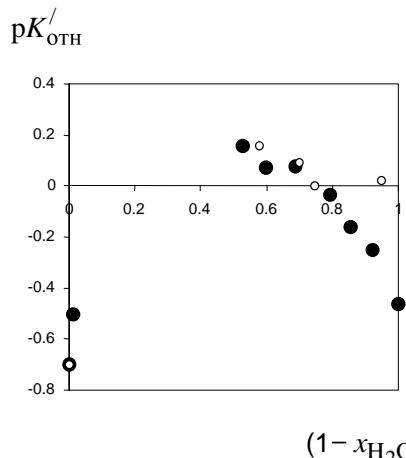


Рис.1. Зависимость $pK_{\text{отн}}' = pK_a$ (бромтиолового синего) – pK_a (фенолового красного) от состава смесей вода – бутан-1-ол (●) и вода – пропан-2-метил-1-ол (○).

Что касается значений $pa_{\text{H}^+}^*$, то они могут быть оценены, в частности, если известны значения поправки Δ . Эта поправка связывает значения $pa_{\text{H}^+}^*$ и инструментальные значения $\text{pH}_{\text{инстр}}$, полученные в цепи I в данном растворителе с использованием результатов предварительной градуировки при помощи водных стандартов (то есть путем измерений в цепи III): $pa_{\text{H}^+}^* = \text{pH}_{\text{инстр}} - \Delta$ [23]. В этом случае расчет проводится по уравнению (13):

$$pK_a = pa_{\text{H}^+}^* - \lg \frac{x f}{C_{\text{HA}}} \quad (13)$$

Здесь x – равновесная концентрация свободных ионов A^- , f – коэффициент активности однозарядного иона. Такие расчеты были проведены нами для уксусной кислоты. Кондуктометрическое исследование ацетата натрия, проведенное П. В. Ефимовым, привело к следующим значениям при 298 К: $pK_{dis} = 4.20 \pm 0.06$, предельная молярная электрическая проводимость ($\text{См} \cdot \text{см}^2 \text{ моль}^{-1}$) – 6.8 ± 0.4 (в пропан-2-метил-1-оле) и $pK_{dis} = 4.25 \pm 0.01$, предельная молярная электрическая проводимость – 6.16 ± 0.08 (в пентан-1-оле).² Значения Δ были найдены нами из измерений в растворах HCl (0.001–0.01 моль/ кг) по описанной методике [23]: $\Delta = -2.44$ и $\Delta = -2.15$ для пентан-1-ола и 99.76 %-ного пропан-2-метил-1-ола, соответственно; экстраполяция зависимости Δ от содержания воды приводит к значению $\Delta = -2.45$ для пропан-2-метил-1-ола. Значения $pa_{\text{H}^+}^*$ ацетатного буферного раствора (0.005 моль/ кг уксусной кислоты + 0.005 моль/ кг ацетата натрия) в пентан-1-оле и пропан-2-метил-1-оле составили 10.02 и 9.97, соответственно.

Принимая коэффициенты активности нейтральных частиц равными единице, получаем следующие соотношения для расчета равновесного состава:

$$K_a = a_{\text{H}^+}^* \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} f ; \quad K_{dis} = \frac{[\text{Na}^+] [\text{A}^-]}{[\text{NaA}]} f^2 ; \quad [\text{HA}] \rightarrow C_{\text{HA}} ; \quad [\text{Na}^+] + [\text{NaA}] = C_{\text{Na}} ; \quad [\text{Na}^+] = [\text{A}^-] - [\text{H}^+] \approx [\text{A}^-] = x . \text{ Отсюда:}$$

² Авторы выражают благодарность П.В. Ефимову (кафедра теоретической химии ХНУ) за любезное предоставление данных о диссоциации ацетата натрия в спиртах до их опубликования.

$$\frac{x^2 f^2}{C_{\text{Na}} - x} = K_{\text{dis}} \quad (14)$$

Вначале рассчитывается значение x из уравнения (14), в предположении $f = 1$. Затем значение f вычисляется при помощи второго приближения Дебая-Хюкеля для ионной силы, равной x (значение ионного параметра принято равным 0.5 нм). После этого вновь рассчитывается значение x , и так далее. Результаты четвертой и пятой итераций совпадают. Затем вычисляется значение $\text{p}K_a$ буферной кислоты по ур. (13). Результаты представлены в таблице 5. Игнорирование неполноты диссоциации солей приводит к существенно более низким значениям $\text{p}K_a$ уксусной кислоты. Так, для пентан-1-ола разница составила бы 0.7 единицы. Очевидно, значение $\text{p}K_a$ в бутан-1-оле, имевшееся в литературе последние 65 лет [25], также существенно занижено по аналогичной причине (табл.5).

Таблица 5. Значения $\text{p}K_a$ уксусной кислоты в спиртах (298 К);
шкала концентраций моль/ л

Спирт	ϵ	$\text{p}K_{\text{dis}}$	$\text{p}K_a$
Метанол	32.66	—	9.70
Этанол	24.55	—	10.40
Бутан-1-ол	17.51	4.2 (CH_3COOLi) ^a	11.64 ^b
Пропан-2-метил-1-ол	17.53	4.20 (CH_3COONa)	11.00
Пентан-1-ол	15.13	4.25 (CH_3COONa)	11.07

^aПо данным работы [24]. ^b По данным работы [25], в бутан-1-оле значение $\text{p}K_a$ уксусной кислоты равно 10.35, еще ниже значение 9.22, полученное индикаторным безбуферным методом [21].

Как показано Парли и Грюнвальдом [26,27], учет неполной диссоциации ацетата натрия необходим и при оценке значения $\text{p}K_a$ по данным об ЭДС цепей без переноса {стеклянный электрод (H^+) | HCl | AgCl | Ag } в смеси воды с 1,4-диоксаном при массовой доле $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 70 % ($\epsilon = 19.07$ при 298 К).

Выходы

1. Полученные данные о $\text{p}K_{\text{отн}}$ показывают, что гидрофобность карбоновых кислот, обусловленная наличием углеводородных радикалов, может в определенной мере проявляться в условиях наибольшего содержания воды в спирто-водной смеси, приводя к максимальному отличию гидрофобных кислот от уксусной, выбранной в качестве стандарта. Данная закономерность особенно четко проявляется в системе бутан-1-ол – вода. В других системах эффекты не столь однозначны и в большинстве случаев не очень велики; по всей видимости, это связано с относительной удаленностью гидрофобных участков молекулы от диссоциирующей карбоксильной группы.

2. Случай, когда объемистые алкильные или арильные заместители находятся в непосредственной близости к диссоциирующей группе, рассмотрены на примере индикаторных красителей двух типов. В доступной области составов смесей вода – бутан-1-ол и вода – пропан-2-метил-1-ол разности $\text{p}K_a$ бромтиолового синего и фенолового красителя в тех условиях, когда добавка воды к спирту максимальна. В этой области составов избирательная сolvатация проявляется более отчетливо. Аналогичный вывод позволяют сделать данные для четырех бетаниновых красителей.

3. Значения $\text{p}K_a$ уксусной кислоты в чистых спиртах, вычисленные с использованием константы диссоциации ацетата натрия, существенно выше имевшихся ранее в литературе и полученных без учета неполноты диссоциации солей, входящих в состав буферных систем.

Литература

1. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
2. Белл Р.П. Протон в химии. М.: Мир, 1977.
3. Индикаторы. Под ред. Э. Бишопа. М.: Мир, 1976. Т.1. 496 с.
4. E.J. King In: Physical Chemistry of Organic Solvent Systems, A.K. Covington and T. Dickinson (eds.), Plenum Press, London – New York, 1974. P.330-403.
5. Bates R.G. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem. 1971. V.29. No.1. P.1-19.
6. Бейтс Р. Определение pH. Л.: Химия, 1972. 400 с.
7. Лайтинен Г. Химический анализ. М.: Химия, 1966. 656 с.
8. Измайлова Н.А. Избранные труды. Киев: Наукова думка, 1967. 460 с.
9. Табагуа И.Д. Автореф.... канд.хим.наук. Харьков, 1963. 16 с.
10. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 648 с.
11. Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С., Волкова Т.В. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Водосодержащие системы. Часть II. Иваново: Институт химии неводных растворов АН СССР, 1988. 412 с.
12. Mchedlov-Petrossyan N.O., Tychina O.N., Berezhnaya T.A., Alekseeva V.I., Savvina L.P. Dyes and Pigments. 1999. V.43. P.33-46.
13. Тычина О.Н. Дисс. ... канд. хим. наук, Харьков, 1999.
14. Mchedlov-Petrossyan N.O., Tychina O.N., Berezhnaya T.A., Vezdenyova O.V. Вісн. Харк. Унів. 2001. №532. Химія. Вип. 7(30). С.198-200.
15. Aleksandrov V.V., Tychina O.N. , Berezhnaya T.A. , Mchedlov-Petrossyan N.O. J. Mol. Liq. 2002. V.100. No.3. P.255-264.
16. Tanford C. The Hydrophobic Effect. N.Y.: Wiley-Interscience, 1973. Цит. по: Kibblewhite J., Drummond C.J., Grieser F., Healy T. J. Phys. Chem. 1987. V.91. No.18. P.4658-4660.
17. Свойства органических соединений. Под ред. А.А. Потехина. Л.: Химия, 1984. 520 с.
18. Тютюнников Б.Н. Химия жиров. М.: Пищевая промышленность, 1966. 632 с.
19. Шихова Т.М. Автореф. ... канд. хим. наук. Харьков, 1974. 27 с.
20. A?anei A.E. Aaoi?ao. ... eaia. oei. iaoe. Eaaii ai , 2002. 15 с.
21. Личкова Н.В., Дулова В.И. Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 1966. Т.9. №1. С.18-21.
22. Мчедлов-Петросян Н.О. Вестник ХГУ. 1986. №289. С.69-75.
23. Александров В.В. Кислотность неводных растворов. Харьков: Вища школа, 1981. 152 с.
24. Александров В.В., Бережная Т.А., Бороденко В.И., Уварова О.Н. Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 1992. Т.35. №10. С.56-59.
25. Mason R.B., Kilpatrick M. J. Am. Chem. Soc. 1937. V.59. P.572-578.
26. Purlee E.L., Grunwald E. J. Am. Chem. Soc. 1957. V.79. P.1372-1376.
27. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. 712 с.

Поступила в редакцию 17 октября 2002 г.

Kharkov University Bulletin. 2002. №573. Chemical Series. Issue 9(32). Yu.V.Isaenko, S.V.Vitushkina, T.A.Berezhnaya, S.T.Goga, O.N.Tychina, V.I.Borodenko, N.O.Mchedlov-Petrossyan. Dissociation of organic acids in mixtures of butan-1-ol, propan-2-methyl-1-ol, and pentan-1-ol with water.

By using potentiometric and indicator method the dissociation of a set of acids (acetic, heptanoic, palmitinic, stearic, benzoic, salicylic, α -naphthoic, and phenolphthalein) and sulfonephthalein indicators (bromophenol blue, phenol red, and bromothymol blue), as well as four Reichardt's betaine dyes was studied at 298 K in mixtures of butan-1-ol, propan-2-methyl-1-ol, and pentan-1-ol with water (from pure alcohol to mass fraction of water 18%, 15%, and 4.5%, respectively). The relative dissociation constants (standard = acetic acid) were evaluated from the measurements of electromotive forces in cells with liquid junction by using buffer mixtures (HA + NaA or HA + LiA), as well as by Vis-spectroscopic studies. The problem of selective (or preferential) solvation is discussed. In pure alcohols the true pK_a values can be calculated only taking into account the incomplete dissociation of buffer salts (e.g. CH_3COONa).