

УДК 541.8 + 541.45 + 547.633.6

ДИССОЦИАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В СМЕСИ ЭТАНОЛ : БЕНЗОЛ : ВОДА (47 : 47 : 6 ПО МАССЕ)

© 2002 Н.О.Мчедлов-Петросян, В.И.Бороденко, Ю.В.Исаенка, С.Т.Гога, Л.Н.Козлитина

При помощи потенциометрического и спектрофотометрического методов определены константы диссоциации ряда органических электролитов при 298 К в тройной смеси этанола, бензола и воды с массовыми долями соответственно 47%, 47% и 6% (относительная диэлектрическая проницаемость 12.8). Измерение ЭДС цепей с переносом, содержащих буферные растворы, с учетом неполноты диссоциации литиевых и натриевых буферных солей (LiA, NaA) позволило оценить термодинамические значения pK_a [± (0.05-0.10); молярная шкала концентраций] серии кислот ($\text{HA} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}^+$): бензойной (9.26), салициловой (7.60), σ - (4,4'-дигидроксифенил)-метилбензойной (9.33), α -нафтойной (8.96), уксусной (9.35), ω -гептановой (9.85), пальмитиновой (9.84), стеариновой (9.86), 5,5-диэтилбарбитуровой (11.97) и 5-этил-5-фенилбарбитуровой (11.92). Термодинамические значения pK_a двух сульфофталеинов ($\text{HR}^- \rightleftharpoons \text{R}^{2-} + \text{H}^+$): фенолового красного (12.19) и бромтимолового синего (12.35) и сопряженных катионов двух сольватохромных бетаинов Райхардта ($\text{HR}^+ \rightleftharpoons \text{R}^\pm + \text{H}^+$): 4-(2,4,6-трифенил-пиридиний-1-ил)фенола (10.27) и 2,6-дихлор-4-(2,4,6-трифенил-пиридиний-1-ил)фенола (6.99) были определены методом спектрофотометрии в верональных, бензоатных и салицилатных буферных растворах. Избирательная сольватация в данной тройной смеси проявляется, в частности, в изменении соотношения значений pK_a незамещенного фенолового красного и его 2,2'-диметил-5,5'-дизопропил-3,3'-дibромпроизводного, бромтимолового синего (в воде эти значения составляют, по литературным данным, 8.00 и 7.30, соответственно).

Широкое распространение бинарных смешанных растворителей (как водно-органических, так и безводных) практически во всех областях химии и сопредельных наук [1-5] объясняется тем, что свойства таких жидких сред сочетают в себе многие ценные свойства (например, сольватационные) чистых компонентов. Очевидно, что в этом смысле тройные смеси обладают еще большими потенциальными возможностями, хотя исследованы они несравненно менее детально. В частности, при сочетании спирта, углеводорода и воды в одном и том же смешанном растворителе создаются условия для избирательной сольватации.

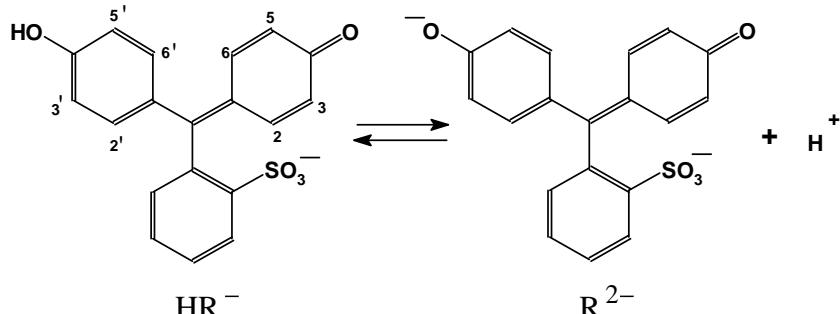
В настоящей статье сообщаются результаты исследования кислотно-основных равновесий в тройной смеси этанол – бензол – вода с массовыми долями компонентов соответственно 47%, 47% и 6%. При 298 К определены константы диссоциации ряда карбооновых кислот. Измерения ЭДС проводились в цепи с переносом,



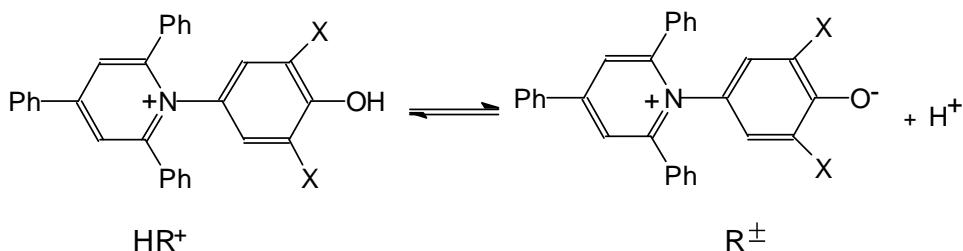
(M = Na, Li), причем для градуировки использованы данные о кислотности стандартных буферных растворов, полученные в работах В.В. Александрова и Л.К. Осипенко [5,6]. Для расчета равновесного состава использованы также данные о константах диссоциации бензоата и салицилата лития в тройной смеси, найденные при помощи кондуктометрического метода [5,6].

Кроме того, в буферных смесях с известными значениями $p\alpha_{\text{H}^+}^*$ нами были определены константы диссоциации четырех красителей: стандартных индикаторов сульфофталеинов, желтые моноанионы которых, HR^- , диссоциируют в растворах с образованием глубоко окрашенных дианионов R^{2-} ($\text{HR}^- \rightleftharpoons \text{R}^{2-} + \text{H}^+$), и сольватохромных индикаторов Райхардта, часто используемых в последнее время для исследования различных гомо-

и гетерогенных систем; в этом случае протонирование фенолятного кислорода превращает окрашенные биполярные формы, R^\pm , в бесцветные катионы HR^+ .¹ В качестве представителей сульфофталеинов использованы феноловый красный (незамещенный фенолсульфофталеин) и бромтимоловый синий, его 2,2'-диметил-5,5'-диизопропил-3,3'-дибромпроизводное:



Сольватохромные бетаиновые индикаторы Райхардта – производные 4-(2,4,6-трифенил-1-пиридиний)фенолята:



были представлены двумя соединениями: $X = \text{H}$ и $X = \text{Cl}$.

Экспериментальная часть

Этанол и бензол подготавливали к работе по известным методикам. Ледянную уксусную кислоту получали дробным вымораживанием. Салициловую кислоту квалификации 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. Литиевые соли были очищены многократной перекристаллизацией. Чистота сульфофталеинов 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 синтезированы и предоставлены нам проф. Хр. Райхардтом. 5,5-Диэтилбарбитуровая кислота (веронал) и 5-этил-5-фенилбарбитуровая кислота (люминал) были квалификации х.ч.

ЭДС цепей с переносом измеряли с обратимым к ионам H^+ стеклянным электродом марки ЭСЛ-63-07 в качестве индикаторного. В качестве жидкостного соединения применялся солевой мост, заполненный агар-агаром. Стеклянный электрод предварительно градуировали по стандартным водным буферным растворам. 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 (± 0.0001 мВ) во времени (20-25 минут), а о достоверности полученных результатов – по воспроизводимости значений ЭДС при последую-

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

щих 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 частичной нейтрализации растворенной кислоты раствором этилата натрия. Измерения ЭДС велись в полунейтрализованных растворах слабых кислот, что отвечает максимальной буферной емкости и позволяет минимизировать осложнения, связанные с возможными эффектами гомосопряжения (образования ионов HA_2^-).

Спектрофотометрические измерения проводились на спектрофотометре СФ-26 при температуре 298.2 ± 0.2 К, в термостатируемых кюветах длиной от 1 до 5 см. Буферные растворы готовились объемным методом. В рабочих растворах аналитическая концентрация этилата натрия, превращающегося в присутствии 6 % воды в гидроксид натрия, составляла 0.01 моль/ л, концентрация буферных кислот была переменной, а концентрации индикаторов составляли $(1.25-5) \times 10^{-5}$ моль/ л. Значения индикаторного отношения находили из измерений в области максимумов поглощения форм R^{2-} сульфофталеинов (при этом поглощение форм HR^- пренебрежимо мало) и форм R^\pm бетаинов Райхардта.

Результаты и обсуждение

Прежде всего, нами были рассчитаны значения pK_a бензойной и салициловой кислот из опубликованных в литературе значений $ra_{\text{H}^+}^*$ ² бензоатного и салицилатного буферных растворов. В смеси с концентрациями бензойной кислоты 0.01 моль/ кг и бензоата лития 0.01 моль/ кг значение $ra_{\text{H}^+}^*$ равно 8.41, а в смеси с концентрациями салициловой кислоты и ее литиевой соли, равными 0.01 моль/ кг, $ra_{\text{H}^+}^* = 6.76$ [5]. Сравнительно низкое значение относительной диэлектрической проницаемости ($\varepsilon = 12.8$) делает необходимым учет неполноты диссоциации солей LiA. Значения pK_{dis} бензоата и салицилата лития в молярной шкале концентраций соответственно равны 3.41 и 3.39 [5,6]. Расчеты равновесий, проведенные при помощи итерационной процедуры, с использованием второго приближения Дебая – Хюкеля для коэффициентов активности ионов [7], показали, что степень диссоциации солей составляет от 34% до 39%. Термодинамические значения pK_a составили 9.26 и 7.60 (здесь и далее, если специально не указано, все значения констант и $ra_{\text{H}^+}^*$ относятся к шкале концентраций моль/ л).

Далее, из измерений ЭДС цепи (I) для серии буферных смесей были рассчитаны показатели относительных констант диссоциации:

$$pK_{\text{отн}} = pK_a - pK_{a,\text{ст}} = [E(I)_{\text{станд.}} - E(I)]/\theta \quad (1)$$

Здесь θ – угловой коэффициент зависимости ЭДС от $ra_{\text{H}^+}^*$, построенной по результатам градуировки с использованием салицилатного и бензоатного буферных растворов; в среднем $\theta = 61$ мВ/ ед. $ra_{\text{H}^+}^*$. Измерения велись в области полунейтрализации кислот, при концентрации их натриевых (литиевых) солей 0.01 моль/ кг. При этом предполагалось, что неполнота диссоциации солей и связанная с ней неодинаковость ионной силы в растворах исследуемых кислот и стандартной кислоты (бензойной) не вносит заметных систематических погрешностей, поскольку в данном растворителе весьма близки константы диссоциации как литиевых солей различных кислот, так и натриевых и литиевых солей одной и той же кислоты [5,6].

² $ra_{\text{H}^+}^* = -\lg a_{\text{H}^+}^*$, где $a_{\text{H}^+}^*$ – активность, стандартное состояние – гипотетический раствор в смешанном растворителе с $a_{\text{H}^+}^* = 1$ и свойствами бесконечно разбавленного раствора [1,5].

Значения $p\alpha_{H^+}^*$ буферных растворов, в которых измерялись спектры поглощения красителей, вычисляли, исходя из значений pK_a буферных кислот, $pK_a(HA)$,

$$p\alpha_{H^+}^* = pK_a(HA) + \lg\{[A^-]/[HA]\} + \lg f_1 \quad (2)$$

Значения $[A^-]/[HA]$ находили путем итерационного расчета равновесного состава буферной системы, с учетом неполноты диссоциации солей; f_1 – коэффициент активности однозарядного иона. Значения pK_a индикаторных красителей находили по формуле (3):

$$pK_a = p\alpha_{H^+}^* + \lg Q + \lg F \quad (3)$$

Значение индикаторного отношения, Q , определяли из спектров поглощения: при длинах волн 565, 570 и 575 нм для фенолового красного, при 625, 630 и 635 нм – для бромтимолового синего, и в области 485 нм – в случае бетаиновых красителей. В случае сульфофталеинов и бетаинов значения Q равны соответственно $[HR^-]/[R^{2-}]$ и $[HR^+]/[R^\pm]$. Фактически ионная сила в ходе опытов составляла 0.004 моль/ л. Функция F равна f_1/f_2 в случае сульфофталеинов и f_\pm/f_1 для бетаинов, при этом значение коэффициента активности двухзарядных ионов, f_2 , принимали равным f_1^4 , а для цвиттерионов N-пиридиний фенолятов, f_\pm , – равным единице, как и для прочих нейтральных частиц в настоящей работе. Как известно [3,4], особенность строения биполярных ионов проявляется лишь при сравнительно высоких ионных силах. Значения pK_a 2,6-дихлор-4-(2,4,6-трифенил-пиридиний-1-ил)фенолята определены в салицилатных, а прочих трех индикаторов – в верональных буферных растворах.

Результаты представлены в таблице 1. Там же даны значения $\Delta pK_a = pK_a - pK_a^w$, характеризующие отличия pK_a от соответствующих значений в воде (pK_a^w).

Таблица 1. Значения pK_a [$\pm (0.05-0.10)$] кислот в смеси этанол – бензол – вода с массовыми долями компонентов 47%, 47% и 6%, соответственно; 298 К

Кислота	pK_a^w	pK_a	Тип заряда	ΔpK_a
Бензойная	4.20	9.26	O/-	5.1
Салициловая	2.97	7.60	—”—	4.6
o-(4,4'-дигидроксифенил)-метилбензойная	—	9.33	—”—	—
α -Нафтойная	3.69	8.96	—”—	5.3
Уксусная	4.76	9.35	—”—	4.6
н-Гептановая	4.89	9.85	—”—	5.0
Пальмитиновая	—	9.84	—”—	—
Стеариновая	—	9.86	—”—	—
5,5-Диэтилбарбитуровая	7.98	11.97	—”—	4.0
5-Этил-5-фенилбарбитуровая	7.45	11.92	—”—	4.5
Феноловый красный	8.00	12.19	-/=	4.2
Бромтимоловый синий	7.30	12.35	—”—	5.0
4-(2,4,6-Трифенил-пиридиний-1-ил)фенол	8.55	10.27	+/\pm	1.7
2,6-Дихлор-4-(2,4,6-трифенил-пиридиний-1-ил)фенол	4.76	6.99	—”—	2.2

Различие значений ΔpK_a определяет дифференцирующее действие данного смешанного растворителя, в котором мольные доли спирта, бензола и воды равны 0.52, 0.31 и 0.17, соответственно. Среди карбоновых кислот наименьшее значение ΔpK_a у уксусной и са-

лициловой кислот (4.6), а наибольшее – у α -нафтойной (5.3). Сравнительно меньшее ослабление кислотной силы салициловой кислоты при переходе от воды к неводному растворителю может быть объяснено достаточно выраженной стабилизацией аниона за счет внутримолекулярной водородной связи. В остальных случаях для карбоновых кислот определенную роль может играть их общая гидрофобность, обусловливающая избирательную сольватацию: концентрирование в сольватных оболочках молекул спирта и тем более бензола должно способствовать повышению значений pK_a при типе заряда кислотно-основной пары $O/-$ [4]. В случае барбитуровых кислот значения pK_a при переходе от воды к неводному растворителю повышаются не так значительно, как кислот карбоновых [4,8,9], к тому же молекулы веронала и люминала могут претерпевать тautомерные перегруппировки, превращаясь в OH -кислоты.

Избирательная сольватация в данной тройной смеси проявляется, вероятно, в изменении соотношений значений pK_a незамещенного фенолового красного и его 2,2'-диметил-5,5'-дизопропил-3,3'-дибромпроизводного, бромтимолового синего, что уже наблюдалось в некоторых водно-спиртовых средах [7,9]. В то время как в воде значения pK_a^w составляют, по литературным данным [3], 8.00 и 7.30, соответственно, гидрофобные заместители обеспечивают в смешанном растворителе более «обезвоженное» окружение, а следовательно, и более высокое значение pK_a . В чистых аprotонных растворителях данный механизм, естественно, не действует, и в ацетонитриле значение pK_a фенолового красного уже намного больше, чем бромтимолового синего [10].

Значения pK_a катионных кислот при переходе от воды к неводным растворителям обычно или совсем не повышаются (иногда снижаются), или повышаются, но незначительно, главным образом за счет реакции пересольватации протона. Но в данной тройной смеси протон бесспорно гидратирован. Поэтому повышение значения pK_a сопряженных катионов бетаинов подчеркивает биполярное строение молекулы-основания R^\pm . Для типа заряда $+/\pm$ [4] свойственно повышение pK_a при снижении диэлектрической проницаемости среды. Подобный эффект наблюдался, например, при диссоциации родамина Б в метаноле [11].

Значения констант диссоциации получены нами без учета возможной ассоциации ионов красителей с ионами-компонентами буферных смесей, что кажется допустимым в качестве начального приближения, ввиду малых концентраций красителей. Имеются и другие возможные источники систематических погрешностей (допущение об одинаковости pK_{dis} натриевых и литиевых солей, расчет ионных коэффициентов активности по Де-баю-Хюккелю, и т.п.). Однако в целом можно заключить, что исследованный в настоящей работе смешанный растворитель может, по всей видимости, представить определенный интерес как модельная среда, в некоторой степени имитирующая свойства поверхностных слоев в гидрофильных дисперсиях, например, в микроэмulsionях. Сочетание в соизмеримых количествах молекул углеводорода, воды и спирта создает возможность моделирования поверхности раздела «капля микроэмulsionи / вода» [12].

Литература

1. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763с.
2. Белл Р.П. Протон в химии. М.: Мир, 1977. 384с.
3. Индикаторы. Под ред. Э. Бишопа. М.: Мир, 1976. Т.1. 496с.
4. Бейтс Р. Определение pH. Л.: Химия, 1972. 400с.
5. Александров В.В. Кислотность неводных растворов. Харьков: Вища школа, 1981. 152с.
6. I nei ai ei Е.Е., Александров В.В. Вестник Харьковского университета. 1970. Серия химическая. Вып.1. С.18-21.

7. Исаенко Ю.В., Витушкина С.В., Бережная Т.А., Гога С.Т., Тычина О.Н., Бороденко В.И., Мчедлов-Петросян Н.О. Вестник Харьковского национального университета. 2002. №573. Химия. Вып.9(32). С.139-150.
8. Табагуа И.Д. Автореф.... канд.хим.наук.Харьков, 1963. 16с.
9. Тычина О.Н. Дисс. ... канд. хим. наук, Харьков, 1999. 227с.
10. Kolthoff I.M., Chantooni M.K., Bhowmik S. Analyt. Chem. 1967. V.39. No.3. P.315-320.
11. Мчедлов-Петросян Н.О., Васецкая Л.В. Журн. общей химии. 1989. Т.59. Вып.3. С.691-703.
12. Н.О. Мчедлов-Петросян, Ю.В. Исаенко, О.Н. Тычина. Журн. общей химии. 2000. Т.70. Вып.12. С.1963-1971.

Поступила в редакцию 12 декабря 2002 г.

Kharkov University Bulletin. 2002. №573. Chemical Series. Issue 9(32). N.O.Mchedlov-Petrosyan, V.I.Borodenko, Yu.V.Isaenko, L.N.Kozlitina. Dissociation of organic electrolytes in the mixture ethanol : benzene : water (mass ratio 47 : 47 : 6).

By using potentiometric and spectrophotometric methods the dissociation constants of a set of organic electrolytes were determined at 298 K in a ternary mixture of ethanol, benzene, and water (with mass fractions 47%, 47%, and 6%, respectively); relative permittivity equals 12.8. The measurements of EMF of cells with liquid junction were performed for buffer mixtures. Taking into account the incompleteness of dissociation of buffer salts (LiA and NaA, pK_{dis} ca. 3.3), the thermodynamic pK_a values were estimated [± (0.05-0.10); molar concentration scale] for the acids studied ($HA \rightleftharpoons A^- + H^+$): benzoic (9.26), salicylic (7.60), σ (4,4'-dihydroxyphenyl)-methylbenzoic (9.33), α -naphthoic (8.96), acetic (9.35), n-heptanoic (9.85), palmitinic (9.84), stearic (9.86), 5,5-diethylbarbituric (11.97), and 5-ethyl-5-phenylbarbituric (11.92). Vis-spectra measurements of four indicator dyes in veronalate, benzoate, and salicylate buffer solutions allowed to calculate the thermodynamic pK_a values of two sulfonephthaleins ($HR^- \rightleftharpoons R^{2-} + H^+$): of phenol red (12.19) and bromothymol blue (12.35) and conjugated cations of two solvatochromic Reichardt's betaines ($HR^+ \rightleftharpoons R^\pm + H^+$): 4-(2,4,6-triphenylpyridinium-1-yl)phenole (10.27) and 2,6-dichloro-4-(2,4,6-triphenylpyridinium-1-yl)phenole (6.99). The selective solvation in the ternary mixture studied manifests itself, in particular, in the ratio of the dissociation constants of unsubstituted phenol red and its 2,2'-dimethyl-5,5'-diisopropyl-3,3'-dibromoderivative, bromothymol blue (in water the pK_a of these indicators are 8.00 and 7.30, respectively).