

## ФИЗИКО-ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.13

**ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПИКРИНОВОЙ КИСЛОТЫ, ХЛОРОВОДОРОДА И БЕНЗОАТА КАЛИЯ В СМЕСИ АЦЕТОНА С ДМСО (МОЛЬНОЕ СООТНОШЕНИЕ 95:5)**

© 2008 Д. Ю. Филатов, С. Т. Гога, А. В. Лебедь, П. В. Ефимов, Н. О. Мчедлов-Петросян

Константы катион-анионной ассоциации,  $K_{as}$ , определены в растворах пикриновой кислоты, хлороводорода и бензоата калия (в присутствии 0.1 моль·дм<sup>-3</sup> 18-краун-6 эфира) в ацетоне, содержащем 5 мольных процентов ДМСО, при помощи кондуктометрического метода при 25 °С. Термодинамические значения  $\lg K_{as}$  найдены равными  $3.29 \pm 0.02$ ,  $5.81 \pm 0.01$  и  $2.83 \pm 0.02$ , соответственно. Значения предельной молярной электрической проводимости равны:  $162.0 \pm 1.2$ ,  $193.3$  и  $139.9 \pm 1.7$  См·моль<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup> соответственно. Значение показателя константы ионизации пикриновой кислоты, найденное спектрофотометрически, составило  $3.14 \pm 0.03$ .

Продолжив исследование ионных равновесий в смесях ацетон–ДМСО, мы изучили поведение трех электролитов в растворителе с мольной долей ДМСО, равной 0.05. Ранее в этом растворителе нами были определены константы катион-анионной ассоциации,  $K_{as}$ , в растворах пикрата тетраэтиламмония, 2,4-динитрофенолята тетраметиламмония и салицилата натрия [1]. Кроме того, основываясь на значениях константы кислотной ионизации пикриновой кислоты, найденных при помощи спектрофотометрического метода в смесях ацетон–ДМСО переменного состава, мы показали, что для иона лиония в данной системе наиболее вероятной является форма  $H(DMSO)_2^+$  [2].

В настоящей работе были определены параметры  $K_{as}$  для пикриновой кислоты, хлороводорода и бензоата калия. Эти электролиты использовались в качестве компонентов буферных смесей при потенциометрическом и спектрофотометрическом исследовании протолитических равновесий в смеси ацетон–ДМСО с мольной долей ДМСО 0.05. Измерения с растворами бензоата калия, ввиду низкой растворимости этой соли, проводились в присутствии 0.1 моль·дм<sup>-3</sup> краун-эфира 18-краун-6. В этом случае катионом, участвующим в ассоциации с бензоат-ионом, является ион  $[K \text{ 18-краун-6}]^+$ .

**Экспериментальная часть**

**Очистка веществ.** Пикриновую кислоту квалификации ч.д.а. дважды перекристаллизовывали из бензола, затем сушили под вакуумом при температуре 50-70 °С до постоянной массы. Газообразный хлороводород получали из хлористого калия квалификации х.ч. действием 98 %-ной серной кислоты квалификации ч.д.а. Полученный хлороводород осушали пропусканием через сатуратор с серной кислотой, а затем направляли в приемник с растворителем. Для определения концентрации отбирали не менее трех аликвот исходного раствора хлороводорода, взвешивали их, разбавляли водой и титровали водным раствором гидроксида натрия с фенолфталеином в качестве индикатора. Бензоат калия квалификации ч.д.а. дважды перекристаллизовывали из бидистиллированной воды и сушили под вакуумом при температуре 50-70 °С до постоянной массы. Краун-эфир 18-краун-6 квалификации х.ч. (производства Новосибирского института органической химии АН СССР, в виде комплекса с ацетонитрилом 1 : 1), перекристаллизовывали из ацетонитрила и сушили под вакуумом при температуре не выше 35 °С. 1,8-Диазабицикло-[5.4.0]-ундец-7-ен (производства Aldrich, содержание основного вещества 99 масс. %, препарат любезно предоставлен А. Д. Рошалем) использовался без дополнительной очистки. Хлорная кислота (водный раствор, массовая доля 60 %) квалификации ч.д.а. использовалась без дополнительной очистки.

**Очистка растворителей.** Ацетон квалификации ч.д.а. перегоняли, собирая среднюю фракцию, затем добавляли перманганат калия (4 г на 1 дм<sup>3</sup> ацетона), отгоняли ацетон, и собирали фракцию, кипящую при 56.2 °С. Эту фракцию выдерживали две недели над свежeproкаленным сульфатом магния, периодически взбалтывая, а затем отгоняли, собирая среднюю фракцию, кипящую при 56.2 °С. ДМСО квалификации “фарм” выдерживали над гидроксидом натрия неделю, затем пропускали через колонку, заполненную свежeproкаленным оксидом алюминия, и перегоняли при пониженном давлении, собирая среднюю фракцию. Затем снова пропускали через колонку со свежeproкаленным оксидом алюминия и отгоняли при давлении 5 мм. рт. ст., собирая среднюю фракцию, кипящую при температуре 80 °С. Чистоту растворителей контролировали по плотности и показателю преломления. Содержание воды в очищенных растворителях, определенное титрованием по Карлу Фишеру, составляло не более 0.02 масс. %.

**Приготовление смешанного растворителя.** Смесь, содержащую ацетон и ДМСО в мольном соотношении 95 : 5, готовили весовым методом. Массовая доля ДМСО составляет при этом 6.61 %. Значения плотности, вязкости и относительной диэлектрической проницаемости при 25 °С составляют 800.7 кг·м<sup>-3</sup>, 3.28·10<sup>-4</sup> Па·с и 22.19 соответственно [1].

**Измерения.** Сопротивление растворов измеряли с помощью автоматических цифровых мостов переменного тока Р 5058 и Р 5083 (предел допускаемой основной погрешности 0.2 %). Измерения проводили при температуре 25.00±0.05 °С на частоте 1000 Гц в контактных двухэлектродных ячейках. На электроды для уменьшения поляризационных эффектов был нанесён тонкий слой платиновой черни. Кондуктометрические ячейки были предварительно откалиброваны при 25.00 °С по водным растворам хлорида калия с концентрацией (0.2–6.0)·10<sup>-3</sup> моль·дм<sup>-3</sup>. Калибровочные растворы были приготовлены весовым методом. Из первого, наиболее концентрированного раствора, непосредственно перед измерением методом последовательных разбавлений готовили рабочие растворы. По измеренным значениям сопротивления была вычислена удельная электропроводимость. При расчёте учитывалась поправка на электропроводимость чистого растворителя. Титрование стандартным водным раствором гидроксида натрия аликвоты, разбавленной водой, показало, что растворы хлороводорода в исследованном растворителе не вполне устойчивы во времени. Так, при  $c(\text{HCl}) = 0.0602$  моль·дм<sup>-3</sup> концентрация постепенно снижается, причем через 190 мин составляет 92 % от первоначальной, и далее в течение суток изменяется уже незначительно. Но при  $c(\text{HCl}) = 0.0109$  моль·дм<sup>-3</sup> в течение 90 мин никаких изменений не происходит. Для исследования ионных равновесий использованы измерения при  $c(\text{HCl}) \leq 0.002$  моль·дм<sup>-3</sup>.

Для измерения спектров поглощения пикриновой кислоты использовали спектрофотометр СФ–26 (ЛОМО) с термостатированным кюветным отделением при 25.0±0.2 °С. Шкала длин волн установлена по спектру излучения ртутной лампы, шкала пропускания проверена по набору нейтрально-серых светофильтров. Растворы пикриновой кислоты для спектрофотометрических измерений готовили объёмным методом в условиях термостатирования с точностью ± 0.2 °С в воздушном термостате. Контрольные измерения оптической плотности ( $D$ ) проводили для одних и тех же растворов на различных приборах, с удовлетворительным совпадением. Использовали набор стеклянных кювет от 0.1 до 5 см, и кварцевых кювет (1 и 5 см), в зависимости от интенсивности окраски раствора с таким расчетом, чтобы измеряемое значение оптической плотности было не ниже 0.1 и не выше 1.3. Спектры измеряли против растворителя. Погрешность измерения  $D$ : ±0.005 ед.

## Результаты и их обсуждение

**Расчет констант по кондуктометрическим данным.** Значения констант катион-анионной ассоциации



определяли на основании экспериментальных данных, представленных в Таблице 1. Эти константы, являются, по терминологии Измайлова, «обычными» [3]. Они характеризуют равновесие между ионами и различными видами нейтральных частиц, образованных ионами. В случае солей нейтральными частицами являются ионные пары (сольтатно-разделенные  $\text{C}^+//\text{A}^-$ ,

контактные  $C^+A^-$ , и т.д.), в случае кислот – молекулы НА или/и ионные пары, образованные ионом лиония (сольватированным протоном) и анионом  $A^-$ .

**Таблица 1.** Молярная проводимость веществ в растворителе ацетон ДМСО (молярное соотношение 95:5), 25.0 °С

Пикриновая кислота $C \times 10^4$ , моль·дм <sup>-3</sup>	$\Lambda$ , См·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>2</sup>	Бензоат калия, $C \times 10^4$ , моль·дм <sup>-3</sup> а	$\Lambda$ , См·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>2</sup>	Хлороводород $C \times 10^4$ , моль·дм <sup>-3</sup>	$\Lambda$ , См·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>2</sup>
1.469	129.87	0.9807	130.76	0.8235	24.23
1.804	125.60	1.174	121.70	1.074	22.39
2.287	118.67	1.499	124.57	1.318	18.78
2.868	113.89	1.844	124.48	1.561	18.03
3.600	111.21	2.274	117.98	2.025	15.97
4.474	103.79	2.855	116.19	2.507	14.53
5.421	99.80	3.469	112.81	2.864	13.68
6.600	94.40	4.270	110.31	3.843	11.98
9.239	85.26	5.333	105.75	4.803 <sup>б</sup>	11.42
10.527	81.95	7.037	100.93	5.830 <sup>б</sup>	10.50
12.917	76.72	8.466	98.27	7.801 <sup>б</sup>	9.59
16.104	71.81	10.750	93.18	9.724 <sup>б</sup>	8.71
20.652	65.69	12.983	90.07	11.796 <sup>б</sup>	8.23
25.470	61.20	16.460	85.39	14.353 <sup>б</sup>	7.84
		20.437	81.27	18.527 <sup>б</sup>	7.43
		25.616	76.32	21.912 <sup>б</sup>	7.08

<sup>а</sup> В присутствии 0.1 моль·дм<sup>-3</sup> 18-краун-6; <sup>б</sup> эти данные для HCl в окончательных расчетах константы ассоциации не использованы

Значения предельных молярных электрических проводимостей и констант ассоциации определяли путем обработки экспериментальных данных в соответствии с методикой [4]. Для описания фореограмм были использованы расширенное уравнение Ли–Уитона [5] и второе приближение уравнения Дебая–Хюккеля для ионных коэффициентов активности. Совместный расчет трех параметров –  $\Lambda_0$ ,  $K_{as}$  и параметра наибольшего сближения  $R$  – приводит к слишком большим погрешностям последнего, поэтому окончательно все данные обрабатывали с постоянным значением  $R = 1.2$  нм, что практически не сказалось на значениях первых двух параметров.

Результаты расчетов предельных молярных электропроводимостей,  $\Lambda_0$ , и  $K_{as}$  представлены в Таблице 2.

**Таблица 2.** Предельная молярная проводимость и константа (катион + анион) ассоциации в смеси ацетон-ДМСО с мольной долей ДМСО, равной 0.05; 25.0 °С

Электролит	$\Lambda_0$ /См·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>2</sup>	$K_{as} \cdot 10^{-2}$ /моль <sup>-1</sup> ·дм <sup>3</sup>	$\lg K_{as}$
Пикриновая кислота	$162.0 \pm 1.2$	$19.5 \pm 0.9$	$3.29 \pm 0.02$ $3.14 \pm 0.03$ <sup>а</sup>
Хлороводород	193.3	$6460 \pm 150$	$5.81 \pm 0.01$
Бензоат калия <sup>б</sup>	$139.9 \pm 1.2$	$6.8 \pm 0.4$	$2.83 \pm 0.02$
Салицилат натрия <sup>в</sup>	$192 \pm 6$	$209 \pm 19$	$4.32 \pm 0.04$
Пикрат тетраэтиламмония <sup>в</sup>	$180.3 \pm 1.7$	$1.86 \pm 0.21$	$2.27 \pm 0.05$

<sup>а</sup> Значение получено спектрофотометрическим методом;

<sup>б</sup> в присутствии 0.1 моль·дм<sup>-3</sup> 18-краун-6;

<sup>в</sup> данные получены ранее при помощи кондуктометрии [1].

Как известно, в растворителях, не являющихся донорами водородной связи, помимо анионов кислот,  $A^-$ , могут образовываться продукты так называемого гомосопряжения,  $HA_2^-$  [6-8]. Однако для пикриновой кислоты гомосопряжение не характерно [6-8]. Вероятными причинами могут быть сильная делокализованность заряда в пикрат-ионе и пространственные затруднения, создаваемые заместителями в положениях 2 и 6. И действительно, попытка обработать экспериментальные данные (Таблица 1) в предположении образования комплексных анионов  $HA_2^-$  привела к неудовлетворительным результатам расчета, а именно, к статистически незначимым значениям константы образования тройников и их подвижности.

В случае хлороводорода оценка константы ассоциации может быть затруднена процессом образования комплексного иона  $HCl_2^-$ , как это имеет место, в частности, в диметилформамиде [9]. И действительно, обработка данных для  $HCl$ , представленных в Табл. 1, приводит к заключению, что простая схема равновесия [ур. (1)] в данном случае недостаточна. Кроме того, наиболее концентрированные растворы  $HCl$  уже близки к той области, где наблюдаются небольшие изменения концентрации во времени (см. выше). Поэтому были использованы восемь наиболее разбавленных растворов хлороводорода, а оценка  $\Lambda_0$  была произведена при помощи правил Кольрауша и Вальдена – Писаржевского. Значения  $\Lambda_0$  для хлорида и пикрата тетра-*n*-бутиламмония в ацетоне были получены нами обработкой исходных данных, приведенных в работах Саведоф [10] и Рейнольдса и Крауса [11], соответственно:  $\Lambda_0 = 186.24$  и  $152.36 \text{ См}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^2$  соответственно. Эти значения близки к таковым, полученным авторами указанных статей (188 и 152.4 соответственно). Отсюда разность подвижностей ионов  $Cl^-$  и  $Pic^-$  в ацетоне при 25 °С составляет  $33.88 \text{ См}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^2$ , и при переходе к ацетону с мольной долей ДМСО, равной 0.05, принята равной 31.30. Принимая во внимание значение  $\Lambda_0$ , найденное нами для пикриновой кислоты, получаем для хлороводорода  $\Lambda_0 = 193.3 \text{ См}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^2$ . В итоге для  $HCl$  получено значение  $K_{as} = (6.46 \pm 0.15) \cdot 10^5$ , представленное в Таблице 2.

Устойчивость комплексов  $K^+$  с 18-краун-6 в исследуемом растворителе достаточно велика для полного связывания катиона металла при аналитической концентрации краун-эфира, равной  $0.1 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$ ; прежде всего, об этом говорит сам факт растворения соли. Согласно литературным данным, значение логарифма константы устойчивости данного комплекса в ацетоне равно  $5.89 \pm 0.02$  [12], а в ДМСО составляет  $3.25 \pm 0.04$  [13]. Даже последнее значение обеспечивает почти 200-кратный избыток связанного в комплекс иона  $K^+$  по сравнению с несвязанным. Таким образом, значения  $\Lambda_0$  и  $K_{as}$ , представленные в Таблице 2, относятся к соли, катионом которой является  $[K \text{ 18-краун-6}]^+$ .

В этой же таблице найденные в настоящей работе значения констант и  $\Lambda_0$  сопоставлены с данными для других электролитов в исследуемом растворителе [1]. По значению  $K_{as}$  пара (бензоат + краун-эфирный комплекс катиона калия) занимает промежуточное положение среди трех солей. Это вполне естественно, учитывая делокализованность зарядов в катионе тетраэтиламмония и анионе пикрата, с одной стороны, и эффективность взаимодействия катиона натрия, не связанного в макроциклический комплекс, с карбоксилатной группой салицилата.

Индикаторные свойства пикриновой кислоты позволяют исследовать ее кислотно-основное равновесие также и с помощью спектрофотометрии. Определение значений константы ионизации,  $K_a$ , проводилось при помощи спектрофотометрического безбуферного метода, путем анализа спектров пикриновой кислоты в области 370–440 нм, в диапазоне концентраций от  $10^{-5}$  до  $5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$ . Спектры поглощения ионной и молекулярной форм хорошо разрешены. Например, значения коэффициентов молярного поглощения ( $\text{моль}^{-1}\cdot\text{дм}^3\cdot\text{см}^{-1}$ ) ионной и молекулярной форм при 380 нм равны  $19.10 \cdot 10^3$  и 561 соответственно, а при 430 нм:  $10.21 \cdot 10^3$  и 66 соответственно. Для получения спектра формы  $HA$  использовали добавки  $HClO_4$  ( $0.42\text{--}0.84 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$ ). Спектры аниона  $A^-$  измеряли в растворах пикриновой кислоты с добавкой от 0.6 до  $1.0 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$  1,8-дизабицикло-[5.4.0]-ундец-7-ен; эти спектры практически совпали со спектрами пикрата тетраэтиламмония, и со спектрами при предельном разбавлении пикриновой кислоты без каких бы-то ни было добавок. Напротив, в присутствии салицилата

натрия спектр аниона несколько искажен, вероятно, из-за ассоциации с ионом  $\text{Na}^+$ , причем связывание последнего в макроциклический комплекс избытком 18-краун-6 все же не полностью восстанавливает спектр свободного аниона  $\text{A}^-$ . Для расчета термодинамического значения  $pK_a$  концентрационные коэффициенты активности ионов вычисляли при помощи второго приближения Дебая-Хюккеля. Результаты расчета представлены в Таблице 3. Расхождение значений  $pK_a$  (спектрофотометрия) и  $\lg K_{as}$  (кондуктометрия) может быть объяснено тем, что спектрофотометрический метод позволяет характеризовать равновесие между молекулами  $\text{HA}$ , с одной стороны, и ионами и ионными ассоциатами  $\text{H}(\text{DMCO})_2^+ \text{A}^-$ , с другой. В то же время кондуктометрический метод позволяет получить константу равновесия между нейтральными частицами,  $\text{HA}$  и  $\text{H}(\text{DMCO})_2^+ \text{A}^-$ , с одной стороны, и свободными ионами  $\text{H}(\text{DMCO})_2^+$  и  $\text{A}^-$ , с другой. Однако различие в 0.15 логарифмических единиц все же слишком мало, чтобы на его основании можно было сделать сколько-нибудь серьезные выводы. Наиболее реалистичным представляется усреднение значений, полученных двумя экспериментальными методами:  $pK_a = \lg K_{as} = 3.22$ .

Хотя в исследованном растворителе как пикриновая, так и хлороводородная кислоты значительно слабее, чем в чистом ДМСО [14], соотношение в их силе остается примерно таким же, как в этом прототипном растворителе [14].

**Таблица 3.** Результаты расчета равновесных концентраций иона пикрата  $[\text{A}^-]$ , концентрационной  $K_a^c$  и термодинамической  $K_a$  констант ионизации при различных начальных концентрациях  $c^0$  пикриновой кислоты<sup>a</sup>

$c^0 \cdot 10^4 / \text{моль} \cdot \text{дм}^{-3}$	$[\text{A}^-] \cdot 10^4 / \text{моль} \cdot \text{дм}^{-3}$	$K_a^c \cdot 10^4$	$pK_a$
0.90	0.832; 0.816	8.97; 10.21	3.05; 3.16
1.00	0.914; 0.903	9.31; 9.67	3.09; 3.14
2.00	1.651; 1.618	7.16; 7.83	3.19; 3.25
2.50	2.071; 2.069	10.48; 10.01	3.09; 3.10
3.00	2.409; 2.401	10.08; 9.84	3.11; 3.12
3.50	2.752; 2.721	9.90; 10.13	3.10; 3.13
4.00	3.030; 3.033	9.88; 9.48	3.14; 3.13
4.50	3.373; 3.294	9.31; 10.11	3.11; 3.16
5.00	3.651; 3.564	9.12; 9.88	3.13; 3.17
5.50	3.734; 3.734	8.13; 7.90	3.23; 3.23
Среднее:			3.14±0.03

<sup>a</sup> В таблице объединены результаты двух независимых серий экспериментов.

### Литература

1. D. Yu. Filatov, S. T. Goga, V. G. Panchenko, N. O. Mchedlov-Petrosyan. Вестник Харьковского национального университета. 2007. № 770. Химия. Вып. 15 (38) С. 263-267.
2. Н. О. Мчедлов-Петросян, Д. Ю. Филатов, С. Т. Гога, А. В. Лебедь. Доповіді НАН України. 2008. № 9.
3. Н. А. Измайлов. Электрохимия растворов. Изд. ХГУ, Харьков, 1959. 958 с.
4. О.Н. Калугин, И.Н. Вьюнник. Ж. общ. химии. 1989. Т.59. № 7. С.1628-1633.
5. W. H. Lee, R. J. Wheaton. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. V. 74. P. 743-766; 1456-1482; 1979. V. 75. P. 1128-1145.
6. M. Kolthoff, M. K. Chantooni. J. Amer. Chem. Soc. 1969. Vol. 91. No. 25. P. 6907-6910.
7. M. Kolthoff. Anal. Chem. 1974. Vol. 46. No. 13. P. 1992-2003.

8. K. Izutsu, I. M. Kolthoff, T. Kujinara, M. Hattori, M. K. Chantooni. Anal. Chem. 1977. Vol. 49. No. 3. P. 503-508.
9. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, H. Smagowski. Anal. Chem. 1970. Vol. 42. No. 13. P. 1622-1628.
10. L. Savedoff. J. Amer. Chem. Soc. 1966. Vol. 88. No. 4. P. 664-667.
11. M. B. Reynolds, C. A. Kraus. J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70. No. 5. P. 1709-1713.
12. H. J. Buschmann, E. Cleve, E. Schollmeyer. J. Solut. Chem. 1994. Vol. 23. P. 569-577.
13. M. Kolthoff, M. K. Chantooni. Anal. Chem. 1966. V. 52. P. 1039-1044.
14. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, S. Bhowmik. J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 23-28.

*Поступила в редакцию 5 июля 2008 г.*

Kharkov University Bulletin. 2008. № 820. Chemical Series. Issue 16(39). D. Yu. Filatov, S. T. Goga, A. V. Lebed, P. V. Efimov, N. O. Mchedlov-Petrossyan. Ionic equilibria of picric acid, hydrogen chloride, and potassium benzoate in acetone–DMSO mixture (mol. ratio 95:5)

The constants of cation-anion association,  $K_{as}$ , were determined using the conductivity method in solutions of picric acid, hydrogen chloride, and potassium benzoate (in the presence of 0.1 mol·dm<sup>-3</sup> of 18-crown-6) in acetone containing DMSO (molar ratio 95 : 5) at 25 °C. The thermodynamic  $\log K_{as}$  values are equal to  $3.29 \pm 0.02$ ,  $5.81 \pm 0.01$ , and  $2.83 \pm 0.02$ , respectively. The limiting molar conductivities are  $162.0 \pm 1.2$ , 193.3, and  $139.9 \pm 1.7$  Sm·mol<sup>-1</sup>·sm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>·dm<sup>3</sup>, respectively. The value of the ionization constant of picric acid determined by means of UV-Vis spectroscopy equals  $(7.2 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$  mol·dm<sup>-3</sup>.