А. АЛЬБЕРТ • Е. СЕРЖЕНТ

КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Перевод с английского
Е. Ю. Беляева, В. И. Зайонца, И. Я. Квитко и Б. В. Пассета

Под редакцией
профессора Б. А. ПОРАЙ-КОШИЦА

ИЗДАТЕЛЬСТВО „ХИМИЯ"
Москва • 1964 • Ленинград

УДК 541.45

Книга содержит описание способов определения (потенциометрический, спектрофотометрический, кондуктометрический и др.) и расчетов констант ионизации преимущественно органических кислот и оснований. Описана наиболее удобная аппаратура, приведены типичные кривые и таблицы и даны константы ионизации свыше 400 кислот и оснований.

Книга предназначается для химиков и биохимиков научно-исследовательских институтов и заводских лабораторий, а также для аспирантов и студентов химических вузов.

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Предлагаемая вниманию читателей книга Альберта и Сержента отнюдь не является учебником, хотя научный работник, впервые начинающий работу в области кислотно-основных свойств органических и неорганических соединений, может почерпнуть из нее множество полезных советов и указаний по теории и практике определения констант ионизации, а также их значения для характеристики, индивидуализации и реакционной способности химических веществ. Книга эта — по существу справочник, правда небольшого объема, содержащий величины констант ионизации свыше 400 важнейших неорганических и органических соединений. Эти константы определены современными методами достаточной степени точности. Для того чтобы читателю было яснее, каким путем достигнута эта точность, справочный материал расположен до описания методов изучения кислотно-основных свойств. Описаны методы и их аппаратурное оформление, основанные на спектрофотометрии, потенциометрическом титровании, кондуктометрии и т. д. К сожалению, здесь отсутствует метод кинетических измерений, в последнее время получивший некоторое распространение.

При работе над переводом книги мы старались сохранить своеобразие изложения, делающее книгу столь интересной по форме и содержанию. Лишь в некоторых местах сочли полезным дать примечания, чаще всего касающиеся реакционной способности и строения органических соединений. В книге приведено дополнение, написанное А. А. Бугаевским, Ю. Ф. Рыбкиным и Р. А. Гейцем, касающееся методов статистической обработки результатов измерений констант ионизации и погрешностей, получаемых при использовании одного из наиболее популярных методов определения этих констант — спектрофотометрического. Надеемся, что книга Альберта и Сержента найдет широкий круг читателей.

Б. Порай-Кошиц

СОДЕРЖАНИЕ

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ АВТОРОВ

Предлагаемое практическое руководство предназначено для исследователей, которые не имеют опыта работы по определению констант ионизации, однако хотят этим заняться. В книге, кроме того, даны указания на более современные, перспективные и экономные по времени методы, приведены описания опытов, для воспроизведения которых могут быть использованы легко доступные вещества. Мы настоятельно рекомендуем начинающим для лучшего усвоения проверять каждый пример экспериментально и расчетным методом. Следует начинать с титрования борной кислоты (стр. 36) и повторять его до тех пор, пока все полученные за одно титрование значения pK_a не расположатся в приведенных пределах. Только когда все шесть примеров, описанных в главе 2, будут выполнены удовлетворительно, следует приступать к работе с неизвестными веществами.

Более опытный исследователь может начать с глицина (стр. 37). В том случае, если результаты будут лежать в приведенных пределах, следует перейти к примерам из глав 3 и 4.

Для выполнения первых опытов необходимы лишь очень простые расчеты. Мы постарались указать читателю на те случаи, когда эти простые методы не являются достаточно точными и называли более совершенные методы расчетов для этих случаев. Усложненные методы вводились постепенно и всегда с подробными разъяснениями.

Мы постарались помочь читателю в истолковании констант ионизации, показать, как они влияют на растворимость (глава 6), как можно вычислить степень ионизации при любом значении pH (приложение IV) и как константы ионизации могут помочь при определении строения веществ (глава 8). Сведены в таблицы 400 известных констант (стр. 116).

Настоящая книга является практическим руководством; о теории же ионизации (глава I) можно подробнее прочесть в книгах Р. П. Белла «Кислоты и основания» и В. Гоулда «Измерения pH»[1], а также в монографии Робинсона и Стоука «Растворы электролитов»[2].

Последняя глава посвящена определению констант устойчивости металлических комплексов путем измерения концентрации протонов, оторвавшихся при образовании комплекса. Определение констант осуществляется с помощью потенциометрических методов, описанных в главах 2 и 3.

Авторы старались придерживаться приемлемых норм точности, ибо как чрезмерная точность, так и расплывчатость определений лишены смысла. Только в лабораториях, специально оборудованных для получения констант очень высокой точности, можно максимально усовершенствовать технику определений, а потому здесь их не описывали. Одиако авторы считают, что данная книга поможет читателям избежать ошибок при определении констант, часто встречающихся в научной литературе.

---

[1] R. P. Bell, Acids and Bases; V. Gold, pH Measurements, Methuen Chemical Monographs, 1952.

[2] R. A. Robinson, R. H. Stoke, Elektrolyte Solutions, London, Butterworth, 1959.

ВВЕДЕНИЕ

Что означает термин «константы ионизации»?

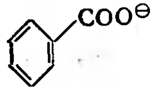
В этой книге под термином константы ионизации понимаются те констаиты, которые употребляются для измерения силы кислот и оснований. Их часто не совсем верно называют константами диссоциации, но этот термин неточен, так как ионизация— это небольшой участок обширного поля явления диссоциации. Например, субстраты — это продукты диссоциации энзимов, мицеллы диссоциируют на мономеры и при температуре около 700° С молекулы иода диссоциируют на атомы. Известно множество таких равновесных процессов, и исследователи прилагают большие усилия для определения соответствующих констант диссоциации. Подавляющая часть таких процессов является диссоциацией, но не ионизацией. С другой стороны, цвиттерионы — продукт ионизации, но не диссоциации. Следовательно, в данном случае термин константа диссоциации — не подходящий синоним, хотя иногда он и употребляется.

Термин «константа ионизации» может вызвать некоторые возражения в случае, когда константа характеризует равновесие, в котором один ион превращается в другой [см. уравнение (1.5)]. Эта трудность, однако, исчезает, если определять термин «константа ионизации» как относящийся лишь к протону или иону гидроксила. В таких случаях, как уравнение (1.5), может быть предложен и другой термин — «константа кислотности». Однако это выражение не нашло широкого распространения. Мы предпочитаем термин «константа ионизации» как мерило силы кислот и оснований.

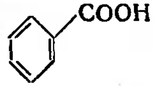
Цель определения констант ионизации

Константа ионизации показывает соотношение ионов, на которые распадается вещество, и недиссоциированных молекул, при любом выбранном значении pH. Так, если константа ионизации бензойной кислоты $7{,}6 \cdot 10^{-5}$, то можно быстро подсчитать, что при pH = 5 89% вещества находится в форме аниона (I) и

11% в форме нейтральных молекул (II)



(I)



(II)

Такой способ информации во многих случаях полезен. Так как различные ионы имеют разные ультрафиолетовые спектры, правильные спектрофотометрические определения могут быть сделаны лишь в том случае, если помнить значение константы ионизации. Ионы данного вещества отличаются также и по другим физическим, химическим и биологическим свойствам[1]. Константа ионизации (при определении интервала pH, в котором вещество меньше всего ионизировано) указывает условия выделения его с максимальным выходом (см. главу 6). Это имеет большое значение в препаративной химии.

Константы ионизации часто используются для установления строения вновь выделенных веществ (см. главу 8), они также могут помочь для подтверждения идентичности двух веществ, не имеющих температуры плавления.

Краткое изложение химических основ ионизации

Равновесие процесса ионизации для различных кислот можно представить в общем виде:

$$HA \rightleftarrows H^{\oplus} + A^{\ominus} \tag{1.1}$$

Например, при ионизации уксусной кислоты в водном растворе образуются протоны ($H^{\oplus}$) и ацетат-ионы ($CH_3COO^{\ominus}$), которые дают с ионизированной уксусной кислотой равновесную смесь. Перед обсуждением количественной стороны этого равновесия будет приведено краткое описание химических основ ионизации.

Многие вещества при растворении их в воде не повышают ее электропроводности. Такие вещества называются неэлектролитами. Они понижают температуру замерзания воды пропорционально их молярной концентрации. Эфир, хлороформ и бензол — типичные неэлектролиты.

Кислоты, основания и соли повышают электропроводность воды при растворении их в ней. Такие вещества называются электролитами. Все электролиты понижают температуру замерзания воды гораздо больше, чем следовало ожидать, исходя из их молярной концентрации. Например, соляная кислота, едкий натр, хлорид натрия — понижают температуру замерзания вдвое больше против ожидаемого. Это открытие привело шведского

[1] Albert, Selective Toxicity, London, Methuen, 1960.

химика Аррениуса к созданию теории ионизации электролитов (1884—1887 гг.), далее развитую Бренстедом, Лоури, Дебаем и другими[2]. Исходя из этой теории, предполагают, что в водном растворе нет молекул хлорида натрия, а содержатся лишь $Na^{\oplus}$ и $Cl^{\ominus}$; нет молекул хлористого водорода, а только $H^{\oplus}$ и $Cl^{\ominus}$; нет молекул едкого натра, но только $Na^{\oplus}$ и $OH^{\ominus}$. Концентрированные растворы (т. е. концентрированнее 0,01 *M*) показывают отклонение от идеального поведения не потому, что образуются нейтральные молекулы, а из-за различных межионных притяжений и отталкиваний.

Сульфат натрия дает депрессию в 3 раза большую, чем можно ожидать от молекулы Na_2SO_4. Было показано, что он расщепляется на два иона $Na^{\oplus}$ и один ион $SO_4^{\ominus\ominus}$.

Обычно все соли в водных растворах полностью ионизированы[3], хотя встречаются и исключения, как например, хлориды ртути, кадмия и свинца. Поливалентные катионы металлов образуют комплексы со щавелевой кислотой, фосфорной кислотой и другими лигандами; комплексы эти обычно имеют кольчатое строение (см. главу 9). Они не являются солями и имеют малую склонность к ионизации.

В противоположность солям, многие кислоты и основания не полностью ионизированы в растворах. Сильные кислоты и сильные основания (например, едкий натр и соляная кислота) полностью ионизированы в интервале pH = 0 — 14. Но слабые и умеренно сильные кислоты и основания ионизированы неполностью, хотя степень ионизации их в разбавленных растворах больше, чем в концентрированных. Кроме того, соли, полученные из слабой кислоты или из слабого основания, в растворе нестойки и частично гидролизуются до кислот и оснований. Таким образом, полностью ионизированные соли могут давать кислоту или основание, которые ионизированы неполностью. Поскольку все описанные процессы являются быстрыми и равновесными, положение не так сложно, как это может показаться. В самом деле, степень ионизации в растворе зависит лишь от двух факторов: от значений pH и pK. Последнее, как это показано уравнением (1.3), является постоянным для любой данной кислоты или основания. Следовательно, для известного значения pH степень ионизации зависит только от природы кислоты (или основания), независимо от того, была ли она предварительно нейтрализована. Например, соотношение ацетат-ионов и молекул уксусной кислоты будет одним и тем же при добавлении ацетата натрия, ацетата калия или уксусной кислоты к воде, заданное значение pH которой поддерживается

[2] R. P. Bell, Acids and Bases, London, Methuen, 1952.
[3] Brönsted, Physical Chemistry, London, Heinemann, 1937.

постоянным. Если значение pH раствора увеличивается, то соотношение ионов и молекул также возрастает, однако это новое соотношение не зависит от того, получен ли раствор из уксусной кислоты или из какой-нибудь ее соли. Это вытекает из закона действия масс.

Существенной частью любой теории ионизации является применение закона действия масс для описания установившегося ионного равновесия. Так, произведение концентраций ионов, образовавшихся при ионизации уксусной кислоты, находится в постоянном соотношении с концентрацией неионизированных молекул. Следовательно, утверждая, что концентрация неионизированной кислоты $[CH_3COOH]$ равна какой-то определенной величине, мы подразумеваем, что произведение концентрации ионов $[H^{\oplus}]$ $[CH_3COO^{\ominus}]$ также равно определенной величине, которая находится в постоянном соотношении с первой. Это соотношение названо кислотной константой ионизации (K_a) или просто константой ионизации

$$K_a = \frac{[H^{\oplus}][CH_3COO^{\ominus}]}{[CH_3COOH]} \qquad (1.2)$$

Для уксусной кислоты, как было найдено экспериментально, K_a равна $1{,}75 \cdot 10^{-5}$ *моль/л* (при 20° C) *. Для определения константы ионизации любой кислоты выражение (1.2) может быть представлено в общей форме

$$K_a = \frac{[H^{\oplus}][A^{\ominus}]}{[HA]}$$

откуда

$$pK_a = pH + \lg\,[HA] - \lg\,[A^{\ominus}] \qquad (1.3)$$

где $A^{\ominus}$ — любой анион;

p — отрицательный логарифм **.

Как будет далее показано, в водном растворе все три компонента равновесия гидратированы, а потому $H^{\oplus}$ используется лишь как сокращенное обозначение $H_3O^{\oplus}$ или $(H^{\oplus}, H_2O)$.

Классические и термодинамические константы

Уравнение (1.3) является лишь приближенным, так как закон действия масс основан на понятии об «активной массе», противопоставляемой концентрации. Поэтому правильнее писать

$$K_a^T = \frac{{}^aH^{\oplus}\,{}^aA^{\ominus}}{{}^aHA} \quad \text{или} \quad K_a^T = \frac{\{H^{\oplus}\}\,\{A^{\ominus}\}}{\{HA\}} \qquad (1.4)$$

где ${}^aH^{\oplus}$, ${}^aA^{\ominus}$ и ${}^aHA$ — соответственно, активности протона, аниона и кислоты.

Уравнение (1.4) математически выражает то, что не все частицы в уравнении (1.3) полностью свободны. При изучении физических свойств стало известно, что отклонение от идеального состояния увеличивается с возрастанием концентрации. Поэтому K_a, вычисленная по уравнению (1.3), названа концентрационной константой ионизации (K_a^C), так как она изменяется при разбавлении *. K_a^T, подсчитанная по уравнению (1.4), называется термодинамической константой и не зависит от концентрации. При бесконечном разбавлении концентрационная константа становится равной термодинамической константе. Для одноосновных кислот и оснований разница между этими двумя константами обычно мала уже при 0,01 *M* и почти неразличима при 0,001 *M* (см. главу 3, стр. 56). Мы рекомендуем применять уравнение (1.3) при следующих условиях:

а) константы должны определяться в растворах, концентрация которых не превышает 0,01 *моль/л*;

б) в растворе должны находиться лишь одновалентные ионы.

Следует отметить только то, что при любых разбавлениях активность нейтральных молекул не отличается заметно от их концентрации и что значение pH, полученное обычными методами, характеризует активность ионов водорода, а не их концентрацию, хотя, как правило, эти две величины значительно не отличаются. Следовательно, величина, обозначаемая $[A^{\ominus}]$, непригодна для уравнения (1.4).

Основания

Для оснований положение ионного равновесия также может быть описано кислотной константой ионизации. Например, аммиак — основание, которое, присоединяя протон, образует ион аммония. Однако ион аммония $(NH_4^{\oplus})$ можно рассматривать и как слабую кислоту, которая способна частично ионизировать в водном растворе, давая ионы водорода и молекулы аммиака. Поэтому:

$$K_a = \frac{[H^{\oplus}][NH_3]}{[NH_4^{\oplus}]} \qquad (1.5)$$

---

* Далее размерности констант ионизации для краткости не указываются.

** Для целей, изложенных в главах 1 и 2, может быть взят отрицательный логарифм концентрации ионов водорода. Более точное определение дается уравнением (3,9) на стр. 55.

* Концентрационную константу иногда называют «классической константой», что соответствует также «кажущейся константе», однако и тот, и другой термин нежелательны.

Экспериментально было найдено, что эта константа равна $5{,}5 \cdot 10^{-10}$ (при 25° С). Уравнение (1.5) может быть изображено в более общем виде:

$$K_{в} = \frac{[H^{\oplus}][B]}{[BH^{\oplus}]} \qquad (1.6)$$

Такое использование констант кислотности для характеристики ионизации оснований было введено в 1923 г. Бренстедом, который увидел, насколько удобно выражать степень ионизации кислот и оснований в одной шкале, подобно тому, как значение pH одинаково хорошо характеризует и кислотность, и основность. Формальное сходство между процессами, описанными уравнениями (1.3) и (1.6), заключается в том, что в обоих случаях частицы, соответствующие написанным в знаменателе, при ионизации распадаются на протон и новое вещество, которое отличается по составу от исходного на ион водорода. Раньше исследователи пользовались для описания ионизации оснований другой константой ($K_{в}$). Для аммиака она может быть выражена уравнением:

$$K_{в} = \frac{[OH^{\ominus}][NH_4^{\oplus}]}{[NH_4OH]} \qquad (1.7)$$

и, как было найдено экспериментально, $K_{в} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ (при 25° С). Величину $K_{в}$ как количественную характеристику ионизации оснований применять не следует, потому что она не затрагивает сущности процесса. Сущность его заключается в том, что любая кислота при ионизации дает протоны, а основание присоединяет их. Следовательно, кислоты и основания могут быть количественно охарактеризованы по их сродству к протону. Эта взаимосвязь требует использования единых констант кислотности (K_{a}) для кислот и оснований.

Величина pK

Константы ионизации — малые, а потому неудобные величины; обычно пользуются их отрицательными логарифмами (известными как pK_{a}), которые удобны как в произношении, так и в написании [см. уравнение (1.3)]. Так, значение pK_{a} уксусной кислоты равно 4,76, что гораздо удобнее, чем выражение для ее константы ионизации $1{,}75 \cdot 10^{-5}$. Значение pK_{a} аммиака составляет 9,26, что удобнее константы ионизации $5{,}5 \cdot 10^{-10}$. Раньше для оснований приводились значения $pK_{в}$ (например, 4,74 для аммиака при 25° С). Теперь их можно превратить в величины pK_{a}, вычитая из отрицательного логарифма ионного произведения воды (K_{w}) для соответствующей температуры. Величина pK_{w} равна 14,17 при 20° С и 13,62 при 37° С (см. Приложение II). Тогда при 20° С

$$pK_{a} + pK_{в} = 14{,}17 \qquad (1.8)$$

Очевидно, что величина pK_{a} удобнее для сравнения силы кислот (или оснований). Чем сильнее кислота, тем ниже ее pK_{a}; чем сильнее основание, тем выше его pK_{a}.

Форма кривых титрования. В тех случаях, когда кислота или основание ионизированы в растворе наполовину, значение pH раствора равно величине pK_{a} кислоты или основания. Если кислота ионизирована на 10% (основание на 90%), значение pH на единицу ниже величины pK_{a}. Если же кислота ионизирована на 90% (основание на 10%), значение pH на единицу выше величины pK_{a}. Когда кислота диссоциирована на 1%, величина pH на 2 единицы ниже pK_{a}; когда она диссоциирована на 0,1%, величина pH на 3 единицы ниже pK_{a} и т. д. Основываясь на этих данных, легко представить себе форму кривой нейтрализации кислоты (основания) при условии, что кислота не слишком слабая (рис. 1.1).

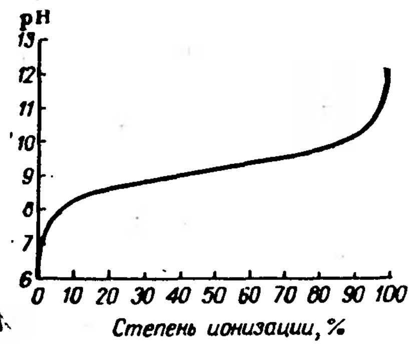


Рис. 1.1. Типичная кривая, полученная при потенциометрическом титровании кислоты (борная кислота, $pK_{a} = 9{,}2$ при 20° С).

Взаимный пересчет величин K_{a} и pK_{a}

Для пересчета K_{a} и pK_{a} следует взять логарифм константы с обратным знаком. Например, уксусная кислота имеет константу ионизации $1{,}75 \cdot 10^{-5}$; логарифм ее $\bar{5}{,}2430$; если взять эту величину с обратным знаком, то получим 4,7570. Это и есть pK_{a} для уксусной кислоты. Основность, выраженная через pK_{a}, пересчитывается таким же образом.

Для пересчета pK_{a} в K_{a} берут pK_{a} с обратным знаком и находят антилогарифм полученного числа. В качестве примера приводим результаты такого пересчета для некоторых веществ:

	pK_{a} (20° С)	K_{a}
Бензойная кислота	4,12	$7{,}6 \cdot 10^{-5}$
n-Нитроанилин	1,01	$9{,}8 \cdot 10^{-2}$
Аммиак	9,36	$4{,}4 \cdot 10^{-10}$
n-Крезол	10,14	$7{,}2 \cdot 10^{-11}$
Метиламин	10,81	$1{,}5 \cdot 10^{-11}$

В тех случаях, когда основания охарактеризованы величиной $K_{в}$, удобнее сначала перевести $K_{в}$ в $pK_{в}$ (точно так же, как это описано для pK_{a}), а уже затем пересчитать $pK_{в}$ в pK_{a}, вычитая полученный результат из 14,17 (для 20° С) или 14,00 (для 25° С). Например, известно значение $K_{в} = 1{,}5 \cdot 10^{-5}$ для аммиака при 20° С. Логарифм этой величины $\bar{5}{,}1761$. Если взять ее с обратным знаком, то получится 4,8239. Вычитание 4,82 из 14,17 дает значение pK_{a} для 20° С, равное 9,35.

Расчет количества ионизированной формы

В Приложении IV (стр. 164) указано процентное содержание (кислоты или основания) ионизированной формы α для различных значений pH и pK_a. Эти величины сосчитаны по уравнению (1.9) для оснований и по уравнению (1.10) для кислот:

$$\alpha = \frac{100}{1 + \operatorname{antilg}(pH - pK_a)} \tag{1.9}$$

$$\alpha = \frac{100}{1 + \operatorname{antilg}(pK_a - pH)} \tag{1.10}$$

На основании этих уравнений, рис. 1.1 и Приложения IV можно придти к выводу о том, что малое изменение величины pH приводит к большому изменению величины α. Это особенно важно в том случае, когда величины pH и pK близки (обычно вблизи точки полунейтрализации).

В табл. 1.1 даны приближенные значения pK_a некоторых обычных кислот и оснований. Кислоты и основания одинаковой силы * помещены друг против друга.

Таблица 1.1

Сила некоторых обычных кислот и оснований (приближенные значения)

Кислоты	pK_a	Основания	pK_a
Соляная кислота *		Едкий натр *	
Щавелевая кислота	2	Ацетамидин	12
		Этиламин	11
Уксусная кислота	5	Аммиак	9
Угольная кислота	6	Многие алкалоиды	8
Синильная кислота, борная кислота	9	Анилин, пиридин	5
Фенол	10		
Сахароза	13	*n*-Нитроанилин	1

* Полностью ионизированы; pK_a не может быть просто измерено.

Наиболее распространенные методы определения константы ионизации

Наиболее удобным методом определения констант ионизации является потенциометрическое титрование (главы 2 и 3). Для потенциометрического титрования необходимы два электрода. Наиболее удобной парой являются стеклянный и каломельный электроды. Не рекомендуется использовать для обычных целей водородный электрод вместо стеклянного, так как он более капризен в работе и часто дает неверные показания вследствие гидрирования определяемого вещества. Помимо использования в качестве основного стандарта, главная ценность водородного электрода заключается в возможности применения его для определения констант ионизации очень слабых кислот и очень сильных оснований, особенно для веществ, pK_a которых 11 или больше (стр. 46). В интервале pH = 12—14 стеклянный электрод неточен. Серебряный электрод в некоторых случаях предпочтительнее, чем каломельный. Хингидронный и сурьмяный электроды сейчас применяются редко.

* Желательно знать эту таблицу наизусть для того, чтобы иметь эталонные (контрольные) точки при оценке новых значений pK. Более полные и точные данные о константах ионизации большего количества веществ приведены в главе 8.

Использование индикаторов вместо электродов для наблюдения за изменением pH при титровании также является одной из форм потенциометрии. Однако этот метод весьма чувствителен и дает хорошие результаты только в опытных руках[4] и сейчас он используется гораздо реже, чем прежде. Специальная область применения этого метода — определение кислотной функции растворов концентрированных кислот (стр. 67).

В то время как потенциометрическое определение константы ионизации занимает всего лишь 20 *мин*, применение спектрофотометрического метода в ультрафиолетовой области спектра для той же цели требует большую часть рабочего дня. Тем не менее, этот метод оказывается удобным для определения констант плохо растворимых веществ, а также для работы при очень малых или очень больших значениях pH, когда стеклянный электрод непригоден. Спектрофотометрический метод может быть использован лишь в тех случаях, когда вещество поглощает свет в ультрафиолетовой или видимой области и максимумы поглощения соответствующих ионных форм находятся на различных длинах волн. Спектрофотометрические определения всегда связаны с потенциометрическими, поскольку спектральные измерения проводятся в буферных растворах, значения pH которых определяются потенциометрически. Потенциометрическое определение констант ионизации путем измерения концентрации ионов водорода не связано непосредственно с определением неизвестных (исследуемых) веществ. При спектрофотометрическом же методе измеряются сдвиги спектральных линий, обязанные присоединению протона к неизвестному (исследуемому) веществу (глава 4). Рамановские спектры и ядерный магнитный резонанс позволяют определять константы ионизации даже таких сильных кислот, как азотная и трифторуксусная[5].

Определение констант ионизации с помощью кондуктометрического метода (см. главу 5) занимает обычно несколько больше

[4] Kolthoff, Biochem. Z., 162, 289 (1925).
[5] Redlich, Hood, Disc. Farad. Soc., 24, 87 (1957).

времени, нежели потенциометрическое определение. Это менее гибкий и удобный метод, но он полезен при работе со слабыми кислотами ($pK_a > 12$). Большая часть констант ионизации, определенных до 1930 г., была найдена именно этим методом, но многие из полученных значений оказались неточными. Тем не менее и этот метод может дать точные результаты, если пользоваться им с особенной тщательностью и осторожностью.

Другим методом определения констант является измерение возрастания растворимости в воде исследуемого вещества при различных значениях pH раствора (глава 6). Этот метод не так точен, как потенциометрический, спектрофотометрический и кондуктометрический, но бывает полезен в тех случаях (к счастью, редких), когда вещество слишком мало растворимо в воде для того, чтобы использовать потенциометрический или кондуктометрический метод, и спектр его непригоден для определения. Катализ гидролиза эфиров, дисахаридов и глюкозидов как метод измерения констант ионизации представляет лишь исторический интерес. В ряде случаев этот метод приводил к очень грубым ошибкам.

Оценка необходимой степени точности

После получения серии результатов, исследователь должен быстро решить, достаточно ли они хороши для его целей, или опыт следует повторить, несколько изменив условия его проведения. Исходя из личного опыта, можно утверждать, что если в серии результатов, полученных в одном эксперименте, наблюдается большой разброс, то в итоге это обычно приводит к гораздо большей ошибке, чем можно было ожидать. Так, если значение pK_a получилось равным $7{,}83 \pm 0{,}2$ (где 0,2 — разброс или площадь рассеяния), то столь же вероятно, что истинное значение pK_a лежит вне пределов 7,63—8,03, как и внутри них. Таким образом, такая степень точности ($\pm 0{,}2$) совершенно недостаточна. Не надо впадать и в другую крайность, пытаясь определить константу ионизации с разбросом меньше, чем $\pm 0{,}01$. На такое определение можно потратить много недель и даже месяцев, а усилия будут оправданы лишь в том случае, если конечной целью было установление международного стандарта или какая-то специальная калибровка. Очевидно, должен существовать какой-то средний путь. Многие читатели этой книги захотят получить достоверные результаты, которые смогут повторить и другие исследователи. В то же время, они захотят достичь этих результатов за возможно короткое время. Очевидно, что в серии результатов, полученных в одном опыте, недопустим больший разброс значений, чем $\pm 0{,}06$. Вообще следует обсуждать и сравнивать серии результатов, полученных одним методом, так как при разных методах исследования они могут различаться.

Для того чтобы определить разброс значений, надо найти антилогарифм для каждой величины pK_a в серии, определить среднюю величину и взять логарифм этой средней величины. Наибольшее отклонение значений pK_a в серии от найденной величины и есть ее разброс (рассеяние). Так, если найдено, что средняя величина равна 3,93, а девять значений pK_a в серии (из которых и была найдена средняя величина) соответственно 3,91; 3,91; 3,93; 3,95; 3,94; 3,96; 3,97; 3,94; 3,91, то величина 3,97 имеет наибольшее отклонение (0,04), а потому разброс будет $\pm 0{,}04$ (или $+0{,}04$ и $-0{,}02$), и значение pK_a следует написать как $3{,}93 \pm 0{,}04$.

Пример, приведенный ниже, иллюстрирует ошибку, которая получится, если брать среднюю величину логарифмов, вместо того, чтобы сначала превратить эти величины в антилогарифмы. Если взять две величины pK_a 2,10 и 2,90 и их сумму разделить на 2, то получим величину 2,50, являющуюся не средним арифметическим, а квадратным корнем. Вместо этого нужно было превратить величины pK_a в их антилогарифмы ($126 + 794$) и их сумму разделить пополам (460). Логарифм 460 равен 2,66, что является правильной средней величиной.

Некоторые авторы любят сообщать свои константы с «вероятной ошибкой» вместо указания разброса. Использование вероятной ошибки предполагает меньшие отклонения, чем в действительности, что скрывает от читателя полезную информацию о максимальной ошибке. Вероятная ошибка получается вычитанием средней величины pK_a из каждого значения pK_a в серии (без учета знака). Сумма этих отклонений затем умножается на 3 и делится на произведение числа величин в серии на корень квадратный из их числа. Так, если в приведенном выше примере величину 3,93 вычесть из девяти значений в серии, а результаты сложить без учета знака, то получим $\Sigma = 0{,}17$. Вероятная ошибка будет:

$$\frac{3 \cdot 0{,}17}{9\sqrt{9}} = \frac{0{,}51}{27} = 0{,}02$$

«Степень точности», которая рассчитывается как частное от деления вероятной ошибки на среднее значение, является еще меньшей величиной, и указание этой величины опять-таки менее полезно, чем указание разброса. Для нас очевидно, что большую часть значений необходимо сообщать с указанием максимальной величины разброса.

Влияние температуры на константы ионизации

Константы ионизации варьируют с температурой. Корреляционная кривая обычно имеет форму параболы с размытым максимумом. Для многих кислот, включая все карбоновые кислоты, этот максимум лежит при температуре около 20—25° С, а потому константы ионизации таких веществ можно определять без особенно тщательного контроля температуры. Так, первое значение pK_a лимонной кислоты изменяется в пределах 4,44—4,47 при изменении температуры от 12,5 до 91° С. Фенол, однако, становится кислее на 0,012 единицы pK_a с увеличением температуры на каждый градус. Некоторые неорганические кислоты (например, фосфорная) нечувствительны к температуре, в то время как борная кислота становится сильнее примерно на 0,006 единиц с увеличением температуры на 1 *град*.

Азотсодержащие основания чувствительны к изменению температуры, становясь слабее с повышением ее. Так, pK_a анилина составляет 4,66 при 20 °С и 4,52 при 30 °С. Температурный эффект больше у сильных и меньше у слабых оснований. Температурные коэффициенты большого числа оснований (включая алкиламины, анилин и пиридин), определенные в воде в интервале температур 19—30 °С, приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Температурные коэффициенты для азотсодержащих оснований при 0—40°С [6]

pK_a	Вычесть при увеличении температуры на каждый градус	pK_a	Вычесть при увеличении температуры на каждый градус
3,3	0,04	6,6	0,017
4,2	0,013	7,5	0,018
4,6	0,014	9,0	0,020
5,0	0,015	10,0	0,021
5,8	0,016	11,0	0,022

[6] Hall, Sprinkle, J. Am. Chem. Soc., 54, 3469 (1932).

Данные табл. 1.2 не только иллюстрируют зависимость коэффициента от величины pK_a, но и позволяют грубо пересчитать величину константы с одной температуры на другую.

Из сказанного выше ясно, что при настройке потенциометра по боратному буферному раствору, а также при определении констант ионизации всех оснований и многих кислот необходим тщательный контроль температуры.

Глава 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ИОНИЗАЦИИ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ СО СТЕКЛЯННЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

Лучший способ определения констант ионизации — потенциометрия. Этот метод определения занимает мало времени. Основным прибором в оборудовании потенциометрического титрования является потенциометрический прибор, который обычно называют pH-метром. При правильной эксплуатации этот прибор может давать вполне приемлемые результаты. Более точные результаты можно получить с помощью вибрационного электрометра * (электрометра с динамическим конденсатором) (глава 3).

Водородный электрод является стандартом, на котором основаны все определения pH. Раствор, в котором хотят произвести измерения, насыщают водородом и помещают в атмосферу этого газа. Электрод состоит из мелко измельченной платины, нанесенной на платиновую пластинку. Он обладает способностью превращать водород в ионы водорода:

$$H_2 \rightleftarrows 2H^{\oplus} + 2e \tag{2.1}$$

Металлическая пластинка приобретает при этом свободный электрический заряд ($2e$). Увеличение заряда происходит до тех пор, пока электрический потенциал между пластинкой и раствором не достигнет величины, препятствующей дальнейшему накоплению заряда. Этот потенциал является мерой тенденции водорода расщепляться на ионы и, таким образом, переходить в раствор. Если водород находится под атмосферным давлением и потенциал электрода равен E (в *в*), то

$$E = -\frac{RT}{F} \ln \{H^{\oplus}\} \tag{2.2}$$

где T — абсолютная температура, °К;
R — газовая постоянная;
F — постоянная Фарадея.

* [Однако следует отметить, что вибрационный электрометр в 4 раза дороже pH-метра. — *Прим. автора*].

Для измерения этого потенциала платиновую пластину соединяют с измерительным устройством, которым обычно является потенциометр с гальванометром высокого сопротивления. Цепь заканчивается каломельным электродом с постоянным потенциалом. Значение pH исследуемого раствора (при 25° C) рассчитывают по формуле

$$-\lg\{H^{\oplus}\} = pH - \frac{E_0 - E_к}{0{,}0591} \qquad (2.3)$$

где E_0 — наблюдаемый потенциал, *в*;
$E_к$ — потенциал каломельного электрода в условиях эксперимента, *в*.

Аппаратура общего назначения

Использование водородного электрода для определения констант ионизации описано на стр. 46. Этот электрод неудобен в работе, так как он легко отравляется, а часто и взаимодействует с исследуемым веществом.

В промышленных и обычных лабораторных приборах вместо водородного широко применяется стеклянный электрод. Он состоит из тонкостенной колбочки (пузырька), изготовленной из мягкого стекла, содержащей соляную кислоту, в которую погружен маленький серебряный электрод. Цепь заканчивается каломельным или хлорсеребряным электродом. Потенциал стеклянной мембраны, в основном, пропорционален величине pH раствора. Однако при высоком соотношении ионов натрия и водорода ионы натрия внедряются в мембрану, что приводит к неверным результатам. По этой причине едкое кали при потенциометрическом титровании предпочтительнее нежели едкий натр, так как относительно высокое содержание ионов калия не влияет значительно на точность показаний. Гидрат окиси тетраэтиламмония дает еще меньшую ошибку, чем едкое кали, однако растворы его неудобны для практического использования * вследствие их нестойкости.

Потенциал, создаваемый ионами водорода в растворе, измеряют с помощью потенциометра, конструкция которого основана на применении электронных ламп. Зависимость между потенциалом стеклянного электрода и величиной pH раствора имеет общую форму, представленную уравнением (2.3), однако, включает также некоторые изменяющиеся величины, как, например, потенциал асимметрии и др. Поэтому стеклянный электрод не может быть использован как стандартный, но позволяет воспользоваться очень удобным способом сравнения значений pH серии растворов. Для того чтобы воспользоваться этим путем, электрод калибруют до и после измерения по двум известным буферным растворам, значение pH одного из которых должно лежать близко к области измерения.

Для потенциометрического титрования пригоден не любой pH-метр, так как техника титрования требует, чтобы показания прибора были устойчивыми и прибор сохранял постоянные показания при замере по контрольному буферному раствору так долго, как это необходимо для определения pK_a. Стабильность показания pH-метра может быть проверена путем подключения его к аккумулятору и заземлению с помощью трех проводов; pH-метр оставляют включенным на 0,5 или 1 *ч*. После проверки по встроенному стандартному элементу («сползания» стрелки не должно иметь места) цепь уравновешивается по стеклянному и каломельному электродам, погруженным в 0,05 *М* раствор бифталата калия. Шкалу потенциометра устанавливают на значение pH = 4,00. Через 1 *ч* показания прибора должны повториться с точностью до 0,01 единицы pH без какой-либо дополнительной настройки. (Если показания прибора становятся нестабильными лишь иногда, то причиной этого может быть недозарядка или перезарядка батарей.) Толчок или вибрация могут нарушить настройку pH-метра, вследствие изменения расстояния между сеткой и нитью накала в электронной лампе. Поэтому для целей титрования pH-метр лучше устанавливать на коврике из пористой резины в небольшой тихой комнате и обязательно на прочном массивном столе. Хотя имеются несколько моделей pH-метров, пригодных для титрования, предпочтение следует отдать pH-метру Cambridge Bench Pattern с градуировкой 0,02 единицы pH. Другим очень хорошим, но более дорогим прибором является Company's Model pH-M4, который имеет шкалу с делениями 0,01 единицы pH, выполнен на полупроводниках и работает на сухих элементах. pH-Метры с питанием от общей сети обычно недостаточно стабильны в работе, а некоторые модели к тому же и дороги. Примером такого потенциометра высшего класса является Universal pH-meter model 22, выпускаемый Radiometer Company в Копенгагене. Он не дает никаких отклонений в показаниях и не требует предварительного прогрева перед работой, однако шкала его градуирована в слишком больших единицах (0,05 pH). Приборов для автоматического титрования, не имеющих устройств для варьирования скорости титрования, следует избегать, поскольку они исключают контроль, осуществляемый человеком, тогда как он в высшей степени необходим для гарантированно точной работы.

* При определении величины pK_a сильных органических оснований ошибки, обязанной присутствию в растворе неорганических катионов, можно избежать, если измерять величины pH после добавления эквивалентного количества соляной кислоты к свободному основанию десятью равными порциями [см. Searles, Tamres, Block, Quarterman, J. Am. Chem. Soc., 78, 4917 (1956)].

В качестве пары электродов авторы рекомендовали каломельный* (с пробкой из пористой керамики) и стеклянный электроды. Последний должен иметь коаксиальный провод для избежания емкостного эффекта. Провода на каждом из электродов должны быть ~ 1 *м* длиной. Стеклянный электрод лучше брать общего типа, так как он не подвергается действию кислот. Срок службы такого электрода при постоянной работе может достигать 3 месяцев. Пригодность электрода для работы можно определить следующим образом. Электрод погружают в 0,05 *М* раствор бифталата калия и регулируют шкалу потенциометра на pH = 4,00, а затем моют электрод и помещают его в 0,05 *М* раствор бората калия (буры). Прибор *без какого-либо дополнительного регулирования* должен показать значение pH, данное в Приложении III (например, pH = 9,23 при 20° С). Если показания прибора будут отличаться от табличных более, чем на ± 0,01 единицы pH, электрод должен быть забракован.

Существуют специальные электроды для области значений pH выше 12. Они обладают уменьшенной проницаемостью по отношению к ионам калия, но нестойки в кислотах. Все электроды такого типа, как правило, быстро теряли чувствительность, несмотря на тщательный уход. Такие электроды можно проверить после контроля по фталатному и боратному, а также и по 0,01 *М* тринатрийфосфатному** буферным растворам. Если специальный стеклянный электрод хорошего качества, то он должен показать в последнем буферном растворе меньшее отклонение от точного значения pH (11,90 при 20° С и 11,72 при 25° С), чем отклонение, показанное обычным электродом, с которым одновременно проделали те же манипуляции. В то время, когда электроды не используются, их следует хранить в строгом соответствии с инструкциями изготовителя.

Титрование удобно проводить в высоких стаканах емкостью 100 и 50 *см*³. Стакан закрывают корковой пробкой с пятью просверленными отверстиями, из которых два предназначены для электродов, одно для подачи азота, одно — для термометра и одно — для бюретки или микрошприца. Электроды не должны слишком плотно сидеть в пробке. Их укрепляют с помощью пружинных зажимов на маленьком лабораторном штативе. Электроды присоединяют с помощью проводов к клеммам pH-метра, а штатив заземляют. Это устройство показано на рис. 2.1.

Перемешивание лучше всего осуществлять, барботируя через раствор слабую струю азота. Во время замера показаний при-

* Каломельный электрод легче воспроизводится, чем хлорсеребряный, который к тому же окисляется в кислых растворах и растворяется в аминах (см. Hill, Ives, J. Chem. Soc., 1951, 305).

** Na_2HPO_4 (1,419 *г*) и 0,1 н. NaOH (100 *см*³) в 1 *дм*³ воды.

бора подачу газа следует прекратить. Слишком сильная струя азота может привести к потере вместе с брызгами части раствора.

Азот сначала очищают, пропуская его через раствор Физера, который готовится растворением гидросульфита натрия (16 *г*), натриевой соли β-антрахинонсульфокислоты (0,8 *г*) и едкого натра (15 *г*) в воде (100 *см*³). Освобожденный таким образом от кислорода и двуокиси углерода азот следует очистить от капелек щелочного раствора пропусканием через небольшое количество воды.

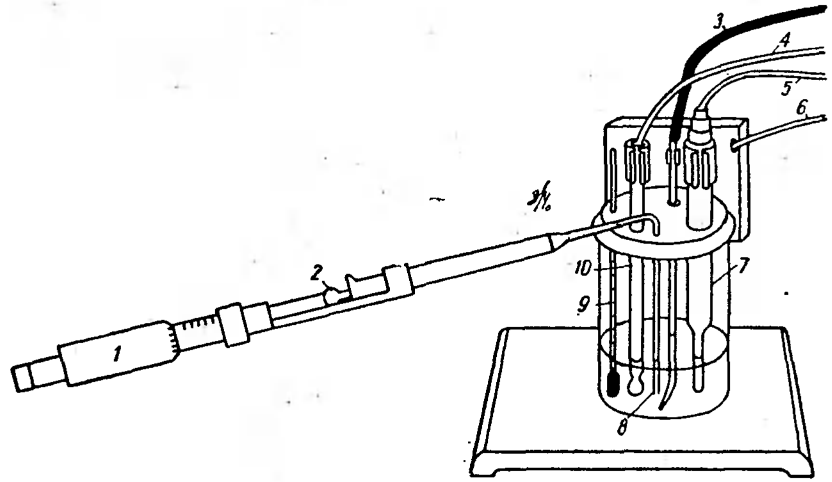


Рис. 2.1. Стандартиный прибор для титрования:

1 — верньер микрошприца; *2* — поршень микрошприца; *3* — трубка для ввода азота; *4* — коаксиальный провод к отрицательной клемме pH-метра; *5* — провод к положительной клемме pH-метра; *6* — провод для заземления; *7* — каломельный электрод; *8* — стеклянная игла микрошприца; *9* — термометр; *10* — стеклянный электрод.

Титрант (титрующий раствор), кислоту или щелочь, можно добавлять либо из бюретки, либо из микрошприца. Применение микрошприца с верньером особенно ценно в тех случаях, когда объем прибавляемого титранта мал. Если бюретка используется для дозирования щелочи, то ее следует защитить от попадания углекислого газа, как показано на рис. 2.2 (предохранительная трубка в нормальном положении закрыта пробкой). Мы пользуемся микрошприцем «Agla» (Burroughs Wellcome and Co) с коленчатой стеклянной иглой. Удобно иметь два таких шприца — один для щелочи и один для кислоты. Для того чтобы наполнить микрошприц раствором щелочи, избежав соприкосновения с углекислым газом, содержащимся в воздухе, нужен определенный навык, который приобретается со временем.

Как было объяснено выше, для получения достоверных результатов необходим строгий контроль температуры. В комнате, где проводят титрование, не должно быть сквозняка, а температуру в ней следует поддерживать строго постоянной. Предпочтительнее поддерживать в комнате температуру, близкую к температуре титрования (см. ниже), и относительную влажность в пределах от 20 до 60%. Приборы следует располагать в тех местах, куда не попадает прямой солнечный свет. Сосуд для титрования помещают в водяную баню, в которой поддерживается необходимая температура. Температуру на постоянном уровне можно поддерживать либо автоматически, либо вручную (добавляя горячую или холодную воду).

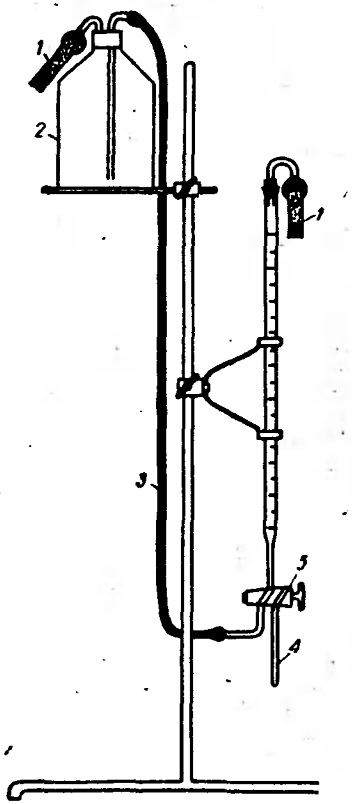


Рис. 2.2. Бюретка для раствора едкого кали:

1 — трубка с натронной известью; *2* — полиэтиленовая бутыль с 0,1 н. раствором KOH; *3* — резиновая трубка; *4* — носик бюретки; *5* — трехходовой кран.

Приготовление растворов

В том случае, когда титрантом является щелочь, раствор должен быть приготовлен из воды, не содержащей двуокиси углерода. Деминерализованная вода, полученная путем пропускания дистиллированной воды через ионообменную колонку, пригодна в том случае, если ее электропроводность достаточна мала (10^{-5} *ом*$^{-1}$). Такая не содержащая растворенных газов вода может быть получена иначе: дистиллированную воду следует энергично прокипятить в течение 5 *мин*, затем закрыть сосуд чистой резиновой пробкой и охладить. Таким способом приготовленная вода свободна также от кислорода и пригодна для титрования легко окисляющихся веществ. Титруемое вещество удобнее всего растворять, перемешивая раствор магнитной мешалкой, представляющей собой маленькую полоску железа, покрытую пластмассой. Мешалку эту помещают в сосуд для титрования и устанавливают ее на специальном магнитном устройстве. До полного растворения вещества электроды не следует опускать в сосуд. Перемешивание магнитной мешалкой при титровании лучше заменить пропусканием через раствор струи азота (см. выше), покрытую пластмассой мешалку можно не вынимать из сосуда.

Если для облегчения растворения вещества применялось нагревание, то раствор необходимо охладить до температуры титрования или несколько ниже ранее погружения в него электродов. Большинство стеклянных электродов дает эффект гистерезиса (запаздывания в достижении устойчивого равновесия) при охлаждении и стабильное значение pH не достигается в течение некоторого времени после охлаждения [1]. К счастью, гистерезиса не наблюдается при нагревании. Если температура комнаты для титрования не может поддерживаться равной температуре титрования или ниже ее, то стеклянный электрод следует хранить в термостате при температуре титрования.

Приготовление едкого кали, свободного от карбонатов

Несмотря на то, что получить свободный от карбонатов гидрат окиси натрия легче, чем гидрат окиси калия, именно последний употребляется в качестве щелочи при потенциометрическом титровании, так как применение его обеспечивает меньшую погрешность электрода в щелочных растворах. Имеющиеся в продаже палочки едкого кали обычно содержат карбонаты на поверхности. Это позволяет вымыть взвешенное количество плавленного едкого кали (смыв приблизительно 15% палочки), оттитровать промывные воды (а затем выкинуть их), и, таким образом, узнать, сколько воды следует добавить к оставшейся твердой щелочи, чтобы получить несколько концентрированнее, чем 0,1 н. раствор KOH. Дальнейшим разбавлением и титрованием получают точно 0,100 н. раствор KOH. Все эти операции следует проводить в простой по устройству аппаратуре, но обеспечивающей отсутствие контакта с углекислым газом, содержащимся в воздухе. Отсутствие карбонатов обычно подтверждается потенциометрическим титрованием аминокислоты (гистидина), значение pK_a которой 6,08 не может быть получено в присутствии двуокиси углерода. Для приготовления раствора щелочи нельзя рекомендовать только описанный выше метод, поскольку некоторые партии едкого кали могут иметь палочки с мелкими трещинами, что не позволяет вымыть все карбонаты. В таких случаях предпочтительнее ионообменный способ [2], изложенный ниже.

Гидрат окиси бария добавляют к раствору продажного едкого кали ч. д. а. Осадку карбоната бария дают осесть, а избыток ионов бария удаляют, пропуская раствор через колонку

[1] Irving, Williams, J. Chem. Soc., 1950, 2890.
[2] Armstrong, Chem. a. Ind., 1955, 1405.

с ионообменной смолой (Amberlite IR-120), которая представляет собой калиевую соль RSO_3K (где R — матрица смолы). Элюат представляет собой раствор чистого едкого кали, свободного от карбонатов.

а) Осаждение карбоната: аналитически чистое едкое кали (14 *г*) растворяют в деминерализованной воде (около 1,5 *дм*³) и в раствор добавляют аналитически чистый гидрат окиси бария (3 *г*). Суспензию встряхивают 15 *мин* в конической колбе, закрытой резиновой пробкой, сквозь которую пропущена стеклянная трубка, входящая внутрь колбы примерно на 5 *см*. Колбу переворачивают и оставляют стоять на ночь для того, чтобы осадок карбоната бария осел ниже уровня входящей трубки.

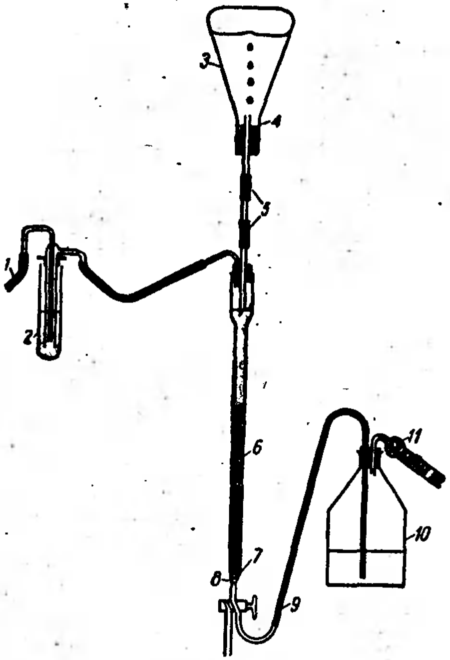


Рис. 2.3. Прибор для приготовления свободного от карбоиатов раствора едкого кали:

1 — трубка для ввода азота; *2* — регулятор давления с 1 и. раствором КОН; *3* — коиическая колба емкостью 2 *дм*³ с раствором едкого кали и гидроокиси бария; *4* — осадок карбоната бария; *5* и *9* — полиэтиленовые трубки; *6* — амберлитовая смола (IR-120) в форме калиевой солн; *7* — стеклянная бусинка; *8* — небольшое сужение; *10* — полнэтиленовая бутыль емкостью 2,2 *дм*³; *11* — трубка с натронной известью.

б) Приготовление смолы: амберлитовую смолу (Amberlite resin IR-120 H) (50 *см*³ аналитически чистой) замешивают в кашицу с водой и помещают в колонку, оканчивающуюся трехходовым краном. Смолу промывают 1 н. раствором соляной кислоты (1 *дм*³), а затем водой (~1,5 *дм*³) для удаления избытка кислоты. И, наконец, через колонку пропускают 0,2 н. раствор KCl (около 1,5 *дм*³) до тех пор, пока значение pH на входе и выходе из колонки не будет одинаково (обычно требуется около 1,3 *дм*³). Смолу оставляют стоять залитой раствором хлорида калия еще 1 *ч*, а затем промывают 200 *см*³ свежего раствора. Это обеспечивает переход смолы в калиевую форму. Избыток раствора хлорида калия удаляют промыванием колонны деминерализованной водой до тех пор, пока 100 *см*³ элюата не перестанут давать помутнения с подкисленным раствором нитрата серебра (требуется приблизительно 1,8 *дм*³ воды). Для того чтобы обеспечить получение свободной

от карбонатов воды, пропускание воды через ионообменную смолу осуществляют в атмосфере инертного газа, используя устройство, изображенное на рис. 2.3. Промывные воды выбрасывают.

в) Очистка свободного от карбонатов, но содержащего ионы бария раствора: коническую колбу, содержащую неочищенное едкое кали, присоединяют к верху колонны и раствор пропускают через ионообменную смолу. Первые 100 *см*³ отбрасывают, а остальное через полиэтиленовую трубку собирают в заполненную азотом полиэтиленовую бутыль емкостью 2 *дм*³, предварительно калиброванную по 100 *см*³ и снабженную трубкой с натронной известью. Когда содержимое конической колбы будет пропущено через колонну, к верхней части колонны с помощью полиэтиленового сифона, присоединяют калиброванную полиэтиленовую бутыль емкостью 500 *см*³, содержащую деминерализованную воду и снабженную трубкой с натронной известью. Смолу промывают водой (200 *см*³) и элюат присоединяют к раствору едкого кали в полиэтиленовой бутыли. Трубку, соединяющую колонну с полиэтиленовой бутылью, перекрывают с помощью винтового зажима и отсоединяют от колонны. Через раствор едкого кали в течение 10 *мин* барботируют азот и бутыль периодически взбалтывают для обеспечения однородности раствора. Затем бутыль присоединяют к бюретке емкостью 50 *см*³, и раствор едкого кали стандартизируют по аналитически чистому бифталату калия (высушенного при 120° С в течение 1 *ч*), используя в качестве индикатора фенолфталеин. Объем содержимого бутыли регулируют добавлением небольших порций очищенной воды до тех пор, пока раствор едкого кали не будет точно 0,1000 н.; нормальность проверяют после каждого добавления. Общий объем раствора около 2 *дм*³. Как было найдено нами, содержание карбонатов, определенное в 800 *см*³ раствора микровесовым методом (по привесу натронной извести после освобождения CO_2 избытком кислоты) составило менее одной части на тысячу.

Выбор концентрации для титрования

Если растворимость вещества позволяет, предпочтительно титровать его в 0,01 *М* концентрации. При этой концентрации эффект активности, как правило, мал (стр. 56). Однако можно использовать растворы с концентрацией до 0,1 *М*, если принимать во внимание поправку на активность, как это указано на стр. 56. Пределы, в которых pK_a можно определить достаточно точно с помощью стеклянного электрода, составляют, по нашему мнению, величины от 1,25 до 11,0. Однако при использовании водородного электрода можно определить pK_a до 13,65[3].

[3] Hall, Sprinkle, J. Am. Chem. Soc., 54, 3469 (1932); Thamsen, Acta chem. scand., 6, 270 (1952).

Вследствие малой растворимости вещества, может оказаться желательным титровать более разбавленный, чем 0,01 *М* раствор. Предварительное титрование должно показать в этом случае, можно ли ожидать точных результатов при таком разбавлении. Если возникают какие-либо сомнения, следует сравнить значения pH, полученные при пробном титровании, со значениями pH, полученными при титровании такого же объема воды, и посмотреть как отличаются эти числа. Если нужно титровать растворы, более разбавленные, чем 0,001 *М*, следует воспользоваться более чувствительной аппаратурой (стр. 44).

Ионная сила 0,01 *М* раствора одновалентного вещества в точке полунейтрализации равна 0,005. Некоторые исследователи предпочитают титровать все растворы при постоянной ионной силе, обычно используя для этого 0,1 *М* раствор KCl. Этого, однакб, не следует делать в тех случаях, когда используют методы, описанные в этой главе, которые не учитывают в расчетах активностей (эти методы не учитывают также поправки на жидкостный контактный потенциал). Для того чтобы проверить точность определения, титруют 0,01 *М* уксусную кислоту при 20° С; полученное значение pK_a должно лежать в пределах 4,74 ± 0,03. Эту величину можно сравнить с термодинамической величиной pK_a (4,7560), которая получена[4] с учетом всех возможных усовершенствований в технике определения и расчетов.

Описание метода титрования

Температурную шкалу pH-метра устанавливают на требуемую температуру. Далее, стеклянный электрод проверяют по фталатному и боратному буферным растворам, как это описано на стр. 24*. Раствор вещества готовят, как указано на стр. 26, концентрацию раствора выбирают в соответствии со сказанным на стр. 29. Температуру раствора доводят до требуемой и раствор перемешивают слабой струей азота (стр. 24). Определяют значение pH раствора. Затем десятью порциями, каждая из которых равна одной десятой эквивалента, добавляют титрант и замеряют значение pH после каждого добавления, как только установится равновесие. Не следует принимать значение «pK_S, которое может быть получено как pH точки полунейтрализации».

Как только титрование закончено, электроды сразу же моют и помещают во фталатный, боратный или тринатрийфосфатный буферный раствор (выбирая буфер, близкий к найденному pK). Если значение pH этого буфера не воспроизводится с точностью

[4] Harned, Ehlers, J. Am. Chem. Soc., 54, 1350 (1932).

* Для предполагаемых значений $pK_a > 10,5$ целесообразно проверять электроды по боратному к трифосфатному буферам (стр. 24).

± 0,02 *без изменения настройки прибора*, результаты титрования должны быть отброшены. Если отклонения наблюдаются и при повторном титровании, то причиной этого могут быть — неисправность одного из электродов, недостаточное постоянство температуры, или же нарушение режима работы электронных ламп вследствие вибрации (стр. 23) прибора.

Таблица 2.1

Определение константы ионизации одноосновной кислоты, не требующее введения поправок на ионы водорода и гидроксила

Вещество: борная кислота, H_3BO_3. Мол. в. 61,84. *Температура*: 20° С. *Концентрация*: 0,01 *М* в точке полунейтрализации. Борную кислоту (0,0309 *г*) высушивают в течение ночи в вакуум-эксикаторе ($CaCl_2$, 20 *мм рт. ст.*, 20° С) и растворяют в 47,5 *см*³ очищенной кипячением дистиллированной воды.

Титрант: 0,1 н. раствор KOH, *см*³	Показания потенциометра, pH	Стехиометрические концентрации *		$\frac{[HA]}{[A^{\ominus}]}$	lg чисел из столбца 5	pK_a (сумма соответствующих чисел из столбцов 2 и 6)
		частица с ионом водорода [HA]	частица без иона водорода $[A^{\ominus}]$			
1	2	3	4	5	6	7
0	6,16	0,010	0			
0,5	8,34	0,009	0,001	9/1	0,95	9,29
1,0	8,68	0,008	0,002	8/2	0,60	9,28
1,5	8,89	0,007	0,003	7/3	0,37	9,26
2,0	9,07	0,006	0,004	6/4	0,18	9,25
2,5	9,26	0,005	0,005	5/5	0	9,26
3,0	9,43	0,004	0,006	4/6	—0,18	9,25
3,5	9,62	0,003	0,007	3/7	—0,37	9,25
4,0	9,84	0,002	0,008	2/8	—0,60	9,24
4,5	10,14	0,001	0,009	1/9	—0,95	9,19
5,0	10,56	0	0,010			

Результат: pK_a = 9,25 (± 0,06) для 0,01 *М* раствора при 20° С (среднее из всех девяти измерений). Если величину pH = 10,14 исправить с учетом концентрации $[OH^{\ominus}]$, как это сделано в табл. 2.4, то величина 9,19 станет 9,23, а конечным результатом будет 9,26 ± 0,03.

* Стехиометрическими концентрациями называют такие, которые были бы в том случае, если бы каждая порция щелочи реагировала со своим эквивалентом кислоты (стр. 35).

Разбавление раствора титрантом вносит лишь небольшую ошибку, если соблюдены следующие условия: а) титрант должен быть, по меньшей мере, в десять раз более концентрированным, чем титруемый раствор, и б) расчеты должны базироваться на концентрации, которая достигается в средней точке титрования, как это и сделано в табл. 2.1 и 2.2. При использовании титранта в сто раз более концентрированного, нежели титруемое вещество, в расчет может вводиться исходная концентрация титруемого раствора (как в табл. 2.3). Если, однако, исправление погрешности, вносимой вследствие разбавления раствора водой, содержащейся в титранте, особенно желательно, то это может быть сделано следующим образом. Вставьте в таблицу дополнительный столбец, дающий полную концентрацию титруемого материала. Например, в табл. 2.2 этот столбец (2а) будет находиться между столбцами 2 и 3, а числа в нем будут постепенно убывать в соответствии с постепенным разбавлением раствора титрантом от 0,01 до 2,5 *см*³. Числа в столбцах 3 и 4 нужно отрегулировать так, чтобы сумма чисел, находящихся на одной линии, давала число в столбце 2а. Остальная часть таблицы остается без изменений.

Таблица 2.2

Определение константы ионизации одноосновной кислоты, требующее введения поправок на концентрацию ионов водорода

Вещество: бензойная кислота, $C_7H_6O_2$. Мол. в. 122,1. *Температура*: 20° С. *Концентрация*: 0,01 *М* в точке полунейтрализации. Бензойную кислоту (0,0611 *г*) высушивают в течение ночи в вакуум-эксикаторе (H_2SO_4, 20 *мм рт. ст.*, 20° С) и растворяют в 47,5 *см*³ воды при перемешивании магнитной мешалкой в течение 20 *мин* при 40° С.

Титрант: 0,1 н. раствор KOH, *см*³	pH	Стехиометрические концентрации*		$[H^\oplus]$**	$\frac{[HA]-\{H^\oplus\}}{[A^\ominus]+\{H^\oplus\}}$	lg чисел из столбца 6	pK_a (сумма соответствующих чисел из столбцов 2 и 7)
		[HA]	$[A^\ominus]$				
1	2	3	4	5	6	7	8
0,0	3,07	0,010	0				
0,5	3,35	0,009	0,001	0,00045	855/145	+0,77	4,12
1,0	3,59	0,008	0,002	0,00026	774/226	+0,54	4,13
1,5	3,79	0,007	0,003	0,00016	684/316	+0,34	4,13
2,0	3,96	0,006	0,004	0,00011	589/411	+0,16	4,12
2,5	4,14	0,005	0,005	0,00007	493/507	−0,02	4,12
3,0	4,32	0,004	0,006	0,00005	395/605	−0,19	4,13
3,5	4,50	0,003	0,007	0,00003	297/703	−0,37	4,13
4,0	4,71	0,002	0,008	—	200/800	−0,60	4,11
4,5	5,06	0,001	0,009	—	100/900	−0,95	4,11
5,0	6,45	0	0,010	—			

Результат: pK_a = 4,12 (± 0,01) для 0,01 *М* раствора при 20° С (среднее из девяти измерений).

* См. табл. 2.1.
** Из столбца 2 и Приложения I (стр. 161).

Труднее всего титровать со стеклянным электродом такие вещества, у которых $pK_a \geqslant 11$. Причины получения неточных результатов следующие.

а) Проверка электрода по боратному буферу (pH около 9,2), значение pH которого отстоит слишком далеко от области титрования.

б) Свойства стеклянного электрода таковы, что он становится все более и более проницаемым по отношению к ионам калия с возрастанием отношения $[K^\oplus]/[H^\oplus]$.

в) Проникновение значительных количеств углекислого газа в раствор, несмотря на принятые предосторожности.

Таблица 2.3

Определение константы ионизации одноосновной кислоты, взятой в форме натриевой соли (ср. титрование свободной кислоты, приведенное в табл. 2.2)

Вещество: бензоат натрия, $C_7H_5O_2Na$. Мол. в. 144,1. *Температура*: 20° С. *Концентрация*: 0,01 *М* постоянно. Бензоат натрия (0,0721 *г*) высушивают в течение ночи в вакуум-эксикаторе (H_2SO_4, 20 *мм рт. ст.*, 20° С) и растворяют в 50 *см*³ холодной воды.

Титрант: 1 н. раствор HCl, *см*³	pH	Стехиометрические концентрации		$\{H^\oplus\}$	$\frac{[HA]-\{H^\oplus\}}{[A^\ominus]+\{H^\oplus\}}$	lg чисел из столбца 6	pK_a (сумма соответствующих чисел из столбцов 2 и 7)
		[HA]	$[A^\ominus]$				
1	2	3	4	5	6	7	8
0,00	7,07	0	0,010				
0,05	5,06	0,001	0,009	—	100/900	−0,95	4,11
0,10	4,72	0,002	0,008	—	200/800	−0,60	4,12
0,15	4,49	0,003	0,007	0,00003	297/703	−0,37	4,12
0,20	4,30	0,004	0,006	0,00005	395/605	−0,19	4,11
0,25	4,13	0,005	0,005	0,00007	493/507	−0,01	4,12
0,30	3,96	0,006	0,004	0,00011	589/411	+0,15	4,11
0,35	3,78	0,007	0,003	0,00017	683/317	+0,33	4,11
0,40	3,58	0,008	0,002	0,00026	774/226	+0,54	4,12
0,45	3,34	0,009	0,001	0,00046	854/146	+0,77	4,11
0,50	3,07	0,010	0				

Результат: pK_a = 4,12 (±0,01) для 0,01 *М* раствора при 20° С (среднее из девяти измерений).

Поэтому авторы не рекомендуют пользоваться стеклянным электродом для титрования веществ, pK_a которых выше 11 или около 11 и для растворов с концентрацией, меньшей, чем 0,01 *М*. Для области более высоких значений pK_a больше подходит потенциометрия с водородным электродом (стр. 45), спектрофотометрия (глава 4) и кондуктометрия (глава 5).

Уравнения для расчета величины pK_a

В том случае, когда титруют 0,01 М раствор и область титрования лежит в пределах от 4 до 10 единиц pH, нужны лишь очень простые расчеты, представленные в табл. 2.1. Выражение $[AH]/[A^\ominus]$ в столбце 6 играет основную роль и получается из уравнения (1.3). Числа в столбце 6 не зависят от разбавления.

Их немного и очень полезно помнить их наизусть. При таком простом титровании в лабораторный журнал следует заносить лишь столбцы 1, 2, 6 и 7, причем, столбец 6 всегда будет одинаков.

Часто, однако, область титрования лежит вне области $pH = 4—10$. Даже в табл. 2.1 последние цифры ($pH = 10,14$) выходят за эти пределы. Если эта величина исправлена с учетом концентрации ионов гидроксила, как это сделано в табл. 2.4, соответствующее значение pK_a возрастает с 9,19 до 9,23, а конечным результатом будет не 9,25 ± 0,06, а 9,26 ± 0,03.

Таблица 2.4

Определение константы ионизации одноосновной кислоты, требующее введения поправки на концентрацию ионов гидроксила

Вещество: *n*-крезол, C_7H_8O. Мол. в. 108,13. *Температура*: 20° С. *Концентрация*: 0,01 *М* в точке полунейтрализации. Перегнанный в вакууме и высушенный за ночь в вакуум-эксикаторе (H_2SO_4, 20 *мм рт. ст.*, 20° С) *n*-крезол (0,0541 *г*) растворяют в 47,5 *см³* воды при перемешивании в течение 30 *мин* магнитной мешалкой в атмосфере азота при 20° С.

Титрант: 0,1 н. раствор KOH, *см³*	pH	Стехиометрическая концентрация		$\{OH^{\ominus}\}$ *	$\frac{[HA]+\{OH^{\ominus}\}}{[A^{\ominus}]-\{OH^{\ominus}\}}$	lg чисел из столбца 6	pK_a (сумма соответствующих чисел из столбцов 2 и 7)
		[HA]	$[A^{\ominus}]$				
1	2	3	4	5	6	7	8
0	6,92	0,010	0	—			
0,5	9,19	0,009	0,001	—	900/100	+0,95	10,14
1,0	9,55	0,008	0,002	0,00002	802/198	+0,61	10,16
1,5	9,77	0,007	0,003	0,00004	704/296	+0,38	10,15
2,0	9,97	0,006	0,004	0,00006	606/394	+0,19	10,16
2,5	10,14	0,005	0,005	0,00010	510/490	+0,02	10,16
3,0	10,29	0,004	0,006	0,00013	413/587	—0,15	10,14
3,5	10,46	0,003	0,007	0,00020	320/680	—0,33	10,13
4,0	10,64	0,002	0,008	0,00030	230/770	0,053	10,11
4,5	10,84	0,001	0,009	0,00048	148/852	—0,76	10,08
5,0	11,08	0	0,010				

Результат: $pK_a = 10,14$ (±0,03) для 0,01 *М* раствора при 20° С (среднее из семи значений. Первое и девятое измерения отброшены).

* Из столбца 2 и Приложения I (стр. 161).

В тех случаях, когда титруемый раствор очень разбавлен, pH должно оставаться в узких пределах в течение всего времени титрования, если не принимать во внимание подобных поправок. Так, для 0,001 *М* раствора pH должно оставаться в пределах 5—9.

Тот факт, что растворы электрически нейтральны, делает особенно необходимым учет концентрации ионов водорода

(гидроксила). Так как сумма положительных зарядов должна быть равна сумме отрицательных зарядов, то

$$[A^{\ominus}]+[OH^{\ominus}]=[K^{\oplus}]+[H^{\oplus}] \qquad (2.4, а)$$

Вследствие того, что все соли в растворе полностью ионизированы, величина $[K^{\oplus}]$ равна концентрации едкого кали, взятой с учетом разбавления его раствором. Поэтому

$$[A^{\ominus}]=[KOH]-[OH^{\ominus}]+[H^{\oplus}] \qquad (2.4, б)$$

[Y] — полная концентрация взятой кислоты и складывается она из двух величин $[A^{\ominus}]$ и [HA], а потому

$$[Y]=[A^{\ominus}]+[HA] \qquad (2,4, в)$$

Решая совместно уравнения (2.4, б и в), получим:

$$[HA]=[Y]-[KOH]+[OH^{\ominus}]-[H^{\oplus}] \qquad (2.4, г)$$

Если принимаем величину $[A^{\ominus}]$ равной [KOH] (как это сделано в столбце 4 табл. 2.2), то, тем самым, допускаем, что величины $[H^{\oplus}]$ и $[OH^{\ominus}]$ незначительны по сравнению с ними и говорим о «стехиометрической концентрации». Это допущение не может быть принято для более щелочной или кислой области. Так $[A^{\ominus}]$ равно $[KOH]+[H^{\oplus}]$ в кислой области или $[KOH]-[OH^{\ominus}]$ в щелочной области [см. уравнение (2.4, б)]. Точно так же, действительная концентрация [HA] равна $[Y]-[KOH]-[H^{\oplus}]$ в кислой области и $[Y]-[KOH]+[OH^{\ominus}]$ в щелочной области. Эти небольшие дополнительные расчеты очень улучшают результат. Как определить концентрации $[H^{\oplus}]$ и $[OH^{\ominus}]$ по показаниям pH-метра объяснено в Приложении I.

Расчет констант ионизации оснований проводится подобным же образом, исходя из уравнения (1.6). Если результат лежит в области $pH = 4—10$ (для 0,01 *М* раствора), то поправкой на ионы водорода и гидроксила можно пренебречь и в столбце 6 помещать просто величины $[B]/[BH^{\oplus}]$, как в табл. 2.5. Для результатов ниже $pH = 4$ эти величины заменяются

$$\frac{[B]+[H^{\oplus}]}{[BH^{\oplus}]-[H^{\oplus}]}$$

как в табл. 2.6. Подобным же образом для $pH > 10$ в столбце 6 должно быть, как в табл. 2.7:

$$\frac{[B]-[OH^{\ominus}]}{[BH^{\oplus}]+[OH^{\ominus}]}$$

Приводимые примеры охватывают типичные случаи потенциометрического титрования и показывают, каким образом лучше всего обрабатывать результаты.

В табл. 2.1 приведены результаты титрования 0,01 *М* раствора H_3BO_3, которое является типичным примером потенциометрического титрования, когда не требуется поправок на ионы водорода или гидроксила. Значение учета этих величин при определении pK_a, как указывалось на стр. 34, возрастает при титровании в области pH > 10.

Таблица 2.5

Определение константы ионизации однокислотного основания, не требующее введения поправок на ионы водорода и гидроксила

Вещество: амино-*трис*-оксиметилметан (буфер «трис»), $H_2NC(CH_2OH)_3$. Мол. в. 121.14. *Температура*: 20° С. *Концентрация*: 0,01 *М* постоянно. «Трис» (0,0606 *г*) высушивают в течение 1 *ч* при 110° С на воздухе, растворяют в 50 *см*³ очищенной воды и титруют в токе азота (присутствие двуокиси углерода недопустимо).

Титрант: 1 н. раствор HCl, *см*³	pH	Стехиометрические концентрации		$\frac{[BH^{\oplus}]}{[B]}$	lg чисел из столбца 5	pK_a (сумма соответствующих чисел из столбцов 2 и 6)
		$[BH^{\oplus}]$	[B]			
1	2	3	4	5	6	7
0	10,12	0	0,010			
0,05	9,12	0,001	0,009	1/9	—0,95	8,17
0,10	8,78	0,002	0,008	2/8	—0,60	8,18
0,15	8,55	0,003	0,007	3/7	—0,37	8,18
0,20	8,36	0,004	0,006	4/6	—0,18	8,18
0,25	8,19	0,005	0,005	5/5	0,00	8,19
0,30	8,01	0,006	0,004	6/4	+0,18	8,19
0,35	7,81	0,007	0,003	7/3	+0,37	8,18
0,40	7,57	0,008	0,002	8/2	+0,60	8,17
0,45	7,21	0,009	0,001	9/1	+0,95	8,16
0,50	4,32	0,010	0			

Результат: pK_a = 8,18 (± 0,02) для 0,01 *М* раствора при 20° С (среднее из девяти измерений).

В табл. 2.2 (бензойная кислота) приводится типичное титрование, требующее учета поправок на ионы водорода. Табл. 2.3 отражает титрование 0,01 *М* раствора бензоата натрия сильной кислотой. Фактически это то же титрование, что и предыдущее, но проведенное в обратном направлении. Сравнение данных табл. 2.2 и 2.3 показывает каким образом можно по-разному провести одно и то же титрование без существенных изменений в расчетах. Титрование *п*-крезола, приведенное в табл. 2.4, является примером титрования кислоты в том случае, когда необходим учет поправки на ионы гидроксила.

Таблица 2.6

Определение константы ионизации однокислотного основания, требующее введения поправок на концентрацию ионов водорода

Вещество: *п*-хлоранилин, C_6H_6NCl. Мол. в. 127,57. *Температура*: 20° С. *Концентрация*: 0,01 *М* постоянно. Перегнанный в вакууме и высушенный в течение ночи в вакуум-эксикаторе ($CaCl_2$, 20 *мм рт. ст.*, 20° С) *п*-хлоранилин (0,0638 *г*) растворяют в течение 30 *мин* при перемешивании магнитной мешалкой в 50 *см*³ воды при 40° С.

Титрант: 1 н. раствор HCl, *см*³	pH	Стехиометрические концентрации		$\{H^{\oplus}\}$ *	$\frac{[BH^{\oplus}]-\{H^{\oplus}\}}{[B]+\{H^{\oplus}\}}$	lg чисел из столбца 6	pK_a (сумма соответствующих чисел из столбцов 2 и 7)
		$[BH^{\oplus}]$	[B]				
1	2	3	4	5	6	7	8
0	6,72	0	0,010	—	—	—	
0,05	4,85	0,001	0,009	—	100/900	—0,95	3,90
0,10	4,52	0,002	0,008	0,00003	197/803	—0,61	3,91
0,15	4,31	0,003	0,007	0,00005	295/705	—0,38	3,93
0,20	4,14	0,004	0,006	0,00007	393/607	—0,19	3,95
0,25	3,96	0,005	0,005	0,00011	489/511	—0,02	3,94
0,30	3,81	0,006	0,004	0,00015	585/415	+0,15	3,96
0,35	3,64	0,007	0,003	0,00023	677/323	+0,32	3,96
0,40	3,43	0,008	0,002	0,00037	763/237	+0,51	3,94
0,45	3,20	0,009	0,001	0,00063	837/163	+0,71	3,91
0,50	2,95	0,010	0				

Результат: pK_a = 3,93 (± 0,03) для 0,01 *М* раствора при 20° С (среднее из девяти измерений).

* Из столбца 2 и Приложения I (стр. 161).

В табл. 2.5 представлено титрование амино-*трис*-оксиметилметана, известного также под названием буфера «трис». Это пример титрования основания без учета поправок. В табл. 2.6 дается пример титрования основания (*п*-хлоранилин), когда требуется введение поправки на ионы водорода. В табл. 2.7 показано титрование глицина от цвиттериона $H_3N^{\oplus}CH_2COO^{\ominus}$ до аниона $H_2NCH_2COO^{\ominus}$. О цвиттерионах подробно говорится в главе 7, а потому здесь достаточно сказать, что табл. 2.7 иллюстрирует титрование аминогруппы из катиона до нейтральной формы. Это пример использования поправок на ионы гидроксила при титровании оснований.

Точность и правильность. Контроль точности результатов

Результат может быть точным (т. е. лежать в узких пределах), но не быть правильным (т. е. истинным). Обратного положения быть не может. Поэтому всегда желательно брать среднюю из нескольких величин. Среднее из девяти полученных

Таблица 2.7

Определение константы ионизации однокислотного основания, требующее введения поправок на концентрацию ионов гидроксила

Вещество. глицин, $C_2H_5NO_2$. *Мол. в.* 75,07. *Температура*: 20° С. *Концентрация*: 0,01 *М* в точке полунейтрализации. Очищенный перекристаллизацией из воды и высушенный на воздухе при 110° С в течение 1 *ч* глицин (0,0375 *г*) растворяют в 47,5 *см*³ очищенной воды и титруют в токе азота.

Титрант: 0,1 н. раствор КОН, *см*³	pH	Стехиометрические концентрации		$\{OH^{\ominus}\}$ *	$\frac{[BH^{\oplus}]+\{OH^{\ominus}\}}{[B]-\{OH^{\ominus}\}}$	lg чисел из столбца 6	pK_a (сумма соответствующих чисел из столбцов 2 и 7)
		$[BH^{\oplus}]$	$[B]$				
1	2	3	4	5	6	7	8
0	6,30	0,010	0	—	—	—	
0,5	8,94	0,009	0,001	—	900/100	+0,95	9,89
1,0	9,28	0,008	0,002	—	800/200	+0,60	9,88
1,5	9,50	0,007	0,003	0,00002	702/298	+0,37	9,87
2,0	9,69	0,006	0,004	0,00003	603/397	+0,18	9,87
2,5	9,88	0,005	0,005	0,00005	505/495	+0,01	9,89
3,0	10,05	0,004	0,006	0,00008	408/592	—0,16	9,89
3,5	10,23	0,003	0,007	0,00015	315/685	—0,34	9,89
4,0	10,42	0,002	0,008	0,00018	218/782	—0,55	9,87
4,5	10,68	0,001	0,009	0,00033	133/867	—0,81	9,87
5,0	11,01	0					

Результат: pK_a = 9,88 (± 0,01) для 0,01 *М* раствора при 20° С (среднее из девяти измерений).

* Из столбца 2 и Приложения 1 (стр. 161).

значений должно лежать в пределах ±0,06 (стр. 18). При точной и аккуратной работе разброс значений может быть значительно уменьшен, как, например, в табл. 2.2 и 2.7, где представлены лучшие, с этой точки зрения, результаты, полученные нами в лаборатории. Наиболее общими причинами слишком большого разброса результатов могут быть присутствие примесей в титруемом веществе и небольшая неточность при добавлении титранта (см. ниже). Такие ошибки часто особенно ясно видны на первом и последнем результатах из серии измерений.

Общие источники ошибок и их устранение

Одной из наиболее общих ошибок при титровании щелочью является тенденция к завышению результатов титрования. Обычно это вызвано наличием примесей в титруемом веществе, в связи с чем в растворе его присутствует меньше, чем предполагает исследователь. Самой распространенной примесью, порождающей наибольшее число ошибок, является вода. Поэтому для определения констант ионизации следует брать лишь аналитически чистые вещества и высушивать их в тех же условиях, которые предшествовали их анализу. Другой причиной завышения значения pH может быть слишком энергичное пропускание азота через раствор, вследствие чего часть раствора уносится в виде брызг. Еще одной причиной может быть то, что при совершенно точной навеске в растворе все же находится меньшее количество вещества, так как какая-то часть его не растворилась. Разумеется, что в присутствии нерастворенного материала точное значение pK_a получить невозможно.

При титровании кислотой, вследствие тех же причин, могут наблюдаться заниженные результаты.

Другим общим источником ошибок при титровании является неточность измерения объема титранта. Это может быть вызвано либо неопытностью титрующего, либо ошибкой самой бюретки.

В некоторых случаях требующаяся точность не может быть достигнута вследствие того, что выбранный метод не годится для данного вещества (стр. 16—18).

Явно неудовлетворительные результаты часто получаются в тех случаях, когда вещество разлагается в процессе титрования. Иногда первые несколько измерений дают совпадающие значения pK, и лишь потом начинающееся разложение приводит к отклонению величины потенциала. Вещества легко разлагающиеся под действием кислот или щелочей, часто подвергаются воздействию каждой капли титранта, даже при хорошем перемешивании раствора. Иногда обратное титрование дает другие величины pH, в то время как второе прямое титрование повторяет первое прямое (т. е. кривые прямого и обратного титрований образуют петлю гистерезиса). Это указывает на медленное и количественное превращение двух взаимосвязанных веществ, которые могут быть либо таутомерами, либо находиться в замкнутом равновесии, либо одно из веществ может быть ковалентным гидратом другого. Псевдокислоты (например, нитрометан) и псевдооснования (например, трифенилметановые красители и четвертичные производные N-гетероциклов) также дают описанную выше картину при титровании, причем, равновесие может устанавливаться от 1 *ч* до недели. Таким путем образуются ковалентный гидрат-ион [5] и псевдооснования [6]*. В литературе указывается, что в этих случаях применим, как и обычно, закон действия масс и что, по полученным данным, можно подсчитать константы равновесия, не изучая при этом кинетику реакций. Неверные константы кислотности и основности часто получаются

[5] Albert, Brown, Cheeseman, J. Chem. Soc., **1952**, 1620; Perrin, Inoue, Progr. Chem. Soc., **1960**, 342.

[6] Goldacre, Phillips, J. Chem. Soc., **1949**, 1724.

* [Понятие о «псевдоэлектролитах», предложенное Ганчем, в свете современных воззрений на процессы ионизации — моляризации, не выдерживает строгой критики — см. О. Ф. Гинзбург, Б. А. Порай-Кошиц, ЖОХ, **27**, 989 (1957). — *Прим. редактора*].

при низких значениях pH, особенно ниже 2. В некоторых случаях вещество действительно обладает такими кислотными или основными свойствами, какие предполагает pK_a, однако результаты имеют слишком большой разброс, чтобы быть приемлемыми. Такие результаты возникают, когда величина pK_a равна или немного больше логарифма разведения. Так, при изучении одного основания (концентрация была 0,05 *М*, а, следовательно, разведение 20 и его логарифм 1,3) найденное значение pK_a оказалось 1,45 ± 0,13 (поправки на объем брались, как указано на стр. 32). Такой большой разброс недопустим. Причиной ошибки явилось использование величин активностей и концентраций в одном и том же уравнении, т. е. величина $\{H^{\oplus}\}$ была сосчитана как антилогарифм (0 — pH) и в единицах активности использована вместе с величинами стехиометрических концентраций [B] и $[BH^{\oplus}]$. Когда величину $[BH^{\oplus}]$ заменили соответствующей активностью (как указано на стр. 57—59), было получено удовлетворительное значение $pK_a = 1{,}25 \pm 0{,}05$ (стр. 53). Использование величины $\{H^{\oplus}\}$ совместно с величинами концентраций не влечет за собой ошибки, если pK_a на 1,5 единицы или более выше логарифма разведения.

Мнимые константы

В тех случаях, когда величина pK_a, полученная в результате титрования, лежит значительно ниже логарифма разведения, при котором она была определена, она почти наверняка является мнимой константой, а титруемое вещество вообще не имеет ни кислых, ни основных свойств в этой области. Так, титрование обычной воды (4,75 *см*³) 0,5 *см*³ 1 н. раствором HCl дает величину $pK_a = 0{,}62 \pm 0{,}07$ (даже в том случае, когда учтено разбавление титрантом), если не принимать во внимание поправку на активность. Такой результат является явным абсурдом. Если бы в воде было растворено инертное вещество (например, 0,1 *М*), то можно было бы поверить в то, что найденное значение pK_a характеризует его кислотные свойства, хотя тот факт, что логарифм разбавления равен 1,0, должен был бы насторожить исследователя.

Мнимые константы кислотности и основности получаются также при титровании со стеклянным электродом в области pH выше 11. Например, 100 *см*³ прокипяченной воды титровали 5 *см*³ 0,1 н. раствора KOH. В результате титрования была получена мнимая константа $pK_a = 12{,}4 \pm 0{,}05$ (расчеты велись на 0,005 *М* раствор). Если бы в растворе было 0,005 *М* инертного вещества, то можно было бы подумать, что найденная величина относится к нему. Встречающиеся в литературе очень высокие или очень низкие значения pK_a следует всякий раз критически рассмотреть, прежде чем принять.

Глава 3

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ. АППАРАТУРА И РАСЧЕТЫ

А. АППАРАТУРА

Полумикротитрование. Титрование по методу, описанному в главе 2, может быть проведено с меньшим количеством вещества без потери точности и даже с небольшим увеличением скорости. При этом можно использовать лишь $5 \cdot 10^{-5}$ моля вещества, растворенного в 10 *см*³ воды (0,005 *М*). Это экономит большое количество материала. Для осуществления этого необходимо иметь весы с точностью взвешивания до 10 *мкг* (т. е. до пятого знака) и микрошприц, которым можно отмерять 0,5 *см*³ 0,1 н. титранта порциями по 0,050 *см*³. Минимальный объем титруемого раствора может быть 10 *см*³ (в 30 *см*³ стакане). Меньший объем раствора не сможет покрыть ни одного из стандартных электродов. Авторы считают, что этот метод очень удобен для обычных определений новых веществ и используют его постоянно с 1954 г. Для более концентрированных растворов или меньших количеств вещества следует применять микрометод.

Микротитрование. Хотя имеющаяся в продаже аппаратура пригодна для микротитрования, большая часть ее слишком хрупка и жестка для того, чтобы ее чистить. Прибор, изображенный на рис. 3.1, может быть собран из легкодоступных материалов, если иметь миниатюрный стеклянный электрод. С помощью такого прибора можно легко титровать 0,5 *мг* вещества, растворенного в 0,5 *см*³ воды. Таким образом, полученная константа ионизации может помочь в идентификации малых количеств веществ, выделенных с помощью хроматографии, а оставшийся после титрования раствор можно использовать для снятия ультрафиолетового спектра.

Прибор, изображенный на рис. 3.1, пригоден для объемов раствора от 0,5 до 5,0 *см*³. Он должен быть помещен в термостатированную комнату. Чашку Петри диаметром 9 *см*, содержащую насыщенный раствор хлорида калия, помещают на штатив с подъемным столиком. Сосуд для титрования представляет собой стакан с плоским дном из стекла или полиэтилена. Он должен быть высотой 20—30 *мм* и диаметром 10—20 *мм*, в зависимости от требуемого объема. Электрический контакт между титруемым раствором и раствором хлорида калия в чашке Петри осуществляется с помощью солевого мостика (рис. 3.2).

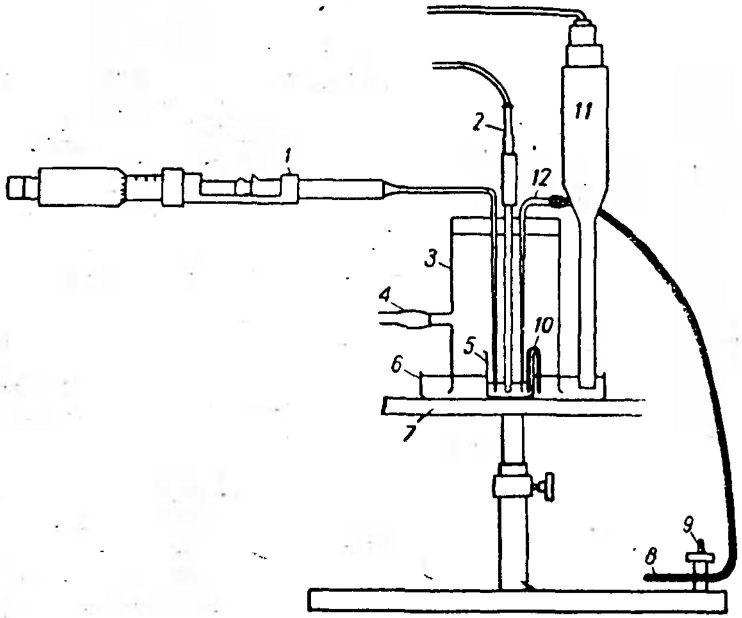


Рис. 3.1. Прибор для потенциометрического определения констант ионизации микрометодом:

1 — микрошприц; *2* — миниатюрный стеклянный электрод; *3* — стеклянный цилиндр с пробкой; *4* — трубка для ввода азота для создания инертной атмосферы; *5* — сосуд для титрования; *6* — чашка Петри с насыщенным раствором хлорида калия; *7* — штатив с предметным столиком; *8* — трубка для подачи очищенного азота из аспиратора (рис. 3.3); *9* — винтовой зажим; *10* — солевой мостик; *11* — каломельный электрод (обычный); *12* — капилляр для ввода азота.

Для изготовления его стеклянную трубку диаметром 7 *мм* вытягивают до диаметра 1 *мм*. При осторожном нагревании на пламени горелки капилляр изгибают, придавая ему U-образную форму, так, чтобы одно колено было на 30 *мм* длиннее другого. Расстояние между коленами должно быть 2—3 *мм*. Второй изгиб делают в том месте, где трубка переходит в капилляр (рис. 3.2). Длинный конец капилляра помещают в теплый раствор агар-агара (0,3 *г*) в насыщенном водном растворе хлорида калия (10 *см*^{3}) и слегка всасывают его так, чтобы он полностью заполнил капилляр. Когда агар-агар охладится и застынет, U-образный капилляр обрезают так, чтобы оба колена были

одинаковой длины. Солевой мостик подвешивают на край сосуда для титрования. В то время, когда мостик не используется, его следует хранить в насыщенном растворе хлорида калия. Уровень раствора в чашке Петри регулируют так, чтобы он был примерно на 2 *мм* выше уровня раствора в сосуде для титрования.

Миниатюрный стеклянный электрод укрепляют над столиком штатива в резиновой пробке, которую вставляют в защитный стеклянный цилиндр. В пробке вырезают сектор 10°, что позволяет легко вставлять иглу микрошприца при титровании, и высверливают отверстие диаметром 3 *мм*, куда помещают капилляр, подводящий азот для перемешивания. Иглу и капилляр опускают в титруемый раствор. Защитный стеклянный цилиндр диаметром около 35 *мм* и высотой около 55 *мм* имеет боковой патрубок, через который подается азот в тех случаях, если требуется инертная атмосфера, так как азота, подаваемого на перемешивание, для этой цели недостаточно. Стеклянный электрод укрепляют таким образом, чтобы его конец находился на 1 *мм* выше нижнего края защитного цилиндра и на 50 *мм* выше чашки Петри при максимально опущенном столике штатива. Защитный цилиндр и электроды жестко крепятся с помощью зажимов на специальном штативе (на рис. 3.1 не показан). Если прибор используется часто, то дальнейшим его усовершенствованием может быть установка зубчатой рейки и шестерни для регулирования высоты подъема штативного столика, а также для закрепления и опускания микрошприца.

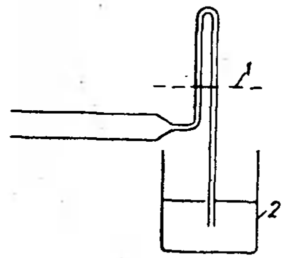


Рис. 3.2. Заполнение солевого мостика:

1 — место обреза после заполнения; *2* — стакан для раствора агар-агара с хлоридом калия.

Насыщенный каломельный электрод крепится на том же штативе. Он располагается снаружи стеклянного защитного цилиндра таким образом, чтобы имеющаяся на его конце пористая пластинка (пробка) находилась на одном уровне с нижней кромкой защитного цилиндра.

Вещество, константу ионизации которого нужно определить, точно взвешивают в тарированном сосуде для титрования. Затем в сосуд добавляют воду и вещество растворяют (если необходимо, то осторожно подогревают). После охлаждения определяют объем раствора путем взвешивания сосуда с его содержимым с точностью до 1 *мг*.

Линейность показаний стеклянного электрода проверяется по фталатному и боратному буферным растворам, как описано на стр. 24. Электрод затем быстро моют. Для этого удобно использовать неградуированную пипетку емкостью около 15 *см*^{3}

с резиновой грушей. Конец пипетки при этом должен находиться на 15 *мм* ниже стеклянного электрода, струю воды на который направляют вверх под углом 45°. Оставшиеся капли удаляют с электрода и защитного цилиндра с помощью небольшого куска фильтровальной бумаги. Титрование следует начинать немедленно после проверки и мытья электрода. Для этого необходимо установить солевой мостик и поднять сосуд для титрования вместе с чашкой Петри так, чтобы пузырек стеклянного электрода был погружен в раствор.

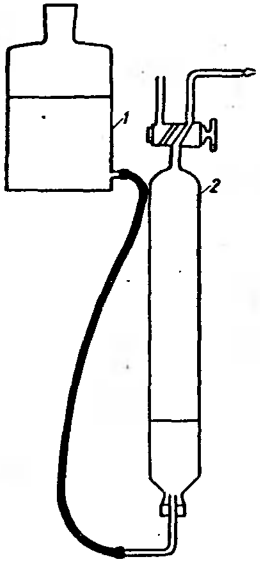


Рис. 3.3. Аспиратор для подачи азота:

1 — сосуд с водой; *2* — резервуар емкостью 500 $см^3$ для азота.

Очищенный азот из резервуара емкостью около 500 $см^3$ (рис. 3.3) пропускают через тонкую полиэтиленовую трубку в капилляр для перемешивания. Скорость подачи азота регулируют с помощью точного зажимного крана так, чтобы она была около двух пузырьков в 1 *сек*. Поток газа поддерживается во время добавления каждой порции титранта и в течение 1 *мин* после этого. Подачу азота прекращают, перекрывая кран на резервуаре, прежде чем прочесть показания pH. Равновесие достигается через 1 *мин* после прекращения подачи газа.

Если термостатирование комнаты, где производится титрование, невозможно, то чашку Петри следует изготовить с рубашкой. Циркуляция воды в рубашке создается с помощью ультратермостата. При этом температура в сосуде для титрования должна поддерживаться с точностью ±0,5 *град*.

Электрометр с динамическим конденсатором

Этот тип прибора, известный также как вибрационный усилитель, был в последние годы усовершенствован и используется для измерения очень малых значений тока с достаточно большой точностью. Рабочая часть прибора, внешне напоминающая радиолампу, имеет две электродные поверхности, отделенные друг от друга небольшим воздушным зазором. Один из электродов неподвижен, другой же приводится в движение при помощи соленоида, который сообщает ему синусоидальное колебательное движение. Такое устройство гарантирует устойчивую работу конденсатора. Электрометр с динамическим конденсатором и приспособлением для измерения pH примерно в 4 раза дороже продажного pH-метра, однако он очень удобен для

измерения pH с точностью до ±0,002 единицы. Его применение особенно желательно при определении констант устойчивости (глава 9), где каждое измерение состоит, по существу, в нахождении небольшой разницы в значениях pH между двумя титрованиями (одно титрование проводится в присутствии катиона металла и другое в его отсутствие). Если этот прибор имеется в лаборатории, то он может быть использован и для обычных потенциометрических титрований со значительным повышением точности определения в интервале pH = 3—10.

Авторы применяли электрометр фирмы Vibron Electrometer, модель 33В с приспособлением для измерения pH типа С 33В (Electronic Instruments Ltd, Richmond, Surrey, England) и нашли, что прибор дает вполне устойчивые результаты (с точностью до ±0,002 единицы pH) в течение 24 *ч* при условии, что он работает при постоянной температуре.

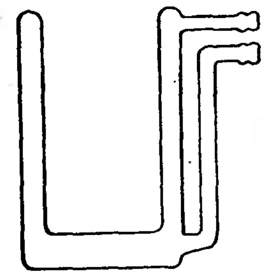


Рис. 3.4. Стеклянный сосуд для титрования, заключенный в водяную рубашку.

Весь прибор, состоящий из динамического конденсатора, усилителя переменного тока, выпрямителя тока, стабилизирующего регулятора напряжения постоянного тока, гальванометра, монтируется в большом ящике отдельно от приспособления, измеряющего pH. Приспособление для измерения pH состоит из потенциометрического мостика, шкалы, калиброванной в единицах pH, и имеет клеммы для электродов. Оно применяется со стеклянным электродом (типа GG33) и насыщенным каломельным электродом (типа RJ23).

Необходим точный контроль температуры. На рис. 3.4 показан наиболее удобный сосуд для титрования. Он представляет собой высокий стакан, заключенный в водяную рубашку, через которую циркулирует вода так, что температура раствора в стакане поддерживается с точностью ±0,02 *град*.

Расположение электродов должно быть такое, как показано на рис. 2.1, за исключением того, что магнитное перемешивание может быть заменено продуванием азота. Размешивание продолжается в течение 1 *мин* после каждого прибавления и прекращается как только сняты показания прибора. Если необходимо вести титрование в атмосфере азота, то над поверхностью жидкости пропускают ток влажного, свободного от кислорода газа.

Стеклянные электроды низкого сопротивления

Фирмой Janaer Glaswerk, Бавария, изготовляются электроды большого диаметра (3 *см*) и низкого сопротивления (0,5 *мом*). Эти электроды не нуждаются в усилителях и дают результаты, точность которых не отличается от точности, получаемой при помощи водородного электрода, а именно: ±0,002 единицы pH или 0,1 *мв*. Такая высокая точность[1] объясняется способностью этих электродов компенсировать колебания потенциала асимметрии; однако они оказались весьма неудобными в практике.

Водородный электрод

Этот электрод состоит из платиновой или золотой проволоки (или пластинки), на которую нанесен очень тонкий слой мелко раздробленной, каталитически активной платины. Водородные электроды могут быть легко приобретены или изготовлены по методу Гильдебранда[2]. При эксплуатации эти электроды требуют известной осторожности[3]. С помощью водородного электрода, примененного в ячейках без солевых мостиков, был проведен ряд измерений pK_a с очень высокой точностью[4].

Однако водородный электрод является громоздким и он менее удобен в работе, чем стеклянный электрод, так как очень легко отравляется соединениями, содержащими серу, ртуть или мышьяк. Кроме того, он может восстанавливать исследуемое вещество. Водородный электрод чаще всего применяется для потенциометрического титрования веществ, величина pK_a которых превышает 11, т. е. в области, где стеклянный электрод является менее точным. Водородный электрод нельзя применять в присутствии веществ, способных окисляться или восстанавливаться, так как в этом случае он будет регистрировать значение окислительно-восстановительного потенциала. Прибор собирают так, как показано на рис. 2.1, но вместо стеклянного электрода используют водородный и вместо тока азота пропускают водород на конец водородного электрода. (В другом типе электрода водород поступает в стеклянную трубку, в которой находится платиновая проволока). Необходимо, чтобы пробка сосуда для титрования была плотно подогнана и имела дополнительное отверстие для трубки, которая служит для отвода водорода из помещения, через промежуточную склянку.

При работе со значениями $pH > 11$ из водорода следует удалить даже следы кислорода, пропуская водород либо над платинированным асбестом при 500° С, либо через стандартный прибор с хромовой солью *, который работает при комнатной

[1] Covington, Prue, J. Chem. Soc., 1955, 3696; King, Prue, J. Chem. Soc., 1961, 275.
[2] Hildebrand, J. Am. Chem. Soc., 35, 847 (1913).
[3] Kolthoff, Laitinen, pH and Electro-titrations, New York — Wiley, 1931.
[4] Harned, Ehlers, J. Am. Chem. Soc., 54, 1350 (1932); Harned, Owen, The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, New York, Peinhold, 1950, стр. 497.
* Например, «Nilox», Southern Analytical Ltd, Camberley, Surrey, England.

температуре. Хотя ни один прибор так детально не разработан, как pH-метр, необходимый для получения и регистрации показаний при титровании, но в случае его отсутствия можно в качестве милливольтпотенциометра применять аналогичные приспособления, всегда имеющиеся в лаборатории.

Примеры использования водородного электрода для определения pK_a со значениями 12—14 можно найти в работе Тамсена[5]. Вследствие высокой чувствительности водородного электрода к колебаниям температуры, следует обязательно стандартизировать электроды при той же температуре, при которой проводится титрование.

Микротитрования с помощью водородных электродов могут быть проведены в небольшой, горизонтально удлиненной ячейке емкостью 0,15 *см*³ с тремя трубками[6]. Водород входит через одну из трубок, проходит над поверхностью раствора, далее через расположенный в центре электрод и попадает через последнюю трубку в ловушку, а оттуда в воздушное пространство. Соприкосновение электрода с водородом, так же как и размешивание, обеспечивается механическим качанием ячейки под углом 20° со скоростью около 3 раз в 1 *сек*. Каломельный электрод сравнения сообщается с ячейкой через капилляр и стопкран, присоединенные ко дну ячейки. Прибор содержится в воздушном термостате при требуемой температуре с точностью ±0,2 *град*.

Метод потока

Если вещество устойчиво в одной ионной форме и неустойчиво в другой, то быстрое смешение раствора со стехиометрическим количеством титранта до того, как поток смеси растворов достигнет электродов, не представляет трудности. Такой метод титрования описан для амидинов[7], которые устойчивы в виде катионов и неустойчивы в виде нейтральных молекул. Вследствие того, что в рассматриваемом примере величины pH достаточно велики, применялся водородный электрод; однако при более низких значениях pH вместо водородного может быть применен стеклянный электрод.

Б. МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Полиэлектролиты

Многие вещества имеют две группы, способные к ионизации. Если обе группы кислые, то они могут быть оттитрованы последовательно 2 *экв* щелочи; если обе группы основные, то они

[5] Thamsen, Acta chem. scand., 6, 270 (1952).
[6] Ogston, Peters, Biochem. J., 30, 736 (1936).
[7] Schwqarzenbach, Helv. chin. acta, 23, 1162 (1940).

могут быть оттитрованы 2 *экв* кислоты. Такого рода определения не нуждаются в каких-либо специальных методах расчета (точность результатов для дикатиона или дианиона может быть повышена за счет применения специальных поправок, как указано на стр. 59).

Однако, если данные титрования показывают, что pK_a обеих групп отличаются друг от друга меньше, чем на 2,7 единицы, то обычно применяемые методы расчета не могут дать точных результатов. Определение конца титрования после прибавления первого эквивалента затруднено, так как титрование второй группы начинается прежде, чем кончается титрование первой. В таких случаях точный результат титрования может быть получен при использовании следующего метода расчета, предложенного Нойесом [8].

Допустим, что C — общая концентрация (всех частиц) кислоты, которая титруется; B — концентрация прибавленной щелочи. (При обратном титровании $B = 2C$ за вычетом концентрации кислоты, добавленной из бюретки.) Предположим, что

$$X = \{H^{\oplus}\}(B - C + \{H^{\oplus}\})$$
$$Y = 2C - (B + \{H^{\oplus}\})$$
$$Z = \{H^{\oplus}\}^2(B + \{H^{\oplus}\})$$

В уравнениях нельзя использовать концентрацию ионов гидроксила $[OH^{\ominus}]$, даже для значений $pH > 10$.

Допустим, что X_1, Y_1, Z_1 относятся к показаниям, полученным при титровании менее чем 1 *экв* титранта и что X_2, Y_2, Z_2 относятся к показаниям, полученным при титровании более чем 1 *экв*.

Тогда

$$K_{a1} = \frac{Y_1Z_2 - Y_2Z_1}{X_1Y_2 - X_2Y_1} \quad \text{и} \quad K_{a2} = \frac{X_1Z_2 - X_2Z_1}{Y_1Z_2 - Y_2Z_1} \qquad (3.1)$$

От средней точки в любую сторону выбираются пары показаний; выбор показаний предпочитают, хотя и не обязательно, симметричный. Этот метод связан с большим количеством расчетов, однако он весьма прост и без него нельзя получить, по данным титрования, точных результатов.

Для основания применяются те же расчеты, за исключением того, что в уравнении (3.1) формула K_{a1} дает значение K_{a2} и наоборот.

Фосфорная кислота со значениями $pK_a = 2,2$; 7,1 и 12,3 представляет собой пример полиэлектролита, не нуждающегося в корректировке по методу Нойеса, в то время как лимонная кислота со значениями $pK_a = 3,1$; 4,7 и 6,4, очевидно, нуждается в такой корректировке.

[8] Noyes, Z. phys. Chem., 11, 495 (1893); ср. Britton, Hydrogen Ions, London, Chapman Hall, 1955.

В табл. 3.1 приводится пример вещества (янтарная кислота), значения pK_a которого достаточно близки, чтобы оказывать влияние друг на друга. Величины pK_a без поправки на активность, приведенные в столбце 3 табл. 3.1, были вычислены для пары монокарбоновых кислот, также как и табл. 2.1. В столбце 4 табл. 3.1 приведены точные значения pK_a, полученные по методу Нойеса, как показано в табл. 3.2.

Таблица 3.1

Определение констант ионизации двуосновной кислоты с близкими значениями pK_a

Вещество: янтарная кислота, $C_4H_6O_4$. *Мол. в.* 118,09. *Температура*: 20° С. *Концентрация*: 0,01 *М* при нейтрализации на три четверти, откорректированная на увеличение объема, как указано на стр. 31. Янтарная кислота (0,0590 *г*), дважды перекристаллизованная из теплой воды и высушенная в течение ночи (H_2SO_4, 20 *мм рт. ст.*, 20° С), была растворена в 42,5 *см*³ деминерализованной воды.

Титрант: 0,1 н. раствор КОН, *см*³	pH	Величина неоткорректированной pK_a (полученная так же, как и в табл. 2.1)	Величина откорректированной pK_a (полученная так же, как и в табл. 3.2)
1	2	3	4
0,0	3,02	—	—
0,5	3,28	4,03	—
1,0	3,52	4,05	4,07
1,5	3,71	4,04	4,07
2,0	3,89	4,04	4,07
2,5	4,05	4,03	4,08
3,0	4,20	4,01	4,09
3,5	4,35	3,97	4,12
4,0	4,48	3,87	4,11
4,5	4,64	3,66	4,12
5,0	4,78	—	—
5,5	4,92	5,87	5,42
6,0	5,05	5,65	5,42
6,5	5,20	5,57	5,43
7,0	5,34	5,52	5,44
7,5	5,48	5,48	5,43
8,0	5,63	5,45	5,43
8,5	5,79	5,42	5,39
9,0	6,02	5,42	5,40
9,5	6,35	5,40	—
10,0	8,12		

Результат: $pK_{a1} = 4,09 \pm 0,03$; $pK_{a2} = 5,42 \pm 0,03$ при концентрации 0,01 *М* и 20° С.

Из табл. 3.2 видно, что при помощи этого метода можно получить более точные значения pK_a. Существенно, что половина суммы двух значений pK_a почти точно равняется 4,78, что соот-

Таблица 3.2

Янтарная кислота (концентрация 0,01*М*)

Определение близких по значениям pK_a. (Значение символов приведено на стр. 48)

0,1 н. раствор КОН, *см*³	C	B	$[H^+]$	X	y	z	y_1Z_2	y_2Z_1
4,5	0,0106	0,0096	$2{,}29\times10^{-5}$	$-2{,}244\times10^{-8}$	0,0116	$5{,}045\times10^{-12}$	$1{,}922\times10^{-14}$	$4{,}692\times10^{-14}$
5,5	0,0104	0,0115	$1{,}20\times10^{-5}$	$1{,}334\times10^{-8}$	0,0093	$1{,}657\times10^{-12}$		
4,0	0,0108	0,0086	$3{,}31\times10^{-5}$	$-7{,}183\times10^{-8}$	0,0130	$9{,}455\times10^{-12}$	$1{,}28\times10^{-14}$	$7{,}753\times10^{-14}$
6,0	0,0103	0,0124	$8{,}91\times10^{-6}$	$1{,}879\times10^{-8}$	0,0082	$9{,}844\times10^{-13}$		
3,5	0,0109	0,0076	$4{,}47\times10^{-5}$	$-1{,}457\times10^{-7}$	0,0142	$1{,}526\times10^{-11}$	$7{,}520\times10^{-15}$	$1{,}083\times10^{-13}$
6,5	0,0102	0,0133	$6{,}31\times10^{-8}$	$1{,}960\times10^{-8}$	0,0071	$5{,}296\times10^{-13}$		
3,0	0,0110	0,0066	$6{,}31\times10^{-5}$	$-2{,}739\times10^{-7}$	0,0153	$2{,}652\times10^{-11}$	$4{,}506\times10^{-15}$	$1{,}618\times10^{-13}$
7,0	0,0101	0,0141	$4{,}57\times10^{-8}$	$1{,}830\times10^{-8}$	0,0061	$2{,}945\times10^{-13}$		
2,5	0,0111	0,0056	$8{,}91\times10^{-5}$	$-4{,}820\times10^{-7}$	0,0165	$4{,}517\times10^{-11}$	$2{,}711\times10^{-15}$	$2{,}259\times10^{-13}$
7,5	0,0100	0,0150	$3{,}31\times10^{-8}$	$1{,}656\times10^{-8}$	0,0050	$1{,}643\times10^{-13}$		
2,0	0,0112	0,0045	$1{,}29\times10^{-4}$	$-8{,}475\times10^{-7}$	0,0178	$7{,}705\times10^{-11}$	$1{,}540\times10^{-15}$	$3{,}082\times10^{-13}$
8,0	0,0099	0,0158	$2{,}34\times10^{-6}$	$1{,}38\times10^{-8}$	0,0040	$8{,}651\times10^{-14}$		
1,5	0,0114	0,0034	$1{,}95\times10^{-4}$	$-1{,}521\times10^{-6}$	0,0192	$1{,}369\times10^{-10}$	$8{,}415\times10^{-16}$	$3{,}970\times10^{-13}$
8,5	0,0098	0,0167	$1{,}62\times10^{-8}$	$1{,}118\times10^{-8}$	0,0029	$4{,}383\times10^{-14}$		
1,0	0,0115	0,0023	$3{,}02\times10^{-4}$	$-2{,}688\times10^{-6}$	0,0204	$2{,}371\times10^{-10}$	$3{,}256\times10^{-16}$	$4{,}505\times10^{-13}$
9,0	0,0097	0,0175	$9{,}55\times10^{-7}$	$7{,}449\times10^{-9}$	0,0019	$1{,}596\times10^{-14}$		

0,01 н. раствор КОН, *см*³	X_1Y_2	X_2Y_1	X_1Z_2	X_2Z_1	$Y_1Z_2-Y_2Z_1$	$X_1Y_2-X_2Y_1$	$X_1Z_2-X_2Z_1$	pK_{a1}	pK_{a2}
4,5 5,5	$-2{,}087\times10^{-10}$	$1{,}547\times10^{-10}$	$-3{,}718\times10^{-20}$	$6{,}730\times10^{-20}$	$-2{,}770\times10^{-14}$	$-3{,}634\times10^{-10}$	$-1{,}045\times10^{-19}$	4,12	5,42
4,0 6,0	$-5{,}890\times10^{-10}$	$2{,}443\times10^{-10}$	$-7{,}071\times10^{-20}$	$1{,}777\times10^{-19}$	$-6{,}473\times10^{-14}$	$-8{,}333\times10^{-10}$	$-2{,}484\times10^{-19}$	4,11	5,42
3,5 6,5	$-1{,}034\times10^{-9}$	$2{,}783\times10^{-10}$	$-7{,}716\times10^{-20}$	$2{,}991\times10^{-19}$	$-1{,}008\times10^{-13}$	$-1{,}312\times10^{-9}$	$-3{,}763\times10^{-19}$	4,12	5,43
3,0 7,0	$-1{,}671\times10^{-9}$	$2{,}800\times10^{-10}$	$-8{,}066\times10^{-20}$	$4{,}853\times10^{-19}$	$-1{,}573\times10^{-13}$	$-1{,}951\times10^{-9}$	$-5{,}660\times10^{-19}$	4,09	5,44
2,5 7,5	$-2{,}410\times10^{-9}$	$2{,}732\times10^{-10}$	$-7{,}919\times10^{-20}$	$7{,}480\times10^{-19}$	$-2{,}232\times10^{-13}$	$-2{,}683\times10^{-9}$	$-8{,}272\times10^{-19}$	4,08	5,43
2,0 8,0	$-3{,}390\times10^{-9}$	$2{,}458\times10^{-10}$	$-7{,}332\times10^{-20}$	$1{,}064\times10^{-18}$	$-3{,}067\times10^{-13}$	$-3{,}636\times10^{-9}$	$-1{,}137\times10^{-18}$	4,07	5,43
1,5 8,5	$-4{,}411\times10^{-9}$	$2{,}147\times10^{-10}$	$-6{,}667\times10^{-20}$	$1{,}531\times10^{-18}$	$-3{,}962\times10^{-13}$	$-4{,}626\times10^{-9}$	$-1{,}598\times10^{-18}$	4,07	5,39
1,0 9,0	$-5{,}107\times10^{-9}$	$1{,}520\times10^{-10}$	$-4{,}290\times10^{-20}$	$1{,}766\times10^{-18}$	$-4{,}502\times10^{-13}$	$-5{,}259\times10^{-9}$	$-1{,}809\times10^{-18}$	4,07	5,40

ветствует значению pH в точке полунейтрализации (эта зависимость между значениями pK_a полиэлектролита не наблюдается на практике, если значения pK отличаются друг от друга более, чем на 2,5 единицы).

При наличии в одном и том же соединении кислой и основной групп, они могут быть, соответственно, оттитрованы щелочью и кислотой. Близкие значения pK_a встречаются не очень часто и в этих случаях необходимо обрабатывать результаты титрования так, как это показано в табл. 3.2. Более сложная проблема, выясняющая является ли данное вещество цвиттерионом, обсуждается в главе 7.

Определение pK_a для молекул с большим числом ионизирующихся групп представляет трудности даже в том случае, когда все группы вещества структурно идентичны, например в полиакриловой кислоте. Высокий молекулярный вес таких веществ придает им особые свойства, благодаря которым их можно отнести, наряду с полипептидами и нуклеотидами, к классу соединений, исследуемых биофизиками.

Кривые титрования полиэлектролитов имеют неопределенный (смазанный) вид. При титровании полиэлектролита данные титрования должны быть нанесены на график. Перегибы кривой титрования могут быть затем обнаружены путем нахождения положения максимального прироста pH (при условии прибавления равных количеств щелочи). Во время титрования следует поддерживать постоянную ионную силу по следующим причинам. Растворенный в чистой воде полиион имеет тенденцию расширяться за счет взаимодействия одноименных зарядов настолько, насколько это возможно. Но при этом ионная сила раствора возрастает по мере прибавления титранта. Пропорционально этому увеличению обычно возникает сокращение молекулы, так что значения pK постоянно меняются. Если вести титрование в присутствии насыщенного раствора хлорида калия, то это позволяет постоянно удерживать вещество в его сжатой форме. В противоположность тому, что наблюдается в случае моно- и диионов, большая часть противоионов полииона располагается физически близко к нему.

Даже при сохранении постоянной ионной силы во время всего титрования невозможно получить точного значения pK_a для какой-либо группы *высоко* полиосновной кислоты. Это следует из уравнения Керна[9]

$$pK_a = pK_0 + B\,pH$$

где pK_0 — значение pK одной ионизирующейся группы, характерной для данного полиэлектролита;
B — константа.

[9] Kern, Z. phys. Chem., A 181, 269 (1938).

Таким образом, pK_a — константа только для данного значения pH, и чем выше это значение, тем слабее, по-видимому, становится каждая кислая группа.

Коэффициенты активности

До сих пор мы были в состоянии рекомендовать методы получения pK удовлетворительной точности без внесения поправок на активность. Однако следует подчеркнуть, что константы ионизации, полученные при помощи этих методов, являются «смешанными константами», и, например, для кислот они лежат между концентрационными константами ионизации и термодинамическими константами ионизации, с которыми ознакомимся при рассмотрении кондуктометрического метода определения констант ионизации (стр. 94, 95). Эти смешанные константы обозначим K_a^M; они постоянны лишь для концентрации ионизированных частиц, при которой была измерена величина pH. Уравнения главы 2 отличаются от уравнения (3.2) тем, что в уравнении (3.2) все обозначения выражены активностями. Уравнение (3.2) дает термодинамическую константу ионизации (K_a^T), не зависящую от концентрации; оно отличается и от уравнения (3.3), которое целиком выражено в концентрациях и дает концентрационную константу ионизации (K_a^C), меняющуюся с концентрацией:

$$K_a^T = \frac{\{H^\oplus\}\{A^\ominus\}}{\{HA\}} \tag{3.2}$$

$$K_a^C = \frac{[H^\oplus][A^\ominus]}{[HA]} \quad \text{(для кислоты)}$$

и (3.3)

$$K_a^C = \frac{[H^\oplus][B]}{[BH^\oplus]} \quad \text{(для оснований)}$$

Определим насколько расчеты, приведенные до сих пор, включали выражение концентрации, а также активности и обсудим специальные условия, где это смешение выражений требует введения поправок.

Известно, что [HA], не являясь ионом, имеет некоторую активность, практически равную концентрации, и что выражение для иона водорода, например, измеренное потенциометрически, для всех практических целей представляет собой активность иона водорода $\{H^\oplus\}$ и резко отличается от концентрации иона водорода $[H^\oplus]$ (см. Приложение I и Спецификацию Британского Стандарта[10]). Таким образом, основными выражениями, нуждающимися в поправках на активность, являются выражения

[10] Brit. Stand., № 1647 (1961).

[$A^{\ominus}$] для кислот и [$BH^{\oplus}$] для оснований. Сущность понятия активности заключается в том, что не все ионы являются полностью свободными; это происходит вследствие электростатического притяжения между противоположно заряженными ионами в растворе.

Активность любого иона зависит от его концентрации и выражается уравнением

$$\{A^{\ominus}\} = [A^{\ominus}]\, f_и \qquad (3.4)$$

где $f_и$ — коэффициент активности иона, который обычно меньше единицы.

Этот коэффициент должен возрастать с увеличением разбавления и при бесконечном разбавлении он становится равным единице и тогда $K_a^T = K_a^C$.

Константа ионизации, полученная потенциометрическим титрованием K_a^M, отличается от K_a^C и K_a^T тем, что в одно уравнение входит выражение $\{H^{\oplus}\}$, а в другое выражение $[A^{\ominus}]$.* Для недиссоциированных кислот этот вопрос не имеет значения, так как для них безразлично, как написать [HA] или {HA}.

В некоторых случаях, перечисленных на стр. 56, желательно перейти от K_a^M к K_a^T. Здесь следует сказать несколько слов о теории активности, чтобы понять сущность процесса введения поправок.

Общая формулировка зависимости между концентрацией любого иона и его коэффициентом активности дана в работах Дебая и Хюккеля[11]. «Ионную силу» обозначают через I (или μ) и вычисляют по следующей формуле

$$I = 0{,}5\,\Sigma C_и z^2 \qquad (3.5)$$

где $C_и$ — молярная концентрация иона, а z — его валентность.

Для простого случая одновалентного электролита, например для бензоата натрия, это выражение упрощается и $I = C_{общ.}$

Согласно Дебаю и Хюккелю, коэффициент активности ($f_и$) какого-либо иона с валентностью z определяется формулой

$$-\lg f_и = \frac{Az^2\sqrt{I}}{1 + Ba_и\sqrt{I}} \qquad (3.6)$$

где A и B — константы, зависящие от диэлектрической постоянной и температуры растворителя (для разбавленных водных растворов $A = 0{,}505$ и $B = 0{,}328 \times 10^8$ при 20° С);

$a_и$ — размерный параметр иона, т. е. среднее расстояние между ионами, для которого значение 5×10^{-8} может быть принято в качестве средней величины.

* Для кислот значения K_a^M являются промежуточными между значениями K_a^C и K_a^T; для оснований значение pK_a^M выше, чем $K_a^C = K_a^T$. Константа (K_a^M) представляет собой, по определению некоторых авторов, «кажущуюся константу ионизации» (K^I); это термин, который мы рекомендовать не можем.

[11] Debye, Hückel, Phys. Z., 24, 305 (1923); 25, 145 (1924).

Чтобы превратить уравнение (3.6) в форму, отвечающую двум типам ионов, противоположно заряженных и одновременно присутствующих, можно написать для 20° С

$$-\lg f_{\pm} = \frac{Az^+z^-\sqrt{I}}{1 + Ba_и\sqrt{I}} = \frac{0{,}505z^+z^-\sqrt{I}}{1 + 1{,}6\sqrt{I}} \qquad (3.7)$$

где $f_{\pm}$ — средний коэффициент ионной активности;

z^+ и z^- — валентности катиона и аниона, соответственно.

Так как коэффициент активности отдельного иона не может быть определен, то применяют средний коэффициент, обычно получаемый экспериментально. Для самого простого случая — одновалентного (или 1-1) электролита, произведение z^+ и z^- равно единице. Это упрощает уравнение (3.7), которое применимо до значения ионной силы I, равной 0,1 (т. е. для 0,1 M раствора, который полностью ионизирован).

[В растворах, разбавленных более чем 0,01M, одновалентный ион может рассматриваться как точечный заряд (т. е. $a = 0$), так что

$$-\lg f_{\pm}^{1\text{-}1} = 0{,}505\sqrt{I} \qquad (3.8)$$

соотношение, известное в литературе как предельный закон Дебая — Хюккеля].

Так как измеряемые значения pH обычно находятся в интервале 2—12, то

$$pH = -\lg\left(f_{\pm}^{1\text{-}1}[H^{\oplus}]\right) \pm 0{,}02^{12} \qquad (3.9)$$

и термодинамическая константа может быть получена из уравнения:

$$K_a^T = \frac{\{H^{\oplus}\}\,[A^{\ominus}]}{[HA]} f_{\pm}^{1\text{-}1} \qquad (3.10,\ а)$$

Следовательно

$$pK_a^T = pH + \lg\frac{[HA]}{[A^{\ominus}]} \pm \frac{0{,}505\sqrt{I}}{1 + 1{,}6\sqrt{I}} \qquad (3.10,\ б)$$

Последний член уравнения положителен для кислот и отрицателен для оснований.

Из уравнений (3.10) следует, что константы ионизации смешанного типа (K_a^M), рассмотренные в главе 2, могут быть превращены в термодинамические константы ионизации следующим образом:

$$pK_a^T = pK_a^M \pm \frac{0{,}505\sqrt{I}}{1 + 1{,}6\sqrt{I}} \qquad (3.11)$$

[12] Brit. Stand., № 1647; Gold, pH Measurements, London — Methuen, 1956, стр. 38.

Так как ионная сила раствора возрастает с увеличением нейтрализации, то следует ожидать отклонения в значениях pK_a^M (см. таблицы главы 2). Например, моноосновная кислота, которая титруется при концентрации 0,01 M, требует поправки, прибавляемой к величине pK_a^M, равной 0,015, если $[A^\ominus]$ составляет 0,001 M и поправки 0,041, если $[A^\ominus]$ равна 0,009 M. Примером такого титрования может быть титрование бензойной кислоты (табл. 2.2). Однако этим отклонением можно пренебречь, если измерения pK проводят при помощи pH-метра, калиброванного на 0,02 единицы pH. Поэтому в главе 2 утверждается, что титрования могут быть проведены без введения поправок на активность при условии, что концентрация не превышает 0,01 M. Однако если решено внести термодинамическую поправку в эти величины, то достаточно близкое приближение можно получить с помощью уравнения (3.12), которое является удобной формой выражения (3.11) для таких низких значений концентрации: для кислот

$$pK_a^T = pK_a^M + 0,5\sqrt{I_т} \tag{3.12}$$

для оснований

$$pK_a^T = pK_a^M - 0,5\sqrt{I_т}$$

где $I_т$ — ионная сила в средней точке титрования (т. е. при титровании 0,01 M раствора $I_т = 0,005$).

При обратных титрованиях ионная сила может соответствовать концентрации соли исследуемой кислоты или основания ($I = M$).

В каких же случаях необходимо применять поправки на активность ионов при расчетах результатов, полученных потенциометрическим титрованием?

Эти поправки могут быть использованы в двух случаях:

1. Если значения pH определены прибором, калиброванным на 0,01 единицы pH (или более) и а) концентрация раствора находится между 0,01 и 0,1 M* или б) концентрация ионов водорода или гидроксила сравнима по своей величине со стехиометрической концентрацией ионизированных форм ** (стр. 57), или в) более слабая кислотная группа двуосновной кислоты или более слабая основная группа двукислотного основания титруется при концентрации, большей, чем 0,0025 M (см. ниже), или г) добавляется другая соль для достижения «постоянной ионной силы».

* Концентрация 0,1 M рассматривается как наибольшая, для которой любая данная поправка на активность имеет силу.

** Даже с использованием поправок на активность, потенциометрический метод пригоден лишь для определения значений pK_a в интервале 1,3—11,0 (стеклянный электрод).

2. Если значение pH измеряется прибором, калиброванным на 0,005 единицы pH или меньше.

Данные, приведенные в столбце 3 табл. 3.3, были получены при помощи pH-метра Vibron Electrometer, калиброванного в 0,002 единицы pH. Эти данные показывают, что значения pK_a^M для β-нафтола уменьшаются от 9,583 до 9,511 с увеличением ионной силы от 0,011 до 0,096. Значения pK_a^T, приведенные в столбце 4, были получены экстраполяцией прямой линии, выражающей зависимость $\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$ от pK_a^M. Подобные таблицы для уксусной кислоты могут быть найдены в литературе[13].

Таблица 3.3

Сравнение экспериментально полученных констант ионизации (pK_a^M) и термодинамических констант (pK_a^T) для β-нафтола при 20° С

Концентрация, M	Ионная сила ($I_т$)	pK_a^M	pK_a^T	Δ
1	2	3	4	5
0,02214	0,01107	9,583	9,632	0,049
0,04164	0,02082	9,566	9,631	0,065
0,06100	0,03050	9,555	9,632	0,077
0,08022	0,04011	9,545	9,631	0,086
0,09928	0,04964	9,539	9,633	0,094
0,14628	0,07314	9,521	9,631	0,110
0,19240	0,09620	9,511	9,631	0,120

Результат: $pK_a^T = 9,632 \pm 0,001$.

Для перевода опубликованных значений pK_a^M в pK_a^T и, наоборот, с целью сравнения приводим величины I и $0,5\sqrt{I}$:

I	$0,5\sqrt{I}$
0,0050	0,03
0,0025	0,02
0,0010	0,02
0,0005	0,01

Поправка на активность в кислых растворах

Случай 1б, приведенный на стр. 56, нуждается в более подробном изложении. В качестве примера, рассмотрим слабое монокислотное основание, у которого $[H^\oplus]$ сравнима по своей величине с $[BH^\oplus]_{стехиом}$. Однако такое же допущение можно сделать по отношению к титрованиям моноосновных кислот и оно имеет силу при введении поправок как для иона водорода, так и для

[13] Например, Harned, Ehlers, J. Am. Chem. Soc., 54, 1350 (1932).

иона гидроксила (стр. 35). Наш способ обработки заключается, по существу, в превращении выражений $\{H^{\oplus}\}$ или $\{OH^{\ominus}\}$, которые используются в уравнениях поправок в реальные концентрации, необходимые для получения более точных значений $[A^{\ominus}]$ и $[BH^{\oplus}]$, превращенных затем в выражения активностей.

Основное уравнение может быть переписано [с учетом уравнений (1.6) и (2.4, *d*)] следующим образом

$$pK_a^M = pH + \lg\frac{[HCl]-[H^{\oplus}]}{[Y]-[HCl]+[H^{\oplus}]} \quad (3.13)$$

где Y — начальная суммарная концентрация исследуемого основания, первоначально имеющегося в растворе.

Из уравнений (3.13) и (3.14), которые являются другой формой уравнения (3.2), применительно к основаниям, а именно:

$$K_a^T = \frac{\{H^{\oplus}\}\{B\}}{\{BH^{\oplus}\}} \quad (3.14)$$

и уравнения, определяющего значение pH (3.9), получаем:

$$pK_a^T = pH + \lg\frac{([HCl]-\{H^{\oplus}\}/f_{\pm}^{1\text{-}1})\,f_{\pm}^{1\text{-}1}}{[Y]-[HCl]+\{H^{\oplus}\}/f_{\pm}^{1\text{-}1}} \quad (3.15)$$

Очевидно ионная сила в любой момент титрования представляет собой $[BH^{\oplus}]_{реальн}$, иначе:

$$[HCl]-\{H^{\oplus}\}/f_{\pm}^{1\text{-}1}$$

Прежде чем приписать то или иное значение выражению $[BH^{\oplus}]$, необходимо получить величину $f_{\pm}^{1\text{-}1}$ для превращения измеряемой величины $\{H^{\oplus}\}$ в $[H^{\oplus}]$. Для этого надо знать ионную силу. Определяют ее методом последовательных приближений, как указано ниже.

Первое приближение заключается в следующем:

$$I_1 = [HCl]-\{H^{\oplus}\} \quad (3.16)$$

затем уравнение (3.7) переписывают следующим образом:

$$-\lg f_{\pm}^{1\text{-}1} = \frac{0{,}505\sqrt{I_1}}{1+1{,}6\sqrt{I_1}} \quad (3.17)$$

и тогда

$$[H^{\oplus}]_1 = \{H^{\oplus}\}/f_{\pm}^{1\text{-}1} \quad (3.18)$$

Аналогичным образом $I_2 = [HCl]-[H^{\oplus}]_1$ и, применяя те же расчеты, можно получить значение $[H^{\oplus}]_2$, а, следовательно, сделать третье приближение для ионной силы I_3. Последняя принимается равной значению $[BH^{\oplus}]$ и используется для вычисления конечной величины $f_{\pm}^{1\text{-}1}$ для того, чтобы решить уравнение (3.15).

Все эти вычисления весьма продолжительны. Однако имеется эмпирически выведенное уравнение, удобное для использования результатов, полученных при помощи pH-метра, калиброванного на 0,02 единицы pH

$$pK_a^T = pH + \lg\frac{[BH^{\oplus}]_{стехном}\,f_{\pm}^{1\text{-}1}-\{H^{\oplus}\}}{[B]_{стехном}+\{H^{\oplus}\}} \quad (3.19)$$

где $f_{\pm}^{1\text{-}1}$ может быть получено из уравнения (3.17).

Следовательно, необходимо сделать лишь небольшое количество вычислений в дополнение к вычислениям, использованным в табл. 2.6 (титрование *n*-хлоранилина). К имеющимся в табл. 2.6 столбцам нужно добавить еще два: в первом — приводится концентрация основания, учитывающая изменение объема за счет прибавления титранта, и во втором — значения $[BH^{+}]_{стехном}\,f_{\pm}^{1\text{-}1}$.

Приводимые ниже числа позволяют сравнить значения pK_a^T вычисленные при помощи уравнений (3.15) и (3.19), при двух различных концентрациях (каждый результат представляет собой среднее значение из девяти результатов):

Концентрация, *M*	pK_a^T из уравнения (3.15)	pK_a^T из уравнения (3.19)
0,05	2,43±0,01	2,44±0,02
0,02	2,44±0,03	2,44±0,02

Рассмотрим еще более слабое однокислотное основание, pK_a^T которого равно 1,30, измеренное при концентрации 0,05 *M*. Разница в значении pK_a^T, вычисленном из уравнения (3.19), по сравнению со значением pK_a, вычисленным из уравнения (3.15), составляет 0,03. Эта ошибка не больше той, которая получается из-за погрешности pH-метра, калиброванного в 0,01 единицы pH.

Имея большой опыт по применению уравнения (3.19), можно рекомендовать его для использования в тех случаях, когда значения pH измерены при помощи прибора, калиброванного с большей точностью, чем 0,005 единицы pH.

Введение поправок при титровании двухвалентных кислот и оснований

Нижеследующее является подробным объяснением случая 1в, приведенного на стр. 56. Величина pK_a^T более слабой группы двукислотного основания (или двуосновной кислоты) может быть вычислена из следующих уравнений:

для оснований

$$pK_a^T = pH + \lg\frac{[BH_2^{\oplus\oplus}]}{[BH^{\oplus}]} - 3\lg f_{\pm}^{1\text{-}1} \quad (3.20, a)$$

для кислот

$$pK_a^T = pH + \lg \frac{[HA^{\ominus}]}{[A^{\ominus\ominus}]} + 3 \lg f_{\pm}^{1\text{-}1} \quad (3.20, б)$$

Используя определение смешанных констант (K_a^M), приведенное на стр. 54, получаем, что $pK_a^T = pK_a^M \pm 3 \lg f_{\pm}^{1\text{-}1}$ (положительный знак для кислот, отрицательный — для оснований). Коэффициент активности $(f_{\pm}^{1\text{-}1})$ вычисляют из уравнения (3.17), а ионную силу из уравнения (3.5); для оснований, например, это уравнение имеет следующий вид:

$$I = 3[BH^{\oplus\oplus}] + [BH^{\oplus}] \quad (3.21)$$

Результаты, полученные при титровании более слабой основной группы этилендиамина, приведены в табл. 3.4 и они наглядно показывают ценность уравнения (3.20, а).

С помощью метода наименьших квадратов (стр. 157) были подтверждены значения $\frac{\sqrt{I}}{1+1{,}6\sqrt{I}}$ и pK_a^M, давшие наклон кривой, среднее значение тангенса угла которого равно 1,49 (ожидаемое значение, вычисленное теоретически, 1,51) и вычисленные значения pK_a^T оказались идентичными с полученными ранее.

В табл. 3.4 Δ представляет собой разницу между каждым значением pK_a^M и средним значением pK_a^T.

Таблица 3.4

Сравнение смешанных и термодинамических констант ионизации для случая титрования второй группы двукислотного основания [например, этилендиамин (при 20° С)]

Ионная сила I	Выражение для вычисления среднего коэффициента ионной активности* $\frac{\sqrt{I}}{1+1{,}6\sqrt{I}}$	pK_a^M	pK_a^T	Δ
0,00500	0,0635	7,136	7,042	0,096
0,01486	0,1020	7,192	7,040	0,152
0,02450	0,1252	7,222	7,036	0,182
0,04326	0,1561	7,272	7,040	0,232
0,06132	0,1774	7,304	7,040	0,264
0,07870	0,1936	7,328	7,040	0,288
0,09546	0,2067	7,348	7,041	0,308

Результат: $pK_a^T = 7{,}040 \pm 0{,}004$ при 20° С.

* $-3 \lg f_{\pm}^{1\text{-}1} = 1{,}51 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1+1{,}6\sqrt{I}}$.

Если величина $\{H^+\}$ относительно большая и общая концентрация исследуемого основания не превышает 0,03 *М*, то для вычисления pK_a^T необходимо применить более сложное выражение

$$pK_a^T = pH + \lg \frac{[HCl]_2 - \{H^{\oplus}\}/f_{\pm}^{1\text{-}1}}{Y - [HCl]_2 + \{H^{\oplus}\}/f_{\pm}^{1\text{-}1}} - 3 \lg f_{\pm}^{1\text{-}1} \quad (3.22)$$

где $[HCl]_2$ — концентрация соляной кислоты, дополнительная к первому эквиваленту, использованному для получения pK_a более основной группы и Y — начальная концентрация вещества, откорректированная с учетом всех изменений объема, вследствие прибавления титранта.

Корректированное значение ионной силы может быть получено при помощи метода последовательных приближений подобно тому, как это сделано на стр. 58. Первым приближением является выражение $I_1 = 2([HCl] - \{H^{\oplus}\}) + Y$.

Неводные растворители

Как было показано, порядок относительной силы ряда оснований в безводной уксусной кислоте соответствует их порядку в воде[14]. Это побудило Холла измерить в уксусной кислоте pK_a ряда очень слабых оснований, соли которых слишком быстро гидролизуются и не могут быть оттитрованы потенциометрически в воде. К величинам pK_a было прибавлено 2,0 единицы pK_a, являющиеся средней разницей для оснований, способных титроваться как в уксусной кислоте, так и в воде. Результаты не совсем точны (так, pK_a, например для *о*-нитроанилина при 25° С получается равным +0,06 вместо —0,17); однако эти сведения дают представления о значениях pK_a в области малодоступной для исследования, так как ультрафиолетовые спектры слабых оснований в этом интервале pH трудно измерить (например для мочевины, pK_a которой равно +0,10).

При определении pK_a подобных оснований растворителем служит ледяная уксусная кислота, а титрование проводится при помощи хлорной кислоты с использованием «хлоранильного электрода» (твердый тетрахлорбензохингидрон). Для этих определений требуется прибор с показаниями до pH = —3 или соответствующими показаниями в вольтах, равными —0,28. Некоторые вещества, такие как тиомочевина, взаимодействуют при этом с хлоранилом и, следовательно, этим способом они не поддаются определению.

Смешанные растворители

Если вещество плохо растворяется в воде, но очень хорошо в летучем растворителе, то хорошо было бы рассмотреть возможность определения константы ионизации в смеси двух растворителей, например в 50%-ном этаноле. По возможности

[14] Hall, J. Am. Chem. Soc., 52, 5115 (1930).

следует избегать применения смешанных растворителей по причинам, которые вкратце будут ниже рассмотрены.

Опыт работы в этой области изложен М. Мицутани[15] в серии статей по «Диссоциации слабых электролитов в разбавленных спиртах». Было найдено, как и следовало ожидать, что спирты ослабляют кислоты и основания, например, pK_a какой-нибудь кислоты повышается примерно на 1,0, а pK_a основания снижается на 0,5 (максимально на 0,89, минимально на 0,30) в 60%-ном метаноле.

Холл и Спринкл[16] построили график зависимости величины pK_a от концентрации этанола (от 97 до 10%) для 18 алифатических и ароматических аминов. Различные амины имели разные наклоны кривых, но в некоторых случаях была возможность удовлетворительно экстраполировать к аминам, не содержащим спирт. Установили, что в среднем величина pK_a снижается, вследствие прибавления спирта на 0,54 (максимально 0,88, минимально 0,26). Экстраполяция этих кривых, напоминающих по своей форме хоккейную клюшку, оказывается довольно трудной задачей, особенно если исследуемый амин очень плохо растворяется и не может дать 10 и 20%-ные этанольные растворы, от знания величин pK которых во многом зависит успешная экстраполяция. Титрование в 50%-ном ацетоне дает еще более высокие значения депрессии величин pK_a (от 1,5 до 2,5 единиц)[17], хотя, как было найдено, в одном случае кривые титрования ряда кислот были более параллельны в ацетоне и их было легче экстраполировать, чем в разбавленных спиртах[18]. Депрессия величины pK_a, получаемой в 50%-ном диоксане, оказывалась всегда большей, чем депрессия, получаемая в 50%-ном ацетоне.

Часто говорят, что сравнение силы ряда веществ в смешанных растворителях может быть произведено лишь в том случае, если эти вещества химически родственны. Это справедливо лишь до тех пор, пока не требуется результатов высокой точности. Так, из табл. 3.5 видно, что в водных растворителях с увеличением содержания спирта анилин и его N-метильные производные становятся более слабыми основаниями. Однако влияние спирта является наименьшим в случае неметилированного основания, причем наблюдается такой парадоксальный случай, когда метилирование основания повышает основность с увеличением содержания спирта от 0 до 35%, а в более концентрированных спиртовых растворах оно уменьшает ее.

Разбавленный диметилформамид, метилцеллозольв и другие производные гликоля обладают аналогичными свойствами.

[15] Mizutani, Z. phys. Chem., 118, 318, 327 (1925).
[16] Hall, Sprinkle, J. Am. Chem. Soc., 54, 3469 (1932).
[17] Pring, Trans. Farad. Soc., 19, 705 (1924).
[18] Cavill, Gibson, Nyholm, J. Chem. Soc., 1949, 2466.

Таблица 3.5

Значения pK_a некоторых химически родственных аминов в разбавленном этаноле при 25° С[19]

Вещество	Этанол, вес. %				
	0	20	35	50	60
Анилин	4,64	4,42	4,16	3,92	3,80
Метиланилин	4,84	4,62	4,28	3,90	3,64
Диметиланилин	5,01	4,75	4,30	3,81	3,50

[19] G. Cutbezahl, Grunwald, J. Am. Chem. Soc., 75, 559 (1953).

Подобные случаи часто встречаются, если два химически родственных вещества отличаются по своей липоидной растворимости. Это вытекает из зависимости ΔpK_a (разница между значениями pK_a вещества в воде и в водном растворителе) от распределительных коэффициентов различных частиц, участвующих в равновесии[20]

$$\Delta pK_a = \lg D_{H\oplus} + \lg D_B - \lg D_{BH\oplus} \tag{3.23}$$

где D — распределительный коэффициент частицы между двумя растворителями (чем липоидофильнее частица, тем выше ее коэффициент).

Следовательно, более липоидофильные частицы могут быть окружены оболочкой, состоящей из молекул растворителя с низкой диэлектрической постоянной, в то время как ион окружен в основном молекулами воды. Если B является липоидофильной частицей, а $BH^{\oplus}$ нет, то следует ожидать большого значения ΔpK_a. Это значение должно пройти через максимум с увеличением липоидофильной природы, так как ион хуже растворяется в воде, чем в растворителе. Подобный максимум наблюдается в ряду аналогов бензола: пиридина, акридина и 8,9-бензакридина, где ΔpK_a соответственно равно 0,73, 1,49 и 0,54 (вода — 50%-ный этанол)[21]. Кислоты ведут себя аналогично. Так, бензойная кислота в воде в 4 раза сильнее уксусной, но в 20%-ном этаноле только в 2,5 раза сильнее, а в 50%-ном этаноле одинаковы по силе[22].

Широкая доступность ультрафиолетовых спектрофотометров делает возможным определение pK_a большинства трудно растворимых веществ спектрофотоскопическим методом, в результате чего применение смешанных растворителей стало довольно редким явлением.

[20] Kolthoff, Lingane, Larson, J. Am. Chem. Soc., 60, 2512 (1938).
[21] Albert, The Acridinem, London — Edward Arnold, 1951.
[22] Grunwald, Berkowitz, J. Am. Chem. Soc., 73, 4939 (1951).

Глава 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ИОНИЗАЦИИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Определение констант ионизации при помощи спектрофотометрического метода в ультрафиолетовой или видимой области спектра занимает больше времени, чем определение констант ионизации потенциометрическим методом. Однако спектрофотометрия является идеальным методом при определениях pK_a труднорастворимых веществ, для которых потенциометрический метод не применим, а также в случае очень низких или высоких значений pK_a (менее 1,5 и более 11).

Спектрофотометрический метод состоит из следующих стадий:

а) приготовление основного раствора и разбавление его соответствующими буферными растворами;

б) снятие спектров поглощения двух растворов, каждый из которых содержит только один вид частиц (ионов или молекул), находящихся в равновесии;

в) выбор длины волны, наиболее удобный для проведения измерений (аналитическая длина волны);

г) приближенное определение величины pK_a;

д) точное определение величины pK_a.

Аппаратура

Для определения pK_a пользуются фотоэлектрическим спектрофотометром, предварительно откалиброванным (по длине волны и оптической плотности) и защищенным от света с длиной волны больше 220 *ммк*; 1- и 4-х сантиметровых парных кювет (кварцевых с крышками); мерными колбами и пипетками. Необходимо иметь прибор для потенциометрического определения pH.

Для таких работ особенно удобны спектрофотометры с ручным управлением (мы использовали прибор фирмы Hilger's «Uvispek» instrument). Большинство автоматических приборов

не воспроизводят показаний оптической плотности с точностью, достаточной для определения pK, однако они могут быть полезны для сокращения времени нахождения аналитической длины волны.

Буферные растворы

Значения pH, обычно применяемых буферных растворов, приведены в табл. 4.1. Буферные растворы хорошо сохраняются в виде 0,1 *М* растворов в дистиллированной воде. Для употребления их разбавляют до 0,01 *М* и устанавливают требуемое значение pH 1н. раствором KOH или соляной кислоты. Обычно для каждого спектрофотоскопического определения требуется около 100 $см^3$ 0,01 *М* буферного раствора. При использовании буферных растворов, не указанных в табл. 4.1, следует предварительно их проверить, чтобы убедиться в том, что они мало поглощают свет в изучаемой области.

Таблица 4.1

Буферные растворы, применяемые в спектрофотометрии

Вещество	Буферная емкость (используемый интервал значений pH)
Основной ряд	
Муравьиная кислота	3,2—4,4
Уксусная кислота	4,2—5,4
Однозамещенный фосфат калия	6,5—7,7
Аммиак	8,6—9,8
Борная кислота	8,6—9,8
Этиламин	10,1—11,3
Дополнительный ряд	
N-этилморфолин [а]	7,0—8,2
Этилендиамин [б]	6,6—7,8; 9,3—10,5
«Трис» (аминотриоксиметилметан) [в]	7,5—8,7

Примечания. а) Температура кипения вещества 138—139° С. Промышленный продукт может содержать бензол, который необходимо удалить перегонкой.

б) Моногидрат этилендиамина с т. кип. 118° С является промышленным продуктом.

в) Чистое твердое вещество является доступным продуктом.

Буферные растворы ни в коем случае нельзя хранить в полиэтиленовой посуде, которая обычно выделяет оптически активный пластификатор.

Если для работы необходим буферный раствор, значение pH которого попадает между значениями pH двух буферных растворов, то его следует приготовить смешением обоих растворов с концентрацией 0,01 *М*. Так, смесь уксусной кислоты и однозамещенного фосфата калия (с концентрацией для каждого компонента, равной 0,01 *М*) образует хороший буферный раствор для интервала значений pH = 5,4 — 6,5. Таким путем можно приготовить буферные растворы в интервале pH, равном 1,5 единицы.

Следует помнить, что оптическим поглощением этих растворов, хотя оно и мало, не всегда можно пренебрегать, так как ниже 300 *ммк* поглощение света большинством растворов становится достаточно сильным. Поэтому очень важно придерживаться точного соотношения между буферными растворами и другими водными растворами в обеих оптических кюветах. Например, если в первой кювете содержатся 98 частей буферного раствора и 2 части водного исходного раствора, то во второй — кювете сравнения — должен находиться буферный раствор, аналогичным образом разбавленный водой, в соотношении 98 : 2.

Важно также отметить, что поглощение света растворами, приведенными в табл. 4.1, меняется с изменением значений pH. Вследствие этого, значение pH содержимого обеих оптических кювет должно быть одинаковым, с точностью до 0,03 единиц, и рекомендуется после измерения оптической плотности еще раз проверить значение pH содержимого кювет.

Для приготовления буферных растворов со значениями pH, не приведенных в табл. 4.1, применяются соляная кислота, едкие натр и кали (см. столбец концентраций в Приложении I). Эти буферные растворы обычно называются «растворами с известной концентрацией ионов водорода p[$H^{\oplus}$]», так как они не обладают буферной емкостью. Растворы с pH = 13 не рекомендуется оставлять в кварцевых кюветах более, чем на 0,5 *ч*; а для растворов с более высоким значением pH могут быть использованы стеклянные кюветы при таких длинах волн, которые пропускают стекло[1].

Кислотная функция

Открытие Гамметом кислотной функции (H_0) позволило проникнуть в область очень высокой кислотности[2]. Приведенные в табл. 4.2 растворы серной кислоты служат в качестве эталонов растворов с известной величиной pH для областей высокой кислотности. Для определения констант ионизации очень слабых незаряженных оснований применяют растворы с известным значением[3] H_0 вместо растворов с известным значением p[$H^{\oplus}$], упомянутых выше. Возможно, что в более кислых растворах эти две функции (H_0 и p[$H^{\oplus}$]) будут различными, однако, это обстоятельство до сих пор еще не приводило к каким-либо серьезным теоретическим или экспериментальным затруднениям.

[1] Растворы с известной «щелочной функцией» вплоть до значения pH, эквивалентного 19, могут быть приготовлены из едкого кали [Schwarzenbach, Sulzberger, Helv. chim. acta, 27, 348 (1944)].

[2] Hammett, Physical Organic Chemistry, New York, McGraw — Hill, 1940.

[3] Bascombe, Bell, J. Chem. Soc., 1959, 1096.

Впервые шкала кислотной функции (H_0) была построена с помощью *п*-нитроанилина (pK_a которого известно) путем измерения отношения $\frac{[BH^{\oplus}]}{[B]}$ в серии растворов с увеличивающейся кислотностью. Когда $\frac{[BH^{\oplus}]}{[B]}$ становится высоким, вместо *п*-нитроанилина применяют менее основной индикатор. Величину pK_a этого индикатора вычисляют измерением отношения $\frac{[BH^{\oplus}]}{[B]}$ в растворах, кислотная функция (H_0) которых была определена с помощью *п*-нитроанилина. Подобные измерения, проведенные для многих индикаторов, значения pK_a которых близки, в растворах все возрастающей кислотности дали, наконец, возможность откалибровать шкалу кислотной функции до величины H_0 = —13. Эта шкала особенно удобна для определения значений pK других незаряженных оснований и она не пригодна для определения второго значения pK какого-либо ионизированного основания. Кислотная функция (H_-), необходимая для определения pK сильных кислот, может быть получена в кислых растворах, специально стандартизированных для этой цели[4].

Таблица 4.2

Растворы известной кислотной функции (H_0)[3,5]

Концентрация, H_2SO_4, н.	H_0	Концентрация, H_2SO_4, н.	H_0
0,001	3,03	8,58	—2,03
0,01	2,08	9,22	—2,22
0,13	1,06	10,18	—2,45
1,08	0,09	11,4	—2,7
1,80	—0,23	12,7	—3,1
2,36	—0,42	14,1	—3,6
3,08	—0,64	15,3	—4,2
4,08	—0,90	70 *	—5,5
5,22	—1,20	80 *	—6,8
6,04	—1,42	85 *	—7,6
7,10	—1,68	95 *	—8,7

* Концентрация H_2SO_4 выражена в вес. %.

[4] Phillips, Austr. J. Chem., 14, 183 (1961).

[5] Paul, Long, Chem. Rev., 57, 1 (1957).

Уравнение для определения pK_a

Для решения уравнения (4.1) необходимо определить коэффициенты экстинкции. Чтобы получить надежные результаты, рекомендуется решить это уравнение, по крайней мере, для семи различных степеней нейтрализации

$$pK = pH \pm \lg \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_м} \qquad (4.1)$$

где ε_1 — коэффициент экстинкции иона;
$\varepsilon_м$ — коэффициент экстинкции нейтральной молекулы;
ε — коэффициент экстинкции смеси иона и нейтральной молекулы при одной и той же длине волны (аналитической).

Коэффициент экстинкции (ε) меняется с изменением pH раствора, поэтому для решения уравнения используют значения pH ряда растворов с различной степенью ионизации. Вместо коэффициента экстинкции (ε) можно в уравнении (4.1) использовать оптическую плотность (d), при условии применения растворов одинаковых концентрации и толщины слоя в кюветах. Такая замена приводит к уравнению (4.2), которое, в зависимости от применяемых условий, можно написать в различных формах. Если определяемая функциональная группа кислая, то применяют уравнение (4.2, а), когда $d_1 > d_м$ и уравнение (4.2, б), когда наблюдается обратный случай:

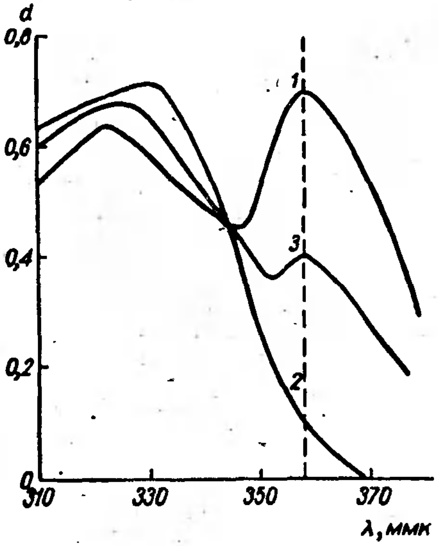


Рис. 4.1. Пример определения pK спектрофотометрическим методом (в качестве аналитической длины волны выбрана $\lambda = 358$ *ммк*):

1 — кривая поглощения аниона (pH=8); *2* — кривая поглощения нейтральной молекулы (pH=2); *3* — кривая поглощения аниона и нейтральной молекулы (pH=5,5).

$$pK_a = pH + \lg \frac{d_1 - d}{d - d_м} \qquad (4.2, а)$$

$$pK_a = pH + \lg \frac{d - d_1}{d_м - d} \qquad (4.2, б)$$

Если определяемая функциональная группа основная, то применяют уравнение (4.3, *а*), когда $d_1 > d_м$, и уравнение (4.3, *б*), когда имеет место обратный случай:

$$pK_a = pH + \lg \frac{d - d_м}{d_1 - d} \qquad (4.3, а)$$

$$pK_a = pH + \lg \frac{d_м - d}{d - d_1} \qquad (4.3, б)$$

Таким образом, этот метод определения pK_a состоит в измерении отношения концентрации иона к нейтральной молекуле исследуемого соединения, растворенного в серии растворов с точно известным значением pH. Это определение проводится при аналитической длине волны, на которой наблюдается наибольшая разность в значениях оптической плотности между ионом и нейтральной молекулой (например, аналитическая длина волны 358 *ммк* на рис. 4.1).

На рис. 4.1 приведены результаты определения pK для кислоты. На аналитической длине волны раствор аниона имеет оптическую плотность, равную 0,700, раствор нейтральной молекулы имеет оптическую плотность, равную 0,105, и раствор смеси при pH=5,5 имеет оптическую плотность, равную 0,395. Следовательно, уравнение (4,2) может быть решено для pH=5,5.

Приготовление исходного раствора исследуемого вещества

Удобной концентрацией исходного раствора является 5×10^{-4} *М*, если растворимость вещества это позволяет, и если коэффициент экстинкции не слишком мал. (В случае использования растворов трудно растворимых веществ, обладающих высоким коэффициентом экстинкции, можно получить значения pK_S с точностью $\pm 0{,}02$, применяя растворы даже с такой низкой концентрацией, как 2×10^{-5} *М*.) Для улучшения растворимости вещество кислого характера может быть растворено в 0,005 н. растворе KOH (если имеется при этом уверенность, что значение pK_a лежит ниже 10) и, наоборот, вещество основного характера может быть растворено в 0,005 н. растворе соляной кислоты (если при этом имеется уверенность, что значение pK_a лежит выше 4). Для получения исходного концентрированного раствора иногда можно воспользоваться хорошими растворяющими свойствами спирта, однако содержание спирта в конечном растворе не должно превышать 1%.

Снятие спектров поглощения растворов нейтральной молекулы и иона

Если исследуемое вещество представляет собой кислоту, то необходимо снять два спектра: спектр аниона и спектр нейтральной молекулы. Для этого исходный раствор разбавляют до концентрации 10^{-4} *М* 0,01 н. раствором соляной кислоты и 0,01 н. раствором KOH (т. е. приблизительно до pH=2 и 12, соответственно). Затем измеряют оптическую плотность на протяжении всего спектра. Спектр, полученный в кислоте, представляет собой спектр нейтральной молекулы; спектр, полученный в щелочном растворе,— спектр аниона.

Для проверки чистоты исследованных растворов (т. е. содержится ли в одном растворе примесь другой частицы) снова снимают спектры изучаемых частиц, но в 0,1 н. растворе соляной кислоты и 0,1 н. растворе KOH (т. е. при значениях pH = 1 и 13). Если при этом измерении отклонение в показаниях оптической плотности не превышает 1%, то можно считать, что оба раствора содержат частицы одного сорта. Если же имеет место отклонение в показаниях оптической плотности больше, чем в 1%, то следует еще раз снять спектры растворов исследуемых частиц при pH, значение которого находится дальше от точки нейтральности на единицу. При снятии спектров обеих частиц (нейтральной молекулы и иона) следует помнить о следующих возможных отклонениях.

а) Обе частицы, хотя это встречается очень редко, могут иметь один и тот же спектр поглощения.

б) Вещество может разлагаться под действием кислоты или щелочи; если разложение имеет место, то оптическая плотность со временем должна меняться. Если такое изменение наблюдается, то должна быть сделана попытка снять спектр разлагающейся частицы вблизи точки нейтральности или же для определения оптической плотности этой частицы можно применить уравнение, подобное уравнению (4.3, с), приведенное на стр. 79.

в) Вещество может иметь больше, чем одну группу, способную к ионизации, и тогда растворы обеих частиц могут отличаться друг от друга не единицей заряда, а несколькими. Если имеет место этот случай, то его почти всегда безошибочно можно выявить при нахождении аналитической длины волны (см. ниже).

Точность определения pK на этой стадии такова, что при выбранном для спектрального анализа значении pH в растворе одной частицы исследуемого вещества может содержаться не более 1% примеси другой. Соблюдение этих условий можно проверить после того, как найдено приближенное значение pK, при помощи данных, приведенных в Приложении IV. Если же найдено, что эти условия недостаточно соблюдались, то все измерения следует повторить.

Таким образом, при определении pK какой-нибудь кислоты, спектр ее аниона должен быть снят в растворе, pH которого не менее чем на 2 единицы выше значения pK, а спектр нейтральной молекулы в растворе, pH которого не менее чем на 2 единицы ниже его pK.

Если исследуемое вещество — основание, то методика снятия спектров аналогична приведенной для кислоты. Спектр, полученный в кислоте, соответствует спектру катиона, а спектр, полученный в щелочном растворе, соответствует спектру нейтральной молекулы.

Рассматривая кривые рис. 4.1, можно найти такую длину волны, на которой оптическая плотность обеих частиц возможно больше отличается друг от друга. Максимальная разница в оптической плотности обнаружена при длине волны, равной 358 *ммк*.

После того, как выбрана «аналитическая длина волны», устанавливают барабан или шкалу спектрофотометра на эту длину волны. Очень важно не сбить установку барабана спектрофотометра до тех пор, пока не закончены все необходимые измерения при различных значениях pH. Если установка барабана была случайно сбита, то барабан не может быть вновь установлен *точно* на ту же самую величину, а незначительная разница при установке в ходе проведения серии измерений может привести к выпадению целого ряда результатов за допускаемый предел погрешности.

Идеальной аналитической длиной волны является такая длина волны, на которой одна частица сильно поглощает свет, другая — слабо. Так как такие условия встречаются очень редко, то обычно аналитическую длину волны следует выбрать там, где имеется, во-первых, наибольшая разность в оптической плотности между обоими растворами, и, во-вторых, где оптическая плотность обоих растворов лишь незначительно меняется с изменением длины волны[6].

Практически аналитическую длину волны следует выбирать (в уменьшающейся степени предпочтения) там, где:

а) максимум кривой поглощения одной частицы находится над минимумом кривой поглощения другой частицы;

б) максимум кривой поглощения одной частицы находится над максимумом кривой другой частицы при условии, что при этом разница в показаниях оптической плотности обеих частиц не менее, чем 0,2;

в) максимум кривой поглощения одной частицы находится над скатом или плечом кривой поглощения другой частицы;

г) минимум кривой поглощения одной частицы находится над минимумом кривой поглощения другой частицы.

На этой стадии определения значения pK следует снова приготовить свежие растворы из исходного и снова измерить оптическую плотность обеих частиц при аналитической длине волны. В результате проведения этих измерений получают величину d_1 и d_M, которые в дальнейшем используются в расчетах pK. Эта стадия определения pK_a является стадией, на которой убеждаются, что концентрация раствора, равная 10^{-4} *M*, действи-

---

[6] Hiskey, Analyt. Chem., 21, 1440 (1949).

тельно наиболее подходящая стадия, на которой определяются величины d_1 и d_M с наибольшей точностью, присущей данному измерительному прибору.

Определение приближенного значения pK_a

Исходный раствор разбавляют, как было указано выше, однако таким буферным раствором, в котором исследуемое вещество было бы лишь частично ионизировано. Следует отметить, что степень ионизации вещества можно примерно оценить, зная константы ионизации наиболее часто встречающихся функциональных групп и влияние других заместителей в молекуле вещества на эти константы. Эти сведения могут быть получены из главы 8. Измеряют оптическую плотность полученного раствора и вычисляют значение pK из соответствующего уравнения (4.2 или 4.3).

Точное определение величины pK_a

Используя полученное выше приближенное значение pK, приготовляют семь буферных растворов, значения pH которых численно равны: pK+0; 0,2; 0,4; 0,6; —0,2; —0,4; —0,6, соответственно. После снятия спектров поглощения этих растворов получают ряд, состоящий из семи значений pK. Все эти значения pK усредняют, как показано на стр. 19. Ошибка определения должна находиться в пределах ±0,06 единиц. Если же погрешность определения больше, то следует повторить все измерения (более широкий предел погрешности, например ±0,1, допускается при работе со значениями pK ниже нуля).

Всю серию описанных выше измерений практически можно выполнить в течение одного рабочего дня. Однако это время может быть сокращено, если для предварительных измерений применяется самозаписывающий спектрофотометр.

Рабочие примеры

В качестве примера основания можно привести акридин, величина pK_a которого была удачно определена при помощи спектрофотометрического метода. Растворимость акридина при 20° С равна 0,0003 *М*. Раствор с такой концентрацией является слишком разбавленным для определения pK_a потенциометрическим методом без применения каких-либо специальных мер (стр. 44 и 56).

Исходный раствор акридина был приготовлен, как это указано в табл. 4.3. Для нахождения аналитической длины волны 5,0 *см*³ исходного раствора было добавлено к 5,0 *см*³ 0,1 н. раствора соляной кислоты и разбавлено водой до 50 *см*³. Концен-

трация акридина в растворе 0,01 н. соляной кислоты (pH = 2) равна 0,0002 *М*. Оптическая плотность этого раствора была измерена (в односантиметровой кювете) на протяжении ряда длин волн с использованием в кювете сравнения раствора 0,01 н. соляной кислоты. Было найдено, что максимум поглощения раствора (d=0,608) находится при 403 *ммк*. Такой же результат был получен и в 0,1 н. растворе соляной кислоты (pH=1), поэтому можно было сделать вывод, что этот максимум соответствует максимуму кривой поглощения катиона. Оказалось, что раствор нейтральной молекулы на этой длине волны поглощает значительно меньше (d = 0,025) как при pH = 9,1, так и при pH = 13, и что максимум поглощения этого раствора смещен в коротковолновую область спектра. Таким образом, в качестве аналитической длины волны была выбрана длина волны 403 *ммк*.

Таблица 4.3

Определение константы ионизации однокислотного основания

Вещество: акридин, $C_{13}H_9N$. Мол. в. 179,21. *Температура*: 20° С. *Концентрация*: 0,0002 *М* (2 × 10^{-4} *М*; *М*/5000). Перекристаллизованный акридин с т. плавл. 110—111° С был высушен в течение ночи в вакуум-эксикаторе ($CaCl_2$, 20 *мм рт. ст.*, 20° С). Навеска акридина 0,0896 *г* была растворена в 10 *см*³ 0,1 н. раствора соляной кислоты и разбавлена до 250 *см*³ дистиллированной водой. Этот исходный раствор (с концентрацией акридина 0,002 *М* и 0,004 *М* соляной кислоты) был разбавлен в 10 раз, как указано в тексте. *Аналитическая длина волны*: 403 *ммк*. *Кюветы*: односантиметровые. Оптическая плотность нейтральной молекулы d_M = 0,025. Оптическая плотность катиона d_1 = 0,608.

pH	d	d_1-d	$d-d_M$	$\lg\frac{d-d_M}{d_1-d}$	pK_a (сумма соответствующих чисел из столбцов 1 и 5)
1	2	3	4	5	6
6,30	0,125	0,483	0,100	—0,68	5,62
6,10	0,170	0,438	0,145	—0,48	5,62
5,89	0,235	0,373	0,210	—0,25	5,64
5,68	0,299	0,309	0,274	—0,05	5,63
5,47	0,367	0,241	0,342	+0,15	5,62
5,27	0,429	0,179	0,404	+0,36	5,63
5,08	0,474	0,134	0,449	+0,53	5,61
4,85	0,523	0,085	0,498	+0,77	5,62

Результат: pK_a = 5,62 ± 0,02 при 20° С и I = 0,01 (с использованием всех восьми значений).

Затем измерялась оптическая плотность раствора, полученного разбавлением 5 *см*³ исходного раствора до 50 *см*³ фосфатно-ацетатным буферным раствором (pH=5,5). Значение pH этого раствора 5,47, а оптическая плотность 0,367 (при длине волны 403 *ммк*). Следовательно, значение pK_a акридина равно 5,62 (из формулы, приведенной в столбце 6 табл. 4.3). Исходя из полученного приближенного значения pK_a, было проведено определение точного его значения при помощи ряда растворов, которые позволили получить еще семь значений pK_a. Были приготовлены восемь растворов, все с концентрацией акридина 0,0002 *M*, десятикратным разбавлением исходного раствора буферными растворами. Эти растворы образовали серию со значениями pH, равномерно распределенными в интервале 1,4 единиц pH, а именно, на 0,7 единиц выше и 0,7 единиц ниже значения pH, численно равного приближенному значению pK_a. Затем были измерены значения pH и оптические плотности этих растворов; полученные результаты приведены в табл. 4.3.

Эти значения были затем усреднены (стр. 19) и получены искомые окончательные величины.

В табл. 4.3, а приведены результаты определения константы ионизации спектрофотометрическим методом другого основания. Это вещество — *n*-нитроанилин — имеет слишком низкое значение pK_a и оно не может быть определено потенциометрическим методом (величина $pK_a = 1{,}01$); для этого случая весьма удобен спектрофотометрический метод.

Таблица 4.3, а

Определение константы ионизации слабого однокислотного основания

Вещество: *n*-нитроанилин, $C_6H_6N_2O_2$. Мол. в. 138,12. *Температура*: 20° С. *Концентрация*: 0,0001 *M*. Перекристаллизованное вещество было высушено в течение ночи ($CaCl_2$, 20 *мм рт. ст.*, 20° С) и навеска, равная 0,0691 *г*, растворена в 500 *см³* дистиллированной воды. При этом был получен исходный раствор с концентрацией 10^{-3} *M*, который затем разбавлен в 10 раз растворами соляной кислоты, концентрация которых приведена в столбце 1. *Аналитическая длина волны*: 270 *ммк*. *Кюветы*: односантиметровые. Оптическая плотность раствора нейтральной молекулы $d_м = 0{,}138$ (pH = 4,7). Оптическая плотность раствора катиона $d_1 = 0{,}693$ (pH = —1,68).

Концентрация HCl, н.	pH *	d	d_1-d	$d-d_м$	$\frac{d-d_м}{d_1-d}$	lg чисел из столбца 4a	pK_a (сумма соответствующих чисел из столбцов 1 и 5)
1	1a	2	3	4	4a	5	6
0,0235	1,67	0,233	0,460	0,095	95/460	—0,68	0,99
0,0373	1,47	0,276	0,417	0,138	138/417	—0,48	0,99
0,0607	1,26	0,335	0,358	0,197	197/358	—0,26	1,00
0,0969	1,06	0,400	0,293	0,262	262/293	—0,05	1,01
0,1485	0,87	0,462	0,231	0,324	324/231	+0,15	1,02
0,234	0,67	0,522	0,171	0,384	384/171	+0,35	1,02
0,373	0,47	0,570	0,123	0,432	432/123	+0,55	1,02

Результат: pK_a (термодинамическое) = 1,01 ± 0,02 при 20° С (с использованием всех семи значений).

* Вычислено, исходя из допущения, что активность протонов составляет 90% от концентрации соляной кислоты.

В табл. 4.4 приведены результаты определения константы ионизации кислоты спектрофотометрическим методом. В качестве примера взят 8-оксихинолин — вещество, обладающее достаточной растворимостью и представляющее собой довольно сильную кислоту. Следовательно, его константа ионизации могла бы быть определена потенциометрическим методом со значительным выигрышем во времени. Однако представляет интерес сравнить результаты, полученные двумя методами (см. результаты табл. 4.4).

Таблица 4.4

Определение константы ионизации одноосновной кислоты

Вещество: 8-оксихинолин, C_9H_7NO. Мол. в. 145,15. *Температура*: 20° С. *Концентрация*: 0,00005 *M*. Перекристаллизованное вещество было высушено в течение ночи ($CaCl_2$, 20 *мм рт. ст.*, 20° С) и навеска вещества, равная 7,26 *мг*, была растворена в 500 *см³* дистиллированной воды. Полученный исходный раствор имел концентрацию 0,0001 *M*. Он был разбавлен в 2 раза различными буферными растворами. *Аналитическая длина волны*: 355 *ммк* (нейтральная молекула имеет $\lambda_{макс} = 300$ *ммк*). *Кюветы*: четырехсантиметровые. Оптическая плотность раствора нейтральной молекулы $d_м = 0{,}045$ (pH = 7,5). Оптическая плотность раствора аниона $d_1 = 0{,}558$ (pH = 13).

pH	d	d_1-d	$d-d_м$	$\lg\frac{d_1-d}{d-d_м}$	pK_a (сумма соответствующих чисел из столбцов 1 и 5)
1	2	3	4	5	6
9,12	0,123	435	78	+0,75	9,87
9,32	0,167	391	122	+0,51	9,83
9,52	0,216	342	171	+0,30	9,82
9,65	0,243	315	198	+0,20	9,85
9,89	0,310	248	265	—0,03	9,86
10,12	0,370	188	325	—0,24	9,88
10,28	0,415	143	370	—0,41	9,87
10,53	0,465	93	420	—0,65	9,88

Результат: $pK_a = 9{,}86 \pm 0{,}04$ при 20° С и $I = 0{,}01$ (с использованием всех восьми значений) (ср. $pK_a = 9{,}89 \pm 0{,}03$, определенное потенциометрическим методом при концентрации вещества 0,005 *M*[7]).

[7] Albert, Biochem. J., 54, 646 (1953).

8-Оксихинолин представляет собой амфотерное вещество с $pK_a = 5{,}13$. Оба значения pK_s удачно располагаются (стр. 144) и не мешают определению каждого из них любым методом.

Точность спектрофотометрического метода и пути ее повышения

Тщательно выполненное спектрофотометрическое измерение дает обычно результаты высокой точности. Если средний результат серии из семи значений pK_a в интервале pH, равном 1,5 единицам, превышает предел погрешности ±0,06, то эта серия измерений должна быть отброшена. Как показано, на практике этот предел погрешности может быть уменьшен*. При определении pK спектрофотометрическим методом не рекомендуется расширять серию измерений до девяти значений в интервале pH, равном 1,9 единицам, как это было сделано при рассмотрении потенциометрического метода, так как оба конечных значения будут в значительной степени зависеть от небольших погрешностей прибора.

Точность определения pK может быть значительно повышена путем замены кювет, закрываемых крышками, более дорогими кюветами с завинчивающимися крышками. Используя такие кюветы, можно свести к минимуму испарение, а также доступ углекислого газа. Еще большей точности определения можно добиться, если тем или иным способом термостатировать кюветы. Эту меру предосторожности начали широко применять лишь в самое последнее время, поэтому точность опубликованных данных, полученных спектрофотометрическим методом, обычно меньше, чем можно было бы ожидать. Изменение величины pK с небольшими изменениями температуры является характерным для оснований, фенолов, иона гидроксила и многих буферных растворов таких, как, например, бораты (стр. 163).

В вычислениях pK_a, определенных спектрофотометрическим методом, не вводится никаких поправок на концентрации ионов водорода или гидроксила, потому что при определении pK_a спектрофотометрическим методом избегают стехиометрических концентраций путем непосредственного оптического измерения реальных концентраций.

Так как определения pK_a исследуемого вещества проводятся при большом разбавлении, то можно было бы предположить, что полученные спектрофотометрическим методом значения pK_a являются термодинамическими. Однако, вследствие присутствия солей буферных растворов, это не так. Следовательно, получаемые этим методом результаты представляют собой по определению, данному на стр. 53, «смешанные значения pK_a» и концентрация, которая используется в вычислениях поправок на активность, равна концентрации применяемых при измерении солей буферных растворов (обычно 0,01 *M*).

Переход от получаемых значений pK_a к термодинамическим может быть осуществлен, если принять во внимание ионную силу каждого раствора, как это описано на стр. 55. Если применяемые вещества для приготовления буферных растворов являются одноосновными (например, ацетат натрия) и их концентрация не превышает 0,01 *M*, то между обоими видами констант ионизации есть лишь незначительная разница. Однако при использовании для приготовления буферных растворов поливалентных ионов, эта разница несколько больше (стр. 59), при этом под поливалентностью не следует понимать противоположные заряды, как, например, в глицине (стр. 113).

* Точность определения в пределах ± 0,1 допустима для веществ, pK которых ниже 0.

Если для определения pK_a монокислотного основания применяются растворы кислотной функции (H_0), то получаемые значения pK_a являются термодинамическими. Это имеет место также, если для определения pK_a применяют растворы известных *концентраций* ионов водорода (например, при применении 0,02 н. раствора соляной кислоты получается раствор, концентрация ионов водорода $p[H^{\oplus}]$ которого равна 1,70, без использования потенциометрического метода, см. Приложение I). Основанием для этого является уравнение:

$$K_a^T = \frac{[H^{\oplus}][B] f_{H^{\oplus}} f_B}{[BH^{\oplus}] f_{BH^{\oplus}}}$$

Поскольку f_B принято за 1 и $f_{H^{\oplus}}$, равным $f_{BH^{\oplus}}$ (см. коэффициенты средней ионной активности, стр. 55), то $K_a^T = K_a^C$. Однако это неприменимо к кислотам, где соотношение между $f_{H^{\oplus}}$ и $f_{A^{\ominus}}$ более сложно.

Источники ошибок

Наиболее часто встречающейся ошибкой является применение спектрофотометрического метода в случае, когда вполне достаточно применения более быстрого потенциометрического метода (ограничения применимости потенциометрического метода титрования со стеклянным электродом указаны на стр. 29). Полученную ошибку в серии результатов можно обычно отнести за счет одной из следующих причин:

а) буферные растворы применялись в спектрофотометре при температуре, отличной от той температуры, при которой были определены их значения pH;

б) растворитель в кювете сравнения (компенсационной кювете) не имел такого же состава, что и растворитель, использованный для приготовления раствора исследуемого вещества (стр. 66);

в) установка барабана длин волн спектрофотометра была сбита в ходе измерения (стр. 71);

г) обе спектрофотометрические кюветы не являлись парными.

Усовершенствование спектрофотометрического метода

Для некоторых трудных случаев спектрофотометрический метод может быть усовершенствован. Так, определение pK слабых кислот, т. е. кислот с $pK > 11$, обычным путем не дает устойчивых результатов, потому что значения pH буферных растворов были измерены в области, где стеклянный электрод не надежен. Ниже приведен графический способ обработки результатов, который компенсирует ошибки, получаемые при этом методе, и позволяет применить с достаточной надежностью спектрофотометрический метод в сильнощелочной области. Далее следует способ определения двух величин pK для вещества, функциональные группы которого способны почти одновременно ионизироваться, что затрудняет определение их pK. Наконец, предлагается индикаторный метод. Его изредка используют в спектрофотоскопии для определения pK веществ, электронный спектр поглощения которых трудно измерить.

а) Определение pK_a очень слабых кислот (графический способ). Иногда спектры частиц, особенно ионных, не могут быть сняты вследствие их неустойчивости (разложения) или вследствие того, что раствор является слишком щелочным для проведения точного измерения. В таких случаях (последнее чаще всего встречается при работе с кислотами, имеющими $pK_a > 11$) уравнения (4.2, а) и (4.2, б) или уравнения (4.3, а) и (4.3, б) могут быть преобразованы таким образом, чтобы они выражали прямую зависимость, которая приводит к искомому значению pK_a. В качестве примера (табл. 4.5) приводится определение pK_a фенольной группы в салициловой кислоте ($pK_a = 13{,}82$).

Таблица 4.5

Пример графического способа обработки спектрофотометрических данных для нахождения константы ионизации очень слабой кислоты

Вещество: салициловая кислота (фенольная группа). *Температура*: 20° C. *Концентрация*: 0,001 *М*. Перекристаллизованное вещество высушивалось в течение ночи ($CaCl_2$, 20 *мм рт. ст.*, 20° C) и исходный водный раствор с концентрацией 0,005 *М* был разбавлен в 5 раз в присутствии едкого натра и хлорида натрия (стр. 79). *Аналитическая длина волны*: 330 *ммк*. Оптическая плотность моноаниона 0,123 при 330 *ммк* (pH = 9,2). *Кюветы*: односантиметровые.

[NaOH] (при титровании), н.	$[H^{\oplus}]$	pH	$d-d_{A^{\ominus}}$	$[H^{\oplus}](d-d_{A^{\ominus}})$	d	pK_a^C
1	2	3	4	5	6	7
1,226	$0{,}555\times10^{-14}$	14,26	1,013	$5{,}622\times10^{-15}$	1,136	13,85
0,681	0,999	14,00	0,857	8,561	0,980	13,81
0,347	1,965	13,71	0,633	12,438	0,756	13,80
0,135	5,059	13,30	0,337	17,049	0,460	13,80
0,068	10,012	13,00	0,176	17,621	0,299	13,85

Примечание. Отрезок ординаты для случая, когда $[H^{\oplus}](d-d_{A^{\ominus}})=0$, равен $1{,}535=d_{A^{\ominus\ominus}}$.

Результат: $pK_a^C = 13{,}82 \pm 0{,}03$ при $I = 1{,}226$.

Величина pK_a карбоксильной группы равна 3,0. Спектр моноаниона был снят при pH = 9,2. Остальные спектры снимались в 0,681 н. растворе NaOH и в 1,226 н. растворе NaOH.

Все три спектра оказались различными, а использование более концентрированной щелочи было нецелесообразным по некоторым причинам, основной из которых является сильное поглощение света ионом гидроксила. Следовательно, стало очевидным, что получить спектр чистого дианиона, необходимого для последующих вычислений, невозможно. Поэтому был выбран графический способ обработки спектрофотоскопических данных. Аналитическая длина волны (330 *ммк*) была найдена обычным путем (стр. 71). Были приготовлены растворы салициловой кислоты с концентрацией 0,001*М* в растворах с молярностью едкого натра (свободного от карбоната), приведенной в столбце 1 табл. 4.5. Ионная сила этих растворов уравнена добавлением хлорида натрия к четырем растворам так, чтобы $I = 1{,}226$. Значения оптической плотности этих растворов приведены в столбце 6. Так как невозможно непосредственно определить оптическую плотность дианиона ($d_{A^{\ominus\ominus}}$), то уравнение (4.2, а) было видоизменено следующим образом:

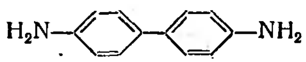
$$K_a^C = [H^{\oplus}]\left(\frac{d-d_{A^{\ominus}}}{d_{A^{\ominus\ominus}}-d}\right)$$

откуда

$$d = d_{A^{\ominus\ominus}} - \frac{[H^{\oplus}]\left(d-d_{A^{\ominus}}\right)}{K_a^C} \tag{4.3, c}$$

Концентрация ионов водорода вычислена из выражения $K_w/[NaOH]$. Для определения значений d и $[H^{\oplus}](d-d_{A^{\ominus}})$ был применен метод наименьших квадратов (стр. 157). В результате проведения этой операции получена величина оптической плотности дианиона, равная 1,535. Используя это среднее значение отрезка на оси ординат, было получено значение «концентрационного pK_a» для $I = 1{,}226$.

б) Определение близких по значению pK_a. Если вещество имеет две группы, способные к ионизации, величины pK которых лежат в интервале 3 единиц, то определение pK обычно затруднено. На стр. 49 указывалось, какие при этом возникают трудности и каким образом их можно преодолеть, используя потенциометрический метод титрования. При применении спектрофотометрического метода встречается меньше трудностей, если удается найти аналитическую длину волны, на которой незаряженная частица и двузарядный ион обладают одинаковым поглощением света, отличающимся от поглощения света однозарядного иона [8,9]. Однако в некоторых случаях такую аналитическую длину волны не удается найти. Это чаще всего встречается при определении pK веществ, молекулы которых обладают высокой степенью симметрии. На примере бензидина $C_{12}H_{12}N_2$ (мол. в. 184,23)



можно показать, как преодолена эта трудность определения pK, хотя тут же следует отметить, что каждое вещество может иметь свои особенности, связанные с природой спектра.

Спектр раствора нейтральной молекулы получен при pH = 9, причем найдено, что ход кривой спектра поглощения полностью повторяется без каких-либо изменений в значениях оптической плотности при pH = 7. Аналогичным образом был снят спектр раствора дикатиона при pH = 1, и при pH = 0 при этом изменений в спектре не наблюдалось.

Таблица 4.6

Изменение оптической плотности бензидина с изменением pH

Концентрация: 5×10^{-5} *M*.
Температура: 20° C.
Кюветы: односантиметровые.

pH	Оптическая плотность	
	d_1 при 300 *ммк*	d_2 при 245 *ммк*
7,10	0,822	0,262
5,40	0,766	0,260
5,30	0,755	0,260
5,14	0,726	0,260
4,92	0,685	0,263
4,72	0,637	0,278
4,56	0,597	—
4,32	0,531	—
4,10	0,455	—
3,91	0,380	0,485
3,74	0,321	0,559
3,54	0,255	0,628
3,30	0,181	0,726
3,12	0,136	0,774
3,00	0,110	0,808
2,88	0,088	0,835
1,00	0,000	0,940

Было найдено, что в интервале pH = 5,5 — 2,7 значения оптической плотности несколько отличаются от значений оптической плотности максимумов поглощения растворов нейтральной молекулы и дикатиона. Следовательно, константы обеих основных групп должны находиться в этом интервале. Далее, были сняты четыре полных спектра в интервале длин волн 215—350 *ммк* при следующих значениях pH: 5,4; 4,7; 4,1 и 3,4.

Из полученных спектральных кривых можно приблизительно выбрать аналитические длины волн, а именно: 300 и 235—245 *ммк*. Для выбора этих длин волн имелись следующие основания:

а) на длине волны 300 *ммк* нейтральная молекула сильно поглощает свет, в то время как поглощение света дикатионом равно нулю;

[8] Kok-Peng Ang, J. Phys. Chem., 62, 1109 (1958).
[9] Thamer, Voigt, J. Phys. Chem., 56, 225 (1952).

б) в интервале длин волн 235—245 *ммк* при переходе от pH 7 к 4,7 значение оптической плотности почти не меняется, что указывает на то, что монокатион и нейтральная молекула, вероятно, имеют одинаковое светопоглощение на какой-то длине волны внутри указанного выше интервала. Больше того, в этом интервале длин волн наблюдается максимум в спектре дикатиона.

Были приготовлены пятнадцать 0,01 *M* буферных растворов со значениями pH = 5,4—2,9 (табл. 4.6). Оптическую плотность этих растворов (в кюветах сравнения применялись буферные растворы с одинаковыми значениями pH) измеряли на длинах волн: 300 и 235—245 *ммк*. Оптическая плотность на длине волны 245 *ммк* не изменялась в интервале pH от 7 до 4,92, и поэтому эта длина волны была выбрана в качестве второй аналитической длины волны.

Из полученных данных можно вычислить значение pK_a двух основных групп бензидина при помощи метода последовательных приближений.

а) Прежде всего, должно быть уточнено значение оптической плотности (0,260), предположительно отнесенное к монокатиону при длине волны 245 *ммк*, потому что полученное между величинами pH 5,40 и 4,92 постоянное значение оптической плотности может быть также обусловлено погашением двух равных эффектов. Например, оптическая плотность монокатиона может понижаться с уменьшением pH, но это уменьшение может точно компенсироваться увеличением оптической плотности вследствие образования дикатиона в этом интервале pH. Уравнение, определяющее ионизацию более слабой основной группы, имеет следующий вид:

$$BH_2^{\oplus\oplus} \rightleftarrows BH^{\oplus} + H^{\oplus}$$

откуда

$$K_{a2} = \frac{[H^{\oplus}][BH^{\oplus}]}{[BH_2^{\oplus\oplus}]}$$

При λ = 245 *ммк*

$$K_{a2} = [H^{\oplus}]\left(\frac{d_2^{II} - d_2}{d_2 - d_2^{I}}\right) \tag{4.4}$$

где d_2^{II} — оптическая плотность чистого дикатиона, равная 0,940;
d_2 — наблюдаемая оптическая плотность при данном значении $[H^{\oplus}]$;
d_2^{I} — определяемая оптическая плотность чистого монокатиона.

Уравнение (4.4) преобразуют следующим образом:

$$d_2 = \frac{[H^{\oplus}]}{K_{a2}}(d_2^{II} - d_2) + d_2^{I} \tag{4.5}$$

Зависимость d_2 от $[\mathrm{H}^{\oplus}]\,(d_2^{\mathrm{II}}-d_2)$ представляет собой прямую линию, имеющую наклон, равный $1/K_{a2}$, и отсекающий отрезок d_2^{I}. Величина отсекаемого отрезка равна 0,260, что соответствует значению оптической плотности предположительно отнесенной к монокатиону при длине волны 245 *ммк*. Используя полученную величину оптической плотности, можно вычислить $\mathrm{pK_{a2}}$ для каждого из семи значений pH в интервале 2,88—3,91 с помощью уравнения:

$$\mathrm{pK_{a2}}=\mathrm{pH}+\lg\left(\frac{d_2-0{,}260}{0{,}940-d_2}\right)=3{,}62\pm0{,}02$$

б) Получив значение $\mathrm{pK_{a2}}$ можно вычислить оптическую плотность монокатиона на длине волны 300 *ммк* (d_1^{I}), однако лишь в виде приближенного значения, так как наблюдаемая оптическая плотность в интервале pH = 3,00 — 3,91 (при 300 *ммк*) обусловлена присутствием всех трех частиц. Следовательно,

$$K_{a2}=\left(\frac{d_1-d_1^{\mathrm{II}}}{d_1^{\mathrm{I}}-d_1}\right)[\mathrm{H}^{\oplus}] \qquad (4.6)$$

Суммирование уравнений (4.4) и (4.6), использование тех же самых значений pH и преобразование дает

$$d_1^{\mathrm{I}}=d_1+(d_1-d_1^{\mathrm{II}})\left(\frac{d_2-d_2^{\mathrm{I}}}{d_2^{\mathrm{II}}-d}\right) \qquad (4.7)$$

где d_1 — наблюдаемая оптическая плотность при 300 *ммк*;

d_1^{II} — оптическая плотность дикатиона при 300 *ммк* (0,000);

d_2, d_2^{I} и d_2^{II} — имеют те же значения, которые были использованы в уравнении (4.4) и все были измерены при длине волны 245 *ммк*.

Используя шесть результатов d_1 и d_2 на каждой длине волны (измерения проводились при одинаковых значениях pH в интервале между 3,00 и 3,91), получают приближенное значение оптической плотности монокатиона при длине волны 300 *ммк* $(d_1^{\mathrm{I}}=0{,}566\pm0{,}011)$.

в) В наблюдаемое значение оптической плотности (d_1) в интервале pH = 4,10 — 5,40 (где имеет место ионизация более основной группы) можно внести поправку на влияние дикатиона, зная $d_1^{\mathrm{I}}\approx0{,}566$, $\mathrm{pK_{a2}}=3{,}62$ и используя выражение

$$d_1^{\mathrm{C}}=\left(d_1^{\text{наблюд}}-\frac{\dfrac{K_{a2}d_1^{\mathrm{I}}}{[\mathrm{H}^{\oplus}]}+d_1^{\mathrm{II}}}{1+\dfrac{K_{a2}}{[\mathrm{H}^{\oplus}]}}\right)+d_1^{\mathrm{I}} \qquad (4.8)$$

где d_1^{C} — корректированная оптическая плотность.

Выражение

$$\left(\frac{\dfrac{K_{a2}d_1^{\mathrm{I}}}{[\mathrm{H}^{\oplus}]}+d_1^{\mathrm{II}}}{1+\dfrac{K_{a2}}{[\mathrm{H}^{\oplus}]}}\right)$$

выводится непосредственно из уравнения (4.6) и представляет собой величину оптической плотности, вычисленную при соответствующих значениях pH при условии, что дальнейшая ионизация монокатиона не зависит от влияния, обусловленного ионизацией нейтральной молекулы. Следовательно, разница между вычисленным и наблюдаемым значениями оптической плотности (d_1) при одинаковых значениях pH происходит из-за присутствия нейтральной молекулы. Эти разницы, будучи прибавленными к приближенному значению плотности монокатиона при 300 *ммк* (d_1^{I}), дают значения оптической плотности, которые соответствуют ионизации свободного основания без учета влияния дальнейшей ионизации монокатиона. Используя семь значений оптической плотности, откорректированных указанным выше способом, и значение d_1^{I}, можно получить приближенную величину $\mathrm{pK_1}$ для равновесного уравнения $\mathrm{BH^{\oplus}\rightleftarrows B+H^{\oplus}}$

$$\mathrm{pK_1}=\mathrm{pH}+\lg\frac{0{,}822-d_1^{\mathrm{C}}}{d_1^{\mathrm{C}}-d_1^{\mathrm{I}}} \qquad (4.9)$$

где $\mathrm{pK_1}\approx4{,}81$.

г) Далее, полученное приближенное значение K_1 используют для уточнения наблюдаемых значений оптической плотности при длине волны 300 *ммк* и pH 3,00—3,91 с целью изучения влияния свободного основания на ионизацию дикатиона

$$d_1^{\mathrm{C2}}=d_1^{\mathrm{I}}-\left[\left(\frac{\dfrac{K_1}{[\mathrm{H}^{\oplus}]}d_1^{\mathrm{M}}+d_1^{\mathrm{I}}}{1+\dfrac{K_1}{[\mathrm{H}^{\oplus}]}}\right)-d^{\text{наблюд}}\right] \qquad (4.10)$$

где d_1^{M} — оптическая плотность свободного основания при 300 *ммк*, равная 0,822.

д) В уравнении (4.7) значения d_1 заменяют полученными значениями d_1^{C2} и всю методику расчета, включая уравнения (4.8), (4.9) и (4.10), повторяют до тех пор, пока не получают постоянных результатов. Полученные значения приводятся в табл. 4.7 и окончательные результаты для $\mathrm{pK_1}$ и $\mathrm{pK_2}$, вычисленные при 300 *ммк*, равны $4{,}70\pm0{,}03$ и $3{,}63\pm0{,}03$, соответственно.

Таблица 4.7

Константы ионизации бензидина

Величины использованных значений оптической плотности: $d_1^M = 0{,}822$ (300 *ммк*); $d_1^{II} = 0{,}000$ (300 *ммк*); $d_2^I = 0{,}260$ (245 *ммк*); $d_2^{II} = 0{,}940$ (245 *ммк*). *Температура*: 20° С.

Использованное уравнение	pH	3,00	3,12	3,30	3,54	3,74	3,91	4,10	4,32	4,56	4,72	4,92	5,14	5,30	5,40	Среднее значение	Примечание
	Наблюденное d_1 (300 *ммк*)	0,110	0,136	0,181	0,255	0,321	0,380	0,455	0,531	0,597	0,637	0,685	0,726	0,755	0,766	—	
	Наблюденное d_2 (245 *ммк*)	0,808	0,774	0,726	0,628	0,559	0,485	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
(4.7)	d_1^I (300 *ммк*)	0,567	0,557	0,575	0,556	0,573	0,568	—	—	—	—	—	—	—	—	0,566	Первая серия вычислений; d_1^{C2} используется в уравнении (4.7) для получения второй серии
(4.8)	d_1^C (корректировано)	—	—	—	—	—	—	—	0,625	0,655	0,679	0,712	0,742	0,767	0,775		
(4.9)	pK_1	—	—	—	—	—	—	—	4,84	4,83	4,82	4,80	4,80	4,74	4,75	4,80	
(4.10)	d_1^{C2} (корректировано)	0,106	0,131	0,173	0,242	0,300	0,351	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
(4.7)	d_1^I (300 *ммк*)	0,546	0,537	0,550	0,527	0,535	0,526	—	—	—	—	—	—	—	—	0,537	Вторая серия вычислений; новые значения d_1^{C2} используются в уравнении (4.7) для получения третьей серии
(4.8)	d_1^C (дважды корректировано)	—	—	—	—	—	—	—	0,620	0,652	0,677	0,711	0,741	0,766	0,775		
(4.9)	pK_1	—	—	—	—	—	—	—	4,71	4,73	4,74	4,72	4,74	4,69	4,70	4,73±0,04	
(4.10)	d_1^{C2} (дважды корректировано)	0,105	0,129	0,170	0,238	0,295	0,343	—	—	—	—	—	—	—	—		
(4.7)	d_1^I (300 *ммк*)	0,541	0,528	0,540	0,519	0,526	0,513	—	—	—	—	—	—	—	—	0,528	Третья серия вычислений
(4.8)	d_1^C (дальнейшая корректировка) . . .	—	—	—	—	—	—	0,586	0,619	0,651	0,676	0,710	0,741	0,766	0,775		
(4.9)	pK_1	—	—	—	—	—	—	4,70	4,67	4,70	4,72	4,71	4,72	4,67	4,68	4,70±0,03	
(4.10)	d_1^{C2} (дальнейшая корректировка) . . .	0,105	0,129	0,169	0,236	0,293	0,339	0,396	0,444	—	—	—	—	—	—		
	pK_2, используя значения d_1^{C2}	3,61	3,61	3,63	3,63	3,65	3,66	3,62	3,61	—	—	—	—	—	—	3,63±0,03	

Результат: $pK_1 = 4{,}70 \pm 0{,}03$; $pK_2 = 3{,}63 \pm 0{,}03$ при 20° С.

Спектрофотометрическое определение pK_a веществ, электронные спектры поглощения которых нельзя измерить

Для спектрофотометрического определения pK_a раствор изучаемого вещества готовят в оптически прозрачных буферных растворах в соответствии с принципом, изложенным выше в этой главе. Избыток буфера позволяет поддерживать постоянное значение pH раствора и таким путем фиксировать равновесие между кислотно-основными формами исследуемого вещества.

Можно применить и обратный метод — добавить в изучаемую систему окрашенный индикатор с известным значением pK_a в таком количестве, чтобы он не оказал заметного влияния на кислотно-основное равновесие. Измеренные спектрофотометрически относительные концентрации иона и молекулы индикатора характеризуют величину pH системы. Это позволяет производить спектрофотометрическое определение pK_a веществ для тех случаев, когда невозможно измерить электронные спектры поглощения их растворов. Указанный метод особенно полезен для измерения значений $pK_a > 11$, а также для исследования дейтерированных веществ. В большинстве остальных случаев более удобным и точным оказывается потенциометрическое титрование со стеклянным электродом.

Готовят девять растворов изучаемой кислоты, содержащей такие стехиометрические количества [HA] и $[A^{\ominus}]$, какие приведены в табл. 2.1. Затем подбирают индикатор таким образом, чтобы приблизительно в половине этих растворов он имел один цвет, а в половине — другой. В каждый раствор добавляется столько индикатора, чтобы концентрация его составляла 0,00005 *М* для 0,01 н. раствора изучаемого вещества. Затем на длинах волн, соответствующих $\lambda_{макс}$ двух форм индикатора, измеряют оптические плотности растворов; например, для Бромфенолового голубого эти $\lambda_{макс}$ составляют 440 и 600 *ммк*.

Отношение величин измеренных оптических плотностей (α) позволяет рассчитать величину pK_a из уравнения

$$pK_a = pK_{инд} + \lg [HA] - \lg [A^{\ominus}] - \lg \alpha \qquad (4.11)$$

где $pK_{инд} = pK_a$ индикатора, например, 4,22 для Бромфенолового голубого[10].

Величины [HA] и $[A^{\ominus}]$ нуждаются в поправках как для $[H^{\oplus}]$, так и для сдвига равновесия, вызванных изменением буферного отношения под влиянием прибавленного индикатора. В том случае, если pH индикатора близко к pH исследуемого вещества, эти поправки могут быть практически ничтожны.

[10] Kilpatrick, J. Am. Chem. Soc., 56, 2048 (1934). Величины pK_a других индикаторов могут быть найдены в этой же статье.

Глава 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ИОНИЗАЦИИ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Вскоре после того, как Аррениус открыл явление ионизации, Оствальд получил первые константы, количественно описывающие этот процесс. Оствальд применил к ионизации карбоновых кислот в растворах различной концентрации закон действия масс

$$K_a = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \qquad (5.1)$$

где K_a — константа кислотной ионизации;
α — степень ионизации.

Для того чтобы найти величины степени диссоциации α, Оствальд воспользовался ее определением, предложенным Аррениусом

$$\alpha = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_0} \qquad (5.2)$$

где Λ_c — эквивалентная электропроводность;
Λ_0 — предельная электропроводность.

Эквивалентная электропроводность Λ_c — электропроводность раствора, содержащего 1 *г-экв* растворенного вещества в 1 *г* или 1 *см*^{3} растворителя (используются оба стандарта), помещенного между электродами площадью в 1 *см*^{2}, отстоящими друг от друга на расстоянии, равном 1 *см* *.

Для одноосновных кислот величина Λ_c одновременно является молекулярной электропроводностью. При разбавлении раствора эквивалентная электропроводность его возрастает, пределом этого увеличения будет предельная электропроводность Λ_0,

* [Это определение эквивалентной электропроводности является неправильным. Эквивалентная электропроводность Λ_c — электропроводность раствора, содержащего 1 *г-экв* растворенного вещества и помещенного между параллельными электродами, отстоящими друг от друга на расстоянии 1 *см* — *Прим. редактора.*]

которую также называют «электропроводностью при бесконечном разбавлении» *.

Высокие значения эквивалентных электропроводностей ионов водорода и гидроксила, составляющие соответственно 325 и 179 (при 20° С), связаны с тем, что при движении они не переносят гидратные оболочки. Эквивалентные электропроводности большинства других ионов составляют меньшие величины 40—70 (при 20° С).

Границы применения метода

Вплоть до 1932 г. кондуктометрию наиболее широко применяли для определения констант ионизации. В 1932 г. в ряде работ [1] было показано, что потенциометрия может давать столь же точные результаты [2]. Это было доказано на примере уксусной кислоты; результаты соответственно составляли $1{,}754 \times 10^{-5}$ ($pK_a = 4{,}756$) и $1{,}753 \times 10^{-5}$ ($pK_a = 4{,}756$) при 25° С. После этого потенциометрический метод стали применять наиболее широко, так как он оказался многограннее, быстрее и требовал меньших вычислений, чем кондуктометрия. Поэтому, когда в 1939 г. была опубликована критическая сводка достоверных констант ионизации [3], то в ней приводили найденные кондуктометрическим методом константы только таких кислот, величины pK_a которых лежали в узком интервале 1,89—5,15. В этих пределах кондуктометрический способ долго оставался непревзойденным.

В настоящее время кондуктометрия в основном применяется для определения констант ионизации очень слабых кислот с $pK_a = 11—14$ (стр. 89). Однако для определения констант ионизации оснований с такой же величиной pK_a кондуктометрический метод менее удобен, чем спектрофотометрический и потенциометрический (стр. 77 и 46), одинаково применимые как для кислот, так и для оснований.

Особенностью кондуктометрического определения pK_a, отличающей его от соответствующего потенциометрического определения, является то обстоятельство, что серия экспериментальных данных в опыте получается при простом разбавлении, а не с помощью титрования раствором кислоты или щелочи постоянной концентрации. Поэтому кондуктометрический метод часто нуждается в поправках, связанных с активностью. Это делает весьма трудоемкими и без того громоздкие расчеты. Кроме того, кондуктометрическое определение требует, по крайней мере, вдвое большего количества времени, чем потенциометрическое, так как по первому способу для расчета pK_a необходимо получать значения Λ_0, проводя опыты с солью, а значение Λ_c — проводя опыты со свободной кислотой или основанием.

* [Последнюю часто обозначают символом $\Lambda\infty$ — *Прим. редактора.*]

[1] Harned, Ehlers, J. Am. Chem. Soc., 54, 1350 (1932).

[2] MacInnes, Schedlovsky, J. Am. Chem. Soc., 54, 1429 (1932).

[3] Dippy, Chem. Rev., 25, 151 (1939).

Обычно употребляющееся в кондуктометрическом методе последовательное разбавление раствора изучаемого вещества не дает возможности получить точных результатов для любой кислоты, pK_a которой больше, чем 6,5. Причиной этого является неизбежное присутствие углекислого газа в воде, используемой для приготовления растворов. Если более сильная, чем угольная ($pK_a = 6{,}5$), кислота может подавить диссоциацию первой, то более слабая, чем угольная, кислота неизбежно уменьшает свою ионизацию под влиянием последней. Ионизация очень слабых кислот слишком мала, чтобы в результате ее получились ионы водорода в концентрациях, достаточных для их точного измерения на фоне электропроводности воды. Так, в случае кислоты с $pK_a = 8$, для проведения достоверных измерений нужен 0,01 *М* раствор, а для кислоты с $pK_a = 9$ приходится брать 0,1 *М* раствор исследуемого вещества. Если эти концентрации начальные, то последовательным разбавлением невозможно получить большого числа растворов, измерения в которых оставались бы достоверными.

Более удачным методом изучения слабых кислот является измерение электропроводности не просто водных растворов последних, а растворов их в водном растворе едкого натра. При этом измеряется уменьшение электропроводности ионов гидроксила щелочи, вызванное их взаимодействием с ионами водорода исследуемой кислоты. Так была, например, успешно найдена величина pK_a борной кислоты, оказавшаяся равной 9,25. В этой работе проводилась кондуктометрия растворов, содержащих различные отношения аммиака и борной кислоты [4].

Для более трудного случая, когда понадобилось определить константу ионизации трифторэтанола, выход был найден путем измерения электропроводности растворов, содержащих различные отношения этого вещества и едкого натра [5].

По существу кондуктометрия растворов, содержащих различные количества слабой кислоты и ионов гидроксила, представляет собой не что иное, как кондуктометрическое титрование. Последнее характеризуется двумя недостатками: а) небольшое количество сильно кислой примеси в изучаемой кислоте вносит большую ошибку и б) хотя электропроводность, обязанная ионам гидроксила, в результате взаимодействия с изучаемой кислотой уменьшается, электропроводность, обусловленная ионами натрия, составляет не менее 25% от электропроводности ионов гидроксила и остается постоянной во время кондуктометрического титрования (табл. 5.2).

[4] Lundén, J. Chem. phys., 5, 574 (1907).

[5] Ballinger, Long, J. Am. Chem. Soc., 81, 1050 (1959).

Таблица 5.1

Определение константы ионизации кислоты кондуктометрическим методом

Вещество: уксусная кислота, CH_3COOH. Мол. в. 60,05[13]. $\Lambda_0 = 390{,}7$. *Температура*: 25° С.

Без поправок: Концентрация, *моль/дм*³	Λ_c	Λ_c/Λ_0	pK_a^C [из уравнений (5.1) и (5.2)]	С поправками: Λ_c (повторение колонки 2)	α [с поправкой на подвижность по уравнению (5.9)]	pK_a [из колонки 6 по уравнению (5.2)]	pK_a^T [из колонки 7 с поправкой на активность по уравнению (5.13)]
1	2	3	4	5	6	7	8
0,05230	7,20	0,01843	4,743	7,20	0,01865	4,732	4,764
0,02000	11,56	0,02961	4,743	11,56	0,02987	4,735	4,760
0,009842	16,37	0,04189	4,744	16,37	0,04222	4,737	4,758
0,005912	20,96	0,05364	4,745	20,96	0,05401	4,739	4,757
0,002414	32,21	0,08247	4,747	32,21	0,08290	4,743	4,757
0,001028	48,13	0,1232	4,750	48,13	0,1238	4,745	4,757
0,0002184	96,47	0,2470	4,752	96,47	0,2477	4,749	4,757
0,0001114	127,71	0,3270	4,753	127,71	0,3277	4,750	4,756
0,00002801	210,32	0,5384	4,754	210,32	0,5393	4,753	4,756

Результат: Концентрационный $pK_a = 4{,}75 \pm 0{,}01$ при 50° С и при $I = 9 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-5}$ и концентрациях $5 \times 10^{-2} - 3 \times 10^{-5}$ *М*.

Результаты: pK_a с поправкой на подвижность $= 4{,}74 \pm 0{,}01$. Термодинамический $pK_a = 4{,}76 \pm 0$.

[13] См. ссылку 2 на стр. 88.

Недостатки и достоинства кондуктометрического метода

Неизбежный контакт изучаемого вещества с углекислым газом помешал широкому использованию кондуктометрии для определения констант ионизации оснований. Мало пригодной оказалась также кондуктометрия для определения второй константы ионизации вещества, содержащего две ионизирующихся группы. Из-за высокой электропроводности солей кондуктометрию нельзя применять для определения констант ионизации при постоянной ионной силе. (Последнее определение, как известно, выполняется в растворах, содержащих большое количество соли).

Достоинством кондуктометрического метода является то, что для веществ с достаточно малой величиной pK_a можно получить четкие результаты, используя растворы, содержащие малые количества этих веществ. Так, в табл. 5.1 показано, что для уксусной кислоты ($pK_a = 4{,}76$) точная величина константы ионизации может быть получена путем измерения электропроводностей раствора концентрации $2{,}8 \times 10^{-5}$ *М*. Проведение потенциометрических измерений с таким разбавленным раствором потребовало бы специальных приборов и мер предосторожности (стр. 45 и 57).

Приборы

Величина электропроводности — величина, обратная сопротивлению. Поэтому, прежде всего, необходимо измерить удельное сопротивление раствора, т. е. сопротивление 1 *см*³. Удобное расположение платиновых электродов изображено на рис. 5.1. Возможны и другие виды этих электродов, но во всех случаях они должны быть покрыты тонким слоем мелкодисперсной платины сероватого цвета. Это покрытие следует время от времени (по-видимому, каждый месяц) обновлять[6].

Так как объем раствора, находящегося между электродами, меняется от ячейки к ячейке, прежде всего необходимо измерить удельное сопротивление стандартного раствора хлорида калия, помещенного в данную ячейку[7]. Эти измерения дают возможность рассчитать константу кондуктометрического сосуда и для получения величин удельного сопротивления любых растворов следует умножить на нее найденные величины омического сопротивления. Если кондуктометрическая ячейка выполнена в виде достаточно жесткой конструкции, то после переплатинирования величина константы сосуда не меняется.

[6] Reilly, Rae, Physico-chemical Methods, 5 th ed., т. 2, London, Methuen, 1954, стр. 588—636.
[7] Jones, Prendergast, J. Am. Chem. Soc., 59, 731 (1937).

Для кондуктометрии требуется хороший термостат, так как при повышении температуры на 1 *град* электропроводность обычно увеличивается на 2%. Точная работа требует тиратроннорегулируемого термостата, обеспечивающего постоянство температуры с точностью до ± 0,005 *град.* В качестве теплоносителя в термостате следует использовать не воду, а масло, так как первая взаимодействует с переменным током.

Для приготовления растворов необходимо иметь достаточное количество воды. Такую воду получают дистилляцией дистиллированной воды, содержащей перманганат калия, в атмосфере, свободной от углекислого газа. Еще проще получить ее на ионообменной колонке. Вода, удельная электропроводность которой составляет $1{,}10 \times 10^{-7}$ *ом*$^{-1}\cdot$*см*$^{-1}$, пригодна для работы с кислотами, имеющими $pK_a < 6{,}5$.

Измерение осуществляют с помощью моста Вестона, оба конца которого присоединены к кондуктометрической ячейке. Для более точных измерений, с целью предотвращения передачи тепла, это соединение осуществляется через тепловой буфер. Одно плечо моста можно соединить со стандартным сопротивлением, состоящим, как правило, из шестидекадного магазина в 111,111 *ом*. Переменный ток частотой 1000 *гц* вводится с помощью электронного генератора; равновесие моста определяется или с помощью телефона, или, что гораздо предпочтительнее, с помощью миниатюрной катодной электроннолучевой трубки. Весьма существенным для работы является тщательное заземление моста. Для обострения настройки в цепь вводят небольшой конденсатор переменной емкости. Существует ряд подробных описаний различных вариантов мостовой схемы[8]. Одним из самых распространенных является вариант Джонса и Джозефса[9]. В этой схеме удачно применен каскадный электронный усилитель[10].

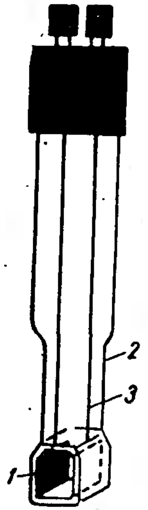


Рис. 5.1. Электроды для кондуктометрической ячейки:

1 — платиновый электрод; *2* — защитный чехол из боро-силикатного стекла или кварца; *3* — соединительный провод.

Различные компактные промышленные приборы состоят из измерительного моста Вестона, электронного генератора, усилителя, декадного магазина сопротивления и электронно-лучевого индикатора. Примером подобного прибора является PR 9500 — измерительный кондуктометрический мост фирмы Phillips. Величина измеряемого сопротивления может быть считана непосредственно с лимба прибора; для получения удельного сопротивления эту величину следует умножить на константу сосуда. При работе на приборе PR 9500 нет необходимости решать уравнение моста Вестона (5.3)

$$R_{\text{р-ра}} = R_{\text{дек. маг}} \frac{X}{100 - X} \tag{5.3}$$

где $\frac{X}{100 - X}$ — отношение длин отрезков, на которые скользящий контакт делит реохорд при равновесии. Значения этой величины можно найти в большинстве справочников (таблицы Обаха) и практических руководств по физической химии.

Методы измерения

Кондуктометрическое определение констант ионизации практикуется давно и подробное описание его можно найти в большинстве работ по практической физической химии и электрохимии[11]. После того, как получено значение величины константы сосуда (стр. 92), необходимо решить, будут ли дальнейшие расчеты проводиться в системе молярности (*г-экв/дм*^{3}) или в системе моляльности (*г-экв/кг*). Следует отметить, что обе системы одинаково распространены в литературе. Достоинством последней системы является независимость результатов взвешивания от температуры, поэтому нет необходимости термостатирования большого количества раствора, необходимого для измерения электропроводности.

Для работы можно использовать любое количество раствора при условии, что электроды погружены в него на глубину не меньшую, чем 1 *см*. Если есть достаточное количество изучаемой кислоты, то каждое разбавление можно делать независимо, в результате отдельного взвешивания. Можно поступить по-другому: приготовить концентрированный раствор и укреплять им исходный разбавленный раствор, делая последний все более и более концентрированным. Последний метод следует применять только в том случае, если известно, что электроды только слегка платинированы (адсорбционные силы обильно платинированных электродов могут сильно уменьшить концентрацию разбавленного раствора). Наконец, можно начать работу с концентрированного раствора, определенное количество которого после каждого измерения удаляется и заменяется равным количеством воды. Если проводить такое последовательное

[8] См. ссылку 6.

[9] Jones, Josephs, J. Am. Chem. Soc., 50, 1049 (1928).

[10] Jones, Bollinger, J. Am. Chem. Soc., 51, 2407 (1929); Dippy, Hughes, J. Chem. Soc., 50, 1049 (1928).

[11] См., например, Findlay, Practical Physical Chemistry, 8 th ed., London, Longmans, 1954.

разбавление многократно, то это ведет к накоплению погрешностей. Объем раствора, забираемого в пипетку, отличается от объема воды, выливаемой из нее в кондуктометрическую ячейку. Это обстоятельство требует дополнительной калибровки пипетки.

После приготовления растворов изучаемого вещества последние помещаются в кондуктометрическую ячейку (стр. 92), затем измеряют величину удельного сопротивления (стр. 91). Эта величина измеряется в *ом · см*. Величина, обратная удельному сопротивлению, — удельная электропроводность L (обычно применяемая греческая буква $\varkappa$ в данном случае неудобна из-за внешнего сходства с буквой K, обозначающей константу ионизации), которая измеряется в $ом^{-1} \cdot см^{-1}$. Измерение повторяют для каждого раствора и каждую из полученных величин удельной электропроводности пересчитывают в эквивалентную электропроводность (Λ_c) так:

$$\Lambda_c = 1000L/C \tag{5.4}$$

где C — концентрация вещества, *моль/дм³* или *моль/кг*.

Для дальнейших расчетов необходимо получить значение предельной электропроводности Λ_0. В этом случае приходится проводить специальные опыты с солью исследуемой кислоты (опыты с самой кислотой не позволяют получить желаемую величину с достаточной степенью точности). Один эквивалент исследуемой кислоты растворяют в 0,98 эквивалента 0,01 н. раствора NaOH, свободного от карбоната. Получающийся в результате небольшой избыток кислоты мало влияет на электропроводность, в то время как небольшой избыток ионов гидроксила, возникающий при гидролизе, резко сказывается на измеряемой величине (табл. 5.2). Во всем интервале разбавлений измеряют удельное сопротивление раствора и только что описанным способом (формула 5.4) пересчитывают величину, обратную измеренной, в Λ. Затем каждую из полученных величин $1/\Lambda$ графически изображают как функцию от $\sqrt{C}$ и экстраполированием к нулю получают $1/\Lambda_0$[12]. Из величины Λ_0 соли вычитают предельную электропроводность иона натрия и, прибавив к полученной величине предельную электропроводность иона водорода, находят Λ_0 изучаемой кислоты. Предельные электропроводности отдельных ионов собраны в табл. 5.2.

Далее возвращаются к величинам Λ_c, полученным при кондуктометрии растворов кислоты, и рассчитывают отношение Λ_c/Λ_0 (табл. 5.1). Напомним, что отношение Λ_c/Λ_0 идентично степени ионизации α (уравнение 5.2), и подставив его значение в уравнение (5.1), найдем величину константы ионизации K_a. Для получения окончательного результата значения K_a, полученные в отдельных опытах, следует усреднить. Нужно иметь

[12] Schedlovsky, J. Franklin Institute, 225, 739 (1938).

в виду, что полученная константа является «концентрационной» или «классической». (Вопросы, связанные с поправками на подвижность ионов и их активность, будут рассмотрены в следующем разделе).

Таблица 5.2

Предельная эквивалентная электропроводность (Λ_0) ионов в воде при различных температурах (в $ом^{-1} \cdot см^2$) *

Ион	0° C	18° C	25° C	35° C	100° C
$H^{\oplus}$	225	315	350	397	630
$OH^{\ominus}$	105	171	199	—	450
$Na^{\oplus}$	27	43	50	62	145
$K^{\oplus}$	41	64	74	88	195
$Li^{\oplus}$	—	—	39	—	—
$NH_4^{\oplus}$	40	64	74	—	180
$NEt_4^{\oplus}$	16	28	33	—	—
$Cl^{\ominus}$	41	66	76	92	212
$NO_3^{\ominus}$	40	62	71	—	—
$ClO_4^{\ominus}$	37	59	67	—	185
$CH_3COO^{\ominus}$	20	35	41	—	—

* Эти величины взяты из различных литературных источников, но все они согласуются с данными для $K^{\oplus}$, $Na^{\oplus}$, $Li^{\oplus}$, $H^{\oplus}$, $Cl^{\ominus}$ и $NO_3^{\ominus}$, полученными при 25° С Мак-Иннесом, Шедловским и Лонгсвортом [J. Am. Chem. Soc., 54, 2758 (1932)].

При кондуктометрическом определении константы ионизации обычно получают 9—12 ее значений. Соответствующее количество растворов в данных исследованиях готовят путем большого количества двойных разбавлений. Можно также работать только с четырьмя разбавлениями, дважды повторяя измерения со свежеприготовленными растворами. Разбавлять растворы, очевидно, можно в любое количество раз.

Совершенствование расчетов

В столбце 4 табл. 5.1 приведен ряд величин констант (pK_a уксусной кислоты), хорошо согласующихся между собой. Эти константы были получены при максимальной ионной силе, равной 0,0009 *, для очень разбавленных растворов уксусной кислоты. Увеличение концентрации уксусной кислоты мало влияет на ионную силу; для 0,23 *М* раствора последняя составляет только 0,002. Это объясняется тем, что с увеличением

* Определение ионной силы см. на стр. 54.

концентрации уксусной кислоты уменьшается степень ее ионизации. Последняя для 0,23 M раствора составляет всего 0,9%.

Из сказанного очевидно, что те концентрации кислоты, которые дают высокую ионную силу при потенциометрическом титровании, характеризуются весьма малой ионной силой при кондуктометрии (если изучаемая кислота не является сильной). Таким образом, кондуктометрическое определение констант ионизации слабых кислот позволяет обойтись без поправок, связанных с активностью. Исследователи, занимающиеся кондуктометрией, распространяют этот метод и на сильные кислоты. В таких случаях приходится работать в средах с высокой ионной силой и влиянием ее на полученные величины нельзя пренебрегать. Кроме того, влияние ионной силы на кондуктометрические измерения весьма существенно для оценки результатов кондуктометрического титрования. С теоретической точки зрения, выявление связи между результатами кондуктометрических измерений и ионной силой могут оказаться полезными для объяснения природы межионных сил.

Дебай и Хюккель[14], основываясь на теоретических предпосылках, вывели уравнение:

$$\lg K_a^T = \lg K_a^C - 2A\sqrt{\alpha C} \qquad (5.5)$$

где K_a^T — термодинамическая константа ионизации, не меняющаяся с концентрацией;

K_a^C — константа, зависящая от концентрации (уравнение 5.1);

A — константа для данного растворителя при данной температуре;

α — степень ионизации;

C — концентрация.

Это уравнение уже применялось ранее (стр. 53—56). Для воды при 25° С $A = 0{,}509$; таким образом, для одно-одновалентного электролита, где $I = C$:

$$\lg K_a^T = \lg K_a^C - 1{,}018\sqrt{\alpha C} \qquad (5.6)$$

Эта поправка широко использовалась для обработки результатов, полученных для растворов с небольшой ионной силой ($I = 0{,}01$).

Несколько позже Онзагер[15] сделал другой шаг в этом направлении, постулировав наличие только двух источников межионного притяжения, природой которых является внутреннее трение. По мнению автора, первый вид внутреннего трения вызывается приложенной э. д. с., перемещающей отрицательно заряженную ионную атмосферу в направлении, противоположном

[14] Debye, Hückel, Phys. Z., 24, 185, 305, 334 (1923).
[15] Onsager, Phys. Z., 27, 388 (1926); 28, 277 (1927).

движению всех положительных ионов. По этой причине в концентрированных растворах существует небольшая тенденция к захвату иона водорода этой ионной атмосферой и его перемещению в обратном направлении. Второй вид внутреннего трения слабее первого и создается за счет электростатического притяжения между противоположно заряженными ионами. Это притяжение замедляет движение иона водорода, которое последний совершает под влиянием приложенной э. д. с. Уравнение Онзагера выглядит следующим образом:

$$\Lambda_т = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{C} \qquad (5.7)$$

В воде при 25° С уравнение (5.7) превращается в

$$\Lambda_т = \Lambda_0 - (60{,}2 + 0{,}229\Lambda_0)\sqrt{C} \qquad (5.8)$$

(Следует иметь в виду, что A Онзагера отличается от A Дебая и Хюккеля.)

Дальнейшие успехи в этом направлении были сделаны Мак-Иннессом и Шедловским[16]. Последние применяли для оценки изменений подвижности ионов динамическую поправку Онзагера, а для оценки остаточных межионных эффектов — статистическую поправку Дебая и Хюккеля.

Мак-Иннес и Шедловский ввели Λ_e вместо Λ_0. Новый символ Λ_e обозначает эквивалентную ионную электропроводность, т. е. эквивалентную электропроводность полностью ионизированной кислоты, но не при бесконечном разбавлении, а при такой концентрации, при которой проводятся измерения растворов частично ионизированной кислоты. Использование меняющейся с концентрацией эквивалентной ионной электропроводности Λ_e вместо не зависящей от последней лимитирующей электропроводности Λ_0 было сделано для того, чтобы компенсировать неизбежное уменьшение подвижности ионов, происходящее с увеличением концентрации. Уравнение (5.2) превращается в

$$\alpha = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_e} \qquad (5.9)$$

Значение величины Λ_e может быть получено из следующего выражения:

$$\Lambda_{e_{к\text{-}ты}} = \Lambda_{c_{HCl}} - \Lambda_{c_{NaCl}} + \Lambda_{c_{соли\ к\text{-}ты}} \qquad (5.10)$$

откуда:

$$\Lambda_e = 390{,}59 - 148{,}61\sqrt{\alpha C} + 165{,}5\alpha C\left(1 - 0{,}2274\sqrt{\alpha C}\right) \qquad (5.11)$$

Последнее получено из серии таких уравнений, как

$$\Lambda_{c_{NaCl}} = 126{,}42 + 88{,}53\sqrt{C} + 89{,}5C\left(1 - 0{,}2274\sqrt{C}\right)^{17} \qquad (5.12)$$

[16] См. ссылку 2 на стр. 88.
[17] Shedlovsky, J. Am. Chem. Soc., 54, 1411 (1932).

Для того чтобы найти Λ_e, делают ряд упрощений. Так, значение Λ_0 кислоты, лимитирующее Λ_e, подставляют в уравнение (5.2). Величину α, полученную в результате этого, вводят в уравнение (5.11) и находят значение Λ_e. Затем это значение Λ_e подставляют в уравнение (5.9) и находят новое значение α, которое снова вводят в уравнение (5.11). Полученное в результате последней подстановки новое значение Λ_e дает возможность рассчитывать по формуле (5.9) новое значение α. Описанную процедуру повторяют до тех пор, пока не получают постоянного значения α. Для этого обычно бывает достаточно провести три таких цикла последовательного приближения.

Значения α, полученные таким способом, собраны в столбце 6 табл. 5.1. В этой же таблице приведены величины pK_a, найденные по уравнению (5.1).

Из анализа данных табл. 5.1 видно, что значения pK_a, полученные без поправок на межионное взаимодействие (столбец 4), меньше отличаются одно от другого, чем значения pK_a, рассчитанные в соответствии с уравнениями Мак-Иннеса и Шедловского. Тем не менее, авторы считают последние данные более точными и приписывают хорошую сходимость данных, собранных в столбце 4, тому обстоятельству, что две противоположных ошибки компенсировали одна другую.

Получив свои константы ионизации, Мак-Иннес и Шедловский ввели в них поправку типа поправки Дебая—Хюккеля:

$$\lg K_a^T = \lg K_a^C - 1{,}013\sqrt{\alpha C} \tag{5.13}$$

В этом уравнении, в отличие от уравнения (5.6), в значении α уже сделана поправка на подвижность. Окончательно полученные в результате этих расчетов величины K_a^T и собранные в столбце 8 табл. 5.1, как видно, хорошо согласуются между собой и дают для уксусной кислоты значение $pK_a = 4{,}76 \pm 0$.

Описанный двухстадийный метод Мак-Иннеса и Шедловского нашел широкое применение. Он считается очень точным для ионных сил, достигающих 0,02. Фуосс и Краус[18] предложили для этих же целей более сложную формулу, основанную на принципах, аналогичных принципам Мак-Иннеса и Шедловского. Эта формула требует много последовательных упрощений и позволяет обрабатывать данные для концентраций, достигающих 0,1 M, и получать для кислот такие низкие значения pK_a как —1. Кроме того, Фуосс и Краус[19] опубликовали формулу, являющуюся упрощенным вариантом первоначальной.

[18] Fuoss, Kraus, J. Am. Chem. Soc., 55, 476 (1933).
[19] См. ссылку 12 на стр. 94.

При разборе данных табл. 5.1 становится ясным, что для достижения степени точности величины pK_a, равной, например, $\pm 0{,}06$, нет необходимости вводить поправки на активность. Эти поправки являются существенными в двух случаях: а) для кислот слабее уксусной, которые должны изучаться или в очень концентрированных растворах или в присутствии большого количества едкого натра (стр. 89) и б) для сильных кислот и оснований, растворы которых обладают большой ионной силой.

Глава 6

СВЯЗЬ МЕЖДУ РАСТВОРИМОСТЬЮ И ИОНИЗАЦИЕЙ

Значение констант ионизации в препаративной работе

Знание величины константы ионизации вещества может оказаться полезным для препаративного выделения его с максимальным выходом. Если средой, в которой получают вещества, является вода, а выделяемое вещество находится в растворе в виде соли, то максимального выхода можно добиться, создав среду с величиной pH, большей на 2 единицы, чем pK_a получаемого вещества. Так значение pH раствора, например, *п*-толуидина в какой-либо кислоте может составить величину, равную, скажем, 1; однако постольку поскольку pK_a *п*-толуидина составляет 5,1, для количественного выделения вещества следует изменить среду, доведя ее pH до значения, равного 7,1. Если выделяемое вещество нерастворимо в воде, то только что сформулированное правило характеризует такое ближайшее значение pH, при котором может быть получен максимальный выход осадка. Если же выделяемое вещество растворяется в воде, то это правило позволяет найти такое ближайшее значение pH, при котором не смешивающийся с водой растворитель будет наиболее эффективно экстрагировать полученное вещество.

В основе описанных приемов выделения вещества лежит простое предположение, заключающееся в том, что нейтральная молекула вещества хуже растворяется в воде, чем соответствующий ион, и поэтому, желая выделить это вещество, следует превратить его в нейтральную форму. Если же вещество, находящееся в нейтральной форме, хорошо растворяется в воде и поэтому не выделяется в виде осадка, то и в этом случае превращение в нейтральную форму вполне целесообразно, так как ее обычно легче выделить из раствора, чем соответствующий ион.

Простые расчеты (см. Приложение IV) показывают, что при $pH = pK_a$ вещество ионизировано на 50%, если величина pH превышает величину pK_a на единицу, то в ионизированном состоянии находится 10% вещества; если эта разница составляет две единицы, то только 1% вещества существует в виде ионов.

Выделение вещества лучше всего производить с помощью такого реагента, величина pK_a которого близка к создаваемой величине pH. Причиной этого является то, что растворы всех кислот и оснований имеют максимальную буферную емкость при $pH = pK_a$. Серная, уксусная и фосфорная кислоты (с величинами pK_a, равными соответственно 2, 5 и 7) широко используются для выделения веществ в кислой области. Лимонная кислота — наилучшая буферная емкость, так как она характеризуется тремя близкими друг к другу величинами pK_a трехстадийной ионизации — 3,1, 4,7 и 6,4. Вещества, применяемые для выделения в щелочной области, указаны в табл. 4.1. Если начать выделение с помощью таких реагентов (pK_a их лежат в пределах 4—10), то более экономично завершить его соляной кислотой или едким натром. Это целесообразно делать потому, что после прибавления к системе некоторого количества упомянутых выше реагентов, она приобретает большую буферную емкость и последующее прибавление реагента мало меняет величину pH. По этой же причине можно использовать для выделения не кислоту или основание, а их соль, к которой затем добавляется соляная кислота или едкий натр.

При синтезе нового вещества имеет смысл, не обращая внимания на затрату времени, сил и исходных веществ, получить небольшое количество его в чистом виде, определить величину pK_a и, применив ее, добиться бо́льших выходов этого вещества в последующих опытах.

Используя описанную выше связь между константами ионизации и условиями оптимального выделения веществ, следует, однако, иметь в виду, что большинство синтезов проводят в концентрированных растворах, где заметно проявляется влияние изменения коэффициентов активности на величины констант ионизации, а также влияние кристаллической решетки. Тем не менее, обсуждаемый метод выделения настолько хорош, что его следует пытаться применить в каждом встречающемся случае (примеры см. в ссылке [1]).

Другое полезное применение этот метод может найти в том случае, если необходимо очистить основание, содержащее небольшое количество другого более слабого основания. Подлежащее очистке вещество растворяют в кислоте и создают в системе такую наименьшую величину pH, при которой основание, являющееся примесью, еще не ионизировано (примеры расчетов см. в Приложении IV). Затем примесь отфильтровывают или экстрагируют растворителем. Таким переосаждением можно получить многие основания с гораздо меньшими потерями, чем при

[1] Albert, J. Chem. Soc., 1955, 2690.

их перекристаллизации. Это относится и к кислотам (включая фенолы), которые можно очистить этим же способом из щелочных растворов.

Использование величин констант ионизации для расчетов растворимости

Растворимость кислоты в растворе щелочи зависит от двух факторов — ионизационного равновесия, количественным выражением которого является константа ионизации, и растворимости нейтральной формы вещества. Так, энантовая кислота легко растворяется в буферном растворе с pH = 7, в то время как другой член гомологического ряда — стеариновая кислота — практически нерастворима в таком растворе, хотя величины pK_a этих кислот одинаковы. Причина этого — крайне малая растворимость недиссоциированной стеариновой кислоты.

Экспериментально определяемая растворимость кислоты (S_0') при данном значении pH складывается из двух величин — растворимости нейтральной молекулы (насыщенный раствор) и растворимости аниона (раствор далек от насыщения).

Таким образом

$$S_0' = [HA] + [A^{\ominus}] \tag{6.1}$$

но из уравнения (1.3)

$$[A^{\ominus}] = \frac{K_a[HA]}{[H^{\oplus}]}$$

Подставив в уравнение (6.1) величину $[A^{\ominus}]$, получим:

$$S_0' = [HA] + \frac{K_a[AH]}{[H^{\oplus}]} = [HA]\,[1 + \mathrm{antilg}\,(pH - pK_a)] \tag{6.2}$$

где S_0' при pH раствора, равном, например, 4,32, следует обозначать $S_0^{4,32}$;

[HA] — характеристическая растворимость.

Под последней понимают молярную концентрацию насыщенного раствора нейтральной формы, в котором определяется константа ионизации. Эта характеристическая растворимость обозначается S_i.

Перепишем теперь уравнение (6.2):

$$S_0' = S_i\,[1 + \mathrm{antilg}\,(pH - pK_a)] \tag{6.3}$$

Характеристическую растворимость S_i кислоты обычно определяют в среде 0,01 н. раствора соляной кислоты, S_i основания — в среде 0,01 н. раствора NaOH. Очень часто величины S_i мало отличаются от величин S_0', определенных для воды, так как член $[1 + \mathrm{antilg}(pH - pK_a)]$ в уравнении (6.3) для слабых кислот и оснований, которые обладают умеренной растворимостью, весьма мал. Значение уравнения (6.3) для кислот возрастает в более щелочных средах (примеры даны в табл. 6.1).

Таблица 6.1

Растворимость кислот при различных значениях pH (при 20° С)

Растворимость, *моль/дм³* *	Лауриновая кислота $C_{12}H_{24}O_2$, Мол. в. 200 ($pK_a = 4,95$)	Энантовая кислота $C_7H_{14}O_2$, Мол. в. 130 ($pK_a = 4,90$)	Бензойная кислота $C_7H_6O_2$, Мол. в. 122 ($pK_a = 4,12$)
S_i	$8,5 \times 10^{-6}$	$2,2 \times 10^{-2}$	$2,3 \times 10^{-2}$
S_0^3	$8,5 \times 10^{-6}$	$2,2 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-2}$
S_0^4	$9,1 \times 10^{-6}$	$2,4 \times 10^{-2}$	$4,0 \times 10^{-2}$
S_0^5	$2,0 \times 10^{-5}$	$5,1 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-1}$
S_0^6	$1,1 \times 10^{-4}$	$3,1 \times 10^{-1}$	1,8
S_0^7	$1,1 \times 10^{-3}$	1,7	(18,3)

* S_i — характеристическая растворимость нейтральной формы вещества;
S_0^3 — экспериментально измеренная растворимость вещества при pH = 3 и т. д.

Из табл. 6.1 видно, что, хотя два гомолога уксусной кислоты — лауриновая и энантовая кислоты — характеризуются одними и теми же величинами pK_a, их характеристические растворимости сильно отличаются одна от другой. Если увеличить pH раствора до величины, численно равной pK_a, то растворимость S_0 увеличивается всего в 2 раза (см. значение S_0^5). Однако, если увеличить pH на 2 единицы (S_0^7), то растворимость энантовой кислоты становится значительной (1,7 *M* или 1 часть на 5 частей раствора), в то время как растворимость лауриновой кислоты остается низкой (0,001 *M* или 1 часть в 5 000 частей раствора).

Бензойная кислота обладает приблизительно такой же характеристической растворимостью, что и энантовая. Однако эти вещества отличаются величинами констант ионизации. Константа ионизации бензойной кислоты больше, чем у энантовой, поэтому, как и следовало ожидать, экспериментально определенные величины растворимости первого вещества больше, чем у второго. Характеристическая растворимость S_i лауриновой кислоты очень мала; поэтому, хотя при pH > pK_a на 2 единицы ионизировано 99% растворенной части вещества, раствор, общая концентрация вещества в котором составляет 0,001 *M*, является насыщенным.

Применяя уравнение (6.3), следует иметь в виду, что полученные с его помощью величины S_0' в том случае, если они превышают 0,1 *M*, не могут считаться достоверными. Причина этого — влияние изменения коэффициентов активности на величину pK_a. Кроме того, необходимо помнить, что растворимость соли — вполне определенная конечная величина, зависящая от энергии кристаллической решетки в твердом состоянии.

Иногда необходимо узнать, с какой характеристической растворимостью следует взять вещество, чтобы концентрация его в растворе, например в 1 н. растворе NaOH, составляла желаемую величину. Для этой цели преобразуем уравнение (6.3):

$$S_i = \frac{S_0^{14}}{1 + \operatorname{antilg}(14 - pK_a)} \tag{6.4}$$

Если желаемая концентрация $S_0^{14} = 0{,}1\ M$, то имеем:

Для кислоты с $pK_a = 5$ . . . $S_i = 10^{-10}\ M$
» » $pK_a = 8$ . . . $S_i = 10^{-7}\ M$
» » $pK_a = 11$ . . . $S_i = 10^{-4}\ M$

Если теперь вновь обратимся к табл. 6.1, то легко убедиться в том, что можно приготовить 0,1 *М* раствор даже такой плохо растворимой в воде кислоты, как лауриновая. В соответствии с уравнением (6.3), раствор такой концентрации можно приготовить, создав величину pH = 9($S_0^9 = 0{,}09\ M$).

Для оснований уравнение, эквивалентное уравнению (6.3), принимает следующий вид:

$$S_0' = S_i\,[1 + \operatorname{antilg}(pK_a - pH)] \tag{6.5}$$

Определение констант ионизации с помощью растворимости

К этому трудоемкому методу приходится прибегать в тех редких случаях, когда: а) малая растворимость вещества в воде не позволяет применить потенциометрию или б) спектры поглощения молекул и ионов либо мало отличаются между собой, либо лежат за пределами надежного количественного измерения, что не позволяет применить спектрофотометрический метод.

Идентичность спектров поглощения растворов нейтральной и ионизированной форм вещества не является препятствием для использования спектрофотометрии с целью измерения концентрации растворенного вещества (S_0') и (S_i), находящегося в равновесии со своей твердой фазой. Эти же концентрации можно измерить другими методами — гравиметрией (после осаждения соответствующим реагентом) и колориметрией (после добавления индикатора, окрашивающегося при взаимодействии с исследуемым веществом).

Определение констант ионизации методом растворимости[2] выполняется следующим образом. Сначала измеряют величину растворимости нейтральной формы вещества S_i. Это измерение проводится при таком значении pH среды, которое обеспечивает практически полное превращение вещества в нейтральную форму. Далее повторяют последнее определение в средах, pH которых больше и меньше предыдущего на 0,5 единицы. Получив величины S_i, равные предыдущей, убеждаются в том, что она действительно выражает характеристическую растворимость. Все три полученные значения S_i могут отличаться одна от другой на величины, лежащие в пределах ошибки, свойственной применяемому аналитическому методу.

Далее создают в растворе среду с величиной pH, близкой к тому значению, при котором намереваются определять pK_a, и снова измеряют величину растворимости. Это дает возможность рассчитать по уравнениям (6.6) и (6.7), выведенным соответственно из уравнений (6.3) и (6.5), приближенную величину pK_a: для кислот

$$pK_a = pH - \lg\left(\frac{S_0'}{S_i} - 1\right) \tag{6.6}$$

для оснований

$$pK_a = pH + \lg\left(\frac{S_0'}{S_i} - 1\right) \tag{6.7}$$

Затем готовят семь растворов со значениями pH, лежащими в пределах $pK_a = \pm 1$, и снова определяют pK_a. Среднее из этих семи значений характеризует истинную величину pK_a (стр. 19).

Так как на величину растворимости оказывает существенное влияние присутствие посторонних ионов, то все определения необходимо выполнять при постоянной ионной силе (стр. 54). Для значений pH от 3 до 11 пригодны буферные растворы, приведенные в табл. 4.1. Ионная сила этих растворов концентрацией 0,005 *М* создается 0,1 *М* раствором NaCl.

Практически поступают следующим образом: избыток исследуемого вещества размешивают в буферном растворе под атмосферой инертного газа в термостате. Размешивание продолжают до тех пор, пока с помощью подходящего аналитического метода не будет констатирована постоянная концентрация вещества в растворе. Затем нерастворившуюся часть вещества отделяют от раствора центрифугированием и сразу же определяют величину pH раствора. Для случая, описанного в табл. 6.2, оказалось достаточным 3-часового размешивания.

Для амфотерных веществ величину S_i удобно находить графически, изображая зависимость S_0' от $\frac{1}{[H^{\oplus}]}$ и экстраполируя полученную прямую до значения аргумента, равного нулю.

[2] Krebs, Speakman, J. Chem. Soc., 1945, 593.

Таблица 6.2

Определение константы кислотной ионизации методом растворимости [3]

Вещество: сульфодиазин, $C_{10}H_{10}N_4O_2$. Мол. в. 250,3. *Температура*: 25° С. $S_l = 6{,}16$ *мг* на 100 *см*³ при pH = 4,3.
Концентрация: $2{,}464 \times 10^{-4}$ *М*.

pH	s'_0, *мг*/100 *см*³	$(s'_0/s_l)-1$	lg чисел из столбца 3	pK_a (разность чисел из столбцов 1 и 4)
1	2	3	4	5
6,01	8,5	0,38	—0,42	6,43
6,35	11,1	0,80	—0,10	6,45
6,82	19,4	2,15	0,33	6,49
7,23	43,5	6,06	0,78	6,45
7,56	86,0	13,00	1,11	6,45

Результат: pK_a = 6,45 ± 0,04 при I = 0,1 при 20° С с использованием всех пяти значений, полученных в опыте.

[3] Примеры взяты из работы Кребса и Спикмена (см. ссылку [2]).

Метод определения констант ионизации с помощью растворимости не требует введения поправок на активность ионов водорода и гидроксила, так как здесь не используются стехиометрические концентрации. Все определения выполняются при высокой ионной силе, поэтому полученные величины значительно отличаются от величин термодинамических констант. В сильно щелочных растворах, где измерение значения pH трудно, определение констант обсуждаемым методом является весьма неточным.

Родственные методы

Для нахождения величин pK_a используются еще два метода: распределение вещества между двумя несмешивающимися растворителями [4] и сорбция в ионообменных колонках. Описан препаративный метод разделения двух слабых кислот с одинаковыми значениями pK_a с помощью противоточного распределения между органическим растворителем и водной фазой, содержащей соли этих кислот [5]. Для проведения эксперимента используется 20-трубочный прибор Крейга, видоизмененный таким образом, чтобы растворитель мог течь в любом направлении. Для разделения *о*- и *п*-толуиловых кислот, величины pK_a которых отличаются только на 0.47, были использованы 15 двойных перетоков.

[4] Farmer, Warth, J. Chem. Soc., 85, 1713 (1904).
[5] Barker, Beecham, Austral. J. Chem., 13, 1 (1960).

Глава 7

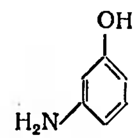
ЦВИТТЕРИОНЫ (БИПОЛЯРНЫЕ ИОНЫ)

Термин «цвиттерион» ввел в 1897 г. Кюстер, чтобы выяснить природу ряда индикаторов, реагирующих таким образом, будто каждая их молекула обладает полностью ионизированной кислотной и основной группами. К таким индикаторам можно отнести метиловый оранжевый. Для получающихся таким путем внутримолекулярных солей были предложены еще два термина: «амфионы» и «биполярные ионы».

Необходимо иметь в виду, что существует большое количество амфотерных веществ, не являющихся цвиттерионами. Так, вещество может иметь как кислотную, так и основную группы, но они могут и не давать внутримолекулярной соли до тех пор, пока их одновременно не ионизировать. Возможность такой ионизации зависит от величин pK_a этих функциональных групп.

Сравнение цвиттерионов и обычных амфотерных веществ

Примером типичного амфолита (амфотерного вещества) является *м*-аминофенол



(I)

примером цвиттериона — глицин (аминоуксусная кислота) (III)

$$\underset{\text{(II)}}{H_3\overset{\oplus}{N}—CH_2—COOH} \underset{}{\overset{H^{\oplus}}{\rightleftarrows}} \underset{\text{(III)}}{H_3\overset{\oplus}{N}—CH_2—COO^{\ominus}} \overset{H^{\oplus}}{\rightleftarrows} \underset{\text{(IV)}}{H_2N—CH_2—COO^{\ominus}}$$

Существуют две величины pK_a для *м*-аминофенола: 4,2 и 9,9. Эти величины близки к значениям pK_a двух родственных величин — анилина (pK_a = 4,6) и фенола (pK_a = 10,0). Если по этим данным провести расчеты в соответствии с Приложением IV (стр. 164), то можно получить представление о всех стадиях ионизации *м*-аминофенола. При pH = 2,2 и ниже аминогруппа полностью ионизирована, а оксигруппа не ионизирована; при pH = 4,2 аминогруппа ионизирована наполовину. В промежутке между pH = 9,9 и 7,9 обе функциональные группы не ионизированы; при pH = 9,9 оксигруппа ионизирована наполовину. При pH $\geqslant$ 11,9 оксигруппа полностью ионизирована, а аминогруппа не ионизирована. Изучение кислотно-основных свойств таких амфолитов, как *м*-аминофенол, не составляет больших трудностей, и значения их pK_a могут быть легко определены (стр. 52) и приписаны соответствующим ионизирующимся группам.

Своеобразный вид ионизации присущ цвиттерионам. В сильно кислых растворах они существуют целиком в виде катионов (II); в сильно щелочных — в виде анионов (IV). На этом кончается сходство цвиттерионов с обычными амфолитами и возникает различие, заключающееся в том, что в интервале сред с промежуточными значениями pH обе функциональные группы у большинства молекул цвиттериона полностью ионизированы. Своеобразная электрическая природа цвиттериона, несущего два противоположных заряда, не укладывается в обычные представления об анионе, как о продукте взаимодействия вещества со щелочью, и катионе, как о продукте реакции с кислотой. Условимся называть процесс перехода от (III) ко (II) как «присоединение протона» и переход от (III) к (IV) — как «потерю протона».

Любое вещество, величина pK_a кислотной ионизации которого численно ~~по абсолютной величине~~ меньше, чем pK_a основной ионизации, будет цвиттерионом. Указанное отношение показателей констант ионизации свидетельствует о том, что кислотная и основная группы веществ достаточно сильны для того, чтобы нейтрализовать друг друга[1].

В отличие от обсуждавшегося выше *м*-аминофенола, величины pK_a цвиттерионов часто отличаются от величин pK_a простейших аналогов составных частей молекулы. Это явление наблюдается в тех случаях, когда кислотная и основная группы расположены близко друг от друга или разделены цепочкой конъюгированных двойных связей. Ионизация основной группы приводит к появлению положительного заряда, который притягивает электроны и поэтому усиливает соседнюю кислотную группу, соответственно уменьшая ее pK_a. Ионизация же кислотной группы приводит к появлению отрицательного заряда, который, увеличивая электронную плотность основной группы, усиливает ее основность, соответственно повышая pK_a основной ионизации. Следует, однако, отметить, что электронодонорное

[1] N. Bjerrum, Z. phys. Chem., 104, 147 (1923).

влияние ионизированной кислотной группы частично ослабляется электроноакцепторным (ослабляющим основность) влиянием любого двоесвязанного атома кислорода, находящегося в ней. В обычных амфолитах взаимное влияние функциональных групп выражено гораздо слабее, чем у цвиттерионов. Это объясняется тем, что в амфолитах функциональные группы не ионизируются одновременно.

Определение величин pK_a амфотерных веществ легче всего выполнять с помощью потенциометрии. Хорошие результаты дает также спектрофотометрический метод, хотя он требует больших затрат времени. Величины pK_a, найденные для амфолитов, принято обозначать следующим образом: pK_a^1, pK_a^2, pK_a^3 и так далее в порядке увеличения pK_a. Это условие необходимо, так как приписывание тех или иных значений pK_a той или иной функциональной группе вещества — не всегда простая задача. Часто для этой цели проводят дополнительное исследование. Если результаты тестов свидетельствуют о том, что данное вещество — обычный амфолит (не цвиттерион) типа *м*-аминофенола, то дополнительных исследований не ведут. Величину pK_a, найденную при титровании кислотой, относят к основной группе, а величину pK_a, найденную при титровании щелочью, к кислотной группе. Если же вещество представляет собой цвиттерион, то протон присоединяется к карбоксильному аниону молекулы [см. переход от (III) ко (II)], а не к основной группе обычного амфолита. Таким образом, хотя при титровании кислотой обычного амфолита и цвиттериона получаются аналогичные аммониевые катионы, значения pK_a должны быть отнесены к различным функциональным группам — в первом случае к аминогруппе, во втором — к карбоксильной.

При оформлении результатов эксперимента величины pK_a новых природных веществ лучше всего представлять в следующем виде: pK_a = 3,3 (присоединение протона) и pK_a = 7,4 и 9,3 (потеря протона). В таком виде эти данные будут оставаться до тех пор, пока не представится возможность отнести каждую из них к определенной функциональной группе. Так, в том случае если вещество — обычный амфолит, приведенная выше величина pK_a = 3,3 (полученная при титровании кислотой) характеризует слабое основание. Однако, если исследуемое вещество — цвиттерион, этот же показатель характеризует сильную кислоту.

Тесты на цвиттерионы

Часто предполагают, что вещество является цвиттерионом на том основании, что оно лучше растворяется в воде, хуже — в органических растворителях и имеет более высокую температуру плавления, чем родственные соединения, содержащие только одну ионизирующуюся группу. Эти свойства характеризуют вещество как соль, однако этого недостаточно для доказательства цвиттерионной природы вещества, так как ими же обладают многие неэлектролиты с очень высоким значением величины дипольного момента (например, 6 единиц Дебая). Более строгий метод определения — измерение диэлектрической постоянной. Диэлектрическая постоянная раствора описывается следующим уравнением:

$$D = D_0 + \delta C \tag{7.1}$$

где D_0 — диэлектрическая постоянная растворителя;
δ — диэлектрический инкремент;
C — концентрация.

Диэлектрический инкремент для раствора цвиттериона составляет большую положительную величину, что свидетельствует о наличии большого дипольного момента каждой молекулы вещества. Дипольный момент цвиттериона составляет обычно величину, не меньшую, чем 15 единиц Дебая. Для сравнения приведем значение дипольного момента *п*-нитроанилина, молекула которого сильно полярна, но не ионизирована. Эта величина составляет 6,5 единиц Дебая.

Измерение диэлектрической постоянной как тест на цвиттерионы пока не нашло широкого применения из-за недостатка аппаратуры. Вместо этого, казалось, можно было бы измерять обычные дипольные моменты, однако и это оказывается мало пригодным из-за низкой растворимости цвиттерионно построенных веществ в растворителях с низким значением диэлектрической константы.

Другим чувствительным тестом на цвиттерионы является измерение электрострикции кажущегося моляльного объема. Однако и этот метод нельзя использовать из-за недостатка аппаратуры.

Перейдем, наконец, к легко доступным тестам на цвиттерионы. Наиболее надежным из них оказались следующие.

а) Если хотя бы одна из величин pK_a вещества значительно отличается от величины pK_a однозарядного аналога данного соединения, такого как эфир или *о*-эфир, то вещество является цвиттерионом (стр. 111).

б) Если величина pK_a вещества, определенная путем титрования кислотой в водной среде, не меняется или увеличивается при титровании в среде 50—70%-ного этанола, то вещество является цвиттерионом[2] (стр. 112).

Тем не менее, даже в том случае, если тесты (а) и (б) отрицательны, вещество может быть цвиттерионом.

[2] Jukes, Schmidt, J. Biol. Chem., 105, 359 (1934).

в) Если вещество поглощает ультрафиолетовые лучи и одна из функциональных групп его является карбоксильной (спектр такой группы мало меняется при ионизации), а другая — аминогруппой, связанной с ароматическим ядром, то значительное гипсохромное смещение длинноволновой области поглощения, происходящее при добавлении щелочи, свидетельствует о том, что данное соединение — цвиттерион. Это правило в слегка измененном виде было использовано для доказательства цвиттерионного характера пиридинкарбоновых кислот[3].

Тест (б) основан на том, что спирт, уменьшая ионизацию кислот и оснований, повышает pK_a первых и понижает pK_a последних.

Однако, как показывает титрование ряда цвиттерионных веществ щелочью, pK_a отщепления протона при переходе от воды к спирту не меняется. Этот факт противоречит только что сделанной ссылке на то, что в спирте ионизация кислот и оснований уменьшается. Он объясняется спецификой равновесия: $HZ^{\oplus\ominus} \longleftrightarrow H^{\oplus} + Z^{\ominus}$. Все компоненты этого равновесия заряжены, причем число зарядов остается постоянным. Тем не менее, аминопроизводные сульфокислот при переходе от водной среды к спиртовой обнаруживают только что обсуждавшуюся депрессию ионизации.

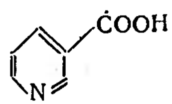
При титровании в водной среде глицина (III) получаются две величины pK_a: одна составляет 2,2 (присоединение протона), вторая — 9,9 (отщепление протона) (все измерения проведены при 20° С). Величина pK_a соответствующего метилового эфира составляет 7,7 (ионизация аминогруппы). Легко заметить, что pK_a эфира гораздо ближе по величине к показателю второй константы глицина (9,9). Это дает основание отнести последнюю константу к ионизации аминогруппы глицина. Однако при этом обращает на себя внимание следующее обстоятельство: $pK_a = 9{,}9$ был получен при титровании глицина щелочью, а $pK_a = 7{,}7$ был получен при титровании метилового эфира глицина кислотой. С точки зрения строгого критика, это обстоятельство делает только что проведенное сравнение констант недостаточно правомерным. Поэтому для большей строгости доказательства было проведено титрование солянокислой соли метилового эфира глицина щелочью и при этом был получен тот же результат, что и при титровании свободного метилового эфира кислотой. Отнесение величины $pK_a = 9{,}9$ к равновесию (III) $\rightleftarrows$ (IV) подтверждается также данными, полученными при титровании в среде 50%-ного этанола. Оба значения pK_a при переходе от воды к этанолу увеличиваются, составляя соответственно 2,7 и 10,0. В соответствии с данными, приведенными на стр 110, это свидетельствует о цвиттерионном строении гли-

[3] Green, Tong, J. Am. Chem. Soc., 78, 4896 (1956).

цина. А это, в свою очередь, позволяет приписать более высокое значение pK_a ионизации осно́вной группы.

Величина pK_a уксусной кислоты составляет 4,8, однако ионизированная аминогруппа в цвиттерионе глицина является акцептором электронов и тем самым усиливает ионизацию карбоксильной группы. Количественно последнюю описывает $pK_a = 2{,}2$. Метиловый эфир глицина благодаря индуктивному ($-I$) эффекту группы —$COOCH_3$ как основание в 1000 раз слабее, чем метиламин (pK_a эфира составляет 7,7, pK_a метиламина 10,7). Индуктивный эффект в молекуле эфира должен быть таким же, как и в нейтральной молекуле глицина (V). Незначительное количество последнего вещества существует в равновесии с цвиттерионом глицина (III) (этот вопрос будет обсуждаться позже). То, что индуктивные эффекты в (V) и в метиловом эфире одинаковы, следует из равенства дипольных моментов этих веществ. Увеличение показателя константы ионизации при переходе от метилового эфира глицина к самому глицину (9,9 вместо 7,7) свидетельствует о влиянии ионизированной карбоксильной группы на основность аминогруппы и является еще одним доказательством цвиттерионного строения глицина. Величина 9,9 — количественное выражение двух противоположных тенденций: а) ослабляющего основные свойства индуктивного влияния карбоксильной группы и б) усиливающего основные свойства электронодонорного влияния аниона карбоксила, находящегося от аминогруппы достаточно близко, чтобы увеличивать ее электронную плотность. В результате, глицин оказывается всего в 6 раз менее основным (на 0,8 pK), чем метиламин

$$\underset{(V)}{H_2N{-}CH_2{-}COOH} \qquad \underset{(VI)}{H_3\overset{\oplus}{N}{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}COO^{\ominus}}$$



(VII)

На примере δ-аминовалериановой кислоты (VI) видно, как взаимное удаление двух заряженных групп влияет на величины их pK_a. Для этой кислоты величины pK_a составляют 4,3 и 10,8 и таким образом оказываются весьма близкими к величинам pK_a уксусной кислоты (4,8) и метиламина (10,7). Величина pK_a метилового эфира δ-аминовалериановой кислоты составляет 10,15.

Расчеты *

Для того чтобы выяснить, в какой форме существует амфолит, например глицин, при том или ином значении pH, очень

* [По мнению некоторых исследователей, раздел «Расчеты» содержит ряд ошибок, значительно снижающих его ценность, — см. А. А. Бугаевский, Р. А. Гейц, Ю. Ф. Рыбкин, ЖФХ, 38, 815 (1964). — *Прим. редактора*].

полезными оказываются расчеты, основанные на знании показателей его констант ионизации (2,2 и 9,9). Для облегчения расчетов целесообразно использовать Приложение IV. Так, при pH = 1,2 ионизировано только 10% кислотных групп и все основные группы. Следовательно, при этом значении pH 10% вещества существует в виде цвиттериона и 90% в виде катиона. Подобные расчеты можно проделать для других значений pH. В результате получается, что в интервале pH = 3,3—8,9 (т. е. от значения pK_a на единицу большего, чем меньший pK_a, и до значения pH, на единицу меньшего, чем больший pK_a) глицин почти целиком существует в виде цвиттериона. При pH $\geqslant$ 10,9 глицин существует преимущественно в виде аниона.

Аналогичные расчеты были проведены и для обычных амфолитов, например для *п*-аминобензойной кислоты (pK_a осно́вной группы 2,7, pK_a кислотной группы 4,8). В результате было выяснено, что при pH = 1,7 ионизировано 90% основных групп, а кислотные группы совершенно не ионизированы. Таким образом, при этом значении pH 90% вещества существует в виде катиона. При pH = 3,8 растворы *п*-аминобензойной кислоты содержат приблизительно 91% нейтральных молекул, 7,4% цвиттериона и 1,6% анионной формы вещества *. Содержание катионной формы рассчитать не удается.

Поправки, связанные с активностью

При расчете поправок, связанных с активностью, принимают, что ионная сила раствора цвиттериона равна нулю. Однако в процессе титрования цвиттерион превращается в обычный катион или анион, для которых следует применять соответствующие уравнения. Если раствор цвиттериона используется в качестве буферного, то принимается, что его ионная сила равна ионной силе раствора одно-одновалентного электролита.

Таутомерные отношения

Любой цвиттерион находится в таутомерном равновесии с соответствующей нейтральной молекулой: например, (III) находится в равновесии с незначительным количеством (V). Эберт [4] показал, что отношение $\frac{[\text{цвиттерион}]}{[\text{нейтральная молекула}]} = R$ можно рассчитать, если принять, что pK_a основной группы в нейтральной молекуле такое же, как и в молекуле соответствующего эфира

* 2,7 — 3,8 = —1,1 (7,4% катиона); 4,8 — 3,8 = +1,0 (9,0% аниона). 9,0 — 7,4 = 1,6% избыточного аниона + 7,4% цвиттериона.

[4] Ebert, Z. phys. Chem., 121, 385 (1926); Edsall, Blanchard, J. Am. Chem. Soc., 55, 2337 (1933).

(причины этого обсуждались выше). Таким образом, для равновесия (V) $\longleftrightarrow$ (II) pK_a принимается равным 7,7. Известно также, что для равновесия (III) $\longleftrightarrow$ (II) $pK_a = 2{,}2$. Учитывая эти данные, Эберт вывел в общем виде уравнение, позволяющее рассчитать R:

$$R = \text{antilg}\,(pK_{OMe} - pK_{ц}) - 1 \qquad (7.2)$$

где pK_{OMe} — pK_a метилового эфира;
$pK_{ц}$ — меньшее значение pK_a цвиттериона.

Подставив в него только что упомянутые значения pK_a, Эберт нашел, что для глицина величина R составляет 224 000. Величина R не зависит от величины pH раствора. Удобно выражать величину R в ее логарифмах. Величины этих логарифмов составляют для глицина 5,4, а для δ-аминовалериановой кислоты (VI) 5,9.

Для никотиновой кислоты (пиридин-3-карбоновой), которую удобно изображать формулой (VII), получены следующие величины pK_a: 2,07 (присоединение протона); 4,81 (отщепление протона) и 3,13 (присоединение протона к метиловому эфиру). Применение формулы (7.2) позволяет рассчитать величину R:

$$R = \text{antilg}\,(3{,}13 - 2{,}07) - 1 = 11{,}48 - 1 = 10{,}48$$

Таким образом, на каждые 10 молекул цвиттериона никотиновой кислоты приходится одна нейтральная молекула (VII).

И цвиттерион, и нейтральная молекула находятся в равновесии с катионной формой. Константы этих равновесий различны, и приведенная выше величина $pK_a = 2{,}07$ для никотиновой кислоты является, по существу, сложной константой. Картина становится более ясной, если рассмотреть так называемые «близкие» константы.

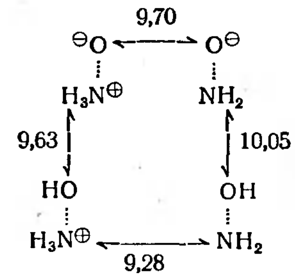
«Близкие» константы

Если ионизация кислотной и основной групп вещества такова, что величины pK_a отличаются одна от другой менее, чем на 2,5 единицы, то эти значения приходится разделять с помощью специальных методов (стр. 48). Но даже в том случае, если и таким способом получены две точные константы, возникает новое осложнение. Дело в том, что каждую из этих констант можно приписать любой из двух групп цвиттериона. В этом состоит своеобразие цвиттерионов с близкими значениями констант.

Рассмотрим еще одну аминокислоту — тирозин. Для нее получены три значения pK_a, причем, два больших значения близки ($pK_a = 9{,}11$ и $pK_a = 10{,}13$). Эти константы можно приписать фенольной группе (9,11) и аминогруппе (10,13). Однако нет

никакой уверенности в том, что каждая из этих констант относится именно к той группе, рядом с которой она написана. Исследование показывает, что обе константы сложны (их иногда называют «макроскопическими» константами[5]) и являются результатом измерения констант четырех равновесий (последние константы называют «микроскопическими»). Как цвиттерион, так и нейтральная молекула, дают при ионизации один и тот же катион и один и тот же анион. Так как эти катионы и анионы получаются из различных веществ, то и константы равновесий, которые приводят к получению упомянутых катиона и аниона, различны.

В результате тщательного спектрофотометрического исследования тирозина было показано, что константы этих четырех равновесий следующие:



Интересно отметить, что величины показателей констант четырех реальных равновесий, изображенных на схеме, располагаются между двумя значениями показателей сложных констант, приведенными выше.

Цистеин[6] и 3-оксипиридин также являются примерами цвиттерионов с близкими значениями констант. В растворах этих веществ, так же как и в растворах никотиновой кислоты и тирозина, одновременно осуществляются четыре ионизационных процесса.

---

[5] Edsall, Martin, Hollingsworth, Proc. Nat. Acad. Sci., 44, 505 (1958).

[6] Grafius, Neilands, J. Am. Chem. Soc., 77, 3389 (1955).

Глава 8.

КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ 400 ТИПИЧНЫХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Изучение влияния химического строения веществ на их ионизацию целесообразно по многим причинам. Зная константы ионизации неописанного вещества, можно сделать достоверное предположение о его строении. В препаративной работе предсказание величины константы ионизации помогает выбрать оптимальное значение pH для экстракции или осаждения вещества. В процессе синтеза новых биологически активных веществ прогнозирование константы диссоциации очень полезно, если известно, что желаемое биологическое действие ограничено веществами, величины pK_a которых лежат в определенных пределах.

Приводимые в этой главе таблицы и поясняющий их текст призваны служить более или менее удовлетворительным введением в изучение процесса корреляции между константами ионизации веществ и их химическим строением. Мы приняли следующий порядок изложения материала: органические кислоты, органические основания, неорганические соединения. При рассмотрении любой серии монофункциональных веществ сначала излагаются данные об алифатических соединениях, затем — об ароматических. Сведения о гетероциклических веществах помещены в конце соответствующей таблицы алифатических или ароматических соединений, в зависимости от того, имеют ли вещества гетеропарафиновое или гетероароматическое строение.

Примечание. Во всех таблицах этой главы применяются следующие условные обозначения методов определения констант ионизации: П — потенциометрия с водородным или стеклянным электродом; $П_х$ — потенциометрия с хингидронным электродом; $П^{0,01}$ (и т. д.) — потенциометрия раствора вещества концентрации 0,01 *M*; Т — термодинамический метод расчета; К — кондуктометрический метод; И — индикаторный метод; Кин — кинетические измерения процесса разложения нестойкого вещества; С — спектрофотометрический метод; $П_с$ — потенциометрия в сочетании с методом струи; Д — депрессия температуры застывания; Кат — каталитический метод; $П_у$ — потенциометрия в среде уксусной кислоты с пересчетом на воду; Р — метод распределения; Пол — метод полярографии; Сп — спектрографический метод.

А. РАЗДЕЛ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

I. Одноосновные кислородсодержащие кислоты

Алифатические карбоновые кислоты

При изучении констант ионизации алифатических карбоновых кислот можно получить очень интересные данные об индуктивном влиянии заместителей. Два заместителя — метильная группа и анион карбоксила — имеют положительный индукционный эффект (+*I*) и поэтому уменьшают кислотные свойства вещества. Все другие общеизвестные заместители обладают отрицательным индуктивным эффектом (—*I*) и соответственно увеличивают кислотные свойства вещества.

Ослабление кислотной функции при введении в вещество метильной группы хорошо видно при сравнении констант ионизации уксусной и муравьиной кислот (табл. 8.1). Дальнейшее удлинение углеродной цепочки вплоть до C_8 (табл. 8.1) и даже вплоть до C_{18}[1] оказывает малое влияние на величину pK_a. Даже в тех случаях, когда метильные группы вводятся в молекулу уксусной кислоты (пропионовая, диметилуксусная и триметилуксусная), способность к кислотной ионизации уменьшается незначительно. Влияние замещения в анионе карбоксила на ионизацию будет обсуждаться во II разделе (двухосновные кислоты) и табл. 8.6.

Усиление кислотной ионизации, происходящее под влиянием электроноакцепторных заместителей, удобно изучать на соответствующих производных уксусной кислоты (табл. 8.1). Круг аналогичных производных муравьиной кислоты ограничен. Разберем данные, полученные для соединений, содержащих —*I* заместители, и разделим последние на группы. Для каждой группы характерно понижение pK_a на то или иное количество единиц — 4, 3, 2 и 1*.

Заместители, понижающие pK_a приблизительно на 4 единицы: $—CF_3$, $—CCl_3$; на 3 единицы: $—CHCl_2$, $—NO_2$, $—C{\equiv}C—$; на 2 единицы: $—SO_2CH_3$, —CN, —SCN, —F, —Cl, —Br, $—NH_3^{\oplus}$; на 1 единицу: —J, $—COOC_2H_5$, $—CONH_2$, $—COCH_3$, $—SCH_3$, $—OCH_3$, —OH.

* [Аналогичные данные для более широкого круга заместителей с гораздо большей степенью точности позволяет получить корреляционное уравнение Тафта (Taft, J. Am. Chem. Soc., 74, 3120 (1952); В. А. Пальм, Усп. хим., 8, 33, 1069 (1961). — *Прим. редактора.*]

[1] Jukes, Schmidt, J. Biol. Chem., 110, 9 (1935).

Алифатические и алициклические карбоновые кислоты (одноосновные, в воде)

Кислота	pK_a	Температура, °C	Метод *	Литература
Гомологи и изомеры				
Муравьиная	3,752	25	П, Т	2
Уксусная	4,756	25	П, Т	3
	4,756	25	К, Т	4
Пропионовая	4,874	25	П, Т	5
Валериановая (C_5)	4,860	25	К, Т	6
Каприловая	4,894	25	К, Т	6
Диметилуксусная	4,860	25	К, Т	6
Триметилуксусная	5,050	25	К, Т	6

Кислота	R	pK_a	Температура, °C	Метод *	Литература
Замещенные уксусной кислоты ($R—CH_2COOH$)					
Трифтор-	$—F_3$	0,23	25	К, Т	7
Трихлор-	$—Cl_3$	0,66	20	И	8
Дихлор-	$—Cl_2$	1,25	18	К, Т	9
Нитро-	$—NO_2$	1,68	18	Кин	10
Метилсульфонил-	$—SO_2CH_3$	2,36	25	К	11
Циан-	—CN	2,47	25	К, Т	12
Родан-	—SCN	2,58	25	К	13
Фтор-	—F	2,57	20	К, Т	14
Хлор-	—Cl	2,85	20	К, Т	14
		2,87	25		
Бром-	—Br	2,89	20	К, Т	14
		2,90	25		
Иод-	—J	3,16	20	К, Т	14
Этоксикарбонил-	—COOEt	3,35	25	К	15
Карбамил-	$—CONH_2$	3,64	25	К	16

* Условные обозначения методов см. на стр. 116.
2 Harned, Embree, J. Am. Chem. Soc., 56, 1042 (1934).
3 Harned, Ehlers, J. Am. Chem. Soc., 5, 1350 (1932).
4 MacInnes, Shedlovsky, J. Am. Chem. Soc., 54, 1429 (1932).
5 Harned, Ehlers, J. Am. Chem. Soc., 55, 2379 (1933).
6 Dippy, J. Chem. Soc. 1938, 1222.
7 Henne, Fox, J. Am. Chem Soc., 73, 2323 (1951).
8 Halban, Brüll, Helv. chim. acta, 27, 1719 (1944).
9 Randall, Failey, Chem. Rev., 4, 291 (1927).
10 Pedersen, Acta chem. scand., I, 437 (1947).
11 Melander, Svensk. Kem. Tidskr., 46, 99, (1934) [C. A., 28, 5408 (1934)].
12 Feates, Ives, J. Chem. Soc., 1956, 2798.
13 Ostwald, Z. phys. Chem., 3, 170 (1889).
14 Ives, Prior, J. Chem. Soc., 1955, 2104.
15 Walker, J. Chem. Soc., 61, 696 (1892).
16 Jeffrey, Vogel, J. Chem. Soc., 1934, 1101.

Кислота	R	pK_a	Температура, °C	Метод *	Литература
Ацетил- (ацетоуксусная кислота) **	$—COCH_3$	3,58	18	$П_х$	17
Метилтио-	$—SCH_3$	3,72	25	К	18
Метокси-	$—OCH_3$	3,53	25	К	19
Окси- (гликолевая кислота) 3*	—OH	3,83	25	П, Т	20
Фенил- 4*	$—C_6H_5$	4,31	25	К, Т	21

Кислота	pK_a	Температура, °C	Метод *	Литература
Ненасыщенные кислоты (*транс*-формы за исключением специально оговоренных)				
Акриловая	4,26	25	К, Т	22
Пентен-2-овая	4,69	25	К, Т	23
Пентен-3-овая	4,51	25	К, Т	23
Коричная	4,44	25	К, Т	22
Коричная (*цис*)	3,88	25	К, Т	22
Пропиоловая ($CH\equiv C—COOH$)	1,84	25	$П^{0,01}$	24
Бутин-2-овая (тетроловая кислота)	2,60	25	$П^{0,01}$	24
Алициклические кислоты				
Циклопропанкарбоновая	4,83	25	$П_х$	25
Циклопентанкарбоновая	4,99	25	$П_х$	25
Циклогексанкарбоновая	4,91	25	$П_х$	25
	4,90	25	К, Т	26

* Условные обозначения методов см. на стр. 116.
** Ср. с ацетомуравьиной (pK_a = 2,49).
3* Ср. с оксипропионовой (молочной) (pK_a = 3,86).
4* Ср. с фенилмуравьиной (бензойной) (pK_a = 4,20).
17 Pedersen, J. Phys. Chem., 38, 993 (1934).
18 Larsson, Ber., 63, 1347 (1930).
19 Palomaa, Ann. Acad. Sci. Fenn., A3, № 2 (1911); Zbl., 2, 596 (1912).
20 Nims, J. Am. Chem. Soc., 58, 987 (1936).
21 Dippy, Williams, J. Chem. Soc., 1934, 161.
22 Dippy, Lewis, J. Chem. Soc., 1937, 1008.
23 Ives, Linstead, Riley, J. Chem. Soc., 1933, 561.
24 Mansfield, Whiting, J. Chem. Soc., 1956, 4761.
25 Kilpatrick, Morse, J. Am. Chem. Soc., 75, 1854 (1953).
26 Dippy, Hughes, Laxton, J. Chem. Soc., 1954, 4102.

Если заместители, обладающие $—I$ эффектом, отделены от аниона все возрастающим числом метиленовых групп, которые являются плохими проводниками электронных влияний, то увеличение кислотности при введении этих заместителей остается, хотя и во все уменьшающейся степени. Например, pK_a α-трифторуксусной, β-трифторпропионовой и γ-трифтормасляной кислот составляют соответственно 0,23, 3,02 и 4,16. Если индукционный эффект незначителен, то удаление вызывающего его заместителя влияет мало; так величины pK_a α-, β- и γ-хлормасляных кислот соответственно равны 2,84, 4,06 и 4,52.

Этиленовая и фенильная группы обнаруживают небольшой —*I* эффект, но вызывают некоторое ослабление кислотной ионизации за счет положительного таутомерного эффекта (+*T*) *. Последний состоит в конъюгировании двойных связей с карбонильной группой. Так, фенилуксусная кислота несколько сильнее уксусной, но фенилмуравьиная кислота (бензойная) немного слабее муравьиной, а коричная кислота немного слабее акриловой. Бо́льшая способность к ионизации *цис*-изомера коричной кислоты, чем *транс*-изомера, объясняется тем, что меньшее расстояние между фенильной и карбоксильной группами в молекуле первого вещества позволяет —*I* влиянию осуществляться через окружающую среду.

Любая группа, обладающая скрытой способностью к сопряжению (*T*) (существует небольшое число групп, не обладающих этой способностью), осуществляет тенденцию к сопряжению с карбоксильной группой через двойную связь или через цепочку конъюгированных связей. Так, в молекуле тетроловой кислоты +*T* сопряжение с метильной группой ослабляет кислоту (табл. 8.1). Этот эффект будет более подробно обсуждаться в следующем разделе.

Что касается алициклических карбоновых кислот, то они, независимо от размеров кольца, близки по своей способности к ионизации к алифатическим.

Свойства катионных заместителей (например, $—NH_3^{\oplus}$) будут обсуждаться в IX разделе и в табл. 8.13.

Ароматические карбоновые кислоты

Величины показателей констант ионизации ароматических карбоновых кислот приведены в табл. 8.2. Данные, касающиеся некоторых их представителей, пока не удалось получить вследствие плохой растворимости этих соединений в воде. Этот пробел со временем можно будет восполнить.

Каждое из трех положений заместителя в бензольном кольце отличается своей индивидуальностью. Легче всего изучать влияние заместителя, находящегося в *м*-положении. Для такого заместителя характерен +*I* или —*I* эффект в чистом виде, так же, как и для насыщенных алифатических кислот. Однако индукционный эффект в ароматическом ряду, сохраняя тот знак, что и для алифатических соединений, имеет гораздо меньшую величину. Это объясняется, во-первых, увеличением расстояния

* [В советской научной литературе этот эффект называется также эффектом сопряжения. — *Прим. редактора.*]

и, во-вторых, тем, что многие ярко выраженные различия, наблюдаемые в алифатическом ряду, проявляются в ароматическом ряду в гораздо меньшей степени. *I*-эффект заместителя, находящегося в *n*-положении, должен быть меньше из-за увеличившегося, по сравнению с *м*-положением, расстояния. Однако заместитель в *n*-положении обладает способностью к сопряжению (*T* эффект) *. Если знаки *I* и *T* эффектов одинаковы, то влияние данного заместителя увеличивается. Так, метильная группа проявляет +*I* и +*T* эффекты, поэтому при введении в *n*-положение молекулы бензойной кислоты метильной группы сила кислоты уменьшается, причем, введение этого же заместителя в *м*-положение оказывает меньшее влияние. Нитро-, циан- и ацетильная группы обладают —*I* и —*T* эффектами и, соответственно, будучи введены в *n*-положение, увеличивают силу бензойной кислоты больше, чем в *м*-положении. В более сложных случаях, когда заместитель обладает разноименными, например —*I* и +*T* эффектами, электроноакцепторные свойства заместителя, находящегося в *n*-положении, меньше, чем у заместителя, находящегося в *м*-положении. Это было констатировано для окси-, метокси-, метил- и галогензамещенных. Для окси- и метокси-групп +*T* эффект оказывается более сильным, чем —*I* эффект, и в результате эти группы, занимая *n*-положение, ослабляют кислотные свойства карбоксильной группы (данные о pK_a оксибензойных приведены в табл. 8.6).

Влияние нескольких заместителей, находящихся в *м*- и *n*-положениях, количественно аддитивно **.

Наиболее сложны для изучения заместители, находящиеся в о-положении. Почти во всех группах изомер с *о*-заместителем — самая сильная кислота даже в том случае, когда заместитель обладает +*I* и +*T* эффектами (например, метильная группа). Этот факт не противоречит имеющимся представлениям о связи между характером электронного влияния и силой кислоты. Так, мы вправе ожидать, что наиболее сильной кислотой будет *м*-замещенное, где отсутствует +*T* эффект. Наиболее слабой кислотой, казалось бы, должен быть *о*-изомер, в котором из-за минимального расстояния +*I* эффект должен проявляться наиболее сильно. Совершенно непонятно также и то, что *о*-толуиловая кислота сильнее бензойной.

* По-видимому, единственными заместителями, не обладающими способностью к эффекту сопряжения, являются заместители-ионы, например, $—SO_3^{\ominus}$ и $—NH_3^{\oplus}$.

** [Точная количественная оценка влияния большинства заместителей на константу ионизации ароматической кислоты может быть сделана при использовании корреляционного уравнения Хамметта (Hammett, Physical Organic Chemistry, McGraw-Hill, N. Y. — L., 1940, стр. 186—207; Jaffe, Chem. Rev., 53, 191 (1953). — *Прим. редактора.*]

Таблица 8.2

Ароматические карбоновые кислоты (одноосновные, в воде)

Кислота	pK_a			Температура, °С	Метод *	Литература
Бензойная кислота	4,17			25	$П_x$, Т	27
	4,18			25	К, Т	28
2, 4, 6-Тринитро-	0,65			25	К, Т	29
	о-	*м-*	*п-*			
Метил-	3,91	4,27	4,37	25	К, Т	30, 31
Нитро-	2,17	3,49	3,43	25	К, Т	30, 31
Сульфамил-(—SO_2NH_2)	—	3,54	3,47	25	П, Т	32
Циан-	—	3,60	3,55	20	$П_x$, Т	33
Фтор-	3,27	3,87	4,14	25	К, Т	30, 34
Хлор-	2,94	3,83	3,98	25	К, Т	34
Бром-	2,85	3,81	3,97	25	К, Т	34
Иод-	2,86	3,85	3,93	25	К, Т	30
					С, Т	35
Ацетил-	4,13	3,83	3,70	25	К, Т	36
Фенокси-	3,53	3,95	4,52	25	К, Т	31
Ацетокси- (—$OCOCH_3$)	3,48	4,00	4,38	25	К	37
Метокси-	4,09	4,09	4,47	25	К, Т	30, 31, 38
Ацетамидо-(—$NH—CO—CH_3$)	3,63	4,07	4,28	25	К	37
Фенил-	3,46	—	—	25	К, Т	31

Кислота	pK_a		Температура, °С	Метод *	Литература
	1-	2-			
Нафтойные кислоты	3,70	4,16	25	К, Т	39
	2-	3-			
Гетероциклические кислоты:					
Фуранкарбоновая	3,16	3,95	25	П, Т; П	40, 41
Тиофенкарбоновая	3,53	4,10	30	П, Т; К	40,42
Пирролкарбоновая	4,45	—	25	П	**

* Условные обозначения методов см. на стр. 116.

** [Литературная ссылка у авторов отсутствует. — *Прим. редактора.*]

[27] Kolthoff, Bosch, J. Phys. Chem., 36, 1695 (1932).

[28] Ives, J. Chem. Soc., 1933, 731.

[29] Dippy, Hughes, Lakton, J. Chem. Soc., 1956, 2995.

[30] Dippy, Lewis, J. Chem. Soc., 1936, 644.

[31] Dippy, Lewis, J. Chem. Soc., 1937, 1426.

[32] Zollinger, Wittwer, Helv. chim. acta, 39, 347 (1956).

[33] Brieglеb, Bieber, Z. Elektrochem., 55, 250 (1951).

[34] Dippy, Williams, Lewis, J. Chem, Soc., 1935, 343.

[35] Robinson, Ang, J. Chem. Soc., 1959, 2314.

[36] Bray, Dippy, Hughes. J. Chem Soc., 1957, 265.

[37] Ostwald, Z. phys. Chem., 3, 369 (1889).

[38] Dippy, Williams, J. Chem. Soc., 1934, 1888.

[39] Dippy, Hughes, Lakton, J. Chem. Soc., 1954, 1470.

[40] Lumme, Suomen Kemistilehti, 33, 87 (1960).

[41] Catlin, Iowa State Coll. J. Sci., 10, 65 (1935).

[42] Voerman, Rec. trav. chim., 26, 293 (1907).

Все эти недоумения разрешаются в том случае, если принять во внимание третий эффект — пространственное влияние заместителя в *о*-положении на карбоксильную группу бензойной кислоты. В результате карбоксильная группа выходит из плоскости бензольного кольца и $+T$ влияние последнего, ослабляющее кислотные свойства, уменьшается. Таким образом величина pK_a бензойной кислоты с заместителем в *о*-положении становится сопоставимой с величиной pK_a муравьиной кислоты с учетом индуктивного влияния *о*-заместителя. Аномалию, проявляемую в этом отношении *о*-ацетилбензойной кислотой, можно объяснить тем, что здесь имеет место обратное явление: карбоксильная группа выводит из плоскости кольца ацетильную группу и таким образом устраняется влияние последней *.

Алифатические гидроксильные кислоты

Величина pK_a воды, ионизирующейся как кислота, составляет 15,74 (при 25° С). Расчет: $14 + \lg 55{,}5$ (где 14 — ионное произведение, а $55{,}5 = \frac{1000}{18}$ — молярность воды). Тщательно проведенные исследования, выполненные в последнее время, показали, что метанол — несколько более сильная кислота, чем вода, а этанол, по-видимому, слабее. Обычные $-I$ заместители дают серию кислых спиртов с величинами pK_a, доходящими до 12,2 (табл. 8.3).

В водном растворе альдегиды существуют в виде 1,1-гликолей, являющихся одноосновными кислотами, например формальдегид — в виде $CH_2(OH)_2$. Формальдегид и хлораль полностью гидратированы в растворе, однако альдегиды с $+I$ заместителями, например ацетальдегид, гидратированы только частично. Поэтому константа кислотной ионизации для ацетальдегида относится к следующему равновесию:

$$\frac{[CH_3—CH(OH)O^{\ominus}][H^{\oplus}]}{[R—CHO]+[R—CH(OH)_2]}$$

Ацетон не проявляет заметных кислотных свойств, но энолизирующиеся кетоны обладают высокой кислотностью. Для ацетилацетона и бензоилацетона, ионизирующихся медленно, величины pK_a соответственно равны 8,94 и 8,70. Эти величины количественно описывают равновесие

$$\frac{[\text{энолят}^{\ominus}][H^{\oplus}]}{[\text{кетоформа}]+[\text{энольная форма}]}$$

* [Объяснение недостаточно строгое: даже будучи выведенной из плоскости кольца, ацетильная группа проявляет $-I$ эффект (ср. pK_a уксусной и ацетоуксусной кислот в табл. 8.1) и поэтому должна увеличивать кислотную ионизацию. — *Прим. редактора.*]

Таблица 8.3

Алифатические гидроксильные кислоты (одноосновные, в воде)

Кислота	Заместитель	pK_a	Температура, °С	Метод *	Литература
Замещенные метанола					
Метанол	H—	15,5			
Аллиловый спирт	$CH_2{=}CH—$	15,5			
Гликоль	$HO—CH_2—$	15,1			
Метиловый эфир гликоля	$CH_3OCH_2—$	14,8	25	К, Т	43
Пропаргиловый спирт	$CH{\equiv}C—$	13,6			
Трифторэтанол	$CF_3—$	12,37			
Трихлорэтанол	$CCl_3—$	12,24			
Маннит		13,5	18	П, Т	44

Кислота	pK_a	Температура, °С	Метод *	Литература
Альдегиды и соединения, содержащие альдегидную группу				
Формальдегид	13,7	18	К	45
	13,9	1	Д	46
Ацетальдегид	14,5	18,1	К, Д	47
Хлораль	11,3	18	К	47
Глюкоза	12,43	18	П, Т	44
	12,2	23	К, Т	48
Сахароза	12,7	23	К, Т	48
Пиридин-4-альдегид	12,20	20	С	49
Глутаконовый диальдегид; анион: $^{\ominus}OCH{=}CH—CH{=}CH—CHO$	5,75	25	П, Т	50
Энолизирующиеся кетоны				
Этилацетоацетат	10,68	25	$П^{0,009}$	51
Ацетилацетон	8,24	25	П, С, Т	50
	8,16	25	$П^{0,003}$	51
Бензоилацетон	8,23	25	$П^{0,002}$	51
Дигидрорезорцин	5,26	25	П, Т	50
Триацетилметан	5,81	25	П, Т	50
Дицетилацетон	7,42	25	П, Т	50

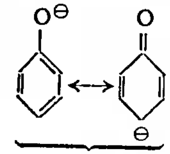
* Условные обозначения методов см. на стр. 116.

[43] Ballinger, Long, J. Am. Chem. Soc., 82, 795 (1960).
[44] Thamsen, Acta chem. scand., 6, 270 (1952).
[45] Auerbach, Ber., 38, 2833 (1905).
[46] Euler, Ber., 38, 2551 (1905).
[47] Euler, Ber., 39, 344 (1906).
[48] Stearn, J. Phys. Chem., 35 2226 (1931).
[49] Nakamoto, Martell, J. Am. Chem. Soc., 81, 5857 (1959).
[50] Schwarzenbach, Lutz, Helv. chim. acta, 23, 1147, 1162 (1940).
[51] Eidinoff, J. Am. Chem. Soc., 67, 2072, 2073 (1945).

Эти данные были затем пересчитаны на энольную форму, содержание которой находилось титрованием *.

Фенолы

Более высокую кислотность фенола, по сравнению с алифатическими спиртами, обычно объясняют электроноакцепторным индукционным влиянием ($-I$) бензольного кольца и таутомерным эффектом ($-T$) аниона, изображаемым формулами *А*:



A

Так как оба эффекта действуют согласованно, то увеличение кислотности, по сравнению с метанолом, значительно (табл. 8.4).

В ряду ароматических гидроксильных кислот, так же как и в ряду карбоновых кислот, заместитель, стоящий в *м*-положении, проявляет индукционное влияние в чистом виде. Как видно из данных табл. 8.4, метильная группа проявляет $+I$ эффект, остальные заместители $-I$ эффект. Заместитель, находящийся в *п*-положении, проявляет как эффект сопряжения, так и индукционный. Как и для ароматических карбоновых кислот, если знаки обоих эффектов совпадают, заместитель в *п*-положении оказывает на кислотность большее влияние, чем тот же заместитель, находящийся в *м*-положении. Фенолы с такими сильными электроноакцепторными заместителями ($-I$ и $-T$ эффекты **), как $-NO_2$, $-CN$ и $-SO_2CH_3$, характеризуются исключительно низкими значениями pK_a. Интересно отметить, что увеличение кислотной ионизации фенола под влиянием этих заместителей происходит в гораздо большей степени, чем при введении этих же заместителей в *п*-положение молекулы бензойной кислоты. Это можно объяснить тем, что способность фенолят-аниона к сопряжению гораздо больше, чем у бензоат-аниона, и поэтому электронная поляризация в первом случае протекает исключительно эффективно. В тех случаях, когда I и T эффекты имеют противоположные знаки (это характерно для галогена и метоксильной группы), относительную силу этих эффектов можно оценить, измеряя константу ионизации. В результате выясняется,

* [Детальный анализ таких систем был выполнен М. И. Кабачником (М. И. Кабачник, ДАН СССР, 83, 407 (1952); М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе, ДАН СССР, 91, 833 (1953) — *Прим. редактора.*]

** [Способность — SO_2CH_3 к таутомерному влиянию представляется сомнительной. — *Прим. редактора.*]

Таблица 8.4

Фенолы (одноосновные, в воде)

Кислота	pK_a			Температура, °C	Метод *	Литература
	о-	*м-*	*п-*			
Фенол 9,98				25	$П^{0,02}$	51
Метил-(крезол)	10,28	10,08	10,14	25	С, Т; П	52, 51
				25, 20	П	53
Нитро-	7,23	8,40	7,15	25	К, Т	54
					С, Т; С, Т	55, 56
Циан-	—	8,61	7,95	25	С, Т; П, Т	57, 58
Метилсульфонил-(CH_3SO_2—)	—	8,40**	7,83	25	$П^{0,02}$	51
Формил-(оксибензальдегид)	8,37	9,02	7,62	25	С, Т	59
Ацетил-(оксиацетофенон) .	—	9,19	8,05	25	$П^{0,02}$	51
Метоксикарбонил (CH_3OOC—)	—	—	8,47	25	С, Т	60
Фтор-	8,81	9,28	9,95	25	П, Т	61
Хлор-	8,48	9,02	9,38	25	С	62
Бром-	8,44	9,03	9,36	25	С, Т	63
Иод-	8,51	9,06	9,31	25	С, Т	63
Метилтио-(CH_3S—)	—	9,53	9,53	25	$П^{0,02}$	51
Метокси-	9,98	9,65	10,21	25	С, Т	55
Фенил-	9,97	9,63	9,55	23	С	64
Тринитро-(пикриновая кислота) 0,71				25	К, Т	54
1-Нафтол 9,85				20	И [3*]	65
2-Нафтол 9,63				20	П, Т	53

* Условные обозначения методов см. на стр. 116.
** Первоначально опубликованная величина, сосотавлявшая 9,33, была затем исправлена авторами.
[3*] Для фенола этим же методом было получено pK_a = 9,95.
[51] Bordwell, Cooper, J. Am. Chem. Soc., 74, 1058 (1952).
[52] Sprengling, Lewis, J. Am. Chem. Soc., 75, 5709 (1953).
[53] См. стр. 57.
[54] Dippy, Hughes, Laxton, J. Chem. Soc., 1956, 2995.
[55] Biggs, Trans. Farad. Soc., 52, 35 (1956).
[56] Robinson, Biggs, Trans. Farad. Soc., 51, 901 (1955).
[57] Fickling, Fischer, Mann, Packer, Vaughan, J. Am. Chem. Soc., 81, 4226 (1959).
[58] Wheland, Brownell, Mayo, J. Am. Chem. Soc., 70, 2492 (1948).
[59] Robinson, Kiang, Trans. Farad. Soc., 52, 327 (1956).
[60] Sager, Schooley, Carr, Acree, J. Res. Nat. Bur. Stand., 35, 521 (1945).
[61] Bennett, Brooks, Glasstone, J. Chem. Soc., 1935, 1821.
[62] Judson, Kilpatrick, J. Am. Chem. Soc., 71, 3110 (1949).
[63] Biggs, Robinson, J. Chem. Soc., 1961, 389.
[64] Kieffer, Rumpf, Compt. rend., 238, 360 (1954).
[65] Lauer, Ber., 70, 1127 (1937).

что —F и особенно —OMe обладают очень сильным $+T$ эффектом, уменьшающим $-I$ эффект.

Заместители, стоящие в *о*-положении к оксигруппе, оказывают гораздо меньшее стерическое влияние, чем то, которое имело место для *о*-замещенных бензойной кислоты.

Фенол, нафтолы и 1- и 2-антролы обладают близкими кислотностями.

Данные о дифенилах, фенолкарбоновых кислотах и фенолсульфокислотах собраны в табл. 8.6 (стр. 129). Величины pK_a ионизации аминофенолов и оксипроизводных гетероциклических оснований собраны в табл. 8.13 (стр. 143).

Другие кислородсодержащие кислоты

В результате исследований, посвященных изучению различных индикаторов, было найдено, что одна из довольно простых кислородсодержащих кислот — метансульфокислота является сильной. Величина ее $pK_a = 0$. Это приближает ее к таким кислотам, как азотная [66]. Арилсульфокислоты обычно имеют pK_a около 0,6[67]. Эти данные представляются вполне понятными, однако нуждаются в подтверждении. Данные для арилсульфиновых кислот и производных борной кислоты можно найти в табл. 8.5, данные для производных фосфорной кислоты в табл. 8.6. Сульфокислоты, содержащие вторую ионизирующуюся группу (например, OH и COOH), охарактеризованы в табл. 8.6; данные об аминосульфокислотах собраны в табл. 8.13.

Молекулы остальных кислот, относящихся к этому разделу, содержат атом азота; следует предположить, что носителем отрицательного заряда в их ионе является кислород. Амиды кислот — очень слабые кислоты, а мочевина вообще не обладает свойствами кислоты [68]. Если ввести в молекулу ацетамида заместитель с сильным $-I$ эффектом, то кислотная ионизация вещества заметно увеличивается (ср. ацетамид и N-цианацетамид в табл. 8.5). Данные о некоторых гидроксамовых кислотах и оксимах также включены в табл. 8.5.

Что касается нитропарафинов, то обычно изучаемая их кислотность обязана нитроформе:

$$\frac{[CH_3—CH{=}NO_2^{\ominus}][H^{\oplus}]}{[CH_3—CH_2—NO_2]}$$

Молекула нитроформы медленно ионизируется, при этом протон отщепляется от атома углерода и получающийся отрицательный

[66] Bascombe, Bell, J. Chem. Soc., 1959, 1096.
[67] Например, 0,74 (25° C) для 1-сульфокислоты нафталина [Fierz, Weissenbauch, Helv. chim. acta, 3, 305 (1920).]
[68] Bell, Gillespie, Taylor, Trans. Farad. Soc., 39, 137 (1943).

заряд перемещается к атому кислорода аниона. Быстрое обратное титрование обнаруживает новое равновесие, осуществляющееся с ациформой нитропарафина:

$$\frac{[CH_3—CH=NO_2^{\ominus}][H^{\oplus}]}{[CH_3—CH=NO_2H]}$$

Нитроформа — относительно слабая кислота (pK_a см. в табл. 8.5). Ациформа оказывается относительно сильной кислотой, так для нитроэтана pK_a ациформы составляет 4,4.

Таблица 8.5

Некоторые кислородсодержащие кислоты (в воде)

Кислота	pK_a	Температура, °C	Метод *	Литература
Фенилсульфиновая кислота	1,5	25	К	69
п-Толилсульфиновая кислота	1,7	25	К	69
Фенилборная кислота	8,86	25	П	70
β-Фенилэтилборная	10,0	25	П	70
Ацетамид	15,1	25	К	71
Бензамид	13—14	25	К	71
N-Цианацетамид	4	?	?	72
Сукцинимид	9,62	25	П	73
Глутаримид	11,43	25	П	74
Ацетгидроксамовая кислота ($CH_3CO—NH—OH$)	9,40	20	$П^{0,01}$	75
Фенилгидроксамовая кислота	8,89	20	$П^{0,01}$	75
Ацетоксим [$(CH_3)_2C=N—OH$]	12,42	25	Кат, Т	76
Нитрометан (см. в тексте)	10,21	25	П	77
Нитроэтан	8,44	25	П	77
Цианистая кислота	3,7	25	Кин	78

* Условные обозначения методов см. на стр. 116.

[69] Coats, Gibson, J. Chem. Soc., 1940, 442.
[70] Yabroff, Branch, Bettman, J Am. Chem. Soc., 56, 1850 (1934).
[71] Branch, Clayton, J. Am. Chem. Soc., 50, 1680 (1928).
[72] Приводится в монографии Бранча и Кальвина «The Theory of Organic Chemistry», New-York, Prentice-Hall, 1941.
[73] Walton, Schilt, J. Am. Chem. Soc., 74, 4995 (1952).
[74] Schwarzenbach, Lutz, Helv. chim. acta, 23, 1162 (1940).
[75] Wise, Brandt, J. Am. Chem. Soc., 77, 1058 (1955).
[76] King, Marion, J. Am. Chem. Soc., 66, 977 (1944).
[77] Wheland, Farr, J. Am. Chem. Soc., 65, 1433 (1943); Turnbull, Maron, J. Am. Chem. Soc., 65, 212 (1943).
[78] Lister, Canad. J. Chem., 33, 426 (1955).

II. Двухосновные кислородсодержащие кислоты

При нейтрализации вещества, симметричная молекула которого содержит две идентичных ионизирующихся группы, можно выявить две четко отличающихся одна от другой по величине

Таблица 8.6

Многоосновные кислородсодержащие кислоты (в воде)

Кислота	pK_a	Температура, °C	Метод *	Литература
Двухосновные кислоты				
Щавелевая	1,271	25	К, Т	79
	4,266	25	П, Т	80
Малоновая	2,86	25	К, Т	81
	5,70	25	П, Т	82
Янтарная	4,21; 5,64	25	П, Т	83
Глутаровая	4,34; 5,27	25	$П^{0,007}$	84
Адипиновая	4,41; 5,28	25	$П^{0,007}$	84
Щавелевоуксусная	2,56; 4,37	25	П, Т	85
Малеиновая	1,92; 6,23	25	$П_x$, Т	86
Фумаровая	3,02; 4,38	25	$П_x$, Т	86
Винная	3,03; 4,37	25	П, Т	87
о-Фталевая кислота	2,950; 5,408	25	П, Т	88
м-Изомер (изофталевая)	3,62; 4,60	25 ± 1	С, Т	89
п-Изомер (терефталевая)	3,54; 4,46	25 ± 1	С, Т	89
о-Диоксибензол (пирокатехин)	9,45; (12,8) **	25	П, Т	90
м-Изомер (резорцин)	9,44	18	К	91
п-Изомер (гидрохинон)	9,96	18	К	91
о-Карбоксифенол (*о*-оксибензойная кислота; салициловая кислота)	3,00	25	К, Т	92
	13,82	20	$С^{1,23}$	93
м-Изомер	4,08	25	К, Т	92
п-Изомер	4,57; 9,46	25	П, Т	94
м-Сульфобензойная кислота ($HO_3SC_6H_4COOH$)	(0,31) **; 3,78	25	$П^{0,004}$	95
п-Изомер	(0,37) **; 3,72	25	$П^{0,004}$	95
м-Сульфофенол	(0,39) **; 9,07	25	$П^{0,004}$	95
п-Изомер	(0,58) **; 8,70	25	$П^{0,004}$	95
Метилфосфат [$CH_3OP(OH)_2O$]	1,54; 6,31	25	$П^{0,004}$	96
(Диметилфосфат для сравнения)	(1,29) **	25	$П^{0,004}$	96
Фенилфосфоновая [$C_6H_5P(OH)_2O$]	1,83; 7,07	25	$П^{0,1}$	97

* Условные обозначения методов см. на стр. 116.

** Эти величины были получены при работе с растворами такой малой концентрации, что они могут быть «мнимыми». (См. стр. 40).

[79] Darken, J. Am. Chem. Soc., 63, 1007 (1941).
[80] Pinching, Bates, J. Res. Nat. Bur. Stand., 40, 405 (1948).
[81] Jeffrey, Vogel, J. Chem. Soc., 1935, 21.
[82] Hamer, Burton, Acree, J. Res. Nat. Bur. Stand., 24, 269 (1940).
[83] Pinching, Bates, J. Res. Nat. Bur. Stand., 45, 322, 444 (1950).
[84] Gane, Ingold, J. Chem. Soc., 1928, 1594.
[85] Pedersen, Acta chem. scand., 6, 243 (1952).
[86] Germen, Jeffrey, Vogel, Phil. Mag., 22, 790 (1936).
[87] Bates, Canham, J. Res. Nat. Bur. Stand., 47, 343 (1951).
[88] Hamer, Pinching, Acree, J. Res. Nat. Bur. Stand., 35, 381, 539 (1945).
[89] Thamer, Voigt, J. Phys. Chem., 56, 225 (1952).
[90] Timberlake, J. Chem. Soc., 1957, 4987.
[91] Euler, Bolin, Z. phys. Chem., 66, 71 (1909).
[92] Bray, Dippy, Hughes, Laxton, J. Chem. Soc., 1957, 2405.
[93] См. стр. 40.
[94] Sager, Schooley, Carr, Acree, J. Res. Nat. Bur. Stand., 35, 521 (1945).
[95] Zollinger, Büchler, Wittwer, Helv. chim. acta, 36, 1711 (1953).
[96] Kumler, Eiler, J. Am. Chem. Soc., 65, 2355 (1943).
[97] Jaffé, Freedman, Doak, J. Am. Chem. Soc., 75, 2209 (1953).

Продолжение табл. 8.6

Кислота	pK_a	Температура, °C	Метод *	Литература
Кислоты с основностью больше двух				
Лимонная	3,128; 4,761; 6,396	25	П, Т	98
Гексакарбоксибензол (меллитовая кислота)	1,40; 2,19; 3,31; 4,78; 5,89; 6,96	25	$П_x^{0,03}$	99

* Условные обозначения методов см. на стр. 116.
[98] Bates, Pinching, J. Am. Chem. Soc., 71, 1274 (1949).
[99] Maxwell, Partington, Trans. Farad. Soc., 33, 670 (1937).

константы ионизации:

$$HOOC{-}(CH_2)_4{-}COOH \rightleftarrows HOOC{-}(CH_2){-}COO^{\ominus}+H^{\oplus} \qquad (I)$$

$$HOOC{-}(CH_2)_4{-}COO^{\ominus} \rightleftarrows \overset{\ominus}{O}OC{-}(CH_2)_4{-}COO^{\ominus}+H^{\oplus} \qquad (II)$$

В первой стадии ионизации (I) отщепление протона может происходить из двух мест молекулы, а присоединение может осуществляться только в одно положение. Во второй стадии нейтрализации (равновесие II) дело обстоит как раз наоборот.

Таким образом, со статистической точки зрения, равновесие (I) в 4 раза более вероятно, чем равновесие (II).

Вследствие кулоновского эффекта две константы ионизации симметричной кислоты или основания отличаются одна от другой больше, чем в 4 раза. Отрицательный заряд однозарядного аниона, участвующего в равновесии (I), должен отталкивать одноименно заряженные ионы гидроксила. Поэтому для осуществления равновесия (II) нужно гораздо больше увеличить концентрацию ионов гидроксила (т. е. увеличить pH), чем для осуществления равновесия (I).

Из данных табл. 8.6 видно, что разность между pK_a^1 и pK_a^2 может составлять от 0,8 единицы до 10 и даже выше. В этом отношении важно установить насколько близко или далеко друг от друга расположены одноименные заряды в молекуле, и имеется ли в молекуле водородная связь, затрудняющая ионизацию. Существенным является также и то, распространяется ли кулоновский эффект через воду (если молекула имеет удлиненную форму) или через молекулу кислоты (если последняя укорочена). Диэлектрические постоянные в первом и втором случае различны — они составляют соответственно 80 и 2. Обращающее на себя внимание большое отличие величин pK_a^1 и pK_a^2 для салициловой кислоты объясняется наличием водородной связи в однозарядном анионе.

III. Меркаптановые кислоты

Высокая кислотность сероводорода ($pK_a = 7,02$), по сравнению с водой, заставляет ожидать, что меркаптаны будут более сильными кислотами, чем соответствующие спирты (ср. данные табл. 8.3 и табл. 8.7).

Подобное же явление имеет место при сравнении кислотности фенола (табл. 8.4) и тиофенола (табл. 8.7).

Таблица 8.7

Меркаптановые кислоты (в воде)

Кислота	pK_a	Температура, °C	Метод *	Литература
Этилмеркаптан (C_2H_5SH)	10,50	20	$П^{0,01}$	100
β-Оксиэтилмеркаптан	9,43	25	П, Т	101
Бензилмеркаптан	9,43	25	С	101
Фенилмеркаптан (тиофенол)	6,5 **	25	С	101
Тиогликолевая кислота	10,40	20	С	100
	3,68	25	К	102
Метиловый эфир тиогликолевой кислоты	7,68	20	$П^{0,01}$	100
2-Меркаптопропионовая кислота	10,20	20	$П^{0,01}$	100
	4,32	25	К	102
2-Меркаптоэтансульфокислота	9,5	20	$П^{0,01}$	100

* Условные обозначения методов см. на стр. 116.
** Результаты наших экспериментов свидетельствуют о том, что эта величина является более достоверной, чем величина $pK_a = 7,78$, полученная Данехи и Ноэлем [100].
[100] Danehy, Noel, J. Am. Chem. Soc., 82, 2511 (1960).
[101] Kreevoy, Harper, Duvall, Wilgus, Ditsch, J. Am. Chem. Soc., 82, 4899 (1960).
[102] Larsson, Z. anorg. Chem., 172, 375 (1928).

IV. NH-кислоты

Кислотная природа аммиака хорошо известна из факта существования амида натрия, имеющего широкое промышленное применение. Величина pK_a аммиака была рассчитана теоретически и оказалась равной приблизительно 35[103]. Введение электроноакцепторных групп может значительно увеличить кислотность (табл. 8.8). Так, значение pK_a нитроамида, приведенное в табл. 8.14 (стр. 145), равно 6,59.

V. CH-кислоты

Хотя участие карбанионов часто предполагается в некоторых неорганических реакциях, они не всегда характеризуются в виде независимых частиц. Однако введение в метан двух или более сильных электроноакцепторных заместителей приводит к образованию устойчивых кислот, причем некоторые из них такие же

Таблица 8.8

NH-Кислоты (в воде)

Кислота	pK_a	Температура, °C	Метод *	Литература
Анилин	27 **	25	И	104
Цианамид $CNNH_2$	10,27	25	К	105
Дицианамид $(CN)_2NH$	~1	—	—	106
Дипикриламин (гексанитродифениламин)	5,42	25	П	107

* Условные обозначения методов см. на стр. 116.
** Это значение является весьма приближенным.
[104] Conant, Wheland, J. Am. Chem. Soc., 54, 1212 (1932).
[105] Kameyama, Trans. Am. Electrochem. Soc., 40, 131 (1921).
[106] Branch, Calvin, The Theory of Organic Chemistry, New York, Prentice Hall, 1941.
[107] Pan, Lin, J. Chin. Chem. Soc., 1955, 11, 2, 1 [C. A., 49, 14534 (1955)].

сильные, как и минеральные (табл. 8.9). (Данные для нитрометана приведены в табл. 8.5). Ряд углеводородов, приближенно построенный по их кислотности, найденной индикаторным методом, располагается следующим образом. Величина pK_a для индена 21, для флуорена 25 и для трифенилметана 33. Эти значения [108] pK_a — относительные величины, однако примечателен тот факт, что ароматические шестичленные углеводороды — менее кислые, чем трифенилметан. Флуораден (инденофлуорен) имеет $pK_a = 11$, а значит чрезвычайно сильная кислота для веществ, состоящих исключительно только из атомов углерода и водорода [109].

Таблица 8.9

CH-Кислоты (в воде)

Кислота	pK_a	Температура, °C	Метод *	Литература
Диэтилмалонат $CH_2(CO_2C_2H_5)_2$	13,3	?	?	110
Малонитрил $CH_2(CN)_2$	11,19	25	П	111
Цианоформ $CH(CN)_3$	< 1	25	С	112
Трисэтилсульфанилметан $CH(SO_2C_2H_5)_3$	< 1	25	П, Кат	113

* Условные обозначения методов см. на стр. 116.
[110] Pearson, Mills, J. Am. Chem. Soc., 72, 1692 (1950).
[111] Pearson, Dillon, J. Am. Chem. Soc., 75, 2439 (1953).
[112] Birkenbach, Huttner, Ber., 62, 153 (1929).
[113] Samen, Ark. Kemi Mineral. Geol., 24B, № 6 (1947) [C. A., 42, 6313 (1948)].

[103] Плесков, Моносзон, Acta Physio-chim., I, 725 (1935).
[108] Conant, Wheland, J. Am. Chem. Soc., 54, 1212 (1932).
[109] Rapoport, Smolinsky, J. Am. Chem. Soc., 80, 2910 (1958).

VI. Аминооснования (однокислотные)

Алифатические основания

Если в аммиак (pK_a сопряженной кислоты равно 9,25) ввести одну алкильную группу, то pK_a повысится до 10,6, причем, это значение остается приблизительно постоянным, как бы ни была велика алкильная группа (табл. 8.10). Если ввести вторую алкильную группу, то происходит незначительное увеличение основности. Третья алкильная группа понижает значение pK_a до значения, промежуточного между значением pK_a вторичного амина и аммиака. Увеличение основности, которое наблюдается при введении в аммиак первых двух алкилов, объясняется индуктивным эффектом ($+I$) алкильной группы. Уменьшение основности при введении третьего алкила (как в триметиламине), по-видимому, вызывается состоянием «напряжения», в котором может оказаться молекула после присоединения трех алкилов [114]. Однако чаще всего объясняют это уменьшением количества атомов водорода в сопряженном катионе, способных образовывать устойчивые водородные связи с водой [115].

Тетраалкилирование, идущее с образованием четвертичного основания, вызывает сильное увеличение основности. В общем, тетраалкилированные основания — основания, полностью ионизированные во всех до сих пор измеренных концентрациях, и, следовательно, ни одно значение pK_a не может быть им приписано. Если атом азота, как вообще принято считать, является неспособным к образованию пяти ковалентных связей, то образование какой-либо нейтральной молекулы, соответствующей тетраалкиламмониевому основанию, немыслимо. Низкая основность аммиака и его алкильных производных, по сравнению с четвертичными основаниями, вызвана возможностью присоединения воды к неподеленной паре электронов атома азота нейтральной молекулы путем образования водородной связи и тем самым уменьшения тенденции к присоединению протона [116]. В то же время, присоединение воды к гидроксилу четвертичного аммониевого основания не понижает, как известно, способности к энергичному взаимодействию с протоном. Тетраалкиламмониевые ионы не обладают такой свободной парой электронов.

Зависимость pK_a от заместителей α-углеродного атома метиламина и β-углеродного атома этиламина показана в табл. 8.10. Эти эффекты являются полностью индуктивными и заместители ведут себя так же, как и при введении их в уксусную кислоту (табл. 8.1). Следует заметить, что влияние заместителей на величину pK_a кислот было изучено шире, чем для оснований.

[114] Brown, Bartholomay, Taylor, J. Am. Chem. Soc., 66, 435 (1944).
[115] Bell, The Proton in Chemistry, London, Methuen, 1960.
[116] Sidgwick, The Organic Chemistry of Nitrogen, Oxford, 1937.

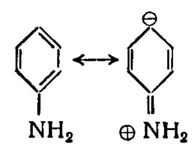
Значение pK_a аллиламина поднимает вопрос о возможности смещения двойной связи в направлении атома азота. Хотя основность простых непредельных алифатических соединений не была определена, влияние двойной связи на основность аминогруппы может быть исследована в тетрагидропиридинах и дигидропирролах [117].

Амидины и гуанидины, благодаря дополнительному резонансу в катионах, — более сильные основания, чем простые алифатические амины, тогда как амиды имеют слабые основные свойства. Так как определение основности амидов связано с определенными трудностями, в таблице, кроме значений pK_a, приведены также использованные методы.

Ряд значений pK_a гетероалифатических оснований дан в табл. 8.10. Метильные производные гидроксиламина приведены в табл. 8.15 (стр. 147). Константы ионизации соответствующих алкалоидов см. в работе Кольтгоффа [118].

Ароматические основания

Анилин ($pK_a = 4{,}6$) как основание значительно слабее, чем его насыщенный аналог (циклогексиламин) или алифатические основания. Пониженные основные свойства анилина объясняются резонансом



(III) (IV)

нейтральной молекулы, который невозможен в ионе. Этот резонанс не является простым распределением противоположных зарядов в нейтральной молекуле, изменяющим столь значительно кислотную или основную силу; в самом деле, дипольный момент анилина равен всего лишь 1,6*D*. Были приведены некоторые доказательства [119] того, что около половины эффекта ослабления основности амина происходит от индуктивного эффекта бензольного кольца (—*I*), который имеет такой же знак, как и резонансный эффект (—*T*). Наоборот, в бензойной кислоте указанные эффекты имеют противоположные знаки.

Сущность резонансного ослабления основности в анилине видна на примере N-алкильных заместителей (табл. 8.11). N-Этильные заместители увеличивают основность на величину, которая оказалась больше, чем это можно было ожидать от их

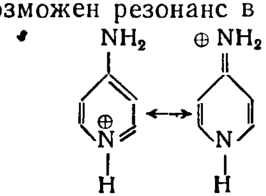
[117] Adams, Mahan, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2588 (1942).
[118] Kolthoff, Biochem. Z., **162**, 289 (1925).
[119] Wepster, Rec. Trav. Chim., 1159, 1171 (1952).

+*I* эффекта, что объясняется, очевидно, объемом групп, выводящих аминогруппу из плоскости бензольного кольца. Это обстоятельство препятствует резонансному ослаблению основности. Такая интерпретация является правильной и подтверждается увеличенной основностью N-*трет*-бутиланилина ($pK_a = 7{,}1$). Алкильные заместители, расположенные в *о*-положении к аминогруппе, понижают основность, мешая приближению иона гидроксония. (Ср. $pK_a = 3{,}8$ 2-*трет*-бутиламина[120] с pK_a анилина.)

Как правило, заместители в анилине, расположенные в *м*-положении, обладают обычным индуктивным эффектом, который уже обсуждался при рассмотрении ароматических карбоновых кислот (стр. 120). При этом заместители в *м*-положении в случае анилина влияют на величину pK_a в большей степени, чем в случае фенола (табл. 8.4). Для заместителей, находящихся в *п*-положении, индуктивный эффект усиливается таутомерным эффектом, который характерен для данного заместителя, как это объяснялось на стр. 120. Галогены и метоксигруппа обладают —*I* и +*T* эффектами.

В табл. 8.11 приведены также значения pK_a для дифениламина, ацетанилида, нафтиламинов и небольшого ряда гетероароматических оснований (для других гетероциклических соединений см. «Применение физических методов в химии гетероциклических соединений», Academic Press, 1962, Editor: Katritzky). Было замечено, что второй атом азота, стоящий в кольце гетероциклического соединения, уменьшает основность последнего (вследствие — *I* эффекта) за исключением нескольких случаев, где имеется основность, вызванная резонансом, которая противостоит этому эффекту (например, пиразол, имидазол). В табл. 8.11 указаны также некоторые производные пиридина. Нужно заметить, что, как правило, эффект заместителя в анилине и в пиридине одинаков. Однако, так как катионообразующаяся группа пиридина не выступает за пределы кольца, в последнем почти отсутствует орто-эффект. Именно по этой причине, для того, чтобы объяснить влияние заместителей, расположенных в *о*-положении, в производных бензола были подробно изучены *о*-замещенные производные пиридина.

Для 2- и 4-аминопиридинов и таких же замещенных хинолинов и акридинов возможен резонанс в катионе



(V) (VI)

[120] 2, 4, 6-Тритрет-бутиланилин имеет $pK_a < 2$ (Bartlett, Roha, Stiles, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2349 (1954).

Таблица 8.10

Алифатические амино- и кислородсодержащие основания (однокислотные) (в воде)

Основание	R	pK_a	Температура, °C	Метод *	Литература
Гомологи и изомеры					
Метиламин		10,62	25	П	121
Диметиламин		10,77	25	П	121
Триметиламин		9,80	25	П	121
Этиламин		10,63	25	П, Т	122
Диэтиламин		10,93	25	П, Т	122
Триэтиламин		10,87	25	К, Т	123
н-Пропиламин		10,53	25	П, Т	122
Изопропиламин [$(CH_3)_2CNH_2$]		10,63	25	П, Т	124
н-Бутиламин		10,60	25	П, Т	122
трет-Бутиламин [$(CH_3)_3CNH_2$]		10,45	25	П, Т	124
Октиламин		10,65	25	К	125
Ундециламин		10,63	25	К	125
Додециламин		10,63	25	К	125
Гексадециламин		10,61	25	К	125
Докозиламин		10,60	25	К	125
Замещенные метиламины (RCH_2NH_2)					
Метоксикарбонил-	CH_3O_2C—	7,66	25	П	126
Карбамил-	NH_2OC—	7,93	24	П	127
Фенил-(бензиламин)	C_6H_5—	9,34	25	П, Т	124
Винил-(аллиламин)	$H_2C{=}CH$—	9,69	25	К	128
Циан-	NC—	5,34	25	П	129
Замещенные этиламины ($RCH_2CH_2NH_2$)					
Циан-	NC—	7,7	29	П	129
Этоксикарбонил-	$C_2H_5O_2C$—	9,13	25	П	126
Окси-(этаноламин)	HO—	9,50	25	П, Т	130
Фенил	C_6H_5—	9,83	25	П, Т	124
Метокси-	CH_3O—	9,45	25	П	131
Триэтаноламин		7,82	22	П, Т	124
Циклогексиламин		10,64	25	П, Т	124

* Условные обозначения методов см. на стр. 116.

[121] Everett, Wynne-Jones, Proc. Roy. Soc., A 177, 499 (1941).
[122] Evans, Hammann, Trans. Farad. Soc., 47, 34 (1951).
[123] Ablard, McKinney, Warner, J. Am. Chem. Soc., 62, 2181 (1940).
[124] Hall, Sprinkle, J. Am. Chem. Soc., 54, 3469 (1932).
[125] Hoerr, McCorkle, Palston, J. Am. Chem. Soc., 65, 328 (1943).
[126] Edsal, Blanchard, J. Am. Chem. Soc., 55, 2337 (1933).
[127] Zief f, Edsall, J. Am. Chem. Soc., 59, 2245 (1937).
[128] Bredig, Z. phys. Chem., 13, 289 (1894).
[129] Stevenson, Williamson, J. Am. Chem. Soc., 80, 5943 (1958); Соловей, Лифшиц, ЖОХ, 23, 613 (1958).
[130] Bates, Pinching, J. Res. Nat. Bur. Stand., 46, 349 (1951).
[131] Bruehlman, Verhoek, J. Am. Chem. Soc., 70, 1401 (1948).

Продолжение табл. 8.10

Основание	pK_a	Температура, °C	Метод *	Литература
Ацетамидин	12,40	25	П, Т	132
Бензамидин	11,6	20	$П^{0,1}$	133
Гуанидин **	13,6	25	$П^{2,0}$	124
Дигуанидин	12,8	20—25	С	134
N-Ацетилгуанидин	8,33	20	$П^{0,05}$	133
N-Метилгуанидин	13,4	25	$П^{1,0}$	133
NN-Диметилгуанидин	13,4	25	$П^{1,0}$	133
NN′-Диметилгуанидин	13,6	25	$П^{1,0}$	133
Амиды				
Ацетамид	—0,51	25	Кат	135
	—0,48	25	$П_у$	136
Мочевина	0,18	25	Кат	135
	0,31	21	$П^{0,5}$	137
	0,10	25	$П_4$	136
S-Метилизотиомочевина	9,83	20	$П^{0,03}$	133
о-Метилизомочевина	9,72	24	П	127
Тиомочевина	—0,96	25	Кат	133
Цианамид ($NCNH_2$)	1,1	29	П	129
Ацетгидразид ($CH_3CONHNH_2$)	3,24	24	$П^{0,1}$	138
Алифатические основания, содержащие гетероатом				
Пиперидин	11,22	25	П, Т	139
N-Метил	10,08	25	П, Т	139
Пирролидин	11,27	25	П, Т	139
N-Метил-	10,46	25	П, Т	139
Азетидин	11,29	25	П, Т	139
Азиридин	8,04	25	П, Т	139
2-Метил-Δ^2-тетрагидропиридин	9,57	24	$П^{0,08}$	140
Морфолин	8,70	25	П	131
Имины				
Циклогексанонимин	9,15	?	Пол	141
Дифенилкетимин	6,82	20	П	142

* Условные обозначения методов см. на стр. 116.

** Второе значение pK гуанидина приблизительно равно 11 (Williams, Hardy, J. Chem. Soc., 1953, 2560).

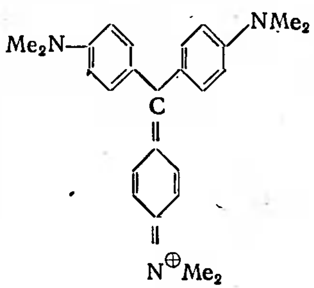
[132] Schwarzenbach, Lutz, Helv. chim. acta, 23, 1162 (1940).
[133] Angyal, Warburton, J. Chem. Soc., 1951, 2492.
[134] Gage, J. Chem. Soc., 1949, 221.
[135] Lunden, Z. phys. Chem., 54, 532 (1906).
[136] Hall, J. Am. Chem. Soc., 52, 5115 (1930).
[137] Bell, Gillespie, Taylor, Trans. Farad. Soc., 39, 137 (1943).
[138] Lindergen, Niemann, J. Am. Chem. Soc., 71, 1504 (1949).
[139] Searles, Tamres, Block, Qvarterman, J. Am. Chem. Soc., 78, 4917 (1956).
[140] Adams, Mahan, J. Am. Chem. Soc., 64, 2588 (1942).
[141] Brezina, Zuman, Chem. Listy, 47, 975 (1953); C. A., 48, 5674 (1954).
[142] Culbertson, J. Am. Chem. Soc., 73, 4818 (1951).

Основание	pK_a	Температура, °С	Метод *	Литература
Кислородсодержащие основания				
Диэтиловый эфир	—3,59	Комнатная	Р	143
Диоксан	—2,92	»	Р	143
2, 6-Диметил-4-пирон	0,4	25	$П_у$	136
Ацетон	—7,2	25	С	144
Циклогексанон	—6,8	25	С	144

* Условные обозначения методов см. на стр. 116.
[143] Arnett, Wu, J. Am. Chem. Soc., 82, 4999 (1960).
[144] Campbell, Edward, Canad. J. Chem., 38, 2109 (1960).

который отсутствует в нейтральной молекуле [145]. Благодаря наличию резонанса, основность усиливается; особенно сильно это наблюдается в случае *п*-замещения.

Основность трифенилметановых красителей, таких как кристаллический фиолетовый VII, хотя и осложнена образованием карбинола, все же объяснима [146]*. Аналогично этим красителям могут рассматриваться некоторые кватернизованные N-гетероциклы:



(VII)

VII. Аминооснования (двукислотные)

Отношение между значениями pK_a двух основных групп, находящихся в одной и той же молекуле, определяется теми же факторами, от которых зависит отношение между двумя кислотными группами в такой же молекуле (стр. 128). Несколько примеров двукислотных оснований даны в табл. 8.12. При рассмотрении алифатических оснований, приведенных в этой таб-

[145] Albert, Goldacre, Phillips, J. Chem. Soc., 1948, 2240.
[146] Goldacre, Phillips, J. Chem. Soc., 1949, 1724.
* [О. Ф. Гинзбург, П. М. Завлин, ЖОХ, 30, 1479 (1960); ЖОХ, 31, 75 (1961); ЖОХ, 32, 3559 (1962); О. Ф. Гинзбург, Н. Г. Белоцерковская, ЖОХ, 33, 160 (1963) и т. д. — *Прим. редактора.*]

Таблица 8.11

Ароматические и гетероароматические азотсодержащие основания (однокислотные)

(в воде)

Основание	pK_a			Температура, °С	Метод *	Литература
Анилин		4,58		25	П	147
N-Метил-		4,85		25	П	147
N-Диметил-		5,06		25	П, Т	147
N-Этил-		5,11		25	П	147
N-Диэтил-		6,56		25	П	147
N-Изопропил-		5,50		25	П	148
N-*трет*-Бутил-		7,10		19	$П^{0,01}$	149
	о-	*м-*	*п-*			
Метил-(толуидины)	4,39	4,69	5,12	25	П, Т	147
Нитро-	—0,29	2,50	1,02	25	И, Т	150
Циан-	—	2,76	1,74	25	С, Т	151
Фтор-	3,20	3,59	4,65	25	С, Т	152
Хлор-	2,64	3,34	3,98	25	И, И	153
					С, Т	153, 154
Бром-	2,60	3,51	3,91	25	Р	155
Иод-	2,60	3,61	3,78	25	С, Т	152
Метоксикарбонил- ($CH_3O_2C—$)	2,23	3,64	2,38	25	Кат	156
Метилсульфанил- ($CH_3O_2S—$)	—	2,68	1,48	25	П	157
Метилтио-($CH_3S—$)	—	4,05	4,40	25	П	157
Метокси-	4,49	4,20	5,29	25	П, Т	147
Этокси-	4,47	4,17	5,25	25	П, Т	147
Трифторметил-	—	3,5	2,6	25	П	158
Фенил-	3,78	4,18	4,27	25	П	147, 159
						147
2,6-Диметиланилин		3,89		25	П	160
2-*трет*-Бутиланилин		3,78		25	П	160
N-Диметил-*о*-толуидин		5,86		25	П, Т	147
N-Диэтил-*о*-толуидин		7,18		25	П	147
Дифениламин		0,9		25	$П_у$	161

* Условные обозначения методов см. на стр. 116.
[147] Hall, Sprinkle, J. Am. Chem. Soc., 54, 3469 (1932).
[148] Baddeley, Chadwick, Taylor, J. Chem. Soc., 1954, 2405.
[149] Vexlearschi, Rumpf, Compt. rend., 229, 1152 (1949).
[150] Bascombe, Bell, J. Chem. Soc., 1959, 1096.
[151] Fickling, Fischer, Mann, Packer, Vaughan, J. Am. Chem. Soc., 81, 4226 (1959).
[152] Biggs, Robinson, J. Chem. Soc., 1961, 389.
[153] Kilpatrick, Arenberg, J. Am. Chem. Soc., 75, 3812 (1953).
[154] Bates, Schwarzenbach, Helv. chim. acta, 37, 1069 (1954).
[155] Flürscheim, J. Chem. Soc., 97, 96 (1910).
[156] Johnston, Cumming, Z. phys. Chem., 57, 557, 574 (1907).
[157] Bordwell, Cooper, J. Am. Chem. Soc., 74, 1058 (1952).
[158] Roberts, Webb, McElhill, J. Am. Chem. Soc., 72, 408 (1950).
[159] Kieffer, Rumpf, Compt. rend., 230, 1874 (1950).
[160] Wepster, Rec. trav. chim., 76, 357 (1957).
[161] Hall, J. Am. Chem. Soc., 52, 5115 (1930).

Основание	pK_a	Температура, °C	Метод *	Литература
Ацетанилид	0,4	25	$П_у$	161
сим-Дифенилгуанидин	10,12	25	П	147
1-Нафтиламин	3,92	25	П, Т	147
2-Нафтиламин	4,11	25	П, Т	147
Фенилдиазониевый ион ($C_6H_5N_2 + OH^{\ominus} \rightleftarrows C_6H_5N_2OH$)	11,08 **	0	К	162
Гетероциклические основания (родственные соединения)				
Пиридин	5,23	20	$П^{0,017}$	163
Хинолин	4,94	20	$П^{0,017}$	163
Акридин	5,60	20	$С^{0,01}$	163
Пиридазин	2,33	20	$П^{0,1}$	163
Пиримидин	1,30	20	$П^{0,07}$	163
Пиразин	0,6	20	$П^{0,1}$	163
Фталазин	3,47	20	$П^{0,012}$	163
Хиноксалин	0,72	20	П, Т	164
Феназин	1,2	20	$С^{0,01}$	163
Пиррол	—0,27	25	С	147, 147
Пиразол	2,53	25	Кат	165
Имидазол	7,03	25	П, Т	166
Тиазол	2,53	20	$П^{0,1}$	163
Бензимидазол	5,53	20	$П^{0,025}$	163
Бензтриазол	1,6	20	$П^{0,05}$	163
Пиридины				
2-Метокси-	3,28	20	$П^{0,01}$	166
3-Метокси-	4,88	20	$С^{0,01}$	166
4-Метокси-	6,62	20	$П^{0,02}$	166
2-Фтор-	—0,44	25	С	167
2-Хлор-	+0,72	25	С, Т	167
2-Бром-	0,90	25	С, Т	167
2-Иод-	1,82	25	С, Т	167
3-Хлор-	2,84	25	С, Т	167
2-Метил-	5,97	25	С, Т	168
3-Метил-	5,68	25	С, Т	168
4-Метил-	6,02	25	С, Т	168

* Условные обозначения методов см. на стр. 116.

** [Значение этой константы неверно, так как при установлении равновесия между ионами гидроксила и фенилдиазониевым катионом последний претерпевает термическое разложение — см. Б. А. Порай-Кошиц, Э. Я. Брюске, Труды Ленинградского технологического института им. Ленсовета, вып. 60, 1960, стр. 123 — *Прим. редактора.*]

162 Davidson, Hantzsch, Ber., 31, 1612 (1898).
163 Albert, Goldacre, Phillips, J. Chem. Soc., 1948, 2240.
164 Albert, Brown, Wood, J. Chem. Soc., 1954, 3832.
165 Dedichen, Ber., 39, 1831 (1906).
166 Albert, Phillips, J. Chem. Soc., 1956, 1294.
167 Brown, McDaniel, J. Am. Chem. Soc., 77, 3752 (1955).

Основание	pK_a	Температура, °C	Метод *	Литература
2-*трет*-Бутил-	5,76	25	С, Т	168
3-Ацетил-	3,18	25	П, Т	147
3-Циан-	1,45	24	$П^{0,04}$	169
2-Амино-	6,86	20	$П^{0,017}$	163
3-Амино-	5,98	20	$П^{0,017}$	163
4-Амино-	9,17	20	$П^{0,02}$	163
Пиридин-N-окись	0,79	24	С	169

* Условные обозначения методов см. на стр. 116.
168 Brown, Mihm, J. Am. Chem. Soc., 77, 1723 (1955).
169 Jaffe, Doak, J. Am. Chem. Soc., 77, 4441 (1955).

лице, видно, что ионизированная аминогруппа действует сильнее, чем неионизированная на основность второй аминогруппы. Эти эффекты уменьшаются, когда две аминогруппы разделены цепочкой углеродных атомов, и тем больше, чем длиннее цепочка. Эффект ионизированной группы сохраняется здесь в большей степени. Поэтому в гомологическом ряду наибольшие различия в значениях pK_a наблюдаются во второй ионизационной ступени.

Картина ароматических диаминов несколько усложнена тем, что появляется усиление основности вследствие $(+T)$ эффекта, передаваемого от неионизированной аминогруппы в *о*- и *n*-положения. В *о*-положении этот эффект уменьшается стерическим эффектом (стр. 135), который ослабляет основность. Примером двукислотных оснований могут служить некоторые аминопиридины, приведенные в табл. 8.11. (Гидразин см. в табл. 8.15).

VIII. Основания с другими группами

Кроме азота основными свойствами могут обладать другие атомы. pK_a кислорода в эфире равен —3,6, в анизоле —6,5. Некоторые кислородсодержащие гетероциклы — более основны из-за возможности резонанса в катионе, например, для γ-пирона $pK_a = +0{,}3$, а для антоцианидина $+4$. Ряд кислородсодержащих оснований приведен в табл. 8.10.

Карбониевые ионы очень часто играют роль промежуточных соединений в химических реакциях. Известны некоторые устойчивые карбониевые ионы, например 2, 4, 2′, 4′, 2″, 4″-гексаметокситрифенилкарбинол[170], имеющий $pK_a = +3{,}2$. Гидрат окиси фенилртути[171] имеет $pK_a = 4{,}00$ (при 25° С).

170 Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., 49, 1218 (1927).
171 Waugh, Walton, Laswick, J. Phys. Chem., 59, 395 (1955).

Таблица 8.12

Аминооснования (двукислотные, в воде)

Основание	pK_a		Температура, °С	Метод *	Литература
	$2H^{\oplus}$	$H^{\oplus}$			
Алифатические					
1,2-Этандиамин	7,00	10,09	20	П, Т	172
1,3-Пропандиамин	8,64	10,62	20	П, Т	172
1,4-Бутандиамин	9,35	10,80	20	П, Т	172
1,8-Октандиамин	(10,10)	11,00	20	П	173
цис-1,2-Циклогександиамин	6,43	9,93	20	П, Т	172
транс-1,2-Циклогександиамин	6,47	9,94	20	П, Т	172
1,3-Диамин-2-пропанол	7,93	9,69	20	П, Т	172
Пиперазин	(5,68)	9,82	20	П	174
Ароматические					
Бензидин	3,63	4,70	20	$С^{0,01}$	175
	(3,4)	(4,7)	?	$П^{0,008}$	176
о-Фенилендиамин	< 2	4,47	20	П	177
м-Фенилендиамин	(2,65)	4,88	20	П	177
п-Фенилендиамин	(3,29)	6,08	20	П	177
N, N′-Тетраметил-*п*-фенилендиамин	2,20	6,35	20	П, Т	178

* Условные обозначения методов см. на стр. 116.
[172] Bertsch, Fernelius, Block, J. Phys. Chem., 62, 444 (1958).
[173] Schwarzenbach, Helv. chim. acta, 16, 522 (1933).
[174] Schwarzenbach, Maissen, Ackermann, Helv. chim. acta, 35, 2333 (1952).
[175] См. стр. 84.
[176] Rumpf, Compt. rend., 198, 269 (1934).
[177] Kuhn, Zumstein. Ber., 59, 488 (1926); Kuhn, Wassermann, Helv. chim. acta, 11, 3 (1928).
[178] Willy, Helv. chim. acta, 40, 2019 (1957).

Многие, так называемые «ониевые» основания, в измерениях по электропроводности ведут себя подобно NaOH и, следовательно, являются высокоионизированными во всем изученном интервале концентраций[179]. Эта группа состоит из катионов типа: ${}^{\oplus}R(CH_3)_4$ (аммоний, фосфоний, арсоний и стибоний); ${}^{\oplus}R(CH_3)_3$ (сульфоний, теллуроний); ${}^{\oplus}R(CH_3)_2$ (иодоний, таллоний). Аналоги, в которых олово или свинец замещают серу, являются более слабыми основаниями.

[179] Ostwald, J. prakt. Chem., 33, 352 (1886); Bredig, Z. phys. Chem., 13, 289 (1894).

Таблица 8.13

Амфотерные соединения (в воде)

Соединение	pK_a		Температура, °С	Метод *	Литература
	присоединение протона	отщепление протона			
Алифатические					
2-Аминоуксусная кислота (глицин)	2,22	9,86	20	$П^{0,01}$	180
2-Аминопропионовая кислота (аланин)	2,22	9,97	20	$П^{0,01}$	180
3-Аминопропионовая кислота (β-аланин)	3,60	10,36	20	$П^{0,01}$	180
5-Аминовалериановая кислота	4,27	10,77	25	П	181
2-Меркаптоэтиламин	8,27	10,53	25	П	182
Аминометансульфокислота ($NH_2CH_2SO_3H$)	?	5,75	?	П	183
Аминоэтан-β-сульфокислота (таурин)	1,5 **	9,08	20	П	180, 183
Ароматические					
2-Аминофенол	4,72	9,71	21	П	184
3-Аминофенол	4,17	9,87	21	П	184
4-Аминофенол	5,50	10,30	21	П	184
2-Аминобензойная кислота (антраниловая кислота)	2,11	4,95	25	П	185
3-Аминобензойная кислота	3,12	4,74	25	П	185
4-Аминобензойная кислота	2,41	4,85	25	П	185
Анилин-3-сульфокислота	0,39 **	3,65	25	$П^{0,1}$	186
Анилин-4-сульфокислота (сульфаниловая кислота)	0,58 **	3,12	25	$П^{0,1}$	186
Гетероциклические					
Пиридин-2-карбоновая кислота (пиколиновая кислота)	1,06	5,37	25	П, Т	185
Пиридин-3-карбоновая кислота (никотиновая кислота)	2,07	4,73	25	П, Т	185

* Условные обозначения методов см. на стр. 116.
** Эти значения могут быть ошибочными (стр. 40).
[180] Albert, Biochem. J., 47, 531 (1950).
[181] Neuberger, Proc. Roy. Soc., A 158, 68. (1937).
[182] Felder, Rescigno, Radice, Gazz. chim. Ital., 85, 453 (1955).
[183] Rumpf, Bull. Soc. chim. France, 5, 871 (1938).
[184] Kuhn, Wassermann, Helv. chim. acta, 11, 3 (1928).
[185] Lumme, Suomen Kem., 30 B, 173 (1957).
[186] Zollinger, Büchler, Wittwer, Helv. chim. acta, 36, 1711 (1953).

Продолжение табл. 8.13

Соединение	pK_a присоединение протона	pK_a отщепление протона	Температура, °C	Метод *	Литература
Пиридин-4-карбоновая кислота (изоникотиновая кислота)	1,70	4,89	25	П, Т	185
2-Оксихинолин	—0,31	11,74	20	$С_п$, $П^{0,005}$	187
3-Оксихинолин	4,30	8,06	20	$П^{0,005}$	187
4-Оксихинолин	2,27	11,25	20	$П^{0,01}$	187
5-Оксихинолин	5,20	8,54	20	$П^{0,003}$	187
6-Оксихинолин	5,17	8,88	20	$П^{0,005}$	187
7-Оксихинолин	5,48	8,85	20	$П^{0,003}$	187
8-Оксихинолин	5,13	9,89	20	$П^{0,005}$	187
2-Меркаптохинолин	—1,44	10,21	20	$С_п$	188
3-Меркаптохинолин	2,33	6,13	20	$С_п$	188
4-Меркаптохинолин	0,77	8,83	20	$С_п$	188

* Условные обозначения методов см. на стр. 116.

[187] Albert, Phillips, J. Chem. Soc., 1956, 1294.

[188] Albert, Barlin, J. Chem. Soc., 1959, 2384.

IX. Амфотерные соединения

В главе 7 (стр. 107) обсуждается ряд типичных амфотерных соединений (табл. 8.13). Большинство из них — аминокислоты; они являются составной частью протеинов, их нижнее значение pK_a около 2,0, а верхнее значение в пределе 8—10 (некоторые имеют оба значения pK_a=8—10). Гистидин несколько отличается от других соединений, имея значения pK_a=1,8; 6,1 и 9,2. Значения pK_a тринадцати нафтиламиносульфокислот[189] (приведены только константы ионизации с отщеплением протона) — ценные дополнения к значениям pK_a анилинсульфокислот (табл. 8.13).

Б. РАЗДЕЛ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

I. Неорганические кислоты

В табл. 8.14 приведен ряд неорганических кислот с соответствующими значениями pK_a. Все эти значения были определены для водных растворов экспериментальным путем, но для некоторых соединений (например, NH_3 и HCl) данные были получены только в результате теоретических расчетов, тогда

[189] Bryson, Trans. Farad. Soc., 47, 522 (1951).

как опытные результаты не согласуются даже с порядком теоретически рассчитанной величины. В каждой группе периодической таблицы сила кислот возрастает с увеличением атомного числа, по крайней мере, для простых гидридов (H_2O, H_2S, H_2Se и H_2Te; снова HF, HCl, HBr, HJ). Однако способность кислот быть сильными или слабыми объясняется не только электроотрицательностью.

Таблица 8.14

Неорганические кислоты (в воде)

Кислота	pK_a	Кислота	pK_a
Аммиак	33	Мышьяковая	2,3
Вода	15,7	Фосфористая	1,8; 6,2
Гидроокись алюминия .	11,2	Сернистая	1,8; 7,2
Иодноватистая	10	Иодная	1,55
Мышьяковистая	9,6	Фосфорноватистая . . .	1,1
Борная	9,2	Пирофосфорная	1; 2; 7; 9
Синильная	9,1	Иодноватая	0,77
Бромноватистая	8,7	Хлорноватая	—1
Теллуровая	7,64	Хромовая	—1; +6,5
Хлорноватистая	7,3	Азотная	—1,64
Сероводород	7,0; 14,0	Марганцовая	—2,3
Угольная	6,4; 10,4	Селеновая	—3; +2
Нитроамид (NO_2NH_2) .	6,59	Серная	—3; +2,0
Селеноводород	4	Соляная	—7
Фтористоводородная . .	3,18	Хлорная	—8
Теллуристоводородная .	3	Бромистоводородная . .	—9
Азотистая	3,4	Иодистоводородная . .	—11
Хлористая	2		
Фосфорная	2,1; 7,2; 11,9		

Сила кислородсодержащих кислот возрастает с увеличением числа кислородных атомов, не связанных с водородом (в моноанионе). Когда имеется только один такой атом, значение pK_a лежит между 7 и 11. При наличии двух таких атомов pK_a принимает значение от 1 до 3,5; таким же образом три кислородных атома дают значение pK_a между —3 и —1. Например, хлорная кислота — очень сильная. Она имеет четыре атома кислорода. Однозарядный анион фосфорной кислоты с двумя такими кислородными атомами $H_2PO_4^{\ominus}$ имеет pK_a=2,1. Таким же образом можно сравнивать силу двухзарядных анионов разных кислот. Значения этой шкалы более высокие вследствие кулоновского эффекта одного отрицательного заряда, который препятствует приближению ионов гидроксила и, следовательно, делает вторую ионизацию труднее.

Некоторые из констант табл. 8.14 отражают не только ионизацию молекул, но и дегидратацию. Поэтому истинные константы будут иметь значительно большие величины (например, $HCO_3^{\ominus} \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows CO_2$), где истинное $pK_a = 3{,}8$, т. е. в 400 раз больше pK_a, определенного простым титрованием. Иодная и теллуровая кислоты кажутся также более слабыми. То же самое можно сказать о фосфористой и гипофосфористой кислотах, на которые «кислородное правило» распространяется только в том случае, если считать, что они содержат пятивалентный фосфор.

Некоторые из приведенных констант имеют довольно точное значение, особенно в тех случаях, когда частично нейтрализованная кислота обладает буферными свойствами. Но большинство констант имеет довольно приближенное значение. Температурные коэффициенты значительно отличаются друг от друга и обычно довольно большие.

II. Неорганические основания

В табл. 8.15 представлен ряд значений pK_a некоторых неорганических оснований, производных аммиака. Оказывается, что N-метилирование приводит к появлению стерического препятствия при протонизации, как это наблюдалось в *о*-толуидине (стр. 135). По взглядам Вернера[190], основания неорганических соединений могут быть также охарактеризованы константами кислотности, если считать, что гидратированные водой ионы металла могут выделять протоны; тогда можно охарактеризовать ионизацию KOH следующим уравнением:

$$K_a = \frac{[H^{\oplus}]\,[KOH]}{[K^{\oplus},\ H_2O]} \tag{8.1}$$

где K_a — «константа гидролиза».

Чаще пользуются выражениями, определяющими концентрацию ионов гидроксила, нежели водорода. Тем не менее, уравнение (8.1) применимо как для органических оснований, так и в общем виде для неорганических оснований:

$$K_a = \frac{[H^{\oplus}]\left[MOH_{(aq)}^{(n-1)\oplus}\right]}{\left[M_{aq}^{n\oplus}\right]} \tag{8.2}$$

Однако лишь очень немногие значения K_a, описанные в литературе, следуют этому уравнению. Тяжелые металлы часто образуют полиядерные комплексы, которые включают новые ионные частицы и тем самым усложняют равновесие. Так, значение pK_a для иона двухвалентной меди равно соответственно 6,5 и 7,9. Тщательное изучение показало, что основными кислородсодержащими частицами являются полиядерные комплексы и главным образом $HO\overset{\oplus}{Cu}-\overset{\oplus}{Cu}OH$[191]. Однако ион двухвалентной

[190] Werner, Ber., 40, 272 (1907); Pfeiffer, Ber., 40, 4036 (1907).
[191] Pedersen, Kgl. Danske Videnskab. Selskab, 20, 7 (1943); Perrin, J. Chem. Soc., 1960, 3189.

Таблица 8.15

Неорганические основания
(в воде)

Основания	pK_a	Температура, °C	Литература
Аминооснования*			
Аммиак	9,27	25	193
Гидразин	—0,88; 8,11	20	194
Метил-	7,87	30	195
Тетраметил-	6,30	30	195
Гидроксиламин	5,97	25	193
N-Диметил-	5,20	25	193
о-Метил-	4,60	25	193
Триметил-	3,65	25	193
Тяжелые металлы			
$Mn^{\oplus\oplus}$	10,6	30	196
$Fe^{\oplus\oplus}$	9,5	25	197
$Cd^{\oplus\oplus}$	9,0	25	198
$Co^{\oplus\oplus}$	8,9	30	196
$[Hg_2]^{\oplus\oplus}$	5,0	25	199
$Hg^{\oplus\oplus}$	3,70	25	200
$Tl^{\oplus\oplus\oplus}$	1,14	25	201
$Fe^{\oplus\oplus\oplus} \rightleftarrows FeOH^{\oplus\oplus}$	3,05	25	197
$FeOH^{\oplus\oplus} \rightleftarrows Fe(OH)_2^{\oplus}$	3,26	25	197
Щелочные и щелочноземельные металлы			
Литий	14,1 *	25	201
Кальций	12,7 **, 3*	25	202, 203
Барий	13,4 **, 4*	25	202, 204
Магний	11,4 4*	25	205

* Кондуктометрические измерения.
** Кинетические измерения.
3* Измерения растворимости.
4* Потенциометрические измерения.
[192] Hietanen, Sillen, Acta chem. scand., 6, 747 (1952).
[193] Bissot, Parry, Campbell, J. Am. Chem. Soc., 79, 796 (1957).
[194] Schwarzenbach, Helv. chim. acta, 19, 178 (1936).
[195] Hinman, J. Org. Chem., 23, 1587 (1958).
[196] Chaberek, Courtney, Martell, J. Am. Chem. Soc., 74, 5057 (1952).
[197] Hedström, Arkiv. Kemi, 5, 457 (1953); 6, 1 (1953).
[198] Marcus, Acta chem. scand., 11, 690 (1957).
[199] Forsling, Hietanen, Sillen, Acta chem. scand., 6, 901 (1952).
[200] Hietanen, Sillen, Acta chem. scand., 6, 747 (1952).
[201] Darken, Meirs, J. Am. Chem. Soc., 64, 621 (1942).
[202] Bell, Prue, J. Chem. Soc., 1949, 362.
[203] Davies, Hoyle, J. Chem. Soc., 1951, 233.
[204] Davies, J. Chem. Soc., 1939, 349.
[205] Stock, Davies, Trans. Farad. Soc., 44, 856 (1948).

ртути ведет себя иначе: образует $HOHg^{\oplus}$ и $(HO)_2Hg$ и совсем не образует полиядерных комплексов[192]. Ион трехвалентного железа занимает промежуточное положение.

Нужно подчеркнуть, что исследование состава ионных частиц при щелочном гидролизе должно быть проведено с участием некомплексообразующего аниона, из которых ион перхлората наилучший. Во многих случаях полученные значения pK_a сомнительны, поскольку, во-первых, они были определены в небольшом диапазоне концентраций, и, во-вторых, тем, что изучать гидрокомплексы катионов, имеющих высокую степень гидролиза, трудно.

В табл. 8.15 даны значения pK_a первых констант гидролиза для тех нескольких ионов различных металлов, для которых имеется достаточно доказательств тому, что в исследуемых растворах присутствовали только моноядерные частицы.

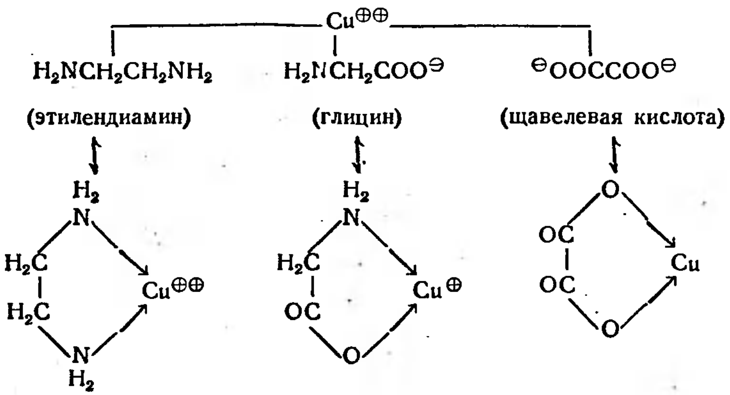
Глава 9

КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

В течение последних двадцати лет было найдено много интересного при изучении констант диссоциации не только для иона водорода, но и для других катионов. Во всех этих случаях закон действия масс применим. Но результаты, касающиеся равновесий с катионами, кроме иона водорода, обычно выражаются как константы устойчивости, а константы ионизации — как константы неустойчивости. Удобно выражать константы устойчивости (которые являются величинами, обратными константам неустойчивости) в виде $\lg K$ (и, следовательно, это не равнозначно pK).

Природа хелатообразования

Любое вещество, которое может связывать протон, способно присоединять катион любого металла. В зависимости от концентрации может идти присоединение либо протона, либо катиона. Наиболее благоприятными условиями связывания катиона является наличие в молекуле двух групп, посредством которых происходит присоединение катиона и образование цикла. Описанное выше связывание катиона молекулой называется хелатообразованием. Хелатообразование придает устойчивость комплексу. Если величина pH достаточно высока, то свободные катионы любого металла могут осаждаться в виде гидроокисей или в виде истинных комплексов (стр. 160). Вещество, связывающее металл, называется лигандом. По способу образования хелатных связей лиганды делятся на три группы. Лиганды первого типа (например, этилендиамин) имеют две электронодонорные группы, при этом заряд катиона остается формально неизменным. Ко второму типу относятся лиганды, которые имеют одну электронодонорную группу и одну анионную группу (например, глицин). Заряд катиона любого металла формально уменьшается на единицу после хелатообразования с одной молекулой лиганда или на две единицы с двумя молекулами лиганда. Лиганды третьего типа имеют две анионных группы (например, щавелевая кислота), и заряд иона металла уменьшается на две единицы после хелатообразования с одной молекулой лиганда. Описанные выше основные типы хелатообразования показаны на схеме:



Стрелки в циклах означают, что неподеленная электронная пара передается, например, от кислорода, азота или серы к металлу.

В общем, хелатообразование посредством атомов кислорода или азота осуществляется только тогда, когда возможно образование пяти- или шестичленных циклов, причем наиболее устойчивым является пятичленный цикл. В присутствии избытка лиганда могут образоваться 2:1-комплексы. Как правило, в этих случаях, двухвалентная медь является четырехсвязной (четырехковалентной), т. е. она насыщается при соединении с двумя молекулами лигандов (либо одинаковых, либо различных) так, чтобы оказались использованными все четыре возможные связи. Марганец и щелочноземельные металлы ведут себя аналогично. Однако двухвалентное железо, кобальт и цинк являются шестиковалентными по отношению к лигандам типа этилендиамина, а трехвалентные ионы шестивалентными по отношению к лигандам типа глицина.

Основная цель определения констант устойчивости металлических комплексов — нахождение сродства между различными лигандами и металлами, величина которого меняется в широких пределах. Так, для 1:1-комплекса глицина и иона двухвалентной меди K_1 (первая константа устойчивости) определяется уравнением (9.1)

$$K_1 = \frac{[H_2NCH_2COOCu^{\oplus}]}{[Cu^{\oplus\oplus}][H_2NCH_2CO_2^{\ominus}]}\,, \tag{9.1}$$

и для 2:1-комплекса:

$$K_2 = \frac{[H_2NCH_2COOCuOOCH_2CNH_2]}{[H_2NCH_2COOCu^{\oplus}][H_2NCH_2CO_2^{\ominus}]} \tag{9.2}$$

Очень часто требуется знать общую константу устойчивости β. Так, для глицина и иона двухвалентной меди имеются две константы K_1 и K_2 и общая константа устойчивости β_2, равная произведению K_1K_2. Обозначив концентрацию лиганда в его хелатообразующей форме через $[L^{\ominus}]$, можно уравнение (9.1) записать в виде (9.3); последнее применимо к глицину и другим лигандам II группы. Подобные видоизменения могут быть проделаны и в других уравнениях для лигандов I и III групп:

$$K_1 = \frac{[M^{(n-1)\oplus}L]}{[M^{n\oplus}][L^{\ominus}]} \tag{9.3}$$

До сих пор мы обсуждали только двуклешневидные лиганды, т. е. лиганды, которые образуют только две связи с металлом. Однако известны также трех-, четырех-, пяти- и шестиклешневидные лиганды. Данные, касающиеся этих соединений, будут приведены ниже (стр. 160).

Методы определения

Существуют различные методы определения констант устойчивости, но самым удобным и распространенным является метод потенциометрического титрования. По этому методу вещество титруется щелочью дважды: вначале в отсутствие, а затем в присутствии металла. Так как при титровании вещества в присутствии металла, катион металла заменяет катион водорода, то кривая титрования будет лежать ниже кривой титрования, полученной в отсутствие металла. Это различие в положении кривых потенциометрического титрования позволяет с помощью ряда расчетов определять константы устойчивости. Практически титрование аналогично титрованию, описанному в главе 2 или главе 3, для очень разбавленных растворов. Мы ограничимся объяснением, данным в главе о потенциометрическом методе, но упомянем также о некоторых других методах. Наилучший из них — метод обменных реакций, сущность которого состоит в том, что в растворе присутствует один металл и два лиганда и наоборот. Если же один из компонентов — радиоизотоп, измерения легко проводятся даже в очень разбавленных растворах[1]. Кроме описанных выше, используются также такие

[1] Schubert, Lindenbaum, J. Am. Chem. Soc., 74, 3529 (1952); Banks, Bystroff, J. Am. Chem. Soc., 81, 6153 (1959).

методы, как спектроскопический[2], индикаторный[3], экстракционный[4] и полярографический[5]. Для меди могут быть успешно использованы медные электроды[6].

Аппаратура и растворы потенциометрического метода

Растворы лиганда более концентрированные, чем 0,01 M, не используются из-за ограничений, накладываемых межионным взаимодействием. Для работы в области концентраций 10^{-3} — 10^{-2} M обычно применяется аппаратура, описанная в главе 2. Исследователи, желающие работать с небольшими количествами, могут воспользоваться полумикрометодом (стр. 41). Для растворов с концентрацией лиганда $9 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ M необходим микрометод. Хотя этот метод описан на стр. 41, можно воспользоваться оригинальной литературой[7].

Лучшим растворителем для определения констант устойчивости является вода. С применением смешанных растворителей, например диоксан — вода, можно ознакомиться на стр. 61.

В зависимости от того, какого состава желают получить комплекс, изменяют при титровании соотношение лиганда и металла. Так, для 2 : 1-комплекса берется отношение лиганда к металлу, равное 2 : 1. Для 3 : 1-комплекса — отношение 3 : 1 и т. д. Однако, когда образование нерастворимого комплекса делает невозможным проведение опыта, то необходимый избыток лиганда может быть получен[8] путем понижения концентрации металла до 10^{-5} M, тогда как концентрация лиганда может быть равна 10^{-4} M.

Величину pK_a лиганда определяют обычным способом путем повторного прибавления 1 *экв* щелочи к 10 *экв* раствора и регистрации pH после каждого добавления. Затем к новому раствору лиганда добавляют раствор перхлората данного металла, после чего вводят 1 *экв* щелочи в двадцать эквивалентных порций раствора (раствора взято в 2 раза больше для определения двух констант). Перхлоратные растворы легко получаются из других солей при пропускании их (в виде водного раствора) через колонку ионообменных смол[9].

С многими металлами, такими как двухвалентное железо, марганец, а иногда и кобальт, необходимо работать в токе азота. Окислительно-восстановительный потенциал металлов, вступивших в хелатную связь, изменяется, причем это изменение часто направлено в сторону более легкого окисления воздухом. Использование свежепрокипяченной или лучше деминерализованной воды увеличивает точность титрования во всех случаях и особенно, когда вещества могут окисляться.

[2] Janssen, Rec. Trav. Chim., 75, 1397 (1956).
[3] Klotz, Loh Ming, J. Am. Chem. Soc., 75, 4159 (1953).
[4] Calvin, Experientia, 6, 135 (1950); Duncan, Thomas, J. Chem. Soc., 1960, 2814; Irving, Pierce, J. Chem. Soc., 1959, 2565; См. Banks, Bystroff[1].
[5] Li, White, Doody, J. Am. Chem. Soc., 76, 6219 (1954).
[6] Dobbie, Kermack, Biochem. J., 59, 246 (1955).
[7] Albert, Sergeant, Biochem. J., 76, 621 (1960).
[8] См. ссылку[7].
[9] Sergeant, Nature, 186, 963 (1960).

Уравнения для расчетов по потенциометрическому методу

Потенциометрический метод требует расчета двух функций, [L] и $\bar{n}$. Здесь [L] — концентрация свободных, способных к хелатообразованию частиц, а $\bar{n}$ — среднее число молекул лиганда, связанных с одним атомом металла. Так, при титровании 2 : 1-комплекса $\bar{n}$ может принимать значение больше 0 и меньше 2. Для лигандов типа этилендиамина[10] частица L является незаряженной. Лиганды II и III типов представляют собой заряженные частицы $L^{\ominus}$ и $L^{\ominus\ominus}$ соответственно. Выведем уравнение для $[L^{\ominus}]$ лигандов II типа, как наиболее распространенных (например, глицин и оксин).

Для глицина $L^{\ominus}$ означает $H_2NCH_2COO^{\ominus}$

$$\lg[L^{\ominus}] = \lg([L_0] - [KOH] - [H^{\oplus}] + [OH^{\ominus}]) - \lg P \qquad (9.4)$$

где $[L_0]$ — концентрация первоначально добавленного лиганда;
[KOH] — концентрация щелочи в титрованном растворе при условии, что в титровальном сосуде находилась только вода.

Значение P определяется следующим образом:

$$P = \frac{[H^{\oplus}]}{K_a} + \frac{2[H^{\oplus}]^2}{K_a K_a'} \qquad (9.5)$$

где K_a и K_a' — константы ионизации лиганда, причем K_a относится к более высокому pK_a и учитывает непротонизированные частицы.

Если имеются три константы, то уравнение (9.5) состоит из трех членов. Вследствие высокого сродства некоторых ионов (например, $Fe^{\oplus\oplus\oplus}$, $Hg^{\oplus\oplus}$, $Cu^{\oplus\oplus}$) к всевозможным лигандам титрование щелочью с целью получения всех кривых титрования оказывается иногда невозможным. В этом случае приготовленный раствор, содержащий лиганд и металл, титруется кислотой, причем уравнение (9.4) преобразуется таким образом, что вместо [KOH] вводится $[HClO_4]$.

В уравнениях (9.4) и (9.5) член $[H^{\oplus}]$ при pH>4 обычно становится ничтожно малой величиной по сравнению с другими величинами; то же самое можно сказать о величине члена

[10] Albert, Biochem. J., 50, 690 (1952).

$[OH^{\ominus}]$ при $pH<10$. Когда экспериментальные расчеты показывают, что это так, может быть использовано упрощенное уравнение (9.6) при всех тех значениях pH, которые больше на одну единицу значения pK_a. Однако упрощенное уравнение (9.6) не может применяться без предварительного сравнения с результатами, полученными при решении уравнения (9.4) или (9.5)

$$\lg[L^{\ominus}] = (pH - pK_a) + \lg([L_0] - [KOH]) \qquad (9.6)$$

Эти рассуждения относительно применения уравнения (9.6) распространяются на тот случай, когда лиганд имеет только две ионизирующих группы. При этом концентрация свободных и связанных ионов водорода $H_0^{\oplus}$ может быть выражена двумя способами:

$$[H_0^{\oplus}] = [H^{\oplus}] + [L^{\ominus}H^{\oplus}] + 2[L^{\ominus}H^{\oplus}H^{\oplus}] - [OH^{\ominus}] \qquad (9.7)$$

и

$$[H_0^{\oplus}] = [L_0] + [HClO_4] - [KOH] \qquad (9.8)$$

Коэффициент 2 в уравнении (9.7) вначале кажется непонятным. Частица $L^{\ominus}H^{\oplus}H^{\oplus}$ (например, катион глицина) содержит два протона, и, следовательно, для подсчета $[H^{\oplus}]$ необходимо взять удвоенное число таких частиц. Практически члены уравнения (9.7) $[H^{\oplus}]$ и $[OH^{\ominus}]$ являются взаимоисключающими так же, как и члены [KOH] и $[HClO_4]$ уравнения (9.7). Сопоставление уравнения (9.7) с уравнением (9.8) дает:

$$2[L^{\ominus}H^{\oplus}H^{\oplus}] + [L^{\ominus}H^{\oplus}] = [L_0] + [HClO_4] - [KOH] - [H^{\oplus}] + [OH^{\ominus}] \qquad (9.9)$$

Напишем обычные уравнения действия масс, описывающие ионизацию лиганда

$$[L^{\ominus}H^{\oplus}H^{\oplus}] = \frac{[H^{\oplus}]^2[L^{\ominus}]}{K_aK_a'} \quad \text{и} \quad [L^{\ominus}H^{\oplus}] = \frac{[H^{\oplus}][L^{\ominus}]}{K_a} \qquad (9.10)$$

После введения членов уравнения (9.9) в уравнение (9.10) и соответствующего преобразования получим следующее выражение:

$$[L^{\ominus}] = \frac{[L_0] + [HClO_4] - [KOH] - [H^{\oplus}] + [OH^{\ominus}]}{P} \qquad (9.11)$$

где значение P определяется уравнением (9.5).

Таким образом, уравнение (9.11) — полная форма уравнения (9.4), т. е. оно включает альтернативно как $[HClO_4]$, так и [KOH] (стр. 35). Для расчета $\bar{n}$ пользуются следующей формулой:

$$\bar{n} = \frac{[L_0] - Q[L^{\ominus}]}{[M_0]} \qquad (9.12)$$

где $[M_0]$ — общая концентрация металла, свободного или связанного. Значение Q определяется следующим уравнением:

$$Q = \frac{[H^{\oplus}]}{K_a} + \frac{[H^{\oplus}]}{K_aK_a'} + 1 \qquad (9.13)$$

Значения K_a и K_a' даны при описании уравнения (9.5).

В тех случаях, когда pH больше на 1,4 единицы pK_a, может применяться упрощенная форма уравнения (9.14). Однако прежде, чем применять упрощенное уравнение, необходимо провести экспериментальный расчет, пользуясь обоими уравнениями в области крайних значений pH, внутри которой принято это допущение:

$$Q = \frac{[H^{\oplus}]}{K_a} + 1 \qquad (9.14)$$

Можно вывести также упрощенное уравнение (9.15) для расчета $\bar{n}$ в тех случаях, когда pH, по крайней мере, на 1,4 единицы выше pK_a' и на 1,4 единицы ниже pK_a. Это уравнение применимо для того случая, когда отношение лиганд : металл равно 2 : 1, и пользоваться им надо с теми же предосторожностями, о которых говорилось выше

$$\bar{n} = \frac{2[KOH]}{[L_0]} \qquad (9.15)$$

Уравнение же (9.12), приведенное выше, можно вывести следующим образом. В простом, но общем случае, когда лиганд имеет только две ионизирующих группы, общая концентрация лиганда $[L_0]$ равна сумме пяти концентраций:

$$[L_0] = [L^{\ominus}] + [L^{\ominus}H^{\oplus}] + [L^{\ominus}H^{\oplus}H^{\oplus}] + [LM] + 2[L_2M] \qquad (9.16)$$

где LM — 1 : 1-комплекс;

L_2M — 2 : 1-комплекс (все другие члены уравнения, включая коэффициент 2, описывались раньше).

Так как по определению $\bar{n}$ — среднее число молекул лиганда, связанных с одним атомом металла, то:

$$\bar{n} = \frac{[LM] + 2[L_2M]}{[M_0]} \qquad (9.17)$$

Совместное решение уравнений (9.16) и (9.17) дает:

$$[L_0] = [L^{\ominus}] + [L^{\ominus}H^{\oplus}] + [L^{\ominus}H^{\oplus}H^{\oplus}] + \bar{n}[M_0] \qquad (9.18)$$

Преобразовав уравнения (9.18) и (9.10), получим

$$[L_0] = [L^{\ominus}] + \frac{[H^{\oplus}]^2[L^{\ominus}]}{K_aK_a'} + \frac{[H^{\oplus}][L^{\ominus}]}{K_a} + \bar{n}[M_0] \qquad (9.19)$$

откуда

$$\bar{n} = \frac{[L_0] - Q[L^{\ominus}]}{[M_0]}$$

это и есть уравнение (9.12).

Необходимые константы устойчивости (K_1 и K_2) для 1:1- и для 2:1-комплексов, соответственно, находятся путем использования суммарного уравнения Я. Бьерума, которое связывает $\bar{n}$ и $[L^{\ominus}]$ с константами устойчивости следующим образом:

$$\sum_{n=0}^{n=N} (\bar{n} - n)\beta_n [L^{\ominus}]^n = 0 \qquad (9.20)$$

где n — различные целые числа;

N — максимальное значение $\bar{n}$;

β_n — произведение всех констант от K_1 до K_n.

Допустив, что во время титрования 2:1-комплекс не образуется до тех пор, пока полностью не произойдет образование 1:1-комплекса, и, учитывая уравнение (9.20), можно вывести[11] следующие выражения констант устойчивости:

$$K_1 = \frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n})[L^{\ominus}]} \qquad (9.21, а)$$

$$K_2 = \frac{\bar{n} - 1}{(2 - \bar{n})[L^{\ominus}]} \qquad (9.21, б)$$

Эти уравнения широко использовались, но было найдено, что они дают малосогласующиеся результаты. Если K_1 не будет превосходить по своей величине K_2 больше, чем в 270 раз, то повсеместно в значительной части титрования, наряду с 1:1-комплексом будет образовываться 2:1-комплекс, поэтому полученные значения констант окажутся неточными. Однако опыты показали, что такое большое различие в величине констант нереально. Подобные трудности определения констант уже встречались при изучении двухосновных карбоновых кислот (стр. 48). Даже отклонение величин $\lg K_1$ и $\lg K_2$ по отношению к неисправленному значению pK_a в разобранном примере с янтарной кислотой (стр. 50) одинаково. Поэтому лучше пользоваться суммарным уравнением (9.20). Так, для двухклешневидного комплекса и двухвалентного металла[12], где $n = 0,1$ и 2, получим следующее уравнение:

$$\frac{\bar{n}}{(\bar{n} - 1)[L^{\ominus}]} = \frac{(2 - \bar{n})[L^{\ominus}]}{(\bar{n} - 1)} \beta_2 - K_1 \qquad (9.22)$$

---

[11] Flood, Loras, Tidsskr. Kjemi, Berg. og Metal., 5, 83 (1945).
[12] Irving, Rossotti, J. Chem. Soc., 1953, 3397.

Значение $\lg K_2$ получается путем вычитания $\lg K_1$ из $\lg \beta_2$.

Уравнение (9.22) — уравнение прямой линии, наклон которой равен β_2 (т. е. K_1K_2), а отрезок, отсекаемый на координатной оси, равен K_1. Однако очень часто построение такого графика затруднено, когда $[L^{\ominus}]$ изменяется в широком пределе. Поэтому лучше находить константы алгебраически, методом наименьших квадратов; причем, в этом случае используются все опытные данные, за исключением данных, лежащих между $\bar{n} = 0,95$ и $\bar{n} = 1,05$, которые должны быть отброшены, так как на них влияют даже небольшие экспериментальные ошибки.

Расчет по методу наименьших квадратов производится следующим образом. Вначале рассчитывается значение $\bar{n}/(\bar{n} - 1)[L^{\ominus}]$ для каждого значения pH, полученного при титровании данного раствора. Обозначив каждое полученное значение через y и просуммировав их, получим Σy. [В действительности значения y представляют собой не что иное как приближенные значения K_1 [см. уравнение (9.21, а)] и были приняты несколько лет назад. Так, используя данные табл. 9.1 для $\bar{n} = 0,513$, легко рассчитаем значение $\lg K = 8,46$, что очень близко к правильному результату. Однако исследование величин y столбца 8 табл. 9.1 показывает, что отклонения могут быть большими.]

Затем для каждого значения pH, полученного при титровании, рассчитывают величину $(2 - \bar{n})[L^{\ominus}]/(\bar{n} - 1)$. Обозначив ее через X и просуммировав, получим Σx. (Значение x представляет собой приближенное значение $1/K_2$. Используя данные табл. 9.1, например $\bar{n} = 1,493$, рассчитаем $\lg K_2 = 7,00$).

Затем рассчитываются величины x^2 и xy для каждого значения pH и определяются суммы Σx^2 и Σxy соответственно. Значения величин этих сумм используются для решения обычных уравнений метода наименьших квадратов, т. е.

$$\left.\begin{aligned} \Sigma y &= na + b\Sigma x \\ \Sigma xy &= a\Sigma x + b\Sigma x^2 \end{aligned}\right\} \qquad (9.23)$$

где n — число наблюдений.

В данном случае коэффициент a есть K_1, а коэффициент b — β_2. Таким образом, решение уравнения (9.23) позволяет найти средние значения $\lg K_1$ и $\lg \beta_2$. Разность этих величин равна $\lg K_2$. Для расчета отклонений или погрешности измеренных величин необходимо подставить значение K_1 в уравнение (9.22) и получить ряд частных значений β_2, соответствующих каждому значению x и y. Затем это среднее значение подставляется в уравнение (9.22), что дает серию частных значений K_1. Логарифмы этих частных значений K_1 и β_2 приведены в столбцах 12 и 13 табл. 9.1. Если при потенциометрическом определении K_1 и K_2 в описанных выше случаях наблюдается постоянство

Таблица 9.1

Определение констант устойчивости металлического комплекса

Вещества: глицин, $C_2H_5NO_2$ и перхлорат меди. Мол. в. 75,07; $pK_a = 2,22$ и 9,86. *Температура*: 20° С. *Концентрации*: глицин 0,01 *М*, перхлорат меди 0,005 *М*. Глицин (0,0375 *г*) (высушен при 110° С в течение 1 *ч*) был растворен в 46,0 *см*³ деминерализованной воды. К этому раствору было добавлено 4,00 *см*³ 0,06280*М* раствора перхлората меди $Cu(ClO_4)_2$. Раствор титровался в токе азота.

KOH (0,100*M*), *см*³	pH	$[L_0]$	$[M_0]$	[KOH]	$\lg[L^\ominus]$	$\bar n$	$\frac{\bar n}{(\bar n-1)[L^\ominus]}$ $(=y)$	$\frac{(2-\bar n)[L^\ominus]}{\bar n-1}$ $(=x)$	x^2	xy	$\lg K_1$	$\lg \beta$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
0,0	3,21	0,01000	0,005024		$\bar 9,2413$	0,281	$-2,242\times10^8$	$-0,417\times10^{-8}$	$0,174\times10^{-16}$	0,9349	—	—
0,25	3,30	0,009950	0,004999	0,000498	$\bar 9,3251$	0,307	−2,096	−0,516	0,266	1,0815	—	—
0,50	3,38	0,009901	0,004974	0,000990	$\bar 9,3929$	0,386	−2,544	−0,650	0,423	1,6536	8,37	15,49
0,85	3,51	0,009833	0,004940	0,001672	$\bar 9,5027$	0,474	−2,832	−0,923	0,852	2,6139	8,41	15,52
1,00	3,58	0,009804	0,004925	0,001961	$\bar 9,5635$	0,513	−2,878	−1,118	1,250	3,2176	8,41	15,50
1,25	3,70	0,009756	0,004901	0,002439	$\bar 9,6646$	0,583	−3,027	−1,570	2,465	4,7524	8,41	15,51
1,50	3,83	0,009709	0,004878	0,002913	$\bar 9,7719$	0,659	−3,268	−2,326	5,410	7,6014	8,41	15,51
1,75	3,96	0,009662	0,004854	0,003382	$\bar 9,8748$	0,742	−3,837	−3,655	13,359	14,0242	8,43	15,55 **
2,00	4,12	0,009615	0,004831	0,003846	$\bar 8,0046$	0,826	−4,700	−6,814	46,431	32,0258	8,43	15,50
2,25	4,28	0,009569	0,004808	0,004306	$\bar 8,1294$	0,916	−8,095	−17,381	302,099	140,6992	—	15,51
2,50 *	4,47	0,009524	0,004785	0,004762	$\bar 8,2814$	1,004	—	—	—	—	—	—
2,75	4,66	0,009479	0,004762	0,005213	$\bar 8,4278$	1,099	—	—	—	—	—	—
3,00	4,85	0,009434	0,004740	0,005660	$\bar 8,5652$	1,197	+1,653	+14,980	224,400	24,7619	8,45 **	15,45
3,25	5,05	0,009390	0,004717	0,006103	$\bar 8,7068$	1,294	+0,864	+12,225	149,451	10,5624	8,44 **	15,44
3,50	5,27	0,009346	0,004695	0,006542	$\bar 8,8578$	1,393	+0,492	+11,131	123,899	5,4765	8,45 **	15,43
3,75	5,48	0,009302	0,004673	0,006977	$\bar 8,9864$	1,493	+0,312	+9,967	99,341	3,1097	8,43 **	15,45
4,00	5,72	0,009259	0,004652	0,007407	$\bar 7,1276$	1,592	+0,200	+9,249	85,544	1,8498	8,41 **	15,47
4,25	6,01	0,009217	0,004630	0,007834	$\bar 7,2909$	1,692	+0,125	+8,697	75,638	1,0871	8,39 **	15,48
4,50	6,28	0,009174	0,004609	0,008257	$\bar 7,3824$	1,791	+0,094	+6,373	40,615	0,5991	—	—
5,00	8,96											
						3* Сумма	$-3,1779\times10^9 = \sum y$	$+3,7252\times10^{-7} = \sum x$	$1,17162\times10^{-13} = \sum x^2$	$256,051 = \sum xy$		

* Половина эквивалента щелочи.

** Данные значения опущены.

3* При использовании этих значений для решения уравнения (9,23) получено $a = -2,524 \times 10^8$ и $b = 2,987 \times 10^{15}$, тогда как $\lg K_1 = 8,40$, $\lg \beta_2 = 15,47$.

Результаты: $\lg K_1 = 8,40 \pm 0,03$, $\lg K_2 = 7,07 \pm 0,08$ и $\lg \beta_2 = 15,47 \pm 0,05$ (все измерения проделаны при 20° С и концентрации лиганда 0,01 *М*).

констант, то в случае образования 3 : 1-комплекса могут происходить их заметные изменения. При оценке разброса большинство исследователей не используют значения K_1, полученные при $\bar n > 1,0$, вследствие малости концентрации 1 : 1-комплекса в этой области.

Пример. В табл. 9.1 показано определение констант устойчивости 1 : 1- и 2 : 1-комплексов, состоящих из глицина и меди. О приготовлении растворов и проведении титрования сообщалось на стр. 152. Значение общей концентрации лиганда $[L_0]$ и общей концентрации металла $[M_0]$ взято с учетом эффектов разбавления. Поправка эта невелика, но увеличивает точность результатов. Подобная же поправка была внесена в значение той концентрации щелочи [KOH], которая получилась бы, если бы в титровальном сосуде находилась чистая вода. Значение $[L^\ominus]$ было рассчитано из уравнения (9.4), а $\bar n$ из уравнения (9.12).

Путем дополнительного титрования кислотой могут быть получены нижние значения $\bar n$, т. е. крайние значения K_1 и β_2 (стр. 154).

Погрешность измерений

В настоящее время широко используется метод наименьших квадратов. При использовании 14 значений $\lg\beta$ и 7 значений $\lg K_1$ погрешность измерений в выбранной системе составляет ±0,09. В действительности же такая большая погрешность, как ±0,09, относится только к измерениям $\lg K_2$, поскольку на величину последней влияют погрешности $\lg K_1$ и $\lg\beta$.

При использовании вибрационного электрометра можно получить значение третьего десятичного знака измеряемой величины pH, что увеличивает точность результатов[13]. Авторы не советуют производить потенциометрические измерения констант устойчивости при постоянной ионной силе по той причине, что введение солей обычно уменьшает растворимость комплекса, что мешает проведению титрования. Однако нам удалось повторить титрование глицина и перхлората меди при постоянной ионной силе $I = 0,01$ и получить результаты, близкие к результатам табл. 9.1, а именно $\lg K_1 = 8,34 \pm 0,03$ и $\lg\beta_2 = 15,38 \pm 0,06$ (при 20° С).

Сокращенный метод

Существует очень простой метод приближенного расчета $\lg\beta$. Однако для использования этого метода необходимо, чтобы величина $(\lg K_2 + 2,5)$ была больше $\lg K_1$. В этом случае при $\bar n = 1,00$

$$\lg\beta_2 = -2\lg[L^\ominus] \qquad (9.24)$$

Так, в табл. 9.1 $\lg[L^\ominus] = \bar 8,2744$ при $\bar n = 1,00$, откуда $\lg\beta_2 = 15,45$.

Общие трудности определения констант устойчивости

Некоторые трудности возникают из-за технических ошибок и ошибок, связанных с использованием материалов, имеющих

[13] Albert, Sergeant, Biochem, J., 76, 621 (1960).

свои специфические свойства. Технические ошибки, за редким исключением, являются такими же, как и в других формах потенциометрии (стр. 38). Сюда, например, относятся: недостаточная точность стандартизации pH-метра, исходный материал может быть недостаточно сухим или же может содержать различные примеси и т. п. Если же начинается выпадение осадка (часто наблюдается понижение значений pH), то титрование должно быть прекращено, так как полученные опытные данные не будут воспроизводиться. Самой распространенной трудностью является близость значений констант устойчивости. Так, если $\lg K_1 - \lg K_2$ меньше 0,5, то такие вещества с самого начала титрования ведут себя так, как если бы образовался только 2:1-комплекс. В таких случаях можно рассчитать только константу β_2, которая легко находится из уравнений (9.25)[14]:

$$\lg \beta_2 = \lg \bar{n} - \lg(2 - \bar{n}) - 2\lg[L^{\ominus}] \qquad (9.25)$$

Значение β может быть также рассчитано по методу наименьших квадратов (см. уравнение 9.23).

Другая трудность состоит в том, что каждая молекула вещества в течение титрования может диссоциировать, отщепляя два протона, тогда как было принято, что каждая молекула выделяет только один протон. Для того чтобы убедиться, существует ли описанное выше явление, необходимо проделать следующее.

Потенциометрическое титрование продолжать до тех пор, пока не будет добавлено 1,1 *экв* щелочи. При этом значение pH в конечной точке титрования не должно превышать pH, полученного при добавлении 1,1 *экв* щелочи, в отсутствие металла больше, чем на 0,4. Если же такой точки не будет, то титрование продолжают, скажем, до тех пор, пока не будет добавлено 2,1 *экв* щелочи. В случае выделения двух протонов из каждой молекулы лиганда необходимо заменить в уравнении (9.4) $[L_0]$ на $2[L_0]$. (Эта замена исправляет, в свою очередь, значение $\bar{n}$.)

Если лиганд имеет три ионизирующих группы, то число членов в уравнениях (9.5) и (9.13) должно быть увеличено. При этом pK_a всегда соответствует численно более высокому значению, K'_a — следующему еще большему значению, а K''_a — самому низкому (иногда K''_a имеет очень малое численное значение). В виде примера можно привести титрование 1,3-диаминомасляной кислоты[15].

Когда значение pK_a группы, которая, как предполагается, участвует в хелатообразовании, лежит между значениями pK_a двух групп, заведомо участвующих в нем, то невозможно установить с помощью потенциометрии, дает ли изучаемая группа хелатную связь.

14 Albert, Biochem. J., 54, 646 (1953).
15 Albert, Biochem. J., 50, 690 (1952).

Для решения этой проблемы необходимо знать устойчивость кольца, образованного с участием изучаемой группы, путем сравнения величин β с величиной β аналогичного лиганда, в котором предполагаемая группа либо блокирована, либо отсутствует. Примером могут служить такие аминокислоты, как гистидин, глутамин и аспаргиновая кислота, которые обсуждались в связи с этим вопросом[15]. Описанные выше методы применимы также для расчета констант устойчивости четырех- и шестиклешневидных комплексов[16].

ПРИЛОЖЕНИЕ I

РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИИ И АКТИВНОСТИ ИОНА ВОДОРОДА И ГИДРОКСИЛА

При использовании потенциометрического метода часто требуется из величины pH рассчитать значение активности иона водорода $[H^{\oplus}]$. Делается это следующим образом:

$$\{H^{\oplus}\} = \text{antilg}\ (0 - pH)$$

Пример. Рассчитать $\{H^{\oplus}\}$, которая соответствует pH = 3,25:

$$\{H^{\oplus}\} = \text{antilg}\ (0 - 3{,}25) = \text{antilg}\ \bar{4}{,}75 = 0{,}0005623$$

В других случаях (например, табл. 2.4) из значения pH требуется определить активность иона гидроксила $\{OH^{\ominus}\}$. Из уравнения

$$pOH^{\ominus} = pK_в - pH$$

находим

$$\{OH^{\ominus}\} = \text{antilg}\ (pH - pK_в)$$

(Значения $pK_в$ при различной температуре даны в Приложении II.)

Пример. Рассчитать $\{OH^{\oplus}\}$, соответствующую pH = 10,71 при 20° C.

$$\{OH^{\ominus}\} = \text{antilg}\ (10{,}71 - 14{,}17) = \text{antilg}\ \bar{4}{,}54 = 0{,}00035$$

Данные табл. I предназначены для нахождения активностей $\{H^{\oplus}\}$ и $\{OH^{\ominus}\}$, а также для проверки положения запятой в десятичной дроби.

При спектрофотометрических исследованиях часто требуются растворы с высокой концентрацией иона водорода. Растворы эти легко получаются путем соответствующего разбавления соляной кислоты водой до необходимой концентрации, так как при этом может быть сделано допущение о полной ионизации соляной кислоты. В табл. II приведены значения $p[H^{\oplus}]$, полученные

15 См. стр. 160.
16 Schwarzenbach, AcKermann, Helv. chim. acta, 30, 1798 (1947); AcKermann, Schwarzenbach, Helv. chim. acta, 32, 1543 (1949); Schwarzenbach, Freitag, Helv. chim. acta, 34, 1503 (1951); Martell, Calvin, Chemistry of the Metal Chelate Compounds, New York, Prentice Hall, 1952, стр. 88—94.

Таблица I

pH	{H⊕}	pH	{OH⊖} (при 20° C)	{OH⊖} (при 25° C)
4,0	0,0001000	10,0	0,000068	0,00010
3,9	0,0001259	10,1	0,000085	0,00013
3,8	0,0001585	10,2	0,00011	0,00016
3,7	0,0001995	10,3	0,000135	0,00020
3,6	0,0002512	10,4	0,00017	0,00025
3,5	0,0003162	10,5	0,00021	0,00032
3,4	0,0003981	10,6	0,00027	0,00040
3,3	0,0005012	10,7	0,00034	0,00050
3,2	0,0006310	10,8	0,00043	0,00063
3,1	0,0007943	10,9	0,00054	0,00079
3,0	0,001000	11,0	0,00068	0,0010
2,3	0,005012	11,7	0,0034	0,0050
2,0	0,01000	12,0	0,0068	0,010
1,3	0,05012	12,7	0,034	0,050
1,0	0,1000	13,0	0,068	0,10

описанным выше способом. Рядом с каждым значением p[H⊕] приведена соответствующая активность иона водорода (последняя измерялась потенциометрическим путем и обычно обозначается просто как pH).

Таблица II

HCl, н.	[H⊕], *М*	p [H⊕]	p {H⊕} = pH
0,001	0,001	3,00	3,02
0,01	0,01	2,00	2,05
0,02	0,02	1,70	1,77
0,05	0,05	1,30	1,41

Данные табл. II соответствуют температуре 20° С. Поправочный температурный коэффициент на 1 *град* очень мал и равен +0,0003.

Растворы с низкой концентрацией ионов водорода, также необходимые в спектрофотометрии, получаются обычно путем разбавления NaOH. В табл. III приведены значения p[H⊕], полученные таким способом. Для сравнения приведена активность p{H⊕}, рассчитанная из $f_\pm$ (ионный коэффициент активности).

Данные[1] табл. III соответствуют температуре 25° С. Температурная поправка на 1 *град* имеет довольно большое значение, а именно — 0,0355.

Так, величина pH 0,01 н. раствора NaOH равна:

При 0° С	12,84
» 20° С	12,13
» 38° С	11,50

[1] Harned, Hecker, J. Am. Chem. Soc., 55, 4838 (1933).

Таблица III

NaOH, *М* (при 25° С)	[OH⊖], *М*	p [OH⊖]	p [H⊕]	$\lg f_\pm^{NaOH}$	p {H⊕} = pH (сумма чисел из столбцов 4 и 5)
1	2	3	4	5	6
0,01	0,01	2,00	12,00	$\bar{1}$,95	11,95
0,02	0,02	1,70	12,30	$\bar{1}$,93	12,23
0,05	и т. д.	1,30	12,70	$\bar{1}$,91	12,61
0,10		1,00	13,00	$\bar{1}$,88	12,88
0,20		0,70	13,30	$\bar{1}$,86	13,16
0,50		0,30	13,70	$\bar{1}$,83	13,53
1,00		0,00	14,00	$\bar{1}$,82	13,82
2,00		—0,30	14,30	$\bar{1}$,84	14,14

ПРИЛОЖЕНИЕ II

Отрицательный логарифм ионного произведения воды (pK_B)[2]

Температура, °С	pK_B	½ pK_B (соответствует нейтральной точке при данной температуре)
0	14,944	7,472
10	14,535	7,268
15	14,346	7,173
20	14,167	7,084
25	13,997	6,998
30	13,833	6,917
35	13,680	6,840
40	13,535	6,768
50	13,262	6,631
60	13,017	6,509

[2] Harned, Owen, The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, New York, Reinhold, 1950.

ПРИЛОЖЕНИЕ III

Влияние температуры на pH стандартных буферных растворов

Температура, °С	pH 0,05 *М* бифталата калия[3]	pH 0,05 *М* тетрабората натрия (бура)
0	4,011	9,398
10	4,001	9,313
15	4,000	9,270
20	4,001	9,228
25	4,005	9,185
30	4,011	9,143
35	4,020	9,100
40	4,031	9,058
50	4,061	8,973
60	4,101	8,887

Примечание. Третий десятичный знак является приближенным.

[3] Brit. Stand., № 1647 (1950).

Расчеты процента ионизации, исходя из значений pK_a и pH
(стр. 16)

$pK_a - pH$	Анион	Катион	$pK_a - pH$	Анион	Катион
—6,0	99,99990	0,0000999	+0,1	44,27	55,73
—5,0	99,99900	0,0009999	+0,2	38,68	61,32
—4,0	99,9900	0,0099990	+0,3	33,39	66,61
—3,5	99,968	0,0316	+0,4	28,47	71,53
—3,4	99,960	0,0398	+0,5	24,03	75,97
—3,3	99,950	0,0501	+0,6	20,07	79,93
—3,2	99,937	0,0630	+0,7	16,63	83,37
—3,1	99,921	0,0794	+0,8	13,70	86,30
—3,0	99,90	0,09991	+0,9	11,19	88,81
—2,9	99,87	0,1257	+1,0	9,09	90,91
—2,8	99,84	0,1582	+1,1	7,36	92,64
—2,7	99,80	0,1991	+1,2	5,93	94,07
—2,6	99,75	0,2505	+1,3	4,77	95,23
—2,5	99,68	0,3152	+1,4	3,83	96,17
—2,4	99,60	0,3966	+1,5	3,07	96,93
—2,3	99,50	0,4987	+1,6	2,450	97,55
—2,2	99,37	0,6270	+1,7	1,956	98,04
—2,1	99,21	0,7879	+1,8	1,560	98,44
—2,0	99,01	0,990	+1,9	1,243	98,76
—1,9	98,76	1,243	+2,0	0,990	99,01
—1,8	98,44	1,560	+2,1	0,7879	99,21
—1,7	98,04	1,956	+2,2	0,6270	99,37
—1,6	97,55	2,450	+2,3	0,4987	99,50
—1,5	96,93	3,07	+2,4	0,3966	99,60
—1,4	96,17	3,83	+2,5	0,3152	99,68
—1,3	95,23	4,77	+2,6	0,2505	99,75
—1,2	94,07	5,93	+2,7	0,1991	99,80
—1,1	92,64	7,36	+2,8	0,1582	99,84
—1,0	90,91	9,09	+2,9	0,1257	99,87
—0,9	88,81	11,19	+3,0	0,09991	99,90
—0,8	86,30	13,70	+3,1	0,0794	99,921
—0,7	83,37	16,63	+3,2	0,0630	99,937
—0,6	79,93	20,07	+3,3	0,0501	99,950
—0,5	75,97	24,03	+3,4	0,0398	99,960
—0,4	71,53	28,47	+3,5	0,0316	99,968
—0,3	66,61	33,39	+4,0	0,0099990	99,9900
—0,2	61,32	38,68	+5,0	0,0009999	99,99900
—0,1	55,73	44,27	+6,0	0,0000999	99,99990
0	50,00	50,00			

ДОПОЛНЕНИЕ*

МЕТОДЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Для учета и устранения систематических ошибок в каждом отдельном случае необходимо изучить их природу, оценить величину и ввести соответствующую численную поправку или же заменить аппаратуру другой, исключающей возможность появления этих ошибок.

Кроме систематических, в результаты измерений входят многочисленные случайные ошибки — флуктуации [1], различные по величине и знаку и обусловленные явлениями случайного характера, не поддающимися строгому учету. Для отдельно взятого результата измерения устранить влияние случайных ошибок принципиально невозможно. Однако случайные ошибки подчинены вероятностным законам, изучением и использованием которых занимается теория ошибок. На основании этих законов разработаны методы, позволяющие по некоторой серии (выборке) результатов измерений найти как наивероятнейшее значение неизвестной определяемой величины, так и границы интервала, на котором с определенной, заранее выбранной вероятностью (надежностью), находится определяемая величина.

В последнее время работы по статистической обработке результатов измерений констант появляются все чаще и чаще [2,3], хотя даже в лучших современных обзорах дается лишь качественная оценка надежности приводимых данных [4].

Рассмотрим применение статистики малых выборок для простых случаев одно- и двуступенчатого равновесий.

Одноступенчатые равновесия. Пусть вероятность появления ошибки — отклонения от истинного значения, — заключенной между x и $x + dx$, определяется формулой

$$P(x, x+dx) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2\sigma^2}\, dx \qquad (1)$$

* Составили А. А. Бугаевский, Р. А. Гейц и Ю. Ф. Рыбкин [см. также ЖФХ, 38, 815 (1964)]. Авторы «Дополнения» приносят глубокую признательность проф. Н. П. Комарю за ценные замечания при обсуждении отдельных разделов его.

В этом случае говорят, что ошибки подчиняются закону нормального распределения (Гаусса) или распределены нормально со стандартным отклонением (стандартом) σ. Согласно положениям математической статистики[1], наивероятнейшим значением определяемой величины является среднее арифметическое полученных результатов измерений x_i

$$\bar{x}_i = \frac{1}{n}(x_1 + x_2 + \ldots x_n) = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i \qquad (2)$$

где n — число измерений.

Наивероятнейшей оценкой s стандарта, если истинное значение измеряемой величины неизвестно, является

$$s = \sqrt{\frac{\Sigma (X_i - \bar{X})^2}{k}} \qquad (3)$$

где в случае измерения одной величины (одной константы) число статистических степеней свободы[1]

$$k = n - 1 \qquad (4)$$

Границы интервала, на котором с заданной надежностью (вероятностью) α находится истинное значение измеряемой величины, определяются при помощи критерия Стьюдента t_α по формуле

$$X = \bar{X} \pm t_\alpha s/\sqrt{n} \qquad (5)$$

Значения t_α сведены в специальные таблицы. Они зависят от выбранной надежности α и числа степеней свободы k (табл. 1).

При потенциометрическом титровании ошибки pH распределены нормально. В этом случае при достаточно разумных предположениях ошибки рассчитанных значений pK также распределены нормально с практически одинаковым стандартом, если оттитровано от 15 до 85% слабой кислоты (основания). За пределами этого интервала, из-за специфического характера других членов расчетного уравнения для pK, возникают отклонения от такого распределения, так что если оттитровано 10 или 90% вещества, большие ошибки могут возникать чаще, а при еще меньшем (или еще большем) расходе титранта измерения становятся ненадежными.

Для таких измерений следует обрабатывать рассчитанные из средней части кривой титрования значения pK по формулам (2)—(5).

Приведем пример статистической обработки результатов титрования, на котором покажем приемы счета, значительно облегчающие, особенно в случае большого числа опытов, вычисление необходимых величин.

Таблица 1

Значения критерия Стьюдента t_α

k \ α	0,9	0,95	0,98	0,99	0,999
1	6,314	12,706	31,821	63,657	636,610
2	2,920	4,303	6,965	9,925	31,599
3	2,353	3,182	4,541	5,841	12,924
4	2,132	2,776	3,747	4,604	8,610
5	2,015	2,571	3,365	4,032	6,869
6	1,943	2,447	3,143	3,707	5,959
7	1,895	2,365	2,998	3,499	5,408
8	1,860	2,306	2,896	3,355	5,042
9	1,833	2,262	2,821	3,250	4,781
10	1,812	2,228	2,764	3,169	4,587
11	1,796	2,201	2,718	3,106	4,437
12	1,782	2,179	2,681	3,055	4,318
13	1,771	2,160	2,650	3,012	4,221
14	1,761	2,145	2,624	2,977	4,141
15	1,753	2,131	2,602	2,947	4,073
16	1,746	2,120	2,583	2,921	4,015
17	1,740	2,110	2,567	2,898	3,965
18	1,734	2,101	2,552	2,878	3,922
19	1,729	2,093	2,539	2,861	3,883
20	1,725	2,086	2,523	2,845	3,850
∞	1,645	1,960	2,326	2,576	3,291

Таблица 2

i	pK_i	$y_i \cdot 10^2$	$y_i^2 \cdot 10^4$
1	9,29	4	16
2	9,28	3	9
3	9,26	1	1
4	9,25	0	0
5	9,26	1	1
6	9,25	0	0
7	9,25	0	0
8	9,24	—1	1
9	9,23	—2	4
	Сумма	$6 \cdot 10^{-2}$	$32 \cdot 10^{-4}$

Для данных табл. 2.1, если исправить последнюю величину, как рекомендуют авторы, имеем девять значений pK_i (табл. 2), где i — номер точки. Выбираем для расчета pK величину C, близкую к значениям измеренных pK_i, например $C = 9,25$. В третьей колонке табл. 2 помещаем вычисляемые разности

$$y_i = C - pK_i \qquad (6)$$

для удобства умноженные на 10^2. Подсчитываем их сумму и затем вычисляем pK по формуле (с учетом знаков):

$$\overline{pK} = C + \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} y_i . \quad (7)$$

В данном случае $pK = 9{,}25 + \frac{1}{9}\cdot 6\cdot 10^{-2} = 9{,}257$. Для расчета стандарта по формуле (3) вычисляем значения y_i^2 (четвертый столбец табл. 2), их сумму, и затем

$$\sum_{i=1}^{n}(pK_i - \overline{pK})^2 = \sum_{i=1}^{n} y_i^2 - \frac{1}{n}\left(\sum_{i=1}^{n} y_i\right)^2 \quad (7а)$$

В рассматриваемом примере

$$\sum_{i=1}^{9}(pK_i - \overline{pK})^2 = \left(32 - \frac{1}{9}\cdot 36\right)10^{-4} = 2{,}8\cdot 10^{-3}$$

Дальше находим оценку стандарта $s = 1{,}87\cdot 10^{-2}$ (число степеней свободы $k = 9 - 1 = 8$), и затем интервал значений pK для надежности $\alpha = 0{,}95$ по формулам (3) и (5):

$$pK = 9{,}257 \pm 2{,}306\cdot 1{,}87\cdot 10^{-2}/\sqrt{9} = 9{,}257 \pm 0{,}014$$

Значение $t_\alpha = 2{,}306$ взято из табл. 1 ($\alpha = 0{,}95$, $k = 8$). Авторами книги дается $pK = 9{,}26 \pm 0{,}03$ без указания надежности, с примерно вдвое более широким интервалом.

При обработке данных табл. 2.4 следует исключить лишь 9-ю точку (включающую грубую погрешность) вместо 1- и 9-й, как это делают авторы. Тогда для *n*-крезола $pK = 10{,}146 \pm 0{,}013$ ($k = 7$, $\alpha = 0{,}95$), вместо приводимого авторами $10{,}14 \pm 0{,}03$, без указания надежности. Исключенное значение лежит вне найденного интервала pK. Подобные расчеты пригодны и для спектрофотометрических измерений.

Двуступенчатые равновесия. В случае титрования двуосновной кислоты H_2A для любой точки кривой титрования справедливо равенство

$$C = [H_2A] + [HA^{\ominus}] + [A^{\ominus\ominus}]$$

и выражение электронейтральности раствора

$$[HA^{\ominus}] + 2[A^{\ominus\ominus}] + [OH^{\ominus}] = B + [H^{\oplus}]$$

где C — начальная концентрация кислоты, $B = [K^{\oplus}]$ — щелочи KOH.

Если во втором из уравнений перенести $[OH^{\ominus}]$ в правую часть, перемножить уравнения, подставить $[HA^{\ominus}]$ и $[A^{\ominus\ominus}]$ из выражений закона действия масс, $[HA^{\ominus}]/[H_2A] = K_1\{H^{\oplus}\}$ и $[A^{\ominus\ominus}]/[H_2A] = K_1K_2/\{H^{\oplus}\}^2$ и упростить, получим

$$-X_iK_1 + Y_iK_1K_2 = Z_i \quad (8)$$

где

$$X_i = \{H^{\oplus}\}(B - C + [H^{\oplus}] - [OH^{\ominus}]);$$
$$Y_i = 2C - (B + [H^{\oplus}] - [OH^{\ominus}]);$$
$$Z_i = \{H^{\oplus}\}^2(B + [H^{\oplus}] - [OH^{\ominus}])$$

являются функциями точки i на кривой титрования. Формулы (3.1), в которых, вопреки утверждению авторов, при высоких pH следует учитывать $[OH^{\ominus}]$, являются решениями системы двух уравнений (8) для двух комплектов X, Y, Z.

Измеренные X_i, Y_i и Z_i включают случайные ошибки, и для расчета констант статистика требует применения способа наименьших квадратов[1]. Изложенные ниже приемы обработки по способу наименьших квадратов применимы к уравнениям, линейным относительно определяемых величин a и b

$$\alpha_i a + \beta_i b = \gamma_i$$

где α_i, β_i и γ_i — величины, определяемые из опыта.

Эти величины, в частности, применимы и непосредственно к уравнению (8), если $K_1 = a$ и $K_1\cdot K_2 = b$. Такие уравнения и обрабатывают обычно по способу наименьших квадратов, причем нигде не делается рациональных указаний относительно того, как надо их преобразовать, чтобы выбор самих переменных и коэффициентов был наилучшим[2,3,5].

Область в начале кривой титрования обеспечивает наиболее точные данные для получения K_1, область в конце кривой — для получения K_2, и лишь средняя область кривой хорошо определяет $K_1\cdot K_2$. В связи с этим то, что в исходные уравнения константы входят неравноправно, приводит к неравноправной роли уравнений, отвечающих различным участкам кривой, в последующих подсчетах по способу наименьших квадратов. Примером этому могут служить данные табл. 9.1 для расчета констант комплексообразования, где влияние средней части кривой титрования на полученные коэффициенты уравнений для расчетов по способу наименьших квадратов неоправданно велико, тогда как остальные части кривой фактически отбрасываются. При дальнейших расчетах сильно возрастают вычислительные трудности[3], и применение машинного счета (с плавающей запятой), обычно рекомендуемого для расчетов по способу наименьших квадратов даже простых систем[5], может приводить при неблагоприятных обстоятельствах к полной потере точности, ускользающей от неопытного вычислителя[6].

Проанализировав приведенные выше особенности нахождения констант, мы нашли, что для двуступенчатых равновесий при расчетах по способу наименьших квадратов трудности устраняются, если исходить из уравнений вида

$$\alpha_i K_1^{-1} + \beta_i K_2 = \gamma_i \qquad (9)$$

куда K_1 и K_2 входят раздельно.

В случае кислотно-основных равновесий целесообразно выбрать

$$\alpha_i = \{H^{\oplus}\}_i^{-1} Z_i, \quad \beta_i = -\{H^{\oplus}\}_i^{-1} Y_i \text{ и } \gamma_i = -\{H^{\oplus}\}_i^{-1} X_i$$

потому что именно тогда ошибки свободных членов $\gamma_i = B - C + [H^{\oplus}] - [OH^{\ominus}]$ распределены приблизительно нормально с одинаковым стандартом. Правильнее было бы еще умножить уравнение (9) (т. е. α_i, β_i и γ_i) на объем раствора в соответствующей точке кривой титрования, но в численном примере (приведенном ниже) этого не сделано. В случае определения констант диссоциации комплексов (глава 9), по аналогичным соображениям, вместо (9.23) лучше использовать уравнение (9) со значениями

$$\alpha_i = -(2-\bar{n})[L^{\ominus}], \quad \beta_i = \bar{n}[L^{\ominus}]^{-1}, \qquad \gamma_i = 1-\bar{n}$$

если K_1 и K_2, как и в случае кислоты — константы диссоциации.

При расчете кислотно-основных равновесий отбрасываем начало и конец кривой титрования, а для $pK_2 - pK_1 > 1{,}8$ также и точку $B = C$, как не обеспечивающие надежных результатов. Далее поступаем так, как показано на примере (табл. 3 — пересчет данных табл. 3.1; значения α_i, β_i и γ_i рассчитаны нами заново из исходных данных, без применения X, Y и Z из табл. 3.2; точка $V = 5$ $см^3$ исключена лишь для сопоставления результатов расчета с данными авторов, также ее не учитывавших). По найденным суммам составляем систему уравнений

$$\left.\begin{aligned} \Sigma\alpha_i^2 K_1^{-1} + \Sigma\alpha_i\beta_i K_2 &= \Sigma\alpha_i\gamma_i \\ \Sigma\alpha_i\beta_i K_1^{-1} + \Sigma\beta_i^2 K_2 &= \Sigma\beta_i\gamma_i \end{aligned}\right\} \qquad (10)$$

решением которой являются

$$\begin{aligned} K_1^{-1} &= \Delta^{-1}\left(\sum\alpha_i\gamma_i \sum\beta_i^2 - \sum\beta_i\gamma_i \sum\alpha_i\beta_i\right) \\ K_2 &= \Delta^{-1}\left(\sum\alpha_i^2 \sum\beta_i\gamma_i - \sum\alpha_i\beta_i \sum\alpha_i\gamma_i\right) \end{aligned} \qquad (11)$$

где $\Delta = \Sigma\alpha_i^2\Sigma\beta_i^2 - (\Sigma\alpha_i\beta_i)^2$.

Таблица 3

Расчет коэффициентов уравнения (10) для данных табл. 3.1

V, $см^3$	$\alpha_i \cdot 10^7$	$\beta_i \cdot 10^{-3}$	$\gamma_i \cdot 10^3$	$\alpha_i^2 \cdot 10^{14}$	$\alpha_i\beta_i \cdot 10^4$	$\beta_i^2 \cdot 10^{-6}$	$\alpha_i\gamma_i \cdot 10^{10}$	$\beta_i\gamma_i$
1,0	7,850	—0,0675	9,500	61,62	—0,530	0,005	74,58	—0,64
1,5	7,029	—0,0980	8,150	49,41	—0,689	0,010	57,29	—0,69
2,0	5,964	—0,1383	6,871	35,57	—0,825	0,019	40,98	—0,95
2,5	5,029	—0,1861	5,644	25,29	—0,939	0,035	20,38	—0,05
3,0	4,200	—0,2327	4,458	17,64	—0,977	0,054	18,72	—1,04
3,5	3,421	—0,3151	3,306	11,70	—1,078	0,099	11,10	—1,04
4,0	2,858	—0,3888	2,184	8,17	—1,111	0,151	6,24	—0,85
4,5	2,198	—0,5101	1,087	4,83	—1,121	0,260	2,39	—0,55
5,5	1,376	—0,7802	—1,029	1,89	—1,074	0,609	—1,42	0,80
6,0	1,103	—0,9243	—2,052	1,22	—1,020	0,854	—2,26	1,90
6,5	0,8374	—1,131	—3,055	0,70	—0,947	1,279	—2,56	3,46
7,0	0,6465	—1,326	—4,035	0,42	—0,857	1,758	—2,61	5,35
7,5	0,4966	—1,509	—4,997	0,25	—0,749	2,277	—2,48	7,54
8,0	0,3707	—1,690	—5,939	0,14	—0,626	2,856	—2,20	10,04
8,5	0,2700	—1,813	—6,861	0,07	—0,490	3,287	—1,85	12,44
9,0	0,1669	—2,032	—7,766	0,03	—0,339	4,129	—1,30	15,78
Сумма				$2{,}1895 \cdot 10^{-12}$	$—1{,}3372 \cdot 10^{-3}$	$1{,}7682 \cdot 10^{7}$	$2{,}2299 \cdot 10^{-8}$	50,50

Для рассматриваемого примера

$$\Delta = 3{,}693 \cdot 10$$

$$K_1^{-1} = 1{,}250 \cdot 10^4; \quad pK_1 = 4{,}087$$

$$K_2 = 3{,}801 \cdot 10^{-6}; \quad pK_2 = 5{,}420$$

Это и есть наивероятнейшие значения искомых констант. Для расчета границ интервалов с заданной ненадежностью следует подставить эти значения в левые части уравнений (9) и найти отклонения вычисленных левых частей от измеренных правых. Сумму квадратов этих отклонений подставляем в формулу (3), где, в случае определения не одной, а двух констант используем

$$k = n - 2 \tag{4a}$$

Если найденные отклонения не слишком велики, находим стандарты для pK_1 и pK_2 по формулам, учитывающим, что pK — логарифмы найденных величин

$$s_{pK_1} = 2{,}3026\, K_1 s \sqrt{\sum \beta_i^2/\Delta} \tag{12}$$

$$s_{pK_2} = 2{,}3026\, K_2^{-1} s \sqrt{\sum \alpha_i^2/\Delta}$$

где Δ, K_1 и K_2 определяются по уравнениям (11). Затем, как и в случае определения одной константы, находим границы интервала при помощи критерия Стьюдента для числа степеней свободы $k = n - 2$ [по уравнению (4а)], пользуясь формулой (5).

Таблица 4

Расчет дисперсии и интервала значений рК для данных табл. 3

V, $см^3$	$1{,}250\ \alpha_i \cdot 10^3$	$3{,}801\ \beta_i \cdot 10^3$	$(\gamma \cdot 10^3)_{выч}$	$(\gamma_{выч} - \gamma_i)\ 10^3$	$(\gamma_{выч} - \gamma_i)^2 10^3$
1,0	9,812	—0,256	9,556	0,056	0,31
1,5	8,786	—0,372	8,414	0,264	6,97
2,0	7,455	—0,526	6,949	0,078	0,61
2,5	6,285	—0,707	5,578	—0,066	0,44
3,0	5,250	—0,884	4,366	—0,092	0,85
3,5	4,276	—1,198	3,078	—0,228	5,20
4,0	3,572	—1,477	2,095	—0,089	0,79
4,5	2,748	—1,939	0,809	—0,278	7,73
5,5	1,720	—2,966	—1,246	—0,217	4,71
6,0	1,379	—3,513	—2,134	—0,082	0,67
6,5	1,047	—4,299	—3,252	—0,197	3,88
7,0	0,808	—5,040	—4,232	—0,197	3,88
7,5	0,621	—5,736	—5,115	—0,118	1,39
8,0	0,463	—6,424	—5,961	—0,022	0,05
8,5	0,338	—6,891	—6,553	0,308	9,49
9,0	0,209	—7,724	—7,515	0,251	6,30
			Сумма	$-0{,}669 \cdot 10^{-3}$	$5{,}327 \cdot 10^{-7}$

Исходя из данных табл. 4, находим:

$$s = \sqrt{\frac{5{,}327 \cdot 10^{-7}}{16 - 2}} = \sqrt{3{,}805 \cdot 10^{-3}} = 1{,}951 \cdot 10^{-4}$$

$$s_{pK_1} = 2{,}48 \cdot 10^{-2}; \qquad s_{pK_2} = 2{,}88 \cdot 10^{-2}.$$

$$pK_1 = 4{,}087 \pm 0{,}013; \quad pK_2 = 5{,}420 \pm 0{,}015$$

Как видно из табл. 4, для рассматриваемого примера распределение ошибок едва ли является случайным и, вероятно, содержит систематические ошибки. Действительно, положительные и отрицательные отклонения следуют компактными группами. Отчасти это объясняется отсутствием учета коэффициентов активности, меняющихся вдоль кривой титрования. Их можно учесть, введя в коэффициенты уравнения (9) поправки на коэффициенты активности, переводящие «смешанные» константы в термодинамические[7] и повторив расчеты заново. Однако мы все же рассчитывали интервальные значения рК для $\alpha = 0{,}95$ и $k = 14$ так, как если бы распределение $(\gamma_{выч} - \gamma_i)$ было нормальным. Полученные значения снова отвечают примерно вдвое более узкому интервалу, чем приводимый авторами книги без указания надежности для наборов по восемь значений рК.

Следует подчеркнуть, что ошибки в приготовлении исходных растворов веществ, константы которых определяются, становятся систематическими для всей серии точек одного титрования, и необходимо титрование новых, независимых навесок, чтобы для совокупности серий титрований их можно было бы рассматривать как случайные.

ПОГРЕШНОСТИ ПРИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЯХ И МЕТОДЫ ИХ УМЕНЬШЕНИЯ

Поскольку относительная погрешность Δ в определении оптической плотности D зависит от самой величины D и становится минимальной при $D = 0{,}48$, длину кюветы выбирают обычно таким образом, чтобы измерения производились на участке шкалы прибора вблизи этой же точки[8–10]. При этом считают[11], что определение величины с погрешностью, не превышающей $2\Delta_{мин}$, возможно на интервале оптических плотностей 0,10—1,2, а иногда[12] рекомендуют в качестве оптимальных еще более узкие границы, например 0,2—0,7.

Н. П. Комарь и В. П. Самойлов показали[13], что для приборов типа СФ-4 интервал допустимых значений D, в пределах которого общая относительная погрешность фотометрирования не превышает удвоенной минимальной ошибки, значительно шире, чем считалось до сих пор (ср. с данными работы[11]), и простирается вплоть до исследованных значений $D = 1{,}7$—$1{,}8$.

Следует помнить, что при сколько-нибудь точной работе совершенно необходимым является выяснение вопроса о взаимозаменяемости кювет[14], а также учет зависимости коэффициентов молярного поглощения от показателя преломления раствора[15]; указанная зависимость не должна быть очень сильной, так как иначе данные измерений не могут быть положены в основу расчета констант. Необходимо также обратить внимание на возможные ошибки за счет рассеяния света при использовании кювет с открытой поверхностью[16], а также на необходимость термостатирования растворов в самом процессе измерений[17].

АППАРАТУРА ДЛЯ ТОЧНОГО ИЗМЕРЕНИЯ pH СО СТЕКЛЯННЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

Высокое внутреннее сопротивление гальванических цепей со стеклянным электродом не позволяет повысить точность измерений pH при использовании обычных pH-метров, собранных на принципе усилителя постоянного тока. Это затруднение можно обойти, использовав прибор с более высоким (чем у обычных pH-метров) входным сопротивлением и достаточной чувствительностью (порядка 0,1—0,05 *мв*). Наиболее простыми и доступными приборами, удовлетворяющими этим требованиям, являются электрометры с динамическим конденсатором[18–21].

В последнее время приборы на основе электрометра с динамическим конденсатором появились в продаже. Читателю можно рекомендовать лабораторный pH-метр PHK-1 чехословацкого производства (Mikrotechna národni podnik) или электрометр FAU-A-U-56 производства ГДР (Vakutronik VEB).

Для измерения э. д. с. цепей с очень высоким внутренним сопротивлением предложены и успешно работают сравнительно несложные установки[22]. Схема одной из них представлена на рисунке. На входе цепи динамического конденсатора включен потенциометр постоянного тока (например, Р-300) для компенсации измеряемой э. д. с. и возможного дрейфа нуля. Сдвоенный переключатель K_1 служит для проверки нулевой установки прибора. Сигнал постоянного тока через сопротивление R_1 подается на пластины конденсатора C_1, емкость которого периодически меняется. Если при этом напряжение на обкладках конденсатора остается постоянным, в его цепи возникает переменный электрический ток, и сигнал постоянного тока преобразуется в сигнал переменного. С выхода цепи динамического конденсатора C_1 сигнал поступает на электрометрический каскад усиления, собранный на лампе 1Э1П. Далее сигнал подается на усилитель вертикального отклонения осциллографического индикатора нуля ИНО-3М. Одновременно на горизонтально отклоняющие пластины электроннолучевой трубки ИНО-3М поступает сигнал от сети, от которой питается также электромагнит, приводящий в движение вибрирующую пластину динамического конденсатора. В результате сложения этих двух сигналов электронный луч начертит на экране трубки эллипс. При компенсации измеряемой э. д. с. или сигнала, возникающего за счет дрейфа нуля прибора, эллипс превращается в прямую линию.

Описанная установка позволяет измерять э. д. с. цепей с практически любым внутренним сопротивлением. Чувствительность по напряжению составляет 0,05—0,1 *мв*. Установка очень

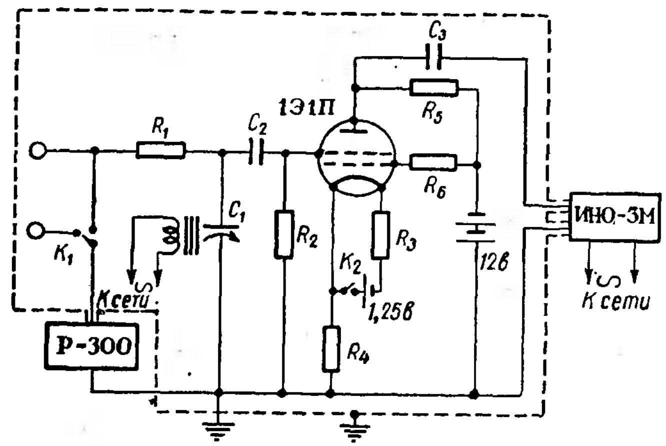


Схема установки для измерения э. д. с. цепей с высоким внутренним сопротивлением: $R_1 = 1000$ *Мом*; $R_2 = 100$—400 *Мом*; $R_3 = 5$ *ом*; $R_4 = 6{,}2$ *Ком*; $R_5 = 51$ *Ком*; $R_6 = 18$ *Ком*; емкость конденсаторов C_1 и C_2 регулируется при настройке прибора; $C_3 = 0{,}1$ *мкф*.

удобна при работе со стеклянным электродом. Выносной блок с динамическим конденсатором можно разместить прямо над термостатом (или в воздушном термостате), где помещается ячейка со стеклянным электродом. Это исключает влияние электростатических полей при измерении. Осциллографический отсчет позволяет быстро сделать последовательные измерения э. д. с. и нулевой установки прибора, что исключает погрешности за счет дрейфа нуля (который, кстати, не превышает 1 *мв/сутки*). Такая установка обеспечивает точность измерения pH в 0,005—0,01 единицы.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Маликов, Основы метрологии, ч. I, изд. Комитета по делам мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР, 1949.
2. J. Rydberg, Acta chem. scand., 15, 1723 (1961).
3. Н. П. Комарь, Труды хим. ф-та и н.-и. ин-та химии ХГУ, т. 19, 1963, стр. 66.
4. G. Kortüm, W. Vogel, K. Andrussow, Pure and Applied Chemistry, 1, 190 (1961); см. также «Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution», London, Butterworths, 1961; ЖАХ, 18, 143 (1963).
5. F. J. C. Rossotti, H. Rossotti, The Determination of Stability Constants, McGraw-Hill, New York, 1961, стр. 84.
6. Д. Д. Мак-Кракен, Программирование для цифровых вычислительных машин, Издатинлит, 1960, стр. 159.
7. J. C. Speakman, J. Chem. Soc., 1940, 885.
8. Н. П. Комарь, Труды комиссии по аналитической химии, Изд. АН СССР, т. 8 (11), 1958, стр. 21.
9. B. Kakač, Z. F. Vejdelek, Handbuch der Kolorimetrie, Bd. 1, VEB Gustav Fischer Verlag, Jena, 1962, стр. 15.
10. В. С. Асатиани, Биохимическая фотометрия, Изд. АН СССР, 1957, стр. 696.
11. J. Agterdenbos, Z. anal. Chem., 154, 401 (1957).
12. L. Meites (ed.), Handbook of Analytical Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1963, стр. 6—17.
13. Н. П. Комарь, В. П. Самойлов, ЖАХ, 18, 1284 (1963); см. также J. Pines, Chem. Analyt. (Polska), 9, 179 (1964).
14. M. J. Maurice, Z. analyt. Chem., 158, 271 (1957).
15. G. Kortüm, M. Seiler, Angew. Chem., 52, 687 (1939); см. также В. Н. Кумок, ЖНХ, 9, 362 (1964).
16. G. Kortüm, Kolorimetric und Spectralphotometrie, Berlin — Göttingen — Heidelberg, Springer-Verlag, 1948, стр. 115.
17. Н. П. Комарь, Л. С. Манжелий, Труды хим. ф-та и н.-и. ин-та химии ХГУ, т. 19, 1963, стр. 165.
18. И. Шинтльмейстер, Электронная лампа как прибор для физических измерений, Гостехиздат, 1949; см. также M. W. Jerris, Electronic Eng., 26, 100 (1954).
19. Д. Е. Полонников, Электронные усилители автоматических компенсаторов, Физматгиз, 1960; Д. Е. Полонников, Автоматика и телемеханика, 19, 684 (1958); Д. Е. Полонников, Приборы и техника эксперимента, № 1, 67 (1963).
20. H. Palevsky, R. K. Swank, R. Grenchic, Rev. Sci. Instr., 18, 298 (1947).
21. S. A. Scherbatskoy, T. H. Gilmartin, G. S. Swift, Rew. Sci. Instr., 18, 415 (1947).
22. Ю. Ф. Рыбкин, Н. Ф. Шевченко, Н. А. Измайлов, ЖФХ, 35, 220 (1961); Ю. Ф. Рыбкин, автореферат канд. дисс., Харьковский государственный университет, 1963.

УКАЗАТЕЛЬ

А. Альберт · Е. Сержент

Константы ионизации кислот и оснований

С·180 УДК 541.45

Ленинградское отделение издательства „Химия"
Невский пр., 28

Редактор *З. И. Грива*

Технич. редактор *З. Е. Маркова*

Корректор *Н. М. Смирнова*

Подписано к печати 27/VII 1964 г. Бумага 60×90[1]/16.
Уч.-изд. л. 11,23 Печ. л. 11,25 Тираж 7000
Цена 82 коп. Заказ № 269.

Ленинградская типография № 2 имени
Евгении Соколовой «Главполиграфпрома»
Государственного комитета Совета Министров
СССР по печати Измайловский проспект, 29.

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
72	1 сверху	подходящая стадия	подходящая, — стадия
75	7 снизу	$pK_a = 5{,}13$.	pK_a основания, равным 5,13.
97	3 сверху	атмосферы	атмосферой
98	1 сверху 8 снизу	упрощений упрощений	приближений приближений
103	1 сверху	мал.	мало отличается от от единицы.
108	19 снизу	по абсолютной величине	численно
132	18 снизу	для	из
138	15 снизу	N-гетероциклы:	N-гетероциклы.
160	12 снизу	pK_a всегда соответствует более высокому значению, K'_a — следующему еще большему значению,	K_a всегда соответствует самому высокому значению pK_a, K'_a — следующему низшему значению,

Зак. 269