

УДК 54—145.15 : 541.135.2

ФУНКЦИЯ КИСЛОТНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ

М. И. Винник

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Шкала кислотности для водных растворов сильных кислот	1922
2. Индикаторы для измерения функции кислотности	1927
3. Значения H_0 для водных растворов сильных кислот и олеума	1932
4. Точность измерений величин H_0	1942
5. Физический смысл понятия «кислотность среды»	1943
6. Связь между кислотностью среды и термодинамической активностью воды	1947

1. Шкала кислотности для водных растворов сильных кислот

При исследовании кинетики химических процессов в гомогенной жидкой фазе необходимо учитывать влияние растворителя на термодинамические свойства реагирующих веществ. Особенно сильно проявляются свойства среды в химических реакциях, протекающих в водных растворах сильных кислот и оснований. Большая склонность к образованию водородных связей и большие концентрации ионов в таких растворах способствуют образованию различных комплексов и ионов с участием реагентов.

В кинетических уравнениях для жидкофазных процессов влияние среды на термодинамические свойства реагентов, промежуточных продуктов и активированного комплекса учитывается с помощью коэффициентов активностей. В растворах кислот и оснований реагенты, как правило, ионизируются. В большинстве случаев ионизованная форма обладает большей реакционной способностью по сравнению с неионизованной формой. Каталитическое действие кислоты или основания в таких случаях заключается в переводе реагента в ионизованную форму. Не исключена также и возможность осуществления химического процесса в момент столкновения реагента с протоном, гидроксильным ионом или молекулами недиссоциированных кислот и оснований. Кинетическое уравнение химической реакции будет одним и тем же для процессов, в которых реакционноспособными частицами являются ионы, образующиеся при взаимодействии реагента с кислотой или основанием (если относительная концентрация ионов мала) и для процессов, в которых лимитирующая стадия осуществляется при соударениях молекул реагента с протонами или гидроксильными ионами.

Рассмотрим химическую реакцию превращения вещества M в Q , протекающую в кислой среде. Относительно M процесс первого порядка. Предполагается, что реакционноспособной является ионизованная форма MH^+ . Концентрация MH^+ мала по сравнению с концентрацией M . Скорость реакции W выражается уравнением (1):

$$W = \frac{dC_Q}{dt} = k \frac{a^*}{f^*} = k' \frac{a_M \cdot a_{H^+}}{f^*} = k' \frac{C_M a_{H^+} f_M}{f^*} \quad (1)$$

$$\frac{W}{C_M} = k_{\text{эфф}} = k' a_{\text{H}^+} \frac{f_M}{f^*}$$

где a^* , a_M и a_{H^+} — активности активированного комплекса, реагирующего вещества M и протона — соответственно; C_M — концентрация вещества M , f^* , f_M — коэффициенты активности активированного комплекса и вещества M .

Согласно уравнению (1) изменение $k_{\text{эфф}}$ связано с изменением величины $a_{\text{H}^+} \frac{f_M}{f_{\text{MH}^+}}$. В водных растворах сильных кислот протоны находятся в виде ионов гидроксония, поэтому активность протонов a_{H^+} необходимо выразить через концентрацию ионов гидроксония $C_{\text{H}_3\text{O}^+}$ и коэффициент активности протонов f_{H^+} .

$$a_{\text{H}^+} \frac{f_M}{f^*} = C_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot f_M \cdot \frac{f_{\text{H}^+}}{f^*}$$

Наблюдаемая на опыте пропорциональность между $k_{\text{эфф}}$ и концентрацией ионов гидроксония $C_{\text{H}_3\text{O}^+}$ в сильно разбавленных растворах кислот связана с постоянством отношения $\frac{f_M \cdot f_{\text{H}^+}}{f^*}$.

В концентрированных водных растворах сильных кислот $k_{\text{эфф}}$ возрастает более резко, чем концентрация ионов гидроксония. Это связано с увеличением отношения $\frac{f_M \cdot f_{\text{H}^+}}{f^*}$. Следовательно, чтобы предсказать, как изменится каталитическая активность кислотной среды при изменении концентрации кислоты, необходимо знать, как при этом изменяется величина $a_{\text{H}^+} \frac{f_M}{f^*}$. Коэффициент активности неионизованной формы f_M может быть измерен. Коэффициенты активностей f_{H^+} и f^* экспериментально невозможно измерить в отдельности. В связи с этим делаются допущения, позволяющие ввести в кинетические уравнения величины, которые можно измерить опытным путем. Если активированный комплекс образуется из молекулы реагента и протона, то по составу и заряду он соответствует ионизованной форме реагента. Поэтому можно принять, что коэффициенты активности активированных частиц f^* и протонизованной формы f_{MH^+} изменяются одинаково при изменении состава среды. Принимая такое допущение, можно в уравнении (1) f^* заменить на f_{MH^+} .

$$k_{\text{эфф}} = k' \cdot a_{\text{H}^+} \frac{f_M}{f_{\text{MH}^+}}$$

Изменение каталитической активности кислотной среды определяется активностью протонов a_{H^+} и отношением коэффициентов активности неионизованной и ионизованной форм реагента. Активность протонов a_{H^+} определяется свойствами среды. Коэффициенты активности f_M и f_{MH^+} отражают свойства растворенного в кислоте реагента M . Величина $a_{\text{H}^+} \frac{f_M}{f_{\text{MH}^+}}$ характеризует также соотношение концентраций протонизованной и непротонизованной форм растворенного в кислоте вещества.

Обозначим выраженную через активности константу равновесия процесса ионизации вещества B через k_{BH^+}

$$B + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{BH}^+ \quad (2)$$

$$k_{\text{BH}^+} = \frac{a_B \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{BH}^+}} = \frac{C_B \cdot a_{\text{H}^+} f_B}{C_{\text{BH}^+} f_{\text{BH}^+}}$$

Гамметт¹ предположил, что в концентрированных водных растворах сильных кислот изменение отношения f_B/f_{BH^+} определяется свойствами кислотной среды и не зависит от химической природы вещества. Таким образом, согласно Гамметту, для растворов веществ, например: М, В, С, D имеет место равенство:

$$\frac{f_M}{f_{MH^+}} = \frac{f_B}{f_{BH^+}} = \frac{f_C}{f_{CH^+}} = \frac{f_D}{f_{DH^+}}$$

Если справедлива гипотеза Гамметта, то становится возможным нахождение количественной характеристики ионизирующей способности кислых сред. Для этой цели можно использовать кинетический и индикаторный методы.

Для получения количественной характеристики каталитической активности кислотной среды с помощью кинетического метода следует изучить кинетику какого-либо процесса в требуемом диапазоне концентраций раствора кислоты. Для этой цели должна быть выбрана простая мономолекулярная химическая реакция с детально установленными механизмами ионизации и лимитирующей стадии. Желательно, чтобы во всем интервале концентраций кислоты степень ионизации реагента можно было пренебречь, т. е. чтобы реагирующее вещество находилось практически полностью в виде неионизованной формы. Если при переходе от разбавленных к концентрированным растворам сильной кислоты механизм процесса, а также энергия активации и предэкспоненциальный множитель лимитирующей стадии не изменяются, — константа скорости такого процесса могла бы служить количественной характеристикой каталитической активности кислых сред. Задача сводится к подбору такого химического процесса, константа скорости которого при постоянной температуре изменилась бы при изменении концентрации кислоты на 12—14 порядков.

Современная техника кинетических исследований позволяет изучать процессы, где при постоянной температуре константа скорости варьируется только в пределах 4—5 порядков. Поэтому необходимо подобрать несколько реагентов с различной реакционной способностью. Однако в таком случае нет полной уверенности в том, что реагенты, выбранные в качестве модельных, ионизируются по одному и тому же механизму и что во всех случаях механизм лимитирующей стадии реакции одинаков.

Количественная характеристика ионизирующей способности водных растворов сильных кислот в широком диапазоне концентраций может быть получена при использовании индикаторного метода, предложенного Ганчшем² и подробно разработанного Гамметтом. Индикатором называется химическое вещество, ионизирующееся в растворах кислот и оснований, неионизованная и ионизованная формы которого отличаются по спектру поглощения. Индикатор должен быть химически устойчивым в исследуемой среде.

Концентрации ионизованной и неионизованной форм индикаторов определяются спектральными методами.

Самым простым типом ионизации является протонизация. Протонизация представляет собою кислотно-основной процесс, в результате которого основание В превращается в кислоту BH^+ (2). У довольно большого числа химических веществ ионизация заканчивается на стадии протонизации.

При ионизации спиртов и органических кислот ионизованная форма может дегидратироваться:



Протонизованная форма ВН^+ , а также катионы В^+ , образующиеся при дегидратации ионов ВОН_2^+ , могут образовывать ионные пары:



Не исключена возможность специфического комплексообразования реагента с какой-либо кислотой или растворителем. Механизм ионизации определяется химическим строением реагента и свойствами среды.

Естественно, что при изучении ионизирующей способности среды по какому-либо механизму ионизации следует выбирать индикаторы, ионизирующиеся по такому же механизму. Для установления шкалы кислотности Гамметт выбрал серию индикаторов, в основном представляющих собою производные нитроанилинов. Ионизация этих индикаторов протекает по уравнению (2). Такие индикаторы называются простыми. Константа равновесия $k_{\text{ВН}^+}$ процесса (2) принята Гамметтом за меру силы основания. Отрицательный логарифм величины $k_{\text{ВН}^+}$ обозначается через $\text{p}K_{\text{ВН}^+}$:

$$\text{p}K_{\text{ВН}^+} = -\lg k_{\text{ВН}^+}$$

У сильных оснований величины $k_{\text{ВН}^+}$ малы, а $\text{p}K_{\text{ВН}^+}$ имеют положительные значения. Чем слабее выражены у веществ основные свойства, тем большими будут значения $k_{\text{ВН}^+}$ и более отрицательными $\text{p}K_{\text{ВН}^+}$.

Гамметт предложил назвать величину $a_{\text{Н}^+} \frac{f_{\text{В}}}{f_{\text{ВН}^+}}$ кислотностью среды.

Кислотность среды обозначают знаком h_0 , а ее отрицательный логарифм назван функцией кислотности и обозначается знаком H_0 :

$$h_0 = a_{\text{Н}^+} \frac{f_{\text{В}}}{f_{\text{ВН}^+}}; \quad H_0 = -\lg h_0$$

Если прологарифмировать уравнение для константы $k_{\text{ВН}^+}$ (2) и заменить $-\lg k_{\text{ВН}^+}$ через $\text{p}K_{\text{ВН}^+}$ и $-\lg a_{\text{Н}^+} \frac{f_{\text{В}}}{f_{\text{ВН}^+}}$ через H_0 , получим уравнение, связывающее функцию кислотности среды с отношением концентраций ионизованной и неионизованной форм индикатора

$$H_0 = \text{p}K_{\text{ВН}^+} + \lg \frac{C_{\text{В}}}{C_{\text{ВН}^+}} \quad (5)$$

Если известна кислотность среды, можно вычислить константу основности и отношение концентраций основной и сопряженной кислотной форм данного вещества. Таким образом, чтобы измерить функцию кислотности среды при помощи какого-либо индикатора, необходимо знать его константу основности ($k_{\text{ВН}^+}$) и соотношение концентраций неионизованной и ионизованной форм $\frac{C_{\text{В}}}{C_{\text{ВН}^+}}$ в данной среде. Концентрации $C_{\text{В}}$ и $C_{\text{ВН}^+}$ обычно измеряются спектрофотометрическим или колориметрическим методами. Посредством одного индикатора можно исследовать среды, функция кислотности которых изменяется в пределах 2—3 единиц, что соответствует изменению отношения $C_{\text{В}}/C_{\text{ВН}^+}$

от 30—10 до 0,1—0,03. Чтобы исследовать среды с более широким диапазоном кислотности, необходимо использовать несколько индикаторов.

За стандартное состояние для шкалы кислотности выбран бесконечно разбавленный водный раствор сильной кислоты. В бесконечно разбавленном водном растворе коэффициенты активностей f_B и f_{BH^+} принимаются равными единице, а термодинамическая активность протонов численно равна концентрации ионов гидроксония. В таких растворах кислотность среды равна концентрации водородных ионов, а H_0 равно рН.

Сущность индикаторного метода измерения H_0 заключается в определении pK_{BH^+} и значений C_B/C_{BH^+} индикаторов в среде с неизвестной кислотностью. Сначала необходимо установить значения pK_{BH^+} индикаторов, являющихся сильными основаниями, для которых можно определить величины C_B/C_{BH^+} в сильно разбавленных растворах кислоты, где $h_0 = C_{H_3O^+}$. Например, аминоктобензол (обозначим его символом В) уже заметно ионизован в $10^{-4} m$ растворе HCl^* и практически полностью ионизован в $0,024 m$ HCl . Из зависимости $\lg C_B/C_{BH^+}$ для аминоктобензола от концентрации кислоты в упомянутом диапазоне C_{HCl} по уравнению (5) вычисляют его pK_{BH^+} . Для определения кислотности более концентрированных растворов HCl выбирают другой индикатор, например, бензолазодифениламин, являющийся менее сильным основанием, чем аминоктобензол. Этот индикатор (обозначим его символом С) только частично ионизован в $1 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-2} m$ HCl и полностью ионизуется в более концентрированных растворах, где $-\lg C_{H_3O^+}$ уже не равно рН.

Сопоставим логарифмы отношений концентраций неионизованной и ионизованной форм для упомянутых выше двух индикаторов (например, В и С) в одном и том же растворе кислоты:

$$-\lg a_{H^+} = pK_{BH^+} + \lg \frac{C_B}{C_{BH^+}} + \lg \frac{f_B}{f_{BH^+}} = pK_{CH^+} + \lg \frac{C_C}{C_{CH^+}} + \lg \frac{f_C}{f_{CH^+}}$$

или:

$$pK_{BH^+} - pK_{CH^+} = \lg \frac{C_C}{C_{CH^+}} - \lg \frac{C_B}{C_{BH^+}} + \lg \frac{f_C \cdot f_{BH^+}}{f_{CH^+} \cdot f_B}$$

Если величина $\frac{f_C \cdot f_{BH^+}}{f_{CH^+} \cdot f_B} = 0$, то становится возможным определить pK_{CH^+} индикатора С, если известны pK_{BH^+} другого индикатора В и величины $\frac{C_B}{C_{BH^+}}$ и $\frac{C_C}{C_{CH^+}}$ в одной и той же среде.

$$pK_{BH^+} - pK_{CH^+} = \lg \frac{C_C}{C_{CH^+}} - \lg \frac{C_B}{C_{BH^+}} \quad (6)$$

Так как pK_{BH^+} аминоктобензола определяется в сильно разбавленных растворах **, где $H_0 = pH = -\lg m_{H_3O^+}$, то по уравнению (6) можно вычислить

* Здесь и далее символом m обозначается моляльность раствора.

** До появления работы * pK_{BH^+} сильных оснований определяли сопоставлением $\lg C_B/C_{BH^+}$ с логарифмом средней ионной активности a_{\pm} . Если f_B в сильно разбавленных растворах кислоты постоянно, то коэффициент активности ионизованной формы f_{BH^+} изменяется согласно закону Дебая — Гюккеля. Поэтому правильным является сопоставление $\lg \frac{C_B}{C_{BH^+}}$ с концентрацией ионов H_3O^+ . В таком случае электростатический вклад в f_{H^+} и f_{BH^+} сокращается.

pK_{CH^+} менее основного индикатора, например бензолазодифениламина. Определив pK_{CH^+} по уравнению (5), вычисляют кислотность растворов более крепких кислот, где с хорошей точностью можно измерить отношение концентраций неионизованной и ионизованной форм бензолазодифениламина. Для измерения H_0 более крепких растворов подбирают индикатор D, обладающий еще меньшей основностью, но частично перекрывающий область концентраций кислоты, где индикатор C еще не полностью ионизован. pK_{DH^+} индикатора и H_0 растворов кислоты вычисляются, как описано выше.

Таким образом, посредством нескольких индикаторов измеряется функция кислотности в широком диапазоне концентраций водных растворов сильных кислот. Например, чтобы измерить функцию кислотности системы $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ от разбавленных растворов до 16 M HCl , необходимо иметь 7—8 индикаторов, а для измерения H_0 системы $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ от разбавленных растворов до 100% H_2SO_4 требуется 10—12 индикаторов.

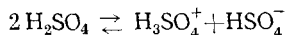
2. Индикаторы для измерения функции кислотности

В табл. 1 приведены индикаторы, применяющиеся для измерения функции кислотности и величины их pK_{BH^+} . Ионизация таких индикаторов заключается в присоединении протона. В кислых средах индикатор находится в виде двух равновесных форм: неионизованной и ионизованной.

Для установления механизма ионизации обычно пользуются данными по криоскопии и электропроводности. Ионизирующим растворителем служит 100% серная кислота. Индикаторы, выбранные Гамметтом для измерения H_0 , исследовались криоскопическим методом в работах Гамметта и его сотрудников⁶, а также в работах других авторов⁷. В работе⁷ исследовалась также электропроводность растворов. Величина i -фактора Вант-Гоффа для простых индикаторов близка или равна двум. На основании этого делается вывод о том, что при ионизации упомянутых веществ образуются две частицы:



Такой вывод, по нашему мнению, не является однозначным. Если i -фактор равен двум, то это означает только, что в среде 100% серной кислоты и в растворах H_2SO_4 , содержащих малые концентрации воды и серного ангидрида (слабо разбавленная водой серная кислота и мало концентрированный олеум) данное вещество ионизируется согласно уравнению (7). На основании этого факта нельзя утверждать, что индикатор находится только в виде ионизованной и неионизованной форм и в более разбавленных водой растворах серной кислоты, где концентрация анионов HSO_4^- велика. В 100% серной кислоте* ионы HSO_4^- образуются в результате автопротолиза:



и концентрация их невелика. Так, например, при 25° в 100% H_2SO_4 концентрация анионов HSO_4^- равна $\sim 3 \cdot 10^{-2}$ моль/л^{8,9}. В 78—80% H_2SO_4 концентрация анионов HSO_4^- составляет 10,6 моль/л при 25°^{10,11}.

* Здесь и далее указаны весовые проценты кислот.

ТАБЛИЦА 1*

Значения pK_{BH^+} кислотных индикаторов (при 22—26°)

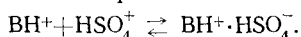
Наименование индикатора	pK_{BH^+} в $HCl-H_2O$	pK_{BH^+} в $HBr-H_2O$	pK_{BH^+} в $HClO_4-H_2O$	pK_{BH^+} в $H_2SO_4-H_2O$	pK_{BH^+} в HNO_3-H_2O	pK_{BH^+} в $P_2O_5-H_2O$
<i>p</i> -Аминоазобензол	+2,82	—	+2,82	—	—	—
<i>m</i> -Нитроанилин	+2,50	—	+2,50	—	—	—
2,4-Дихлоранилин	+2,0	—	—	—	—	—
Бензолазодифениламин	+1,42	—	—	—	—	—
<i>p</i> -Нитроанилин	+1,0	+0,97	—	+1,0	+1,03	+1,0
Дифениламин	+0,78	—	—	+0,77	—	—
<i>o</i> -Нитроанилин	-0,29	-0,23	-0,29	-0,33	-0,28	-0,2
Пирокатехинсульфокислота	-0,08	—	—	—	—	—
N,N-Диметил-2,4-динитроанилин	—	—	—	-1,0	—	—
4-Хлор-2-нитроанилин	-0,99	—	-1,07	-1,02	-1,11	-0,98
5-Хлор-2-нитроанилин	-1,44	-1,45	—	-1,55	—	-1,6
2,5-Дихлор-4-нитроанилин	—	—	-1,79	-1,90	—	—
2-Хлор-6-нитроанилин	—	—	-2,41	-2,43	—	—
<i>p</i> -Нитродифениламин	-2,37	—	—	-2,50	—	-2,28
2,6-Дихлор-4-нитроанилин	—	—	-3,2	—	-2,55	—
2,4-Дихлор-6-нитроанилин	-3,33	-3,24	—	-3,28	-3,3	-3,02
2,4-Динитроанилин	-4,58	-4,39	-4,26	-4,45	—	-4,96
2,6-Динитроанилин	—	—	-5,25	-5,64	—	—
4-Хлор-2,6-динитроанилин	—	—	-6,12	-6,25	—	—
2,4-Динитро-1-нафтиламин	—	—	-6,5	—	—	—
6-Бром-2,4-динитроанилин	—	—	-6,69	-7,09	—	—
3-Метил-2,4,6-тринитроанилин	—	—	-8,56	-8,34	—	—
3-Бром-2,4,6-тринитроанилин	—	—	-9,77	—	—	—
2,4,6-Тринитроанилин	—	—	—	-9,98	—	—
<i>p</i> -Нитротолуол	—	—	—	-11,27	—	—
<i>p</i> -Хлорнитробензол	—	—	—	-12,63	—	—
Нитробензол	—	—	—	-12,19	—	—
2,4-Динитротолуол	—	—	—	-13,53	—	—
<i>m</i> -Нитроанилинийкатион (вторая протонизация метанитроанилина)	—	—	—	-14,14	—	—

 pK_{BH^+} при других температурах

Индикатор	Температура, °C		
	40	60	80
<i>p</i> -Нитроанилин	+0,81	+0,60	+0,43
<i>o</i> -Нитроанилин	-0,41	-0,55	-0,70
4-Хлор-2-нитроанилин	-1,17	-1,28	-1,41
2,4-Дихлор-6-нитроанилин	-3,07	-3,14	—

* Погрешности определения pK_{BH^+} индикаторов в табл. 1 не приведены, так как этот вопрос подробно обсуждается в § 4. Как индикатор пирокатехинсульфокислота использовалась для определения кислотности водных растворов соляной кислоты в присутствии ионов полухлористой меди⁴ при 20—80°. Недавно были опубликованы новые данные⁵ по значениям pK_{BH^+} для *p*-нитроанилина при повышенных температурах, pK_{BH^+} равно 0,96; 0,9; 0,83; 0,77 для 30, 40, 50 и 60° соответственно.

Не исключена возможность образования ионных пар $BH^+ \cdot HSO_4^-$ в растворах кислоты, где велика концентрация анионов:



В таком случае в кислотном растворе растворенный индикатор или реагент будут находиться уже в виде равновесных форм: неонизованной формы, протонизованной формы и ионной пары. Если индикаторы в

каком-либо диапазоне концентраций кислоты образуют ионные пары, то их можно использовать для измерения H_0 только в том случае, если удастся раздельно определять концентрации всех трех форм. Однако это довольно трудная задача. Спектрофотометрическая методика в таких случаях неприменима, так как свободные ионы и ионные пары имеют близкие спектры поглощения.

С достоверностью можно утверждать, что при ионизации индикаторов, выбранных для измерения функции кислотности, свободные ионы образуются в разбавленных растворах сильных кислот и вблизи 100% H_2SO_4 , где концентрация анионов мала. Что же касается области умеренных концентраций кислот, где концентрация анионов велика, то прямых доказательств отсутствия ионных пар $BH^+ \cdot HSO_4^-$ в таких растворах пока нет. Однако можно привести некоторые факты, которые могут служить косвенным доказательством того, что измеряемое отношение C_B/C_{BH^+} для индикаторов характеризует кислотность среды h_0 . Необходимо подобрать такую мономолекулярную химическую реакцию, которую можно было бы исследовать и в концентрированных и в разбавленных растворах кислоты, например, серной кислоты, охватывающем 7—8 единиц шкалы H_0 (от +1 до -7 единиц). Степень ионизации реагента должна быть незначительной ($C_{BH^+} \ll C_B$) во всем исследуемом диапазоне шкалы H_0 . Если для всех растворов будет соблюдаться соотношение $\frac{k_{эфф}}{h_0} = \text{const}$, то это будет доказательством того, что в концентрированных и в разбавленных растворах кислоты механизм ионизации один и тот же.

Как уже упоминалось выше, трудно подобрать мономолекулярную химическую реакцию, для которой можно было бы изучить зависимость $k_{эфф}$ от H_0 в столь широком диапазоне H_0 при условии, чтобы $C_{BH^+} \ll C_B$. Пока можно привести единственный пример. Это гидролиз β -пропиолактона в серной кислоте. Гидролиз β -пропиолактона* изучали в водных растворах серной кислоты от разбавленных до 65% H_2SO_4 . При 25° $k_{эфф}$ возрастает пропорционально кислотности среды¹³. Представляет интерес исследовать подобную реакцию в более широком интервале концентраций кислоты. Для этой цели можно было бы выбрать процесс обмена водорода на дейтерий, а в качестве объектов исследования могли бы служить сами индикаторы, которые используются для измерения H_0 . Имеются также соображения, основанные на методике измерения величин C_B/C_{BH^+} . Неионизованная форма индикаторов нитроанилинового ряда поглощает, а ионизованная форма — не поглощает в видимой области спектра. По интенсивности окраски раствора индикатора в видимой части спектра определяют концентрацию неионизованной формы C_B . Концентрацию ионизованной формы C_{BH^+} определяют как разность между суммарной концентрацией индикатора и C_B .

Образование ионных пар может не отразиться на измерении отношения C_B/C_{BH^+} в том случае, если солеобразование начинается в условиях, когда индикатор практически полностью находится в виде ионизованной формы. Если же константа солеобразования такова, что ионные пары образуются в растворах, степень протонизации которых невелика, то по изменению окраски раствора невозможно определить C_B/C_{BH^+} .

Вопрос о возможности образования ионных пар при ионизации кислотно-основных индикаторов в концентрированных кислотах требует

* Гидролиз β -пропиолактона протекает по сложному механизму. Наблюдаемая на опыте константа скорости, как показали Лонг и сотрудники¹², представляет собой сумму констант скорости некаталитического и каталитического процессов. В данном случае имеется в виду зависимость константы скорости каталитического процесса гидролиза от кислотности среды. Упомянутый процесс является мономолекулярным.

детального исследования. Особенно важно выяснить возможность образования ионных пар в растворах серной кислоты, содержащих от 65 до 90% H_2SO_4 , в водных растворах азотной кислоты, содержащих более 60% HNO_3 . Не все вещества, которые использовались для измерения H_0 , отвечают требованиям, предъявляемым к индикаторам.

Бензальацетофенон в крепких растворах серной кислоты неустойчив и подвергается изомеризации¹⁴. Он неустойчив также в растворах полифосфорной кислоты¹⁵. Антрахинон имеет несколько полос поглощения в видимой и УФ областях спектра. При изменении концентрации кислоты, наряду с изменением его степени ионизации, наблюдается сдвиг максимума поглощения. Из-за смещения максимума поглощения *p*-нитродифениламина и антрахинона невозможно точно определять степень их ионизации.

Бензальацетофенон, антрахинон и *p*-нитродифениламин непригодны для измерения кислотности среды. У *N*-замещенных нитроанилинов аномально падает концентрация неионизованной формы в водных растворах серной¹⁶ и азотной¹⁷, а также в растворах серной кислоты, в уксусной кислоте¹⁸. Можно полагать, что у этих веществ при ионизации, наряду с протонизованными частицами, образуются также ионные пары*.

Как уже упоминалось выше, в настоящее время для определения концентраций ионизованной и неионизованной форм индикаторов используют спектрофотометрическую методику. Степень ионизации индикатора определяют чаще всего по изменению коэффициента поглощения при одной, удобной для измерения, длине волны. В случае индикаторов нитроанилинового ряда измеряют интенсивность поглощения при какой-либо длине волны в видимой области спектра. Если при увеличении концентрации кислоты спектр индикатора изменяется не только из-за появления ионизованной формы, но и из-за изменения оптических свойств среды, то по оптической плотности раствора трудно судить о степени ионизации индикатора. Обычно при измерениях H_0 кислот проверяют применимость закона Бера для определенных длин волн, при этом концентрация индикатора варьируется в широких пределах в растворах с одной и той же концентрацией кислоты. Коэффициент поглощения какой-либо формы (ионизованной или неионизованной) определяют в растворах кислоты с такой кислотностью, где одна из форм практически отсутствует. При вычислении S_B и S_{BH^+} принимается, что коэффициент поглощения форм *B* и BH^+ не зависит от состава среды в интервале концентраций кислоты, при котором проводят измерения. Во избежание возможного эффекта, вызванного изменением среды, коэффициент поглощения неионизованной формы определяют в растворах кислоты, в которых отношение $S_B/S_{BH^+} \sim 100$, а коэффициент поглощения ионизованной формы — в растворах с $S_B/S_{BH^+} \sim 0,01$. Имеются случаи, когда спектр изменяется не только из-за изменения степени ионизации индикатора. В качестве примера можно привести спектры 6-бром-2,4-динитроанилина в растворах серной кислоты¹⁹. Этот индикатор имеет максимум поглощения при 360 $m\mu$, принадлежащий неионизованной форме. В растворах серной кислоты, содержащих менее 67% H_2SO_4 , индикатор находится практически полностью в виде неионизованной формы. В более концентрированных растворах кислоты интенсивность максимума поглощения уменьшается (рис. 1). Уменьшаются также коэффициенты поглощения для более длинных волн.

* Возможно, что при ионизации *N*-замещенных нитроанилинов не выполняется гипотеза Гамметта о равенстве отношений коэффициентов активности неионизованной и ионизованной форм.

Положение максимума поглощения практически не изменяется в интервале 59—98% H_2SO_4 , где происходит ионизация этого вещества. Если коэффициенты поглощения ионизованной и неионизованной форм для различных длин волн не зависят от крепости кислоты, то изменение наблюдаемых коэффициентов поглощения должно быть связано только с изменением степени ионизации индикатора. В таком случае для всех длин волн должны получаться одинаковые значения величин C_B/C_{BH^+} . Как видно из данных табл. 2, величины C_B/C_{BH^+} для 6-бром-2,4-динитроанилина в одной и той же среде зависят от длины волны, выбранной для измерения. Это объясняется тем, что изменение наблюдаемых коэффициентов поглощения для разных длин волн связано не только с изменением отношения C_B/C_{BH^+} , но и с изменением коэффициентов поглощения отдельных форм индикатора. Такой эффект наблюдается также для 2,4-дихлор-6-нитроанилина. Еще сильнее он выражен у *p*-нитродифениламина²⁰. В случае *o*-нитроанилина, 2,4-динитроанилина, 2,4,6-тринитроанилина и *p*-нитроанилина при 25° отношение C_B/C_{BH^+} практически не зависит от длины волны при $\lambda > \lambda_{\text{макс}}$ ¹⁹.

В растворах 2,4-динитроанилина в крепкой фосфорной кислоте и полифосфорных кислотах¹⁵ наблюдается небольшой сдвиг максимума поглощения, а коэффициент экстинкции этого индикатора изменяется в условиях, при которых еще нет заметной ионизации.

Как известно, концентрация вещества характеризуется площадью контура кривой в координатах: ин-

тенсивность поглощения — частота. Поэтому при измерениях кислотности среды индикаторным методом, даже в случаях, где максимум поглощения индикатора не смещается, при изменении концентрации кислоты следовало бы пользоваться интегральными интенсивностями. Измерение интегральных интенсивностей является довольно трудоемким и не всегда выполнимым делом. Когда наблюдаются упомянутые выше осложнения значения $\lg C_B/C_{BH^+}$, полученные по интенсивности максимума поглощения, совпадают со значениями, полученными по площади контура кривой от максимума поглощения в сторону более длинных волн. Это показано на примере 6-бром-2,4-динитроанилина и 5-хлор-2-нитроанилина¹⁹, где практически не наблюдается смещения максимума поглощения. В табл. 2

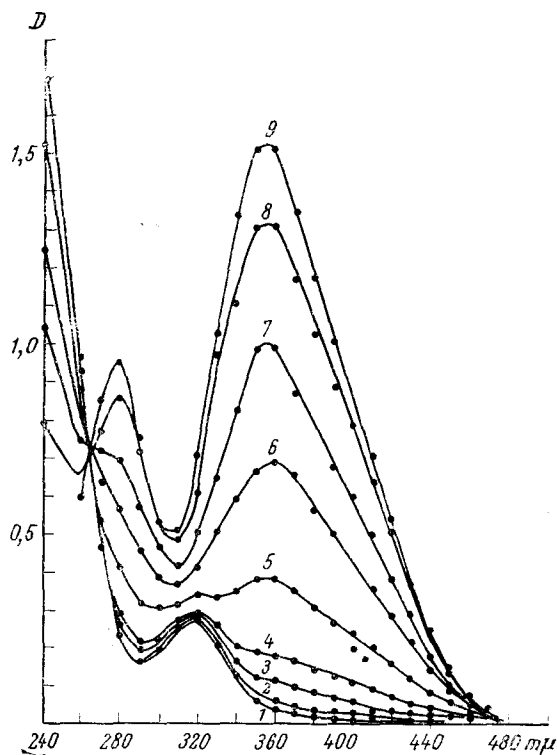


Рис. 1. Спектры поглощения 6-бром-2,4-динитроанилина в водных растворах серной кислоты, содержащих от 58,86 до 98,21% (1 — 98—21%, 2 — 88,07%, 3 — 85,24%, 4 — 82,72%, 5 — 79,93%, 6 — 77,5%, 7 — 75,36%, 8 — 72,18%, 9 — 58,96%) H_2SO_4 . Оптические плотности D получены для одной и той же концентрации индикатора. Данные работы¹⁹

приведены величины C_B/C_{BH^+} 6-бром-2,4-динитроанилина, вычисленные для различных длин волн, и по площади контура поглощения, взятые из работы¹⁹.

Если невозможно пользоваться интегральными интенсивностями при определении индикаторного отношения C_B/C_{BH^+} , то желательно измерять интенсивности в максимуме поглощения.

3. Значения H_0 для водных растворов сильных кислот и олеума

Вопросы, касающиеся количественной характеристики кислых сред, подробно освещены в монографии Шатенштейна². обстоятельный обзор работ по кислотности водных и неводных растворов кислот опубликовали

ТАБЛИЦА 2

Значения $\lg C_B/C_{BH^+}$ 6-бром-2,4-динитроанилина, вычисленные по интенсивности различных длин волн и по площади контура поглощения от $\lambda_{\text{макс}}$ в сторону больших длин волн

H_2SO_4 , %	Длина волны, мμ	$\lg \frac{C_B}{C_{BH^+}}$	H_2SO_4 , %	Длина вол- ны, мμ	$\lg \frac{C_B}{C_{BH^+}}$	H_2SO_4 , %	Длина вол- ны, мμ	$\lg \frac{C_B}{C_{BH^+}}$
85,24	280	-1,32	79,93	280	-0,46	75,36	280	+0,26
	360	-1,19		360	-0,50		360	+0,24
	370	—		370	-0,49		370	+0,24
	380	-1,15		380	-0,49		380	—
	390	-1,13		390	-0,44		390	+0,29
	400	-1,11		400	-0,41		400	+0,37
	410	—		410	-0,40		410	+0,38
	420	-1,18		420	-0,36		420	+0,41
	430	-1,02		430	-0,31		430	+0,54
	440	—		440	-0,27		440	+0,55
	450	—		450	-0,16		450	+0,53
	по площади	-1,21		по площади	-0,52		по площа- ди	+0,30
82,72	280	-1,03	77,51	280	-0,06			
	360	-0,96		360	-0,1			
	370	-0,90		370	-0,05			
	380	-0,90		380	-0,04			
	390	-0,87		390	-0,02			
	400	-0,83		400	-0,01			
	410	-0,82		410	+0,01			
	420	-0,80		420	-0,08			
	430	-0,70		430	+0,14			
	440	-0,66		440	+0,19			
	450	-0,64		450	+0,29			
	по площади	-0,95		по площади	-0,08			

Пауль и Лонг²¹ в 1957 г., затем появились работы, где были уточнены значения H_0 , а также измерены кислотности новых растворов. В данном обзоре приводятся только величины функции кислотности водных растворов сильных кислот и олеума.

а. Серная кислота

Впервые функция кислотности серной кислоты была измерена в работе Гамметта и Дейрапа, опубликованной в 1932 г.¹. Для области от разбавленных растворов вплоть до 68% H_2SO_4 данные этих авторов не-

однократно подтверждались и в более поздних исследованиях ^{20, 22, 23}. Однако для более концентрированных растворов в работе ¹ функция кислотности была определена с большой погрешностью, так как в качестве индикаторов использовались бензальацетофенон и антрахинон, не отвечающие требованиям, предъявляемым к индикаторам. Чтобы измерить функцию кислотности растворов серной кислоты от 65 до 90% H_2SO_4 Иоргенсон и Гартер ²⁴ использовали в качестве индикаторов 2,6-динитроанилин; 4-хлор-2,6-динитроанилин; 2-бром-4,6-динитроанилин; 3-метил-2,4,6-тринитроанилин; 3-хлор-2,4,6-тринитроанилин и 3-бром-2,4-тринитроанилин. Для одних и тех же интервалов концентрации кислоты наблюдается с удовлетворительным постоянством разность $\lg C_{\text{В}}/C_{\text{ВН}^+}$ между 2,4-динитроанилином и 2,6-динитроанилином, а также между 2,6-динитроанилином и 4-хлор-2,6-динитроанилином.

Данные по ионизации 6-бром-2,4-динитроанилина, полученные в работе ¹⁹, несколько отличаются от данных работы ²⁴. Так как в работе ¹⁹ величину $C_{\text{В}}/C_{\text{ВН}^+}$ определяли по площади контура кривой поглощения, есть основание считать их более точными. Для измерения кислотности

ТАБЛИЦА 3

Функция кислотности серной кислоты при 25°

H_2SO_4 , %	H_0	H_2SO_4 , %	H_0	H_2SO_4 , %	H_0
1	+0,84	45	-2,95	92	-9,33
3	+0,31	47	-3,13	94	-9,59
5	-0,02	50	-3,41	96	-9,88
8	-0,28	52	-3,60	98	-10,27
10	-0,43	55	-3,91	99	-10,57
12	-0,58	57	-4,15	99,1	-10,62
14	-0,73	60	-4,51	99,2	-10,66
16	-0,85	62	-4,82	99,3	-10,72
18	-0,97	65	-5,18	99,4	-10,77
20	-1,10	67	-5,48	99,5	-10,84
22	-1,25	70	-5,92	99,6	-10,92
25	-1,47	72	-6,23	99,7	-11,01
27	-1,61	75	-6,72	99,8	-11,18
30	-1,82	77	-7,05	99,85	-11,28
32	-1,96	80	-7,52	99,90	-11,43
35	-2,19	82	-7,84	99,95	-11,64
37	-2,34	85	-8,29	100	-11,94
40	-2,54	87	-8,60		
42	-2,69	90	-9,03		

растворов кислоты, содержащих более 90% H_2SO_4 , можно использовать 3-метил-2,4,6-тринитроанилин; 2,4,6-тринитроанилин и *p*-нитротолуол ²⁵. Иоргенсон и Гартер ²⁴ предлагают для этой цели также 3-бром-2,4,6-тринитроанилин и 3-хлор-2,4,6-тринитроанилин. С увеличением концентрации кислоты отношение $C_{\text{В}}/C_{\text{ВН}^+}$ для 3-бром-2,4,6-тринитроанилина и 3-хлор-2,4,6-тринитроанилина падает более резко, чем следовало бы ожидать при кислотности среды, измеренной по 3-метил-2,4,6-тринитроанилину (по данным работы ²⁴) и 2,4,6-тринитроанилину * (по данным работы ⁹), причина этого пока не выяснена. Возможно, что это связано

* Данные по ионизации 2,4,6-тринитроанилина, полученные в работе ²⁴, заметно отличаются от данных ⁹.

с погрешностями измерений, либо с несоблюдением постоянства величины $\frac{f_B \cdot f_{CH+}}{f_{BH+} \cdot f_C}$ для упомянутых выше веществ.

В табл. 3 приведены значения H_0 при 25° для водных растворов серной кислоты по данным работы¹⁹. Функцию кислотности серной кислоты при повышенных температурах измеряли в работе Гельбштейна, Щёгловой и Темкина²² с помощью фотометрической методики. В табл. 4 приведены их данные для интервала от 4% H_2SO_4 до 54% H_2SO_4 (измерения проводили с *p*-нитроанилином, *o*-нитроанилином, 4-хлор-2-нитроанилином,

ТАБЛИЦА 4

Функция кислотности серной кислоты при повышенных температурах*

H_2SO_4 , %	H_0			H_2SO_4 , %	H_0		
	40°	60°	80°		40°	60°	80°
4	+0,19	+0,17	+0,15	28	-1,61	-1,63	-1,64
6	-0,11	-0,14	-0,13	30	-1,74	-1,76	-1,77
8	-0,29	-0,34	-0,35	32	-1,87	-1,89	-1,90
10	-0,44	-0,50	-0,52	34	-2,01	-2,03	-2,03
12	-0,58	-0,63	-0,66	36	-2,16	-2,15	-2,15
14	-0,69	-0,75	-0,79	38	-2,31	-2,31	-2,31
16	-0,82	-0,85	-0,89	40	-2,46	-2,47	-2,47
18	-0,95	-0,98	-1,01	44	-2,76	-2,78	-2,78
20	-1,07	-1,11	-1,14	48	-3,08	-3,09	-3,09
22	-1,21	-1,24	-1,26	50	-3,23	-3,24	-3,25
24	-1,34	-1,37	-1,39	54	-3,61	-3,59	-3,58
26	-1,47	-1,49	-1,51				

* При вычислении H_0 для 40, 60 и 80° принималось, что величина pK_{BH+} *p*-нитроанилина в серной кислоте такая же, как и в соляной. pK_{BH+} остальных индикаторов определяли обычным путем. Значения pK_{BH+} приведены в табл. 1.

2,4-дихлор-6-нитроанилином). Величины H_0 для более концентрированных растворов серной кислоты здесь не приведены по следующим причинам. Кроме перечисленных индикаторов были использованы²² 2,4-динитроанилин (от 60,2 до 73,4% H_2SO_4), 6-бром-2,4-динитроанилин (от 78,0 до 89,5% H_2SO_4) и 2,4,6-тринитроанилин (от 97,1 до 99,6% H_2SO_4). pK_{BH+} последних двух индикаторов нельзя определить путем сопоставления $\lg C_B/C_{BH+}$, так как в выбранных диапазонах концентраций H_2SO_4 кислотность не измерялась другим индикатором. Области ионизации 2,4-дихлор-6-нитроанилина и 2,4-динитроанилина перекрываются в интервале 60,2—64% H_2SO_4 . Однако определить pK_{BH+} последнего индикатора невозможно, так как разность $\lg C_B/C_{BH+}$ для этих веществ существенно зависит от концентрации кислоты.

б. Растворы SO_3 в серной кислоте

Функцию кислотности олеума измеряли Бранд и его сотрудники^{25, 26} и в работе⁹. В растворах, содержащих до 36% SO_3 , индикаторами могут служить: *p*-нитротолуол, *p*-нитрохлорбензол, *p*-нитрофторбензол, *p*-нитробромбензол, *p*-нитробутилбензол, *m*-нитротолуол, нитробензол. В более крепких растворах ионизируются 2,4-динитротолуол, *m*-нитроанилиний ион²⁶ (присоединение второго протона к *m*-нитроанилину). Тринитробензол и 2,4,6-тринитротолуол ионизируются только на 20—30% в 65% олеуме²⁶. В табл. 5 приведены значения H_0 для растворов олеума при 25°. Нет сомнения, что в разбавленном олеуме процесс ионизации перечисленных выше индикаторов заключается в присоединении протона. В креп-

ком олеуме активность серного ангидрида резко возрастает, и последний может присоединяться к индикатору как апротонная кислота. Индикаторный метод измерения кислотности не позволяет отличить протонизацию от ионизации путем присоединения апротонной кислоты. Точные сведения о механизме ионизации индикаторов в крепком олеуме можно было бы получить при исследовании зависимости скорости обмена индикатором (типа RNO_2) водорода ароматического кольца на дейтерий. Следует отметить, что в разбавленном олеуме наблюдается резкий рост

ТАБЛИЦА 5

Функция кислотности олеума при 25°

SO_3 , %	$-\text{H}_0$	SO_3 , %	$-\text{H}_0$	SO_3 , %	$-\text{H}_0$
0,15	12,1	3,0	12,74	14	13,39
0,2	12,13	3,5	12,78	16	13,47
0,4	12,26	4,0	12,83	18	13,55
0,5	12,30	5,0	12,90	20	13,62
0,6	12,33	6,0	12,98	22	13,68
0,8	12,38	7,0	13,04	25	13,76
1,0	12,43	8,0	13,1	27	13,81
1,5	12,54	9,0	13,15	30	13,91
2,0	12,62	10,0	13,21	32	13,98
2,5	12,68	12,0	13,31	36	14,13

кислотности с увеличением концентрации SO_3 . В более крепких растворах кислотность среды возрастает пропорционально активности серного ангидрида.

в. Соляная и бромистоводородная кислоты

Функция кислотности водных растворов HCl от разбавленных до 20% HCl была измерена Гамметтом и Паулем²⁷. Результаты этой работы подтвердились и в более поздних исследованиях^{3, 28}. Функция кислотности более концентрированных растворов измерена в работах^{29, 30}. В качестве индикаторов применяли следующие вещества: аминоазобензол; бензолазодифениламин; *p*-нитроанилин, *o*-нитроанилин; 4-хлор-2-нитроанилин; 5-хлор-2-нитроанилин; *p*-нитродифениламин; 2,4-дихлор-6-нитроанилин и 2,4-динитроанилин. В растворах кислоты, где индикаторы с близкими значениями $\text{pK}_{\text{вн}+}$ перекрываются, удовлетворительно соблюдается постоянная разность $\lg C_{\text{в}}/C_{\text{вн}+}$ для этих индикаторов.

В табл. 6 приведены величины H_0 для водных растворов HCl при 22—26°. В табл. 7 приведены величины функции кислотности соляной кислоты для температур: 40, 60 и 80° по данным работы²⁸.

Для измерений функции кислотности растворов бромистоводородной кислоты³⁰ при 25° использованы следующие индикаторы *p*-нитроанилин; *o*-нитроанилин; 5-хлор-2-нитроанилин; 2,4-дихлор-6-нитроанилин и 2,4-динитроанилин. Эти данные приведены в табл. 8.

г. Хлорная кислота

Функция кислотности водных растворов хлорной кислоты от 6% HClO_4 до 63,3% HClO_4 была измерена Гамметтом и Дейрапом¹. Для измерений использовались *p*-нитроанилин; *o*-нитроанилин; 4-хлор-2-нитроанилин; 2,4-дихлор-6-нитроанилин; 2,4-динитроанилин и *p*-нитроазобен-

зол. Последний индикатор перекрывается с 4-хлор-2-нитроанилином и 2,4-дихлор-6-нитроанилином. Однако вычислить его pK_{BH+} не представляется возможным, так как разность

ТАБЛИЦА 6

Функция кислотности водных растворов
HCl при 22—26°

HCl, %	H_0	HCl, %	H_0
0,1	+1,56	16	-1,68
0,2	+1,36	18	-1,93
0,5	+0,81	20	-2,17
0,7	+0,62	22	-2,43
1,0	+0,4	24	-2,72
2,0	+0,17	26	-3,0
3,0	+0,03	28	-3,28
4,0	-0,17	30	-3,52
5,0	-0,33	32	-3,78
7,0	-0,61	34	-4,05
10	-0,95	36	-4,35
12	-1,17	38	-4,6
14	-1,40	—4,6	-4,99

ТАБЛИЦА 7

Функция кислотности водных растворов
HCl при температурах 40, 60 и 80°*

HCl, вс, %	H_0		
	40°	60°	80°
0,5	+0,79	+0,80	—
1,0	+0,43	+0,38	—
1,5	+0,23	+0,18	—
2,0	+0,08	+0,02	—
3,0	-0,13	-0,21	-0,28
4,0	-0,3	-0,38	-0,34
5,0	-0,46	-0,54	-0,59
6,0	-0,62	-0,68	-0,73
8,0	-0,92	-0,89	-0,96
10	-1,05	-1,10	-1,16
12	-1,27	-1,33	-1,39
14	-1,50	-1,55	-1,61
16	-1,73	-1,77	-1,84
18	-1,95	-2,01	-2,05
19	-2,06	-2,12	-2,16

* В работе²⁸ pK_{BH+} *p*-нитроанилина определялось сопоставлением $\lg C_B / C_{BH+}$ с логарифмом средней ионной активности $\lg a_{\pm}$. При сопоставлении этой таблицы pK_{BH+} *p*-нитроанилина вычислялось сопоставлением $\lg C_B / C_{BH+}$ с C_{HCl} в интервале 0,04—0,099 *m*. pK_{BH+} *o*-нитроанилина и 4-Cl-2-нитроанилина определялись обычным путем.

p-нитроанилин. Ионизацию этого довольно концентрированных растворах хлорной кислоты ($\frac{C_{BH+}}{C_B} > 10$).

$\lg \frac{C_B}{C_{BH+}}$ для *p*-нитроазобензола и других индикаторов изменяется с концентрацией кислоты. Боннер и Локгарт³¹ измерили функцию кислотности концентрированных растворов (от 49,6 до 71,3% $HClO_4$) с помощью 2,4-динитроанилина и 2,4-динитро-1-нафтиламина. Для одних и тех же растворов кислоты значения $\lg C_B / C_{BH+}$ в упомянутых работах отличаются на 0,25—0,28 единиц. Причину этого расхождения пока трудно выяснить. Недавно опубликована работа Иейтса и Уэя³², в которой вновь измерена кислотность водных растворов $HClO_4$ при 25° в интервале от 4,9 до 78,6% $HClO_4$. Используются следующие индикаторы: *o*-нитроанилин; 4-хлор-2-нитроанилин; 2,5-дихлор-4-нитроанилин; 2-хлор-6-нитроанилин; 2,6-дихлор-4-нитроанилин; 2,4-динитроанилин; 2,6-динитроанилин; 4-хлор-2,6-динитроанилин; 2-бром-4,6-динитроанилин, 3-метил-2,4,6-тринитроанилин и 3-бром-2,4,6-тринитроанилин. Для всех перечисленных индикаторов соблюдается соотношение Гамметта. Данные работы³² для разбавленных растворов отличаются от данных работы¹. Например, значения $\lg C_B / C_{BH+}$ для *o*-нитроанилина при одних и тех же концентрациях кислоты не совпадают. По Гамметту и Паулю pK_{BH+} *o*-нитроанилина более отрицательно на 0,1 ед., а pK_{BH+} *p*-хлор-нитроанилина — на 0,05 ед. Возможно, что это несоответствие связано с погрешностью измерений. Результаты работ Боннера и Локгарта, Иейтса и Уэя по ионизации этих индикаторов удовлетворительно согласуются. Чтобы получить достоверные значения pK_{BH+} индикаторов необходимо располагать сведениями о ионизации сильных оснований, ионизирующихся в растворах, где $H_0 = -\lg m_{H_3O^+}$.

Для этой цели можно использовать индикатор в работе¹ измеряли в

ТАБЛИЦА 8

Функции кислотности водных растворов* НВг при 22—26°

НВг, %	H_0	НВг, %	H_0	НВг, %	H_0
0,1	+1,9	10	-0,35	37	-2,28
0,2	+1,6	12	-0,49	40	-2,26
0,3	+1,39	14	-0,64	42	-2,86
0,5	+1,22	16	-0,86	45	-3,24
0,8	+1,0	18	-0,89	47	-3,50
1,0	+0,90	20	-1,0	50	-3,95
1,5	+0,72	22	-1,13	52	-4,25
2,0	+0,56	25	-1,33	55	-4,76
3,0	+0,38	27	-1,47	56	-4,85
4,0	+0,23	30	-1,71	56,52	-4,90
6,0	-0,02	32	-1,83		
8,0	-0,20	35	-2,09		

* При вычислении H_0 в работе³⁰ использовали значения $pK_{ВН+}$ индикаторов по данным²⁷. При составлении этой таблицы $pK_{ВН+}$ вычисляли путем сопоставления значений $\lg C_B / C_{ВН+}$ для двух индикаторов в одном и том же растворе. $pK_{ВН+}$ *o*-нитроанилина вычисляли по формуле: $pK_{ВН+} = -\lg \frac{C_B}{C_{ВН+}} - \lg m_{H_3}^+ O$ для диапазона $3,34 \cdot 10^{-2} - 0,158$ *m* НВг.

ТАБЛИЦА 9*

Функции кислотности водных растворов $HClO_4$ по данным^{31,32} при 25°

$HClO_4$, %	H_0	$HClO_4$, %	H_0	$HClO_4$, %	H_0
5	+0,02	27	-1,40	52	-3,81
8	-0,21	30	-1,59	55	-4,30
10	-0,34	32	-1,73	57	-4,64
12	-0,47	35	-1,95	60	-5,23
14	-0,60	37	-2,10	62	-5,68
16	-0,72	40	-2,37	65	-6,46
18	-0,85	42	-2,57	68	7,19
20	-0,97	45	-2,89	70	7,75
22	-1,09	47	-3,12	75	-9,23
25	-1,27	50	-3,51	78	-10,13

* При составлении таблицы принято, что $pK_{ВН+}$ *o*-нитроанилина равно -0,29.

К сожалению, этот индикатор не применяли в последних исследованиях. В работе¹ применяли колориметр, а в^{31,32} — спектрофотометр. В связи с этим следует отдать предпочтение результатам последних работ. В табл. 9 приведены значения функции кислотности водных растворов хлорной кислоты.

д. Азотная кислота

В разбавленных водных растворах азотная, фосфорная, метансульфоновая и фтористоводородная кислоты являются слабыми. Однако концентрированные водные растворы этих кислот обладают значительной каталитической активностью в кислотно-основных процессах. В таких растворах и наблюдается заметный рост кислотности среды.

Функция кислотности разбавленных и умеренно-концентрированных растворов азотной кислоты (до 37,5% HNO_3) была измерена в работе²⁷. Для

измерений использовались *p*-нитроанилин; *o*-нитроанилин и 4-хлор-2-нитроанилин. Даубер и Виатт¹⁷ измеряли кислотность в широком интервале концентраций от 0,12 до 99,4% HNO_3 . При измерениях кислотности концентрированных водных растворов азотной кислоты возникают трудности с подбором индикаторов из-за их неустойчивости в таких средах. Так, например, в растворах кислоты, содержащих более 65% HNO_3 с кислотой реагируют 2,4-динитроанилин; *N*-метил-2,4-динитроанилин; 4-метил-2,4-динитроанилин; 4-хлор-2,6-динитроанилин; 4-нитродифениламин и 2,4-динитродифениламин. В растворах, содержащих более 37% HNO_3 использовались 2,6-дихлор-4-нитроанилин; 2,4-дихлор-6-нитроанилин; *N*, *N*-диметил-2,4,6-тринитроанилин и 4,4-динитродифениламин. Величину pK_{BH^+} *p*-нитроанилина

определяли по уравнению $\text{pK}_{\text{BH}^+} = \lg \frac{C_{\text{BH}^+}}{C_{\text{B}}} - \lg m_{\text{H}_3\text{O}^+}$, pK_{BH^+} других инди-

каторов кроме *N*, *N*-диметил-2,4,6-тринитроанилина определяли обычным путем. Разность $\lg C_{\text{B}}/C_{\text{BH}^+}$ для двух индикаторов в интервале их перекрывания соблюдается с удовлетворительным постоянством. *N*, *N*-диметил-2,4,6-тринитроанилин ионизуется в заметной степени, начиная с 71,2% HNO_3 . В более разбавленных растворах для измерений применяли 2,4-дихлор-6-нитроанилин.

Однако им пользовались для измерений кислотности только до 64,5% HNO_3 и поэтому невозможно определить pK_{BH^+} *N*, *N*-диметил-2,4,6-тринитроанилина обычным путем. Авторы¹⁷ приняли, что при одной и той же величине $\lg C_{\text{B}}/C_{\text{BH}^+}$ должно быть одно и то же значение H_0 в водных растворах серной и азотной кислот. Кислотность для интервала 64,5—83,7% HNO_3 определяли путем сопоставления $C_{\text{B}}/C_{\text{BH}^+}$ для *N*, *N*-диметил-2,4,6-тринитроани-

лина в растворах азотной и серной кислот. Как уже упоминалось, это вещество аномально изменяет индикаторное отношение в серной кислоте.

ТАБЛИЦА 10

Ионизация 4,4-динитродифениламина в азотной кислоте¹⁷ при 20°

HNO_3 , %	$\lg \frac{C_{\text{BH}^+}}{C_{\text{B}}}$	HNO_3 , %	$\lg \frac{C_{\text{BH}^+}}{C_{\text{B}}}$
83,7	-1,29	94,1	-0,62
85,6	-1,72	95,4	-0,43
87,7	-0,84	97,5	-0,24
90,5	-0,72	98,9	-0,07
93,0	-0,66	99,4	-0,02

ТАБЛИЦА 11

Функция кислотности растворов азотной кислоты в воде при 20°

HNO_3 , %	H_0	HNO_3 , %	H_0	HNO_3 , %	H_0
0,2	+1,50	8,0	-0,49	35	-2,09
0,4	+1,17	10	-0,65	37	-2,22
0,5	+0,99	12	-0,80	40	-2,36
0,7	+0,89	14	-0,92	42	-2,47
1,0	+0,71	16	-1,05	45	-2,63
1,5	+0,49	18	-1,18	47	-2,73
2,0	+0,33	20	-1,31	50	-2,90
2,5	+0,2	22	-1,43	52	-3,0
3,0	+0,05	25	-1,59	55	-3,16
4,0	-0,1	27	-1,69	57	-3,28
5,0	-0,22	30	-1,85	60	-3,45
6,0	-0,31	32	-1,94	62	-3,59
				65	-3,78

Если учесть и это обстоятельство, то есть основание полагать, как это делают сами авторы работы¹⁷, что для растворов, содержащих более 64,5% HNO_3 , пока нет достоверных значений H_0 . В интервале 83,7—99,4% HNO_3

использовали 4,4-динитродифениламин. По изменению его $\lg C_B/C_{BH^+}$ можно вычислить изменение H_0 (см. табл. 10). Для определения его pK_{BH^+} необходимо найти индикаторы, с помощью которых можно было бы определить H_0 в интервале 60—90‰ HNO_3 .

В табл. 11 приведены значения H_0 для системы HNO_3-H_2O .

е. Фосфорная кислота и полифосфорные кислоты

Гельброннер и Вебер³³ измерили при 20° функцию кислотности водных растворов фосфорной кислоты, содержащих от 0,6 до 85,5% H_3PO_4 . Функцию кислотности таких растворов и более концентрированных при 20° и более высоких температурах измеряли в работах^{28, 34}. Даунинг и Пирсон¹⁵ измерили функцию кислотности растворов полифосфорных кислот. Применение индикаторного метода для работы с разбавленными растворами фосфорной кислоты не осложняется экспериментальными трудностями. При измерении кислотности концентрированных растворов P_2O_5 в воде и, особенно, полифосфорных кислот возникают эксперименталь-

ТАБЛИЦА 12 *

Значения H_0 для системы $P_2O_5-H_2O$ при 22—26°

H_3PO_4 , %	P_2O_5 , %	H_0	H_3PO_4 , %	P_2O_5 , %	H_0	P_2O_5 , %	H_0
10	7,24	+0,65	57	41,3	-1,63	76	-5,12
12	8,7	+0,53	60	43,5	-1,83	77	-5,26
14	10,1	+0,44	62	44,9	-1,97	78	-5,42
16	11,6	+0,34	65	57,1	-2,19	79	-5,58
18	13,0	+0,25	70	50,7	-2,53	80	-5,72
20	14,5	+0,17	72	52,2	-2,69		
22	15,9	+0,09	75	54,3	-2,90		
24	17,4	0	78	55,5	-3,14		
26	18,8	-0,07	80	58	-3,30		
28	20,3	-0,16	82	59,4	-3,42		
30	21,7	-0,24	85	61,6	-3,62		
32	23,2	-0,33	87	63,1	-3,78		
35	25,4	-0,47	90	65,2	-4,01		
37	26,8	-0,55	92	66,7	-4,15		
40	29,0	-0,69	94	68,2	-4,29		
42	30,4	-0,78	96	69,6	-4,41		
45	32,6	-0,94	98	71,0	-4,52		
47	34,1	-1,05	99	71,7	-4,59		
50	36,2	-1,20	100	72,4	-4,66		
52	37,7	-1,32		73	-4,71		
55	39,0	-1,51		74	-4,85		
				75	-4,98		

* При составлении таблицы принято pK_{BH^+} *p*-нитроанилина равным +1,0; pK_{BH^+} остальных индикаторов определены обычным путем.

ные трудности. Как известно, растворы P_2O_5 в ортофосфорной кислоте, а также водные растворы фосфорного ангидрида в воде, по составу близкие к H_3PO_4 , состоят из смеси ортофосфорной, пирофосфорной и полифосфорных кислот³⁵. Возможно, что благодаря медленно устанавливающемуся равновесию различные исследователи имели дело с растворами одинакового заданного содержания P_2O_5 и H_2O , но отличающихся по составу отдельных компонентов. Именно этим в основном можно объяснить несоответствие в значениях H_0 . Для измерения функции кислотности системы $P_2O_5-H_2O$ использовались *p*-нитроанилин; *o*-нитроанилин, 4-хлор-2-нитроанилин; 5-хлор-2-нитроанилин; *p*-нитрофениламин; 2,4-ди-

хлор-6-нитроанилин; 2,4-динитроанилин и 6-бром-2,4-динитроанилин. У 2,4-динитроанилина наблюдается слабый сдвиг максимума поглощения¹⁵ в зависимости от концентрации P_2O_5 . Если в растворах еще нет заметной степени ионизации, то наблюдается существенное изменение коэффициента поглощения 2,4-динитроанилина, и в связи с этим трудно точно определить коэффициент поглощения его неионизованной формы. В табл. 12 приведены значения H_0 при 20° для растворов P_2O_5 в воде по данным^{15, 28, 34}. Функция кислотности растворов, содержащих от 43,45 до 72,85% P_2O_5 измерена с помощью 2,4-дихлор-6-нитроанилина колориметрическим методом³⁴ и с 2,4-динитроанилином спектрофотометрически¹⁵. Результаты практически совпадают. Значение pK_{BH+} 2,4-дихлор-6-нитроанилина в фосфорной кислоте равно $-3,02$ (в серной кислоте $pK_{BH+} = -3,28$; в соляной кислоте $pK_{BH+} = -3,33$), а pK_{BH+} 2,4-динитроанилина равно $-4,96$ (в серной кислоте $pK_{BH+} = -4,45$; в соляной $pK_{BH+} = -4,58$). Причину такого сильного отличия pK_{BH+} пока трудно объяснить.

ж. Фтористоводородная кислота

Функция кислотности растворов фтористоводородной кислоты от разбавленных до 43% HF была измерена в работе³⁵. В качестве индикаторов применяли *p*-нитроанилин, *o*-нитроанилин и 4-хлор-2-нитроанилин. Для более концентрированных растворов (вплоть до 100% HF) функция кислотности была измерена Кильпатриком с сотрудниками³⁷. Они

ТАБЛИЦА 13

Ионизация 2,4,6-тринитроанилина в плавиковой кислоте

Конц. H_2O в HF, моль/л	$lg \frac{C_B}{C_{BH+}}$	Конц. H_2O в HF, моль/л	$lg \frac{C_B}{C_{BH+}}$
$<0,001$	$-0,79$	$0,63$	$+0,07$
$<0,01$	$-0,55$	$0,83$	$+0,29$
$0,12$	$-0,18$	$0,87$	$+0,32$
$0,38$	$-0,06$	$0,89$	$+0,3$
$0,50$	$+0,1$	$1,03$	$+0,55$

работали с оптическими кюветами из полифторхлорэтилена с сапфировыми окнами. Измерения проводили с *p*-нитродифениламиноом (39,6—48,7% HF), 2,6-динитро-4-метиланилином (55,3% HF), 6-бром-2,4-динитроанилином (61,4—71% HF), антрахиноном (80,9—100% HF) и 2,4,6-тринитроанилином (98,13—100% HF). К сожалению, в этой

работе выбраны растворы, в которых не обеспечивается перекрывание индикаторов с близкими pK_{BH+} . Поэтому невозможно определить pK_{BH+} индикаторов в этой же среде. Авторы работы³⁷ пользовались величинами pK_{BH+} для водных растворов серной кислоты, и в связи с этим приведенные ими значения являются ориентировочными. Судя по этим данным, разбавленные растворы воды в жидком фтористом водороде имеют кислотность, близкую к кислотности разбавленных растворов воды в серной кислоте. Это видно из величин C_B/C_{BH+} для 2,4,6-тринитроанилина (см. табл. 13).

В табл. 14 приведены значения H_0 для растворов фтористого водорода в воде в диапазоне 2—42,7% HF по данным работы³⁵.

з. Метансульфоновая кислота CH_3SO_3H

Кислотность водных растворов метансульфоновой кислоты при 25° в интервале 0—100% измеряли в работе²⁰. Для перечисленных ниже индикаторов не наблюдается заметного изменения отношения C_B/C_{BH+} в зависимости от длины волны. Кислотность измеряли: в интервале от 3 до 13,9% кислоты *p*-нитроанилином; от 17 до 21,9% кислоты *o*-нитроанилином, от 25,5 до 54,5%

кислоты 4-хлор-2-нитроанилином и от 61,5 до 80,6% кислоты 2,4-дихлор-6-нитроанилином. Последний диапазон концентраций кислоты частично перекрывается 4-метил-2,6-динитроанилином, ионизация которого измерена в 74,9—85,2% кислоте. В 88,9—100% кислоте измеряли отношение C_B/C_{BH^+} для 6-бром-2,4-динитроанилина. При вычислении H_0 авторы приняли, что у *p*-нитроанилина, *o*-нитроанилина и 4-хлор-2-нитроанилина pK_{BH^+} в метансульфоновой, такое же как в соляной и серной кислотах.

Величины pK_{BH^+} 2,4-дихлор-6-нитроанилина и 6-бром-2,4-динитроанилина вычисляли по экстраполяции. Оказалось, что в таком случае pK_{BH^+} этих веществ сильно отличаются от значений для серной кислоты, полученных прямыми измерениями. В связи с тем, что pK_{BH^+} не определяли путем перекрывания одних и тех же диапазонов концентраций кислоты различными индикаторами, следует считать только ориентировочными значения H_0 для системы метансульфоновая кислота — вода (см. табл. 15). Из этих данных следует, что концентрированные водные растворы метансульфоновой кислоты обладают сильными кислотными свойствами.

и. Растворы DCl и D₂SO₄ в D₂O

В некоторых кинетических исследованиях используются растворы кислот в окиси дейтерия D₂O. В связи с этим необходимо иметь сведения о величинах H_0 для таких систем. Гекфельдт и Бигеляйзен³⁸ измерили функцию кислотности для растворов DCl в D₂O в диапазоне 10⁻⁴—1 M DCl и D₂SO₄ в D₂O в диапазоне 10⁻⁴—12 M D₂SO₄ при 22±2°. Для изме-

ТАБЛИЦА 14

Функция кислотности водных растворов фтористоводородной кислоты при 25°

HF, %	H_0	HF, %	H_0
2	+1,33	20	-0,37
3	+1,09	22	-0,52
4	+0,98	25	-0,76
5	+0,87	30	-1,11
8	+0,57	32	-1,25
10	+0,37	35	-1,47
12	+0,21	37	-1,62
15	-0,01	40	-1,88
17	-0,15	42,7	-2,10

ТАБЛИЦА 15

Функция кислотности водных растворов метансульфоновой кислоты при 25° по данным работы²⁰

CH ₃ SO ₃ H, %	H_0	CH ₃ SO ₃ H, %	H_0	CH ₃ SO ₃ H, %	H_0
3	+0,43	35	-1,19	70	-3,57
5	+0,17	40	-1,41	75	-4,04
10	-0,20	45	-1,67	80	-4,56
15	-0,43	50	-2,0	85	-5,37
20	-0,60	55	-2,34	90	-6,31
25	-0,76	60	-2,71	95	-7,11
30	-0,97	65	-3,11	100	-7,86

рений использовали 14 индикаторов. Оказалось, что при одной и той же молярности кислоты функция кислотности одна и та же (в пределах погрешности измерений) для растворов HCl в H₂O и DCl в D₂O (от 10⁻⁴ и до 1 M) и растворов H₂SO₄ в H₂O и D₂SO₄ в D₂O (от 10⁻¹ до 12 M). Для более концентрированных растворов кислот в D₂O кислотность не измеряли.

pK_{BH^+} для растворов в D₂O больше, чем для растворов в H₂O. pK_{BH^+} в D₂O больше, чем в воде для аминоазобензола; *m*-нитроанилина; 2,4-ди-

хлоранилина; бензолазодифениламина; *p*-нитроанилина; дифениламина; *o*-нитроанилина; 4-хлор-2-нитроанилина на 0,5—0,6 единиц; для *p*-нитродифениламина — на 0,27 единиц; 2,4-дихлор-6-нитроанилина, 2,4-динитроанилина, 2,6-динитро-4-метиланилина — почти на 0,4 единицы.

4. Точность измерений величин H_0

При измерениях функции кислотности имеются следующие источники ошибок: а) определение концентрации кислоты; б) определение индикаторного отношения $\frac{C_B}{C_{BH^+}}$; в) определение величины pK_{BH^+} индикатора.

Как правило, концентрация водных растворов сильных кислот определяется либо алкаиметрическим титрованием, либо по электропроводности. Метод электропроводности³⁹ используется, главным образом, для определения концентрации серной кислоты в растворах, содержащих более 99% H_2SO_4 . В алкаиметрическом титровании ошибка не превышает 0,1—0,05%. При изменении концентрации сильных кислот на 1% функция кислотности изменяется на 0,1—0,15 единиц в умеренно крепких и на 0,3 единицы — в сильно разбавленных растворах. Таким образом, погрешность измерения концентрации кислоты вносит 0,02—0,03 единицы в погрешность H_0 . При измерении H_0 серной кислоты в интервале 99,5—100%, где на 0,1% кислоты H_0 изменяется на 0,3—0,5 единицы, погрешность, обусловленная неточностью определения концентрации H_2SO_4 , не превышает $5 \cdot 10^{-3}$ —0,01 единицы. В этой области точность определения концентрации по электропроводности составляет $\pm 0,001\%$. При использовании спектрофотометрической методики H_0 чаще всего определяется с точностью $\pm 0,01$ —0,02 единицы²⁹. Однако в некоторых случаях достигнута и точность $\pm 0,003$, если C_B/C_{BH^+} определяют по нескольким длинам волн⁹.

Более существенна погрешность измерения pK_{BH^+} индикаторов. Эта величина зависит от количества индикаторов, использованных для измерения H_0 растворов, в которых данный индикатор ионизируется. Ошибка определения pK_{BH^+} первого индикатора (наиболее сильного основания) складывается из ошибок определения концентрации кислоты и $\lg C_B/C_{BH^+}$, так как pK_{BH^+} вычисляется по уравнению:

$$(pK_{BH^+})_1 = -\lg C_{H_3O^+} + \lg \frac{C_B}{C_{BH^+}}.$$

Погрешность $\Delta (pK_{BH^+})_1 = \pm (0,03—0,04)$ единицы.

Величина pK_{BH^+} второго индикатора, который является несколько более слабым основанием, определяется по уравнению:

$$(pK_{BH^+})_2 = (pK_{BH^+})_1 + \lg \left(\frac{C_B}{C_{BH^+}} \right)_2 - \lg \frac{C_B}{(C_{BH^+})_1}$$

$$\Delta (pK_{BH^+})_2 = \Delta (pK_{BH^+})_1 + 2\Delta \lg \frac{C_B}{C_{BH^+}} \sim \pm (0,05—0,08) \text{ единиц.}$$

Для третьего индикатора:

$$\Delta (pK_{BH^+})_3 = \Delta (pK_{BH^+})_2 + 2\Delta \lg \left(\frac{C_B}{C_{BH^+}} \right).$$

Ошибка $\Delta (pK_{BH^+})_3$ составляет $\pm (0,07—0,12)$ единиц. Погрешность определения pK_{BH^+} последующих индикаторов будет увеличиваться на $\pm (0,02—0,04)$ единиц. Погрешность величины H_0 является суммой погрешностей pK_{BH^+} ,

$\lg \frac{C_B}{C_{BH^+}}$ и концентрации кислоты. Если для измерения H_0 в данном растворе, к примеру, необходимо использовать 3 индикатора, то $\Delta H_0 = \pm(0,08-0,13)$ единиц. В случае 9 индикаторов $\Delta H_0 = \pm(0,17-0,34)$ единицы. Такое количество индикаторов необходимо для измерения кислотности серной кислоты от сильно разбавленных растворов до 100% H_2SO_4 , где H_0 изменяется на 12—13 единиц. Практически в кинетических исследованиях используются более узкие интервалы, составляющие 3—5 единиц шкалы H_0 . В таком случае существенно не абсолютная погрешность в величине H_0 , а разность погрешностей в измерении H_0 для начала и конца интервала. Для упомянутого интервала в 3—5 единиц погрешность составляет $\pm(0,08-0,13)$ единиц, что вполне приемлемо для кинетических исследований*. В табл. 1 не отмечены погрешности измерения для каждого индикатора в отдельности. Погрешности могут быть оценены на основании изложенных выше соображений. В таблицах, где приведены H_0 для кислот, также не указаны погрешности измерений. В разбавленных растворах точность этих величин больше, чем в концентрированных. В каждом конкретном случае легко оценить погрешность величины H_0 .

5. Физический смысл понятия «кислотность среды»

Рост кислотности среды $a_{H^+} \frac{f_B}{f_{BH^+}}$ при увеличении концентрации кислоты в растворе может быть связан с изменением концентрации протонов C_{H^+} , коэффициента активности протонов f_{H^+} и отношения коэффициентов активностей f_B/f_{BH^+} индикатора. Так как энергия взаимодействия протона с водой составляет ~ 200 ккал/моль, концентрация свободных протонов в водных растворах кислот ничтожно мала; протоны находятся в виде ионов гидроксония H_3O^+ . Поэтому необходимо связывать кислотность водных растворов со свойствами ионов H_3O^+ и отношением f_B/f_{BH^+} .

В водных растворах кислот донорами протонов могут быть ионы гидроксония и молекулы недиссоциированных кислот HA , находящиеся в равновесии друг с другом:



Ионизацию вещества B можно выразить уравнениями:



Если представить ионизацию B по уравнениям (9) или (10), то кислотность выразится так:

$$h_0 = a_{H^+} \frac{f_B}{f_{BH^+}} = \frac{a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}} \cdot \frac{f_B}{f_{BH^+}}; \quad h_0 = \frac{1}{k_4} \cdot \frac{a_{HA}}{a_{A^-}} \cdot \frac{f_B}{f_{BH^+}}$$

где k_4 — константа равновесия процесса ионизации кислоты (8):

$$k_4 = \frac{a_{HA} \cdot a_{H_2O}}{a_{A^-} \cdot a_{H_3O^+}}$$

* Погрешности в определении H_0 вычислены для случаев, когда строго соблюдается гипотеза Гамметта о равенстве отношений коэффициентов неионизированной и ионизованной форм вещества.

В неводных растворах ионизация кислот заключается в переходе протона от кислоты HA к молекуле растворителя. В спиртовых растворах образуются ионы алкоксония ROH_2^+ , в эфирных растворах — ионы $RR'O^+H$. В чистых кислотах ионы образуются в процессе автопротолиза:



Кислотность неводных растворов должна быть связана со свойствами ионов типа ROH_2^+ , $RR'O^+H$, H_2A^+ и отношением $\frac{f_B}{f_{BH^+}}$ индикаторов, использующихся для измерения H_0 . Известно, что даже сильно концентрированные водные растворы соляной кислоты^{40, 41} полностью диссоциированы. Хлорная кислота^{42, 43} также полностью диссоциирована в водных растворах умеренных концентраций (до 6 моль/л). Концентрация ионов гидроксония в таких растворах равна суммарной концентрации кислоты. В крепких водных растворах серная^{10, 11} и азотная⁴⁴ кислоты неполностью диссоциированы. Концентрация ионов H_3O^+ , анионов и недиссоциированных молекул HA в таких растворах можно определить по спектрам комбинационного рассеяния света, по ИК спектрам и методом ЯМР. Такие кислоты, как фосфорная и фтористоводородная слабо диссоциированы даже в разбавленных водных растворах.

Нетрудно убедиться, что кислотность концентрированных растворов возрастает гораздо сильнее, чем концентрация ионов H_3O^+ . Для растворов полностью диссоциированных кислот с диапазоном концентраций 1—10 моль/л

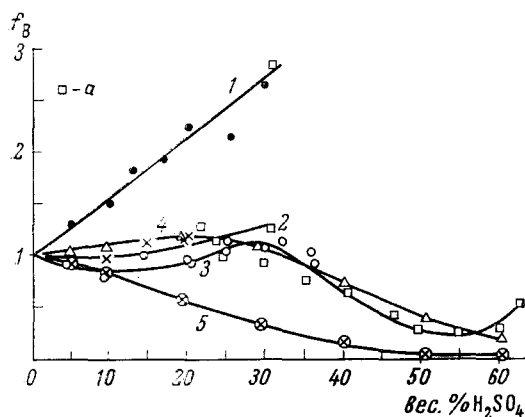


Рис. 2

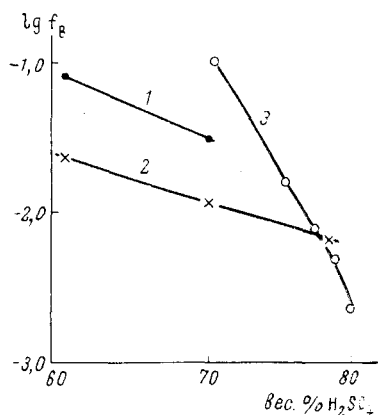


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость коэффициентов активности f_B неионизованной формы индикаторов от концентрации серной кислоты: 1 — дифениламин, 2 — p -нитроанилин, 3 — o -нитроанилин, 4 — 2,6-дихлор-4-нитроанилин, 5 — 2,4,6-тринитроанилин; \square — опыты по распределению вещества между двумя фазами; остальные опыты — по растворимости

Рис. 3. Зависимость коэффициентов активности f_B неионизованной формы индикаторов от концентрации серной кислоты: 1 — 2,4-динитроанилин, 2 — 2,4,6-тринитроанилин, 3 — p -бензолдифенил.

Для p -бензолдифенила изображены не значения f_B , а величины $\frac{1}{S} \left(1 + \frac{h_0}{k_{BH^+}} \right)$, которые пропорциональны f_B (S — растворимость вещества в кислоте данной концентрации)

$C_{H_3O^+}$ возрастает в 10 раз, а кислотность среды — на несколько порядков. Очевидно, главной причиной изменения величины H_0 является не изменение $C_{H_3O^+}$, а изменение коэффициентов активности. Коэффициенты активности

отдельных ионов, в принципе, не могут быть измерены термодинамическими методами. Кислотность h_0 включает коэффициент активности неионизованной формы индикатора f_B , который может быть непосредственно измерен.

Выяснение зависимости f_B индикаторов от концентрации кислоты позволяет понять физический смысл кислотности h_0 .

До настоящего времени сведения о зависимости f_B индикаторов от концентрации сильных кислот ограничиваются только водными растворами серной кислоты. На рис. 2 и 3 показана зависимость f_B для некоторых индикаторов от концентрации серной кислоты по данным работы⁴⁵⁻⁴⁷. В разбавленных растворах коэффициенты активностей неионизованной формы f_B практически постоянны. При увеличении концентрации кислоты величины f_B для различных индикаторов изменяются по-разному. Для *o*-нитроанилина f_B сохраняет постоянство практически до 25% H_2SO_4 , а затем падает. Для 2,4-динитроанилина и 2,4,6-тринитроанилина наблюдается только уменьшение f_B с увеличением концентрации кислоты, причем степень изменения f_B неодинакова. У *p*-нитроанилина f_B сначала остается постоянной, а затем медленно возрастает. У дифениламина наблюдается рост f_B , начиная с разбавленных растворов кислоты. Именно для этих индикаторов удовлетворительно оправдывается гипотеза Гамметта о равенстве соотношения коэффициентов активности ионизованной и неионизованной форм индикаторов:

$$\frac{f_B}{f_{BH^+}} = \frac{f_C}{f_{CH^+}} = \frac{f_D}{f_{DH^+}} \quad (11)$$

В общем случае это соотношение должно зависеть от состава раствора. Допустим, что при переходе от разбавленного раствора сильной кислоты к раствору N это соотношение изменяется в m раз, а коэффициенты f_B , f_C и f_D изменяются в b , c и d раз соответственно. В таком случае:

$$f_{BH^+} = \frac{b}{m}; f_{CH^+} = \frac{c}{m}; f_{DH^+} = \frac{d}{m}$$

Соотношение Гамметта соблюдается также и при ионизации уже протонизованных оснований⁴⁸ и при протонизации анионов, например пикриновой кислоты^{50, 51}:

$$\frac{f_B}{f_{BH^+}} = \frac{f_{BH^+}}{f_{BH_2^+}} = \frac{f_{A^-}}{f_{AH}}$$

где f_{AH} и f_{A^-} — коэффициенты активности кислоты и ее аниона. Если в растворе N $f_B = b$ и $f_{AH} = a$, то:

$$f_{BH_2^+} = \frac{b}{m^2} \text{ и } f_{A^-} = m \cdot a$$

Следовательно, если величина соотношения (11) зависит от состава раствора, то по сравнению с коэффициентом активности неионизованной формы коэффициент активности однозарядного положительного иона изменяется в $\frac{1}{m}$ раз; двухзарядного положительного иона в $\frac{1}{m^2}$ раз, и однозарядного отрицательного иона — в m раз.

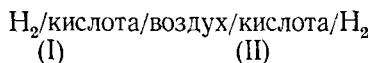
Коэффициент активности характеризует изменение свободной энергии вещества. Если отношение (11) зависит от состава растворителя, то можно считать, что изменение свободной энергии иона есть сумма двух частей. Одна часть (ΔF_1) равна изменению свободной энергии неионизо-

ванной частицы; другая часть (ΔF_2) определяется только зарядом иона и не зависит от его строения и химического состава. Вещества, для которых соблюдается соотношение (11), представляют собою, как правило, крупные многоатомные молекулы. В растворах с большой концентрацией ионов они поляризованы. Исследованные вещества, для которых соблюдается гипотеза Гамметта, содержат такие функциональные группы, как аминогруппа, нитрогруппа, карбонильная группа и др. На основании вышеизложенного следует ожидать, что присоединение протона к различным функциональным группам одинаково скажется на величине коэффициента активности ионизованной молекулы. Между тем, у веществ с такими функциональными группами наблюдается сильное изменение коэффициента активности f_B , в зависимости от концентрации кислоты. В связи с этим можно полагать, что именно эти группы ответственны, в основном, за изменение коэффициента активности неионизованных молекул. Несомненно, приобретение заряда отражается на свойствах всей молекулы в целом, и, в особенности, атомов функциональной группы, получившей заряд. Если вклад заряда в свободную энергию ионизованной молекулы велик, то он существенно изменит свойства всех атомов молекулы и, в особенности, атомов заряженной функциональной группы. В таком случае трудно предположить, что изменение свободной энергии представляет собою сумму двух независимых слагаемых, как это должно быть, если f_B/f_{B^+} зависит от состава раствора. Если же влияние заряда невелико, то изменение свободной энергии иона может быть выражено как сумма ($\Delta F_1 + \Delta F_2$) и вкладом заряда ΔF_2 в эту сумму можно пренебречь.

Таким образом приходим к выводу⁴⁶, что отношение f_B/f_{B^+} не зависит от состава растворителя и равно единице, как это принято для разбавленных водных растворов.

Кислотность среды равна активности протонов $h_0 = a_{H^+}$.

Рыбкин и Шевченко⁵² измерили компенсирующий эффект вольта-цепи для водных растворов хлористого водорода и растворов HCl в воде, насыщенных поверхностно-активными кислотами (капроновой и энантовой) и спиртами (гептиловым и нониловым). Компенсирующие эффекты вольта-цепей типа:



сильно зависят от состояния поверхностей исследуемого (I) и стандартного (II) растворов. Поверхностный адсорбционный потенциал хлористого водорода в водных растворах подавляется добавками амилового спирта⁴⁹. Поверхностно-активные вещества добавляли для нивелирования поверхностных свойств растворов. Так как растворимость их невелика, можно считать, что они не изменяют кислотности исследуемых растворов. В растворах, насыщенных поверхностно-активными спиртами, имеется удовлетворительное совпадение измеренных значений $\lg a_{H^+}$ с функцией кислотности H_0 . Эти опыты также указывают на независимость f_B/f_{B^+} от концентрации сильной кислоты в водном растворе. Точка зрения о постоянстве отношения f_B/f_{B^+} в водных растворах сильных кислот была высказана Гутбецалем и Грюнвальдом⁵³ в 1953 г. Очевидно, что равенство кислотности среды активности протонов отнюдь не означает, что во всех случаях должно соблюдаться соотношение Гамметта. Пример несоблюдения этого соотношения приведен на стр. 1930. Соотношение Гамметта не соблюдается также в случаях, когда ионная и неионизованная формы существенно отличаются по своему строению, как это имеет место при ионизации цианкарбоновых кислот⁵⁰.

6. Связь между кислотностью среды и термодинамической активностью воды

В водных растворах, в которых сильные кислоты полностью ионизованы, кроме ионов гидроксония имеются анионы и молекулы воды. В таких системах свойства ионов H_3O^+ определяются свойствами воды и анионов A^- . Если справедлив вывод о независимости отношения $f_{\text{B}}/f_{\text{BH}^+}$ от концентрации кислоты, то

$$h_0 = \frac{1}{k_4} \cdot \frac{a_{\text{HA}}}{a_{\text{A}^-}} = \frac{a_{\text{HA}}}{k_4 \cdot C_{\text{A}^-} \cdot f_{\text{A}^-}} \quad (12)$$

где C_{A^-} — концентрация анионов, f_{A^-} — коэффициент активности анионов кислоты.

Для соляной, бромистоводородной, хлорной и азотной кислот выбирают стандартное состояние таким образом, чтобы константа k_4 была равна единице. Для этих кислот:

$$h_0 = \frac{a_{\text{HA}}}{C_{\text{A}^-} \cdot f_{\text{A}^-}} \quad (13)$$

Соляная^{40, 41}, и хлорная кислоты⁴² полностью диссоциированы даже и в сильно концентрированных водных растворах, и концентрация анионов равна суммарной концентрации кислоты. По-видимому, и бромистоводородная кислота полностью диссоциирована в концентрированных растворах. Известно, что молекула воды, связанная с протоном, спектрально отличается от остальных молекул воды в водном растворе⁵⁴. Молекулы воды, входящие в сольватные оболочки анионов и ионов H_3O^+ , по-видимому, мало отличаются от остальных молекул воды, присутствующих в растворе. В первом приближении можно принять, что концентрация молекул воды в водном растворе равна разности между стехиометрической концентрацией воды и концентрацией ионов H_3O^+ . Поэтому имеет смысл сопоставить величины f_{A^-} для растворов с одинаковой моляльностью. Коэффициент активности анионов можно вычислить по уравнению (13).

Чтобы вычислить коэффициент активности f_{A^-} для растворов азотной кислоты в воде следует учесть степень диссоциации кислоты. Степень диссоциации HNO_3 в воде взята из работы⁴⁴. В разбавленных растворах серной кислоты имеются анионы SO_4^{2-} и HSO_4^- . Стандартное состояние для растворов H_2SO_4 в воде выбирают таким образом, чтобы коэффициент активности ионов H_3O^+ и анионов SO_4^{2-} были равны единице в сильно разбавленных растворах. В крепких растворах кислоты концентрация SO_4^{2-} мала^{10, 11} и ионизованная кисло-

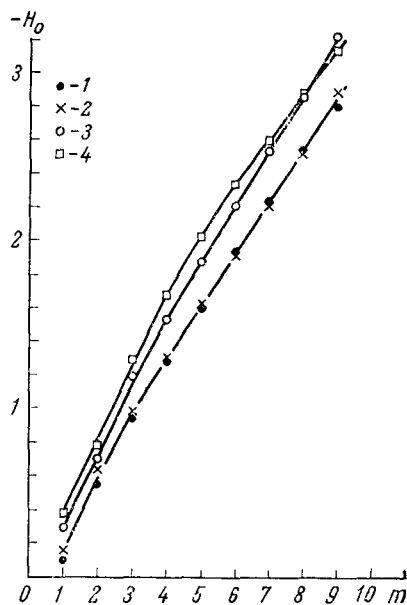


Рис. 4. Зависимость H_0 от молярной концентрации m сильных кислот 1 — HCl , 2 — HBr , 3 — HClO_4 , 4 — H_2SO_4

ТАБЛИЦА 16

Логарифмы коэффициентов активности анионов соляной, бромистоводородной, хлорной, серной и азотной кислот в зависимости от концентрации кислот в водных растворах*

Кислота	Мольность кислоты	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11	12
HCl	$\lg \frac{a_{\text{HCl}}}{h_0}$	-1,22	-0,62	-0,28	+0,06	+0,25	+0,40	+0,54	+0,64	+0,74	+0,93	+0,91	+0,97	+1,06	+1,07
	$\lg f_{\text{Cl}^-}$	-0,22	-0,32	-0,26	-0,24	-0,24	-0,20	-0,16	-0,14	-0,1	-0,03	-0,04	-0,03	+0,02	-0,01
HBr	$\lg \frac{a_{\text{HBr}}}{h_0}$	-1,19	-0,57	-0,03	+0,11	+0,42	+0,54	+0,66	+0,77	+0,83	+0,90	+0,96	+0,97	+1,06	+1,12
	$\lg f_{\text{Br}^-}$	-0,19	-0,27	-0,27	-0,19	-0,06	-0,06	-0,04	-0,01	+0,01	0,0	0,0	-0,03	+0,02	+0,04
HClO ₄	$\lg \frac{a_{\text{HClO}_4}}{h_0}$	—	-0,8	-0,47	-0,15	+0,01	+0,31	+0,51	+0,71	+0,8	+1,08	+1,26	+1,42	+1,58	+1,75
	$\lg f_{\text{ClO}_4^-}$	—	-0,5	-0,47	-0,45	-0,47	-0,29	-0,19	-0,07	-0,04	+0,18	+0,31	+0,42	+0,54	+0,67
H ₂ SO ₄	$\lg \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{h_0}$	—	-2,78	-2,41	-2,07	-1,81	-1,59	-1,39	-1,18	-0,96	-0,78	-0,68	-0,53	-0,43	-0,32
	$\lg f_{\text{HSO}_4^-} k_4$	—	-2,48	-2,41	-2,37	-2,29	-2,19	-2,09	-1,96	-1,80	-1,68	-1,60	-1,53	-1,47	-1,40
HNO ₃	$\lg \frac{a_{\text{HNO}_3}}{h_0}$	-1,28	-0,84	-0,58	-0,36	-0,29	-0,12	-0,06	-0,03	+0,01	—	—	-0,22	—	—
	$\lg f_{\text{NO}_3^-}$	-0,28	-0,54	-0,53	-0,66	-0,75	-0,69	-0,71	-0,73	-0,73	—	—	-0,60	—	—

* Активности кислот взяты из работ: соляной ⁵⁵, бромистоводородной ³⁰, хлорной ⁵⁶, серной ⁵⁷, азотной ⁵⁸. При вычислении $f_{\text{NO}_3^-}$ учитывалась степень диссоциации азотной кислоты по данным ⁴⁴.

та находится в виде анионов HSO_4^- . В этом случае константа равновесия k_4 не равна единице. В случае серой кислоты можно вычислить произведение $k_4 \cdot f_{A^-}$. В табл. 16 приведены активности анионов водных растворов: от 0,1 до 12*m* для HCl и HBr ; от 0,5 до 12*m* для HClO_4 , от 0,1 до 10*m* для HNO_3 и величины $k_4 \cdot f_{\text{HSO}_4^-}$ для растворов серной кислоты в интервале 0,5—12*m*.

Как следует из рис. 4, в интервале от 1 до 9*m* функция кислотности H_0 практически одинаково изменяется для водных растворов HCl , HBr , HClO_4 и H_2SO_4^* . Так как именно в упомянутом интервале активности анионов изменяются неодинаково, то можно сделать вывод о том, что изменение $\frac{h_0}{C_{\text{H}_3\text{O}^+}}$ связано не с изменением a_{A^-} , а с изменением сольватации иона гидроксония.

С уменьшением числа молекул воды, приходящихся на один ион гидроксония кислотность возрастает. Активность воды в растворе связана со свойствами иона гидроксония и аниона. В тех случаях, когда при изменении концентрации кислот активности анионов изменяются одинаково, можно ожидать, что при одних и тех же значениях активности воды $a_{\text{H}_2\text{O}}$ будут практически одни и те же значения кислотности **. В табл. 17

ТАБЛИЦА 17*

Значения H_0 для водных растворов серной, соляной, бромистоводородной, азотной и фосфорной кислот, имеющих одинаковую активность воды, при 25°

$a_{\text{H}_2\text{O}}$	H_0					
	H_2SO_4	HCl	HBr	HClO_4	HNO_3	H_3PO_4
0,95	—0,51	—0,35	—	—0,42	—0,51	—
0,9	—0,95	—0,68	—	—0,89	—0,96	—
0,85	—1,30	—1,0	—	—1,23	—1,27	—
0,8	—1,59	—1,30	—	—1,46	—1,52	—
0,75	—1,82	—1,56	—	—1,68	—1,76	—
0,7	—2,04	—1,71	—	—1,91	—1,92	—
0,65	—2,31	—1,97	—	—2,12	—2,08	—
0,60	—2,42	—2,15	—	—2,32	—2,33	—
0,55	—2,59	—2,36	—	—2,52	—2,45	—
0,50	—2,37	—2,58	—	—2,71	—2,58	—1,97
0,45	—2,99	—2,83	—	—2,93	—2,75	—2,17
0,40	—3,21	—3,21	—	—3,15	—2,91	—2,34
0,35	—3,40	—3,35	—	—3,37	—3,11	—2,53
0,3	—3,64	—3,63	—3,74	—3,63	—3,31	—2,71
0,25	—3,90	—3,91	—3,95	—3,89	—3,52	—2,90
0,2	—4,25	—4,27	—4,2	—4,19	—3,78	—3,13
0,15	—4,61	—4,66	—4,5			—2,34
0,1	—5,1	—4,9				—3,60

* Активности воды $a_{\text{H}_2\text{O}}$ взяты: для серной кислоты из работы⁵⁷ для соляной кислоты⁴¹; для бромистоводородной кислоты из⁴¹; для хлорной из⁵⁸; азотной из⁵⁸; фосфорной из⁶².

приведены величины H_0 при одинаковых активностях воды. Для растворов серной (от 11 до 57,8% H_2SO_4) и хлорной (от 11,3 до 54,6% HClO_4), где активность воды изменяется от 0,85 до 0,20 при одинаковых активностях воды наблюдаются практически одинаковые значения H_0 .

Начиная с растворов, в которых активность воды меньше 0,45, кислотность среды для HCl , HBr , HClO_4 и H_2SO_4 практически одинакова

* На это впервые обратили внимание Бескомб и Белл⁵⁹.

** В работах Внатта⁶⁰ и Гекфельдта⁶¹ сопоставлены значения H_0 и $a_{\text{H}_2\text{O}}$ для различных кислот.

при одних и тех же значениях $a_{\text{H}_2\text{O}}$. В таких растворах активности анионов существенно отличаются. Коэффициенты активности анионов ClO_4^- и HSO_4^- сильно возрастают, а Cl^- и Br^- остаются практически постоянными. Это дает основание полагать, что в растворах, содержащих более 8—9 *m* кислоты изменение активности аниона слабо отражается на изменении активности воды. С другой стороны, даже слабое уменьшение активности воды в крепких растворах кислоты связано с существенным увеличением коэффициента активности кислородсодержащих анионов ClO_4^- и HSO_4^- . Если сравнить растворы сильной и слабо диссоциирующей кислот с одинаковыми активностями воды, то у слабых кислот кислотность намного меньше, чем у сильных. Например, для растворов с активностью воды, равной 0,2, у сильных кислот функция кислотности $H_0 = -4,25$, у азотной кислоты $H_0 = -3,78$, а у фосфорной кислоты $H_0 = -3,13$. Это можно объяснить сильной гидратацией недиссоциированных молекул слабой кислоты.

Интересно отметить, что при растворении безводного хлористого водорода в концентрированной фосфорной кислоте, содержащей 80% H_3PO_4 , возрастает кислотность среды по мере уменьшения содержания воды в растворе. В то же время активность аниона Cl^- остается практически постоянной⁶³. Малое изменение коэффициентов активности Cl^- в водных растворах и в растворах в фосфорной кислоте, а также Br^- в водных растворах указывает на слабую сольватирующую способность этих ионов.

В растворах серной кислоты, содержащих более 94% H_2SO_4 * имеет место соотношение, найденное Брандом²⁵:

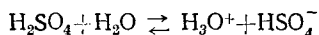
$$-\lg \frac{C_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{C_{\text{HSO}_4^-}} + \lg k = H_0 \quad (14)$$

где k — постоянная величина.

В таких растворах изменение активности серной кислоты равно изменению молярной доли недиссоциированных молекул в растворе. Если выразить в (14) концентрацию анионов через молярную долю, то получается, что $f_{\text{HSO}_4^-}$ постоянно в интервале от 94 до 99% H_2SO_4 . В растворах, где содержание H_2SO_4 меньше 94%, в равновесии с молекулами H_2SO_4 имеются в значительных количествах ионные пары¹¹.

Химические сдвиги ЯМР протонов отражают изменение кислотности среды. Химические сдвиги ЯМР протонов зависят от природы и концентрации кислот⁶⁵. Функция кислотности, а также величина $\lg(h_0 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}})$ соляной, хлорной, серной и азотной кислот линейно связаны с химическим сдвигом σ . Однако угол наклона прямой в координатах: $[H_0; \sigma]$ и $[\lg(h_0 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}); \sigma]$ зависит от природы аниона. Он изменяется в следующей последовательности $\text{HClO}_4 > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HNO}_3$.

* В работах^{25, 64} принималось, что в серной кислоте, содержащей более 90% H_2SO_4 вся вода находится в виде H_3O^+ :



Концентрацию недиссоциированных молекул H_2SO_4 вычисляли как разность между исходными концентрациями кислоты и воды. В таком случае уравнение (14) оправдывается в интервале 90—99% H_2SO_4 . Однако из спектральных данных¹¹ следует, что в растворах, где концентрация кислоты меньше 94%, концентрация анионов HSO_4^- меньше концентрации воды в исходной кислоте.

Как уже упоминалось выше, изменение активности аниона мало влияет на величину кислотности h_0 . Наличие зависимости сдвига протона от природы аниона при одних и тех же значениях H_0 свидетельствует о существенном влиянии аниона на экранирование протона в водных растворах кислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. P. Hammett, A. J. Deyrup, J. Am. Chem. Soc., **54**, 2721 (1932).
2. А. И. Шатенштейн, Теория кислот и оснований. М., Госхимиздат, 1949.
3. M. A. Paul, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3236 (1954).
4. Г. Ф. Тихонов, О. Н. Темкин, Р. М. Флид, ЖФХ (в печати).
5. R. H. Boyd, Chin-hsieng Wang, Symposium on Linear Free Energy Correlations, Preprints of Papers, 1964, стр. 147.
6. L. P. Hammett, A. J. Deyrup, J. Am. Chem. Soc., **55**, 1900 (1933).
7. R. I. Gillespie, Revs Pure and Appl. Chem., **9**, 1 (1959).
8. R. I. Gillespie, E. A. Robinson, C. Solomons, J. Chem. Soc., **1960**, 4320.
9. М. И. Винник, Р. С. Рябова, ЖФХ, **38**, 606 (1964).
10. T. F. Young, L. A. Blatz, Chem. Revs, **44**, 93 (1949); T. F. Young, Rec. Chem. Progr., **12**, 81 (1951).
11. Н. Г. Зарахани, М. И. Винник, ЖФХ, **37**, 503 (1963).
12. F. A. Long, M. Purchase, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3267 (1950); F. A. Long, F. B. Dunkle, W. F. McDevit, J. Phys. Coll. Chem., **55**, 829 (1951).
13. Ю. В. Моисеев, М. П. Оленичев, М. И. Винник, ЖФХ (в печати).
14. D. S. Noyce, W. A. Pryor, P. A. King, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5423 (1959).
15. R. G. Downing, D. E. Pearson, Там же, **83**, 1718 (1961).
16. E. M. Arnett, G. W. Mach, Там же, **86**, 2671 (1964).
17. T. G. Dawber, P. A. H. Wyatt, J. Chem. Soc., **1960**, 3589.
18. N. F. Hall, W. F. Spengmann, J. Am. Chem. Soc., **62**, 2487 (1940).
19. Р. С. Рябова, И. М. Медведская, М. И. Винник, ЖФХ, **40**, 339 (1966).
20. K. N. Baskombe, R. P. Bell, J. Chem. Soc., **1959**, 1096.
21. M. A. Paul, F. A. Long, Chem. Revs, **57**, 1 (1957).
22. А. И. Гельбштейн, Г. Г. Щеглова, М. И. Темкин, Ж. неорг. химии, **1**, 506 (1956).
23. Н. М. Миляева, Там же, **3**, 2011 (1958).
24. M. J. Jorgenson, D. R. Haritter, J. Am. Chem. Soc., **85**, 878 (1963).
25. J. C. D. Brand, J. Chem. Soc., **1950**, 997.
26. J. C. D. Brand, W. C. Horning, M. B. Thornely, Там же, **1952**, 1374.
27. L. P. Hammett, M. A. Paul, J. Am. Chem. Soc., **56**, 827 (1934).
28. А. И. Гельбштейн, Г. Г. Щеглова, М. И. Темкин, Ж. неорг. химии, **1**, 282 (1956).
29. R. P. Bell, A. L. Downing, J. A. Noble, J. Chem. Soc., **1955**, 3106.
30. М. И. Винник, Р. Н. Круглов, Н. М. Чирков, ЖФХ, **30**, 827 (1956).
31. T. G. Bonner, J. C. Lockhart, J. Chem. Soc., **1957**, 2840.
32. K. Yates, H. Wai, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5408 (1964).
33. E. Heilbronner, S. Weber, Helv. chim. acta, **32**, 1513 (1949).
34. М. И. Винник, Канд. дис., Ин-т хим. физики АН СССР, М., 1953.
35. Inorganic Syntheses, N. Y., 1950, vol. 3, p. 85.
36. R. P. Bell, K. N. Bascombe, I. C. McConbrey, J. Chem. Soc., **1956**, 1286.
37. H. H. Hyman, M. Kilpatrick, I. I. Katz, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3668 (1957).
38. E. Högfeldt, J. Bigeleisen, Там же, **82**, 15 (1960).
39. S. J. Bass, R. H. Flowers, R. J. Gillespie, E. A. Robinson, C. Solomons, J. Chem. Soc., **1960**, 4315.
40. Т. С. Каретников, ЖФХ, **28**, 1331 (1954).
41. L. Ochs, I. Gueron, M. Magat, J. phys. et radium, **1**, 85 (1940).
42. H. S. Gutowsky, A. Saika, J. Chem. Phys., **21**, 1688 (1953).
43. C. S. Hood, O. Redlich, C. A. Reily, Там же, **22**, 2067 (1954).
44. T. F. Young, Maranville, Smith, в кн. The Structure of Electrolyte Solutions, N. Y., 1959.
45. R. H. Boyd, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1555 (1963).
46. Н. Т. Либровиц, М. И. Винник, ДАН, **166**, 647 (1966).
47. L. P. Hammett, R. P. Chapman, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1282 (1934).
48. T. G. Bonner, J. C. Lockhart, J. Chem. Soc., **1957**, 364.
49. Н. А. Измайлов, Ю. Ф. Рыбкин, ДАН УССР, **1962**, 69, 1071.
50. R. H. Boyd, J. Phys. Chem., **67**, 737 (1963).
51. N. C. Deno, H. J. Peterson, E. Saebel, Там же, **65**, 199 (1961).

52. Ю. Ф. Рыбкин, Н. Ф. Шевченко, *Электрохимия*, **1**, 46 (1965).
53. B. Gutbezahl, E. Grunwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 559 (1953).
54. Ю. В. Моисеев, М. И. Винник, *Ж. структ. химии*, **4**, 336 (1963).
55. Г. Харнед, Б. Оуэн, *Физическая химия растворов электролитов*, ИЛ, М., 1952.
56. Р. Робинсон, Р. Стокс, *Растворы электролитов*, ИЛ, М., 1963.
57. W. F. Giaque, E. W. Horning, J. E. Kunzler, T. R. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 62 (1960).
58. Landolt-Börnstein, *Phys. Chem. Tabellen*, 3-й добавочный том, 1936.
59. K. N. Vascombe, R. P. Bell, *Disc. Faraday Soc.*, **24**, 158 (1957).
60. P. A. H. Wyatt, Там же, **24**, 163 (1957).
61. E. Högfeldt, *Acta chem. scand.*, **14**, 1627 (1960).
62. K. L. Elmore, C. M. Mason, I. H. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2528 (1946).
63. С. Г. Энтелис, Н. М. Чирков, *ЖФХ*, **31**, 1311 (1957).
64. N. C. Deo, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 244 (1954).
65. Н. Г. Зарахани, М. И. Винник, *ЖФХ*, **36**, 917 (1962).

Институт химической физики
АН СССР, Москва
