

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 жидкокомплексных 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, ионизуются. В большинстве случаев ионизованная форма обладает большей реакционной способностью по сравнению с неионизированной 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):

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

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

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  $a_{H^+} \frac{f_M}{f_{M^+}}$ . В водных растворах сильных кислот протоны находятся в виде ионов гидроксония, поэтому активность протонов  $a_{H^+}$  необходимо выразить через концентрацию ионов гидроксония  $C_{H_3O^+}$  и коэффициент  $f_{H^+}$  активности протонов  $f_{H^+}$ .

$$a_{H^+} \frac{f_M}{f^*} = C_{H_3O^+} \cdot f_M \cdot \frac{f_{H^+}}{f^*}$$

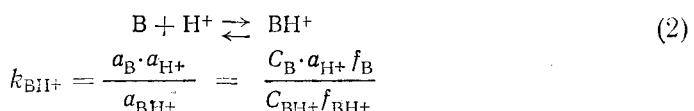
Наблюдаемая на опыте пропорциональность между  $k_{\text{эфф}}$  и концентрацией ионов гидроксония  $C_{H_3O^+}$  в сильно разбавленных растворах кислот связана с постоянством отношения  $\frac{f_M \cdot f_{H^+}}{f^*}$ .

В концентрированных водных растворах сильных кислот  $k_{\text{эфф}}$  возрастает более резко, чем концентрация ионов гидроксония. Это связано с увеличением отношения  $\frac{f_M \cdot f_{H^+}}{f^*}$ . Следовательно, чтобы предсказать, как изменится катализическая активность кислотной среды при изменении концентрации кислоты, необходимо знать, как при этом изменяется величина  $a_{H^+} \frac{f_M}{f^*}$ . Коэффициент активности неионизированной 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 ионизированной форме реагента. Поэтому можно принять, что коэффициенты активности активированных частиц  $f^*$  и протонизированной формы  $f_{M^+}$  изменяются одинаково при изменении состава среды. Принимая такое допущение, можно в уравнении (1)  $f^*$  заменить на  $f_{M^+}$ .

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

Изменение катализической активности кислотной среды определяется активностью протонов  $a_{H^+}$  и отношением коэффициентов активности неионизированной и ионизированной форм реагента. Активность протонов  $a_{H^+}$  определяется свойствами среды. Коэффициенты активности  $f_M$  и  $f_{M^+}$  отражают свойства растворенного в кислоте реагента  $M$ . Величина  $a_{H^+} \frac{f_M}{f_{M^+}}$  характеризует также соотношение концентраций протонизированной и непротонизированной форм растворенного в кислоте вещества.

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



Гамметт<sup>1</sup> 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, Д 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 ионизующей 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 степенью 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.

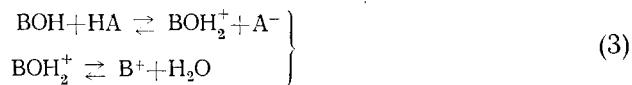
Современная техника кинетических исследований позволяет изучать процессы, где при постоянной температуре константа скорости варьируется только в пределах 4—5 порядков. Поэтому необходимо подобрать несколько реагентов с различной реакционной способностью. Однако в таком случае нет полной уверенности в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

Количественная характеристика ионизующей способности водных растворов сильных кислот в широком диапазоне концентраций может быть получена при использовании индикаторного метода, предложенного Ганчешем<sup>2</sup> и подробно разработанного Гамметтом. Индикатором называется химическое вещество, ионизующееся 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  $\text{BH}^+$ , а также катионы  $\text{B}^+$ , образующиеся при дегидратации ионов  $\text{BOH}_2^+$ , 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 ионизующей способности среды по какому-либо механизму ионизации следует выбирать индикаторы, ионизующиеся 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  $k_{\text{BH}^+}$  процесса (2) принятая Гамметтом за меру силы основания. Отрицательный логарифм величины  $k_{\text{BH}^+}$  обозначается через  $\text{pK}_{\text{BH}^+}$ :

$$\text{pK}_{\text{BH}^+} = -\lg k_{\text{BH}^+}$$

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

Гамметт предложил назвать величину  $a_{\text{H}^+} \frac{f_{\text{B}}}{f_{\text{BH}^+}}$  кислотностью среды.

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

$$h_0 = a_{\text{H}^+} \frac{f_{\text{B}}}{f_{\text{BH}^+}} ; \quad H_0 = -\lg h_0$$

Если прологарифмировать уравнение для константы  $k_{\text{BH}^+}$  (2) и заменить  $-\lg k_{\text{BH}^+}$  через  $\text{pK}_{\text{BH}^+}$  и  $-\lg a_{\text{H}^+} \frac{f_{\text{B}}}{f_{\text{BH}^+}}$  через  $H_0$ , получим уравнение, связывающее функцию кислотности среды с отношением концентраций ионизированной и неионизированной форм индикатора

$$H_0 = \text{pK}_{\text{BH}^+} + \lg \frac{C_{\text{B}}}{C_{\text{BH}^+}} \quad (5)$$

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 ( $k_{\text{BH}^+}$ ) и соотношение концентраций неионизированной и ионизированной форм  $\frac{C_{\text{B}}}{C_{\text{BH}^+}}$  в данной среде. Концентрации  $C_{\text{B}}$  и  $C_{\text{BH}^+}$  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  $C_{\text{B}}/C_{\text{BH}^+}$

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 гидроксия. В таких растворах кислотность среды равна концентрации водородных ионов, а  $H_0$  равно pH.

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, аминоазобензол (обозначим его символом B) уже заметно ионизован в  $10^{-4} \text{ m}$  растворе  $HCl^*$  и практически полностью ионизован в  $0,024 \text{ m}$   $HCl$ . Из зависимости  $\lg C_B/C_{BH^+}$  для аминоазобензола 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 аминоазобензол. Этот индикатор (обозначим его символом C) только частично ионизован в  $1 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-2} \text{ m}$   $HCl$  и полностью ионизуется в более концентрированных растворах, где  $-\lg C_{H_3O^+}$  уже не равно pH.

Сопоставим логарифмы отношений концентраций неионизированной и ионизированной форм для упомянутых выше двух индикаторов (например, B и C) 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 C, если известны  $pK_{BH^+}$  другого индикатора B 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  $pK_{BH^+}$  аминоазобензола 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 <sup>3</sup>  $pK_{BH^+}$  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 ионизированной формы  $f_{BH^+}$  изменяется согласно закону Дебая — Гюкеля. 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 неионизированной и ионизированной 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  $HCl$  —  $H_2O$  от разбавленных растворов до 16 M  $HCl$ , необходимо иметь 7—8 индикаторов, а для измерения  $H_0$  системы  $H_2SO_4$  —  $H_2O$  от разбавленных растворов до 100%  $H_2SO_4$  требуется 10—12 индикаторов.

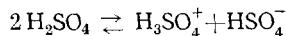
## 2. Индикаторы для измерения функции кислотности

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: неионизированной и ионизированной.

Для установления механизма ионизации обычно пользуются данными по криоскопии и электропроводности. Ионизующим растворителем служит 100% серная кислота. Индикаторы, выбранные Гамметтом для измерения  $H_0$ , исследовались криоскопическим методом в работах Гамметта и его сотрудников<sup>6</sup>, а также в работах других авторов<sup>7</sup>. В работе<sup>7</sup> 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 ионизированной и неионизированной 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<sup>8,9</sup>. В 78—80%  $H_2SO_4$  концентрация анионов  $HSO_4^-$  составляет 10,6 моль/л при 25°<sup>10,11</sup>.

\* Здесь и далее указаны весовые проценты кислот.

ТАБЛИЦА 1\*

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

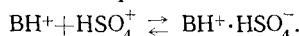
Наименование индикатора	$pK_{BH^+}$ в $HCl-H_2O$	$pK_{BH^+}$ в $HBr-H_2O$	$pK_{BH^+}$ в $HClO_4-H_2O$	$pK_{BH^+}$ в $H_2SO_4-H_2O$	$pK_{BH^+}$ в $HNO_3-H_2O$	$pK_{BH^+}$ в $H_2O_2-H_2O$
<i>p</i> -Аминоазобензол	+2,82	—	+2,82	—	—	—
<i>m</i> -Нитроанилин	+2,50	—	+2,50	—	—	—
2,4-Дихлоранилин	+2,0	—	—	—	—	—
Бензолазидифениламин	+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	—	—	—	—	—
<i>N,N</i> -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 меди<sup>4</sup> при 20—80°. Недавно были опубликованы новые данные<sup>5</sup> 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: неонизированной формы, протонизированной 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 удается 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  $\frac{k_{\text{эфф}}}{h_0} = \text{const}$ , 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  $k_{\text{эфф}}$  от  $H_0$  в столь широком диапазоне  $H_0$  при условии, чтобы  $C_{BH^+} \ll C_B$ . Пока можно привести единичный пример. Это гидролиз  $\beta$ -пропиолактона в серной кислоте. Гидролиз  $\beta$ -пропиолактона\* изучали в водных растворах серной кислоты от разбавленных до 65%  $H_2SO_4$ . При  $25^\circ$   $k_{\text{эфф}}$  возрастает пропорционально кислотности среды<sup>13</sup>. 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 неионизированной формы  $C_B$ . Концентрацию ионизированной 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 ионизированной 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  $\beta$ -пропиолактона протекает по сложному механизму. Наблюдаемая на опыте константа скорости, как показали Лонг и сотрудники<sup>12</sup>, представляет собой сумму коэффициентов 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.

Бензальцетофенон в крепких растворах серной кислоты неустойчив и подвергается изомеризации<sup>14</sup>. Он неустойчив также в растворах полифосфорной кислоты<sup>15</sup>. 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.

Бензальцетофенон, антрахинон и *p*-нитродифениламин непригодны для измерения кислотности среды. У N-замещенных нитроанилинов аномально падает концентрация неионизованной формы в водных растворах серной<sup>16</sup> и азотной<sup>17</sup>, а также в растворах серной кислоты, в уксусной кислоте<sup>18</sup>. 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 ионизированной и неионизированной 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 ионизированной 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 (ионизированной или неионизированной) определяют в растворах кислоты с такой кислотностью, где одна из форм практически отсутствует. При вычислении  $C_B$  и  $C_{B^{+}}$  принимается, что коэффициент поглощения форм  $B$  и  $B^{+}$  не зависит от состава среды в интервале концентраций кислоты, при котором проводят измерения. Во избежание возможного эффекта, вызванного изменением среды, коэффициент поглощения неионизированной формы определяют в растворах кислоты, в которых отношение  $C_B/C_{B^{+}} \sim 100$ , а коэффициент поглощения ионизированной формы — в растворах с  $C_B/C_{B^{+}} \sim 0,01$ . 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 кислоты<sup>19</sup>. Этот индикатор имеет максимум поглощения при 360  $\text{мк}$ , принадлежащий неионизированной форме. В растворах серной кислоты, содержащих менее 67%  $H_2SO_4$ , индикатор находится практически полностью в виде неионизированной 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 неионизированной и ионизированной форм.

Положение максимума поглощения практически не изменяется в интервале 59—98%  $H_2SO_4$ , где происходит ионизация этого вещества. Если коэффициенты поглощения ионизированной и неионизированной 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  $C_V/C_{VH^+}$ . Как видно из данных табл. 2, величины  $C_V/C_{VH^+}$  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  $C_V/C_{VH^+}$ , 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*-нитродифениламина<sup>20</sup>. В случае *o*-нитроанилина, 2,4-динитроанилина, 2,4,6-тринитроанилина и *p*-нитроанилина при 25° отношение  $C_V/C_{VH^+}$  практически не зависит от длины волны при  $\lambda > \lambda_{\text{макс}}$ <sup>19</sup>.

В растворах 2,4-динитроанилина в крепкой фосфорной кислоте и полифосфорных кислотах<sup>15</sup> 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: интенсивность 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  $\lg C_V/C_{VH^+}$ , 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-нитроанилина<sup>19</sup>, где практически не наблюдается смещения максимума поглощения. В табл. 2

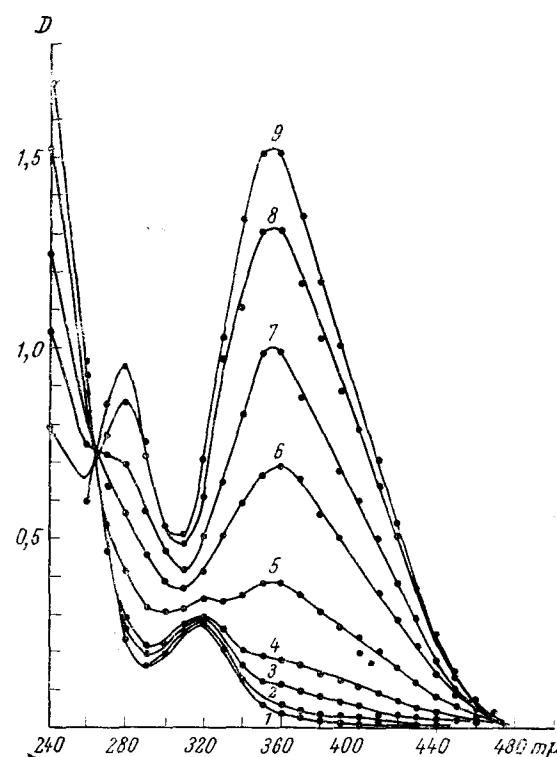


Рис. 1. Спектры поглощения 6-бром-2,4-динитроанилина в водных растворах серной кислоты, содержащих от 58,86 до 98,21% (1 — 98—21%, 2 — 85,24%, 3 — 82,72%, 5 — 79,93%, 6 — 77,5%, 7 — 75,36%, 8 — 72,18%, 9 — 58,96%)  $H_2SO_4$ . Оптические плотности  $D$  получены для одной и той же концентрации индикатора. Данные работы<sup>19</sup>

приведены величины  $C_B/C_{BH^+}$  6-бром-2,4-динитроанилина, вычисленные для различных длин волн, и по площади контура поглощения, взятые из работы<sup>19</sup>.

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 Шатенштейна<sup>2</sup>. 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  $\lambda_{\max}$  в сторону больших длин волн

$H_2SO_4$ , %	Длина волны, $\mu$	$\lg \frac{C_B}{C_{BH^+}}$	$H_2SO_4$ , %	Длина волны, $\mu$	$\lg \frac{C_B}{C_{BH^+}}$	$H_2SO_4$ , %	Длина волны, $\mu$	$\lg \frac{C_B}{C_{BH^+}}$
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 площади	+0,30
82,72	280	-1,03	77,51	280	-0,06	75,36	280	-
	360	-0,96		360	-0,1		360	-
	370	-0,90		370	-0,05		370	-
	380	-0,90		380	-0,04		380	-
	390	-0,87		390	-0,02		390	-
	400	-0,83		400	-0,01		400	-
	410	-0,82		410	+0,01		410	-
	420	-0,80		420	-0,08		420	-
	430	-0,70		430	+0,14		430	-
	440	-0,66		440	+0,19		440	-
	450	-0,64		450	+0,29		450	-
	по площади	-0,95		по площади	-0,08		по площади	-

Пауль и Лонг<sup>21</sup> 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.

#### a. Серная кислота

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

однократно подтверждалась и в более поздних исследованиях<sup>20, 22, 23</sup>. Однако для более концентрированных растворов в работе<sup>1</sup> функция кислотности была определена с большой погрешностью, так как в качестве индикаторов использовались бензальцетофенон 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<sup>24</sup> 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  $lg C_B/C_{BH^+}$  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<sup>19</sup>, несколько отличаются от данных работы<sup>24</sup>. Так как в работе<sup>19</sup> величину  $C_B/C_{BH^+}$  определяли по площади контура кривой поглощения, есть основание считать их более точными. Для измерения кислотности

ТАБЛИЦА 3  
Функция кислотности серной кислоты при 25°

$H_2SO_4$ , %	$H_\theta$	$H_2SO_4$ , %	$H_\theta$	$H_2SO_4$ , %	$H_\theta$
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<sup>25</sup>. Иоргенсон и Гартер<sup>24</sup> предлагают для этой цели также 3-бром-2,4,6-тринитроанилин и 3-хлор-2,4,6-тринитроанилин. С увеличением концентрации кислоты отношение  $C_B/C_{BH^+}$  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<sup>24</sup>) и 2,4,6-тринитроанилину\* (по данным работы<sup>9</sup>), причина этого пока не выяснена. Возможно, что это связано

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

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  $25^\circ$  для водных растворов серной кислоты по данным работы<sup>19</sup>. Функцию кислотности серной кислоты при повышенных температурах измеряли в работе Гельбштейна, Щегловой и Темкина<sup>22</sup> 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 использованы<sup>22</sup> 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<sup>23, 26</sup> и в работе<sup>9</sup>. 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 ионизуются 2,4-динитротолуол, *m*-нитроанилиний ион<sup>26</sup> (присоединение второго протона к *m*-нитроанилину). Тринитробензол и 2,4,6-тринитротолуол ионизуются только на 20—30% в 65% олеуме<sup>26</sup>. В табл. 5 приведены значения  $H_0$  для растворов олеума при  $25^\circ$ . 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 аprotонная кислота. Индикаторный метод измерения кислотности не позволяет отличить протонизацию от ионизации путем присоединения аprotонной кислоты. Точные сведения о механизме ионизации индикаторов в крепком олеуме можно было бы получить при исследовании зависимости скорости обмена индикатором (типа  $\text{RNO}_2$ ) водорода ароматического кольца на дейтерий. Следует отметить, что в разбавленном олеуме наблюдается резкий рост

ТАБЛИЦА 5  
Функция кислотности олеума при  $25^\circ$

$\text{SO}_3, \%$	$-H_0$	$\text{SO}_3, \%$	$-H_0$	$\text{SO}_3, \%$	$-H_0$
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  $\text{SO}_3$ . В более крепких растворах кислотность среды возрастает пропорционально активности серного ангидрида.

#### в. Соляная и бромистоводородная кислоты

Функция кислотности водных растворов  $\text{HCl}$  от разбавленных до 20%  $\text{HCl}$  была измерена Гамметтом и Паулем<sup>27</sup>. Результаты этой работы подтвердились и в более поздних исследованиях<sup>3, 28</sup>. Функция кислотности более концентрированных растворов измерена в работах<sup>29, 30</sup>. В качестве индикаторов применяли следующие вещества: аминоазобензоль; 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  $\text{p}K_{\text{Bn}^+}$  перекрываются, удовлетворительно соблюдается постоянная разность  $\lg C_{\text{Bn}}/C_{\text{Bn}^+}$  для этих индикаторов.

В табл. 6 приведены величины  $H_0$  для водных растворов  $\text{HCl}$  при 22—26°. В табл. 7 приведены величины функции кислотности соляной кислоты для температур: 40, 60 и 80° по данным работы<sup>28</sup>.

Для измерений функции кислотности растворов бромистоводородной кислоты<sup>30</sup> 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%  $\text{HClO}_4$  до 63,8%  $\text{HClO}_4$  была измерена Гамметтом и Дейралом<sup>1</sup>. 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 перекрывает с 4-хлор-2-нитроанилином и 2,4-дихлор-6-нитроанилином. Однако вычислить его  $pK_{BH^+}$  не представляется возможным, так как разность

$\lg \frac{C_B}{C_{BH^+}}$  для *p*-нитроазобензола и дру-

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, вес. %	$H_0$		
	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	-0,43	-0,24	-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 работе<sup>28</sup>  $pK_{BH^+}$  *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 индикатора в работе<sup>1</sup> измеряли в довольно концентрированных растворах хлорной кислоты ( $\frac{C_{BH^+}}{C_B} > 10$ ).

ется возможным, так как разность  $\lg C_B / C_{BH^+}$  для *p*-нитроазобензола и других индикаторов изменяется с концентрацией кислоты. Боннер и Локгарт<sup>31</sup> 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 Уэя<sup>32</sup>, в которой вновь измерена кислотность водных растворов  $HClO_4$  при 25° в интервале от 4,9 до 78,6%  $HClO_4$ . Использованы 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-дinitроанилин; 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 работы<sup>32</sup> для разбавленных растворов отличаются от данных работы<sup>1</sup>. 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, ионизующихся в растворах, где  $H_0 = -\lg m_{H_3O}^+$ . Для этой цели можно использовать

ТАБЛИЦА 8  
Функции кислотности водных растворов\* HBr при 22—26°

HBr, %	$H_0$	HBr, %	$H_0$	HBr, %	$H_0$
0,1	+4,9	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 работе<sup>30</sup> использовали значения  $pK_{BH^+}$  индикаторов по данным<sup>27</sup>. При составлении этой таблицы  $pK_{BH^+}$  вычисляли путем сопоставления значений  $\lg C_B / C_{BH^+}$  для двух индикаторов в одном и том же растворе.  $pK_{BH^+}$   $\sigma$ -нитроанилина вычисляли по формуле:  $pK_{BH^+} = -\lg \frac{C_B}{C_{BH^+}} - \lg nH_3^+$  для диапазона  $3,34 \cdot 10^{-2}$ — $0,158$  м HBr.

ТАБЛИЦА 9\*  
Функции кислотности водных растворов  $HClO_4$  по данным<sup>31,32</sup> 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  $pK_{BH^+}$   $\sigma$ -нитроанилина равно  $-0,29$ .

К сожалению, этот индикатор не применяли в последних исследованиях. В работе<sup>1</sup> применяли колориметр, а в<sup>31,32</sup> — 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 катализитической 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 работе<sup>27</sup>. Для

измерений использовались *p*-нитроанилин; *o*-нитроанилин и 4-хлор-2-нитроанилин. Даубер и Виатт<sup>17</sup> измеряли кислотность в широком интервале концентраций от 0,12 до 99,4%  $\text{HNO}_3$ . 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%  $\text{HNO}_3$  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%  $\text{HNO}_3$  использовались 2,6-дихлор-4-нитроанилин; 2,4-дихлор-6-нитроанилин; *N*, *N*-диметил-2,4,6-тринитроанилин и 4,4-динитродифениламин. Величину  $\text{pK}_{\text{BH}^+}$  *p*-нитроанилина определяли по уравнению  $\text{pK}_{\text{BH}^+} = \lg \frac{C_{\text{BH}^+}}{C_{\text{B}}} - \lg m_{\text{H}_3\text{O}^+}$ ,  $\text{pK}_{\text{BH}^+}$  других индикаторов 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%  $\text{HNO}_3$ . В более разбавленных растворах для измерений применяли 2,4-дихлор-6-нитроанилин.

ТАБЛИЦА 10

Ионизация 4,4-динитродифениламина в азотной кислоте<sup>17</sup> при 20°

$\text{HNO}_3$ , %	$\lg \frac{C_{\text{BH}^+}}{C_{\text{B}}}$	$\text{HNO}_3$ , %	$\lg \frac{C_{\text{BH}^+}}{C_{\text{B}}}$
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

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

ТАБЛИЦА 11

Функция кислотности растворов азотной кислоты в воде при 20°

$\text{HNO}_3$ , %	$H_0$	$\text{HNO}_3$ , %	$H_0$	$\text{HNO}_3$ , %	$H_0$
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 работы<sup>17</sup>, что для растворов, содержащих более 64,5%  $\text{HNO}_3$ , пока нет достоверных значений  $H_0$ . В интервале 83,7—99,4%  $\text{HNO}_3$

использовали 4,4-динитродифениламин. По изменению его  $\lg C_{\text{В}}/C_{\text{ВН}^+}$  можно вычислить изменение  $H_0$  (см. табл. 10). Для определения его  $pK_{\text{ВН}^+}$  необходимо найти индикаторы, с помощью которых можно было бы определить  $H_0$  в интервале 60—90%  $\text{HNO}_3$ .

В табл. 11 приведены значения  $H_0$  для системы  $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ .

е. *Фосфорная кислота и полифосфорные кислоты*

Гельброннер и Вебер<sup>33</sup> измерили при 20° функцию кислотности водных растворов фосфорной кислоты, содержащих от 0,6 до 85,5%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Функцию кислотности таких растворов и более концентрированных при 20° и более высоких температурах измеряли в работах<sup>28, 34</sup>. Даунинг и Пирсон<sup>15</sup> 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  $\text{P}_2\text{O}_5$  в воде и, особенно, полифосфорных кислот возникают эксперименталь-

ТАБЛИЦА 12 \*

Значения  $H_0$  для системы  $\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  при 22—26°

$\text{H}_3\text{PO}_4$ , %	$\text{P}_2\text{O}_5$ , %	$H_0$	$\text{H}_3\text{PO}_4$ , %	$\text{P}_2\text{O}_5$ , %	$H_0$	$\text{P}_2\text{O}_5$ , %	$H_0$
10	7,24	+0,65	57	41,3	-1,63	76	-5,42
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	39,9	-1,51		74	-4,85		
				75	-4,98		

\* При составлении таблицы принято  $pK_{\text{ВН}^+}$  *p*-нитроанилин равным +1,0;  $pK_{\text{ВН}^+}$  остальных индикаторов определены обычным путем.

ные трудности. Как известно, растворы  $\text{P}_2\text{O}_5$  в ортофосфорной кислоте, а также водные растворы фосфорного ангидрида в воде, по составу близкие к  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , состоят из смеси ортофосфорной, пирофосфорной и полифосфорных кислот<sup>35</sup>. Возможно, что благодаря медленно устанавливающемуся равновесию различные исследователи имели дело с растворами одинакового заданного содержания  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , но отличающихся по составу отдельных компонентов. Именно этим в основном можно объяснить несоответствие в значениях  $H_0$ . Для измерения функции кислотности системы  $\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  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 поглощения<sup>15</sup> 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  $20^\circ$  для растворов  $P_2O_5$  в воде по данным<sup>15, 28, 34</sup>. Функция кислотности растворов, содержащих от 43,45 до 72,85%  $P_2O_5$  измерена с помощью 2,4-дихлор-6-нитроанилина колориметрическим методом<sup>34</sup> и с 2,4-динитроанилином спектрофотометрически<sup>15</sup>. 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 работе<sup>36</sup>. 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 сотрудниками<sup>37</sup>. 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*-нитродифениламино (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 работы<sup>37</sup> 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 жидким 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 работы<sup>36</sup>.

### з. Метансульфоновая кислота $CH_3SO_3H$

Кислотность водных растворов метансульфоновой кислоты при  $25^\circ$  в интервале 0—100% измеряли в работе<sup>20</sup>. 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  $C_{\text{B}}/C_{\text{Bn}^+}$  для 6-бром-2,4-динитроанилина. При вычислении  $H_0$  авторы пришли, что у *p*-нитроанилина, *o*-нитроанилина и 4-хлор-2-нитроанилина  $\text{pK}_{\text{Bn}^+}$  в метансульфоновой, такое же как в соляной и серной кислотах.

Величины  $\text{pK}_{\text{Bn}^+}$  2,4-дихлор-6-нитроанилина и 6-бром-2,4-динитроанилина вычисляли по экстраполяции. Оказалось, что в таком случае  $\text{pK}_{\text{Bn}^+}$  этих веществ сильно отличаются от значений для серной кислоты, полученных прямыми измерениями. В связи с тем, что  $\text{pK}_{\text{Bn}^+}$  не определяли путем перекрывания одинаковых 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 $\text{DCl}$ и $\text{D}_2\text{SO}_4$ в $\text{D}_2\text{O}$

ТАБЛИЦА 14  
Функция кислотности водных растворов фтористоводородной кислоты при  $25^\circ$

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

В некоторых кинетических исследованиях используются растворы кислот в окиси дейтерия  $\text{D}_2\text{O}$ . В связи с этим необходимо иметь сведения о величинах  $H_0$  для таких систем. Гекфельдт и Бигеляйзен<sup>38</sup> измерили функцию кислотности для растворов  $\text{DCl}$  в  $\text{D}_2\text{O}$  в диапазоне  $10^{-4}$ —1 M  $\text{DCl}$  и  $\text{D}_2\text{SO}_4$  в  $\text{D}_2\text{O}$  в диапазоне  $10^{-4}$ —12 M  $\text{D}_2\text{SO}_4$  при  $22 \pm 2^\circ$ . Для изме-

ТАБЛИЦА 15

Функция кислотности водных растворов метансульфоновой кислоты при  $25^\circ$   
по данным работы<sup>20</sup>

$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}, \%$	$H_0$	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}, \%$	$H_0$	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}, \%$	$H_0$
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	-7,41
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  $\text{HCl}$  в  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{DCl}$  в  $\text{D}_2\text{O}$  (от  $10^{-4}$  и до 1 M) и растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{SO}_4$  в  $\text{D}_2\text{O}$  (от  $10^{-1}$  до 12 M). Для более концентрированных растворов кислот в  $\text{D}_2\text{O}$  кислотность не измеряли.

$\text{pK}_{\text{Bn}^+}$  для растворов в  $\text{D}_2\text{O}$  больше, чем для растворов в  $\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{pK}_{\text{Bn}^+}$  в  $\text{D}_2\text{O}$  больше, чем в воде для аминоазобензола; 2,4-ди-

хлоранилина; бензолазодифениламина; *p*-нитроанилина; дифениламина; *o*-нитроанилина; 4-хлор-2-нитроанилина на 0,5—0,6 единиц; для *p*-нитро-дифениламина — 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 алкалиметрическим титрованием, либо по электропроводности. Метод электропроводности<sup>39</sup> используется, главным образом, для определения концентрации серной кислоты в растворах, содержащих более 99 %  $H_2SO_4$ . В алкалиметрическом 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 единиц — 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 единицы<sup>29</sup>. Однако в некоторых случаях достигнута и точность  $\pm 0,003$ , если  $C_B/C_{BH^+}$  определяют по нескольким длинам волн<sup>9</sup>.

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

$$(pK_{BH^+})_1 = -\lg C_{H_2O^+} + \lg \frac{C_B}{C_{BH^+}}.$$

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:

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

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 существенна 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  $\sim 200$  ккал/моль, концентрация свободных протонов в водных растворах кислот ничтожно мала; протоны находятся в виде ионов гидроксонаия  $H_3O^+$ . 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 гидроксонаия и молекулы недиссоциированных кислот  $HA$ , находящиеся в равновесии друг с другом:



Ионизацию вещества В можно выразить уравнениями:



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

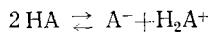
$$h_0 = a_{H^+} \frac{f_B}{f_{BH^+}} = \frac{a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}} \cdot \frac{f_B}{f_{BH^+}}; \quad h_0 = \frac{1}{k_4} \cdot \frac{a_{HA}}{a_{A^-}} \cdot \frac{f_B}{f_{BH^+}}$$

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 соблюдаются гипотеза Гамметта о равенстве отношений коэффициентов ненонизированной и ионизированной форм вещества.

В неводных растворах ионизация кислот заключается в переходе протона от кислоты НА к молекуле растворителя. В спиртовых растворах образуются ионы аллоксония  $\text{ROH}_2^+$ , в эфирных растворах — ионы  $\text{RR}'\text{O}^+\text{H}$ . В чистых кислотах ионы образуются в процессе автопротолиза:



Кислотность неводных растворов должна быть связана со свойствами ионов типа  $\text{ROH}_2^+$ ,  $\text{RR}'\text{O}^+\text{H}$ ,  $\text{H}_2\text{A}^+$  и отношением  $\frac{f_B}{f_{\text{BH}^+}}$  индикаторов,

использующихся для измерения  $H_0$ . Известно, что даже сильно концентрированные водные растворы соляной кислоты<sup>40, 41</sup> полностью диссоциированы. Хлорная кислота<sup>42, 43</sup> 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<sup>10, 11</sup> и азотная<sup>44</sup> кислоты неполностью диссоциированы. Концентрация ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ , анионов и недиссоциированных молекул НА 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  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Для растворов полностью диссоциированных кислот с диапазоном концентраций 1—10 моль/л

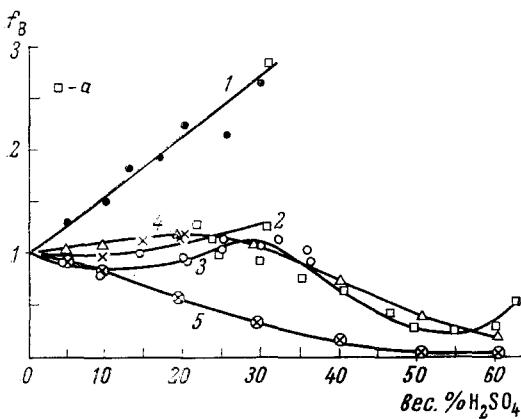


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость коэффициентов активности  $f_B$  ненонионизированной 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 разделению вещества между двумя фазами; остальные опыты — по растворимости

Рис. 3. Зависимость коэффициентов активности  $f_B$  неионизированной формы индикаторов от концентрации серной кислоты: 1 — 2,4-дinitроанилин, 2 — 2,4,6-тринитроанилин, 3 — *p*-бензоилдифенил.

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

$C_{\text{H}_3\text{O}^+}$  возрастает в 10 раз, а кислотность среды — на несколько порядков. Очевидно, главной причиной изменения величины  $H_0$  является не изменение  $C_{\text{H}_3\text{O}^+}$ , а изменение коэффициентов активности. Коэффициенты активности

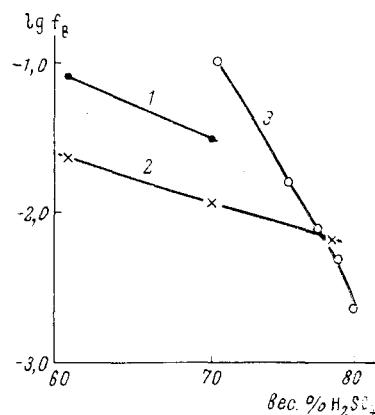


Рис. 3

отдельных ионов, в принципе, не могут быть измерены термодинамическими методами. Кислотность  $h_0$  включает коэффициент активности неионизированной 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 работы<sup>45-47</sup>. В разбавленных растворах коэффициенты активностей неионизированной 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 ионизированной и неионизированной 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:

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

Соотношение Гамметта соблюдается также и при ионизации уже протонизованных оснований<sup>48</sup> и при протонизации анионов, например пикриновой кислоты<sup>50, 51</sup>:

$$\frac{f_B}{f_{BH^+}} = \frac{f_{BH^+}}{f_{BH_2^{2+}}} = \frac{f_{A^-}}{f_{AH}}$$

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

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

Следовательно, если величина соотношения (11) зависит от состава раствора, то по сравнению с коэффициентом активности неионизированной 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.

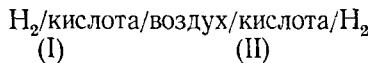
Коэффициент активности характеризует изменение свободной энергии вещества. Если отношение (11) зависит от состава растворителя, то можно считать, что изменение свободной энергии иона есть сумма двух частей. Одна часть ( $\Delta F_1$ ) равна изменению свободной энергии неионизо-

ванной частицы; другая часть ( $\Delta F_2$ ) 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 ионизированной 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 ионизированных 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 ионизированной 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  $f_B/f_{BH^+}$  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  $\Delta F_2$  в эту сумму можно пренебречь.

Таким образом приходим к выводу<sup>46</sup>, что отношение  $f_B/f_{BH^+}$  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 Шевченко<sup>52</sup> 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 ионилловым). 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 спирта<sup>49</sup>. 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  $f_B/f_{BH^+}$  от концентрации сильной кислоты в водном растворе. Точка зрения о постоянстве отношения  $f_B/f_{BH^+}$  в водных растворах сильных кислот была высказана Гутбецалем и Грюнвальдом<sup>53</sup> 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 кислот<sup>50</sup>.

## 6. Связь между кислотностью среды и термодинамической активностью воды

В водных растворах, в которых сильные кислоты полностью ионизованы, кроме ионов гидроксияния имеются анионы и молекулы воды. В таких системах свойства ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  определяются свойствами воды и анионов  $\text{A}^-$ . Если справедлив вывод о независимости отношения  $f_{\text{B}}/f_{\text{B}^+}$  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  $C_{\text{A}^-}$  — концентрация анионов,  $f_{\text{A}^-}$  — 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<sup>40, 41</sup>, и хлорная кислоты<sup>42</sup> 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 растворе<sup>54</sup>. Молекулы воды, входящие в сольватные оболочки анионов и ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ , 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  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Поэтому имеет смысл сопоставить величины  $f_{\text{A}^-}$  для растворов с одинаковой моляльностью. Коэффициент активности анионов можно вычислить по уравнению (13).

Чтобы вычислить коэффициент активности  $f_{\text{A}^-}$  для растворов азотной кислоты в воде следует учесть степень диссоциации кислоты. Степень диссоциации  $\text{HNO}_3$  в воде взята из работы<sup>44</sup>. В разбавленных растворах серной кислоты имеются анионы  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{HSO}_4^-$ . Стандартное состояние для растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в воде выбирают таким образом, чтобы коэффициент активности ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  были равны единице в сильно разбавленных растворах. В крепких растворах кислоты концентрация  $\text{SO}_4^{2-}$  мала<sup>10, 11</sup> и ионизованная кисло-

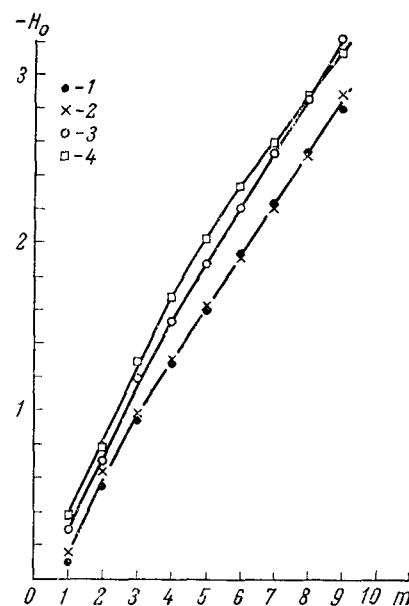


Рис. 4. Зависимость  $H_0$  от молярной концентрации  $m$  сильных кислот  
1 —  $\text{HCl}$ , 2 —  $\text{HBr}$ , 3 —  $\text{HClO}_4$ , 4 —  $\text{H}_2\text{SO}_4$

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
$\text{HClO}_4$	$\lg \frac{a_{\text{HClO}_4}}{h_0}$	-	-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
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\lg \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{h_0}$	-	-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
$\text{HNO}_3$	$\lg \frac{a_{\text{HNO}_3}}{h_0}$	-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<sup>55</sup>, бромистоводородной<sup>30</sup>, хлорной<sup>56</sup>, серной<sup>57</sup>, азотной<sup>58</sup>. При вычислении  $f_{\text{NO}_3^-}$  учитывалась степень диссоциации азотной кислоты по данным<sup>44</sup>.

та находится в виде анионов  $\text{HSO}_4^-$ . В этом случае константа равновесия  $k_4$  не равна единице. В случае серой кислоты можно вычислить произведение  $k_4 \cdot f_{\text{A}^-}$ . В табл. 16 приведены активности анионов водных растворов: от 0,1 до 12 $m$  для  $\text{HCl}$  и  $\text{HBr}$ ; от 0,5 до 12 $m$  для  $\text{HClO}_4$ , от 0,1 до 10 $m$  для  $\text{HNO}_3$  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  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HClO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4^*$ . Так как именно в упомянутом интервале активности анионов изменяются неодинаково, то можно сделать вывод о том, что изменение  $\frac{h_0}{C_{\text{H}_2\text{O}^+}}$  связано не с изменением  $a_{\text{A}^-}$ , 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°

$a_{\text{H}_2\text{O}}$	$H_0$					
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{HCl}$	$\text{HBr}$	$\text{HClO}_4$	$\text{HNO}_3$	$\text{H}_3\text{PO}_4$
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	—	-3,45	-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	-3,43
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 работы<sup>57</sup> для соляной кислоты<sup>41</sup>; для бромистоводородной кислоты из<sup>41</sup>; для хлорной из<sup>58</sup>; азотной из<sup>58</sup>; фосфорной из<sup>62</sup>.

приведены величины  $H_0$  при одинаковых активностях воды. Для растворов серной (от 11 до 57,8%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и хлорной (от 11,3 до 54,6%  $\text{HClO}_4$ ), 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  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HClO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  практически одинакова

\* На это впервые обратили внимание Бескомб и Белл<sup>59</sup>.

\*\* В работах Внатта<sup>60</sup> и Гекфельдта<sup>61</sup> сопоставлены значения  $H_0$  и  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  для различных кислот.

при одних и тех же значениях  $a_{H_2O}$ . 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%  $H_3PO_4$ , возрастают кислотность среды по мере уменьшения содержания воды в растворе. В то же время активность аниона  $Cl^-$  остается практически постоянной<sup>63</sup>. 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 Брандом<sup>25</sup>:

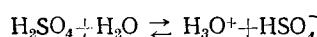
$$-\lg \frac{C_{H_2SO_4}}{C_{HSO_4^-}} + \lg k = H_0 \quad (14)$$

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  $f_{HSO_4^-}$  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 пары<sup>11</sup>.

Химические сдвиги ЯМР протонов отражают изменение кислотности среды. Химические сдвиги ЯМР протонов зависят от природы и концентрации кислот<sup>65</sup>. Функция кислотности, а также величина  $\lg(h_0 \cdot a_{H_2O})$  соляной, хлорной, серной и азотной кислот линейно связаны с химическим сдвигом  $\sigma$ . Однако угол наклона прямой в координатах:  $[H_0; \sigma]$  и  $[\lg(h_0 \cdot a_{H_2O}); \sigma]$  зависит от природы аниона. Он изменяется в следующей последовательности  $HClO_4 > HCl > H_2SO_4 > HNO_3$ .

\* В работах<sup>25, 64</sup> 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 данных<sup>11</sup> 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. Deugir, 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. Deugir, 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. И. Б. Моисеев, М. П. Оленичев, М. И. Винник, ЖФХ (в печати).
14. D. S. Noyce, W. A. Pryor, R. 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. Медвецкая, М. И. Винник, ЖФХ, **40**, 339 (1966).
20. K. N. Baskcombe, 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. Мияева, Там же, **3**, 2011 (1958).
24. M. J. Jorgenson, D. R. Hartter, 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. Bopp, 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. Baskcombe, I. C. McCoubrey, J. Chem. Soc., **1956**, 1286.
37. H. H. Hyman, M. Kilpatrick, I. I. Katz, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3668 (1957).
38. E. Höglfeldt, 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. Карапников, ЖФХ, **28**, 1331 (1954).
41. L. Ochs, I. Guegon, M. Magat, J. phys. et radium, **1**, 85 (1940).
42. H. S. Gutowsky, A. Saika, J. Chem. Phys., **21**, 1688 (1953).
43. C. C. Hood, O. Redlich, C. A. Reilly, 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. Либрович, М. И. Винник, ДАН, **166**, 647 (1966).
47. L. P. Hammett, R. P. Charman, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1282 (1934).
48. T. G. Bopp, 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. Saebeg, 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. Högning, 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. Bascombe, R. P. Bell, Disc. Faraday Soc., **24**, 158 (1957).
60. P. A. H. Wyatt, Там же, **24**, 163 (1957).
61. E. Höglund, Acta chem. scand., **14**, 1627 (1960).
62. K. L. Elmoge, 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. Depo, 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

---