POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF SOME APROTIC ACIDS IN AQUEOUS AND AQUEOUS-MIXED SOLUTIONS

Нарбек Сапаевич Палванов

доцент кафедры “Фармации” Ургенчского филиала Ташкентской медицинской академии, кандидат химических наук

Санжар Йулдашевич Дусов магистр

2-курса факультета “Естественных наук” Ургенчского государственного университета

Annotation

Henderson`s method to estimate the constant acidity aprotic acids: iron (III) and aluminum (III) in water and water -mixed solvents (ethanol, propanol -1, propanol-2) 3:1. The possibility of acid-base titrimetric analysis of non these aprotic acids in these solutions. Established that the, conditions of titration improved by increasing the share of non -aqueous solvent, which reduces the dielectric constant of the medium.

Keywords: aprotic acid, iron (III) chloride and sulfate, aluminum (III) chloride and sulfate, acidity constant.

Введение

Апротонные кислоты в зависимости от места соответствующего металла в периодической системе и заряду проявляют кислотные свойства разной силы. Большинство их нитратные, хлоридные, ацетатные и сульфатные соединения хорошо растворимы в воде. Согласно литературным данным, работ по их титриметрическому кислотно-основному определению мало. С учетом их кислотных свойств в смешанном водно-неводном растворе можно титровать ионы как кислоты. В силу этого, нами проведен их титриметрический анализ в среде смешанных с водой неводных растворителях. Представлял интерес определение содержания апротонных кислот, играющих важное значение в жизнедеятельности живых организмов. Для разработки методов анализа этих апротонных кислот брали модельные растворы исследуемых веществ и титровали их на основе кислотно-основных реакций. Как было показано выше, апротонные кислоты проявляют кислотные свойства различной силы. Учитывая кислотность различных растворов апротонных кислот можно рекомендовать методы их кислотно-основного потенциометрического титрования. В водном растворе они, в основном, титруются по второй константе кислотности. Добавление к воде неводных смешивающихся с водой растворителей улучшает условия титрования апротонных кислот. При этом можно добиться того, что они могут титроваться по всем константам кислотности.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов выбраны хлоридов и сульфатов апротонных кислот железа (III) и алюминия (III). Апротонные кислоты титровали растворами гидроксида, этилата,

пропилата, изопропилата калия в различных по природе растворителей. Так, в качестве растворителей использовали этанол, пропанол-1, пропанол-2, их смеси с водой [1].

Для оценки значений pK_a использован метод Гендерсона, основанный на потенциометрическом титровании со стеклянным водородселективным и хлорсеребряным электродами. Сущность метода заключается в том, что при одинаковых условиях титруются две кислоты раствором сильной щелочи: одна из них служит стандартом, а вторая - исследуемой кислотой. Для кислоты - стандарта должна быть известна константа кислотности в данном растворителе. По результатам потенциометрического титрования строят кривые титрования и по этим кривым определяют значения потенциалов полутитрования и рассчитывают значения показателей

констант кислотности по формуле:

$$pK_x = pK_o \pm \frac{E_{1/2}^x - E_{1/2}^o}{\theta}$$

Где: pK_x – показатель константы кислотности исследуемой кислоты; pK_o – показатель константы кислотности кислоты стандарта; $E_{1/2}^x$ – потенциал полутитрования исследуемой кислоты, мВ; $E_{1/2}^o$ – потенциал полутитрования кислоты стандарта, мВ; $\theta=58$ (при 20°C) мВ или $\theta=59$ (при 25°C) мВ. В качестве кислоты стандарта использовали бензойную кислоту.

В качестве индикаторного электрода использовали водород-селективный электрод, который настраивали по методике, приложенной к рН-метру, по двум буферным растворам (в водном растворе). Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, наполненный насыщенным водным раствором дважды перекристаллизованного хлорида калия.

Полученные результаты

Определена возможность потенциометрического титрования модульных растворов хлоридов и сульфатов апротонных кислот железа (III) и алюминия (III), полученных для анализа на основе их расчетных констант кислотности в среде смесей вышеуказанных растворителей этанола, пропанола-1 и пропанол-2 с водой в соотношении 1:3. В качестве титранта использовали 0,1 Н раствор КОН, пропилата калия и изопропилата калия.

При увеличении доли неводного растворителя уменьшается диэлектрическая проницаемость среды. Значения диэлектрической проницаемости, рассчитанные по аддитивности, мало ($\pm 0,5 \div 0,7$) отличаются от значений, найденных по уравнению Шахпаронова.

В табл.1 приведены результаты определения железа (III) в виде FeCl_3 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Результаты потенциметрического определения железа (III) в средах с разной диэлектрической проницаемостью ($n=5$, $\bar{X} \pm \Delta X$, $P=0,95$)

Таблица 1.

Апротонная кислота	Растворитель	ϵ	Введено, мг	Найдено, мг	S	S_r
FeCl_3	Вода	78,3	9,51	9,47±0,25	0,20	0,021
	Этанол-вода (1:3)	64,8	9,20	9,16±0,02	0,02	0,003
	Этанол-вода (1:1)	51,3	9,20	9,18±0,04	0,03	0,003
	Этанол-вода (3:1)	37,8	9,20	9,21±0,01	0,01	0,001
	Пропанол-1-вода (1:3)	63,7	10,12	10,10±0,05	0,04	0,004
	Пропанол-1-вода (1:1)	49,2	10,12	10,11±0,04	0,03	0,003
	Пропанол-1-вода (3:1)	34,6	5,54	5,58±0,02	0,02	0,003
	Пропанол-2-вода (1:3)	63,3	9,20	9,29±0,10	0,08	0,009
	Пропанол-2-вода (1:1)	48,3	9,20	9,31±0,11	0,09	0,009
	Пропанол-2-вода (3:1)	33,3	9,20	9,33±0,16	0,13	0,014
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Этанол-вода (1:1)	51,3	18,4	18,15±0,11	0,09	0,005
	Пропанол-1-вода (1:1)	49,2	20,24	20,57±0,14	0,11	0,005
	Пропанол-2-вода (1:1)	48,3	19,32	19,55±0,39	0,31	0,016

Как видно из данных табл.1, при увеличении доли неводного растворителя (спиртов) и уменьшением диэлектрической проницаемости среды улучшаются условия титриметрического определения, что наглядно видно на уменьшении погрешностей определений. Поскольку, сульфат ионы являются более сильными основаниями, чем хлорид ионы, погрешности определения сульфатов железа больше погрешности определения хлоридов.

В табл.2, приведены результаты определения алюминия в виде AlCl_3 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Согласно данным табл.2, погрешность определения различных количеств алюминия также уменьшается при увеличении доли неводного растворителя (этанола, пропанола-1 и пропанола-2) и уменьшении диэлектрической проницаемости среды и находится в пределах точности метода.

Результаты потенциметрического определения различных форм алюминия в растворителях с разной диэлектрической проницаемостью ($n=5$, $\bar{X} \pm \Delta X$, $P=0,95$)

Таблица 2.

Апротонная кислота	Растворитель	ϵ	Введено, мг	Найдено, мг	S	S_r
AlCl_3	Вода	78,3	5,02	4,96±0,09	0,07	0,015
	Этанол-вода (1:3)	64,8	12,54	12,53±0,07	0,06	0,004
	Этанол-вода (1:1)	51,3	13,04	13,03±0,06	0,05	0,004
	Этанол-вода (3:1)	37,8	15,56	15,65±0,07	0,06	0,004
	Пропанол-1-вода (1:3)	63,7	11,54	11,66±0,06	0,05	0,004
	Пропанол-1-вода (1:1)	49,2	12,04	12,04±0,06	0,05	0,004
	Пропанол-1-вода (3:1)	34,6	15,06	15,03±0,07	0,06	0,004
	Пропанол-2-вода (1:1)	48,3	8,64	8,60±0,19	0,15	0,018
	Пропанол-2-вода (3:1)	33,3	14,34	14,36±0,16	0,13	0,009
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Этанол-вода (1:1)	51,3	21,08	21,00±0,16	0,13	0,006
	Пропанол-1-вода (1:1)	49,2	27,10	27,00±0,17	0,14	0,005

Алюминий (III) ионы являются более слабыми апротонными кислотами, чем железо (III), что и сказывается на результатах определения этих кислот. Как видно из данных табл.2, уменьшением количества кислот в исследуемом растворе относительное стандартное отклонение несколько растёт. Для алюминия оно имеет значение 0,018 для количества 8,64 мг.

Исключение составляют смеси ацетона с толуолом и тетрахлоридом углерода. В этих растворителях хотя и величина диэлектрической проницаемости ниже, относительное стандартное отклонение выше. Отсюда следует, что на точность определения оказывает влияние не только природа сопряженного основания (анион) определяемой кислоты и физические свойства растворителя, но и его химическая природа.

Выводы

1. Изучено возможность потенциметрического кислотно-основного определения этих апротонных кислот в воде и водно-смешанных растворах.
2. Полученные данные потенциметрического кислотно-основного титрования водных и водно-смешанных растворов апротонных кислот можно заключить, что исследованные кислоты хорошо титруются растворами гидроксида, этилата, пропилата, изопропилата и ацетата калия при правильно подобранном растворителе. Уменьшение величины диэлектрической проницаемости и константы автопротолиза растворителя улучшает условия потенциметрического титрования, что выражается в увеличении скачка потенциала на кривых титрования.
3. Установлено, что условия кислотно-основного потенциметрического титрования улучшаются при увеличении доли неводного растворителя, когда уменьшается диэлектрическая проницаемость среды.

Литература

1. Крешков А.П. Аналитическая химия неводных растворов. М. химия.1980.256 с.
2. Крешкова А.П., Алдарова Н.Ш., Смолова Н.Т., Туровцева Г.В. // Журнал аналит. химии. 1970. Т.25, №7. С1392-1397.
3. Худякова Т.А., Арбатский А.П. Кислотно-основные свойства электролитов и критерии их анализа. М: Химия, 1988.62
4. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах // Ж. аналит. химии. 2006. Т.61, №3, С329-330.
5. Orabi A.S., Azab H. A. Potentiometric determination of the apparent dissociation constant of 3-(cyclohexylamino)-1-propanesulfonic acid and 3-(cyclohexylamino)-2-hydroxy-1-propanesulfonic acid in various hydroorganic media // J/Chem Eng.Data. 1997. V.42. №6. P.1219-1223.
6. Палвонов Н.С. Электрометрические методы определения некоторых карбоновых и апротонных кислот в водных и смешанных растворах. Дис....канд. хим. наук. -Т., 2012. -С.62-67.
7. Rao T.S., Rao M.S.P. Titrimetric and Spectrophotometric Methods for the Determination of Glyoxal and Analysis of Ternary Mixtures of Its Oxidation Products // Журн. аналит. химии. 2005, Т. 60, № 8. -С. 806-810.
8. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах // Ж. аналит. химии. - 2006. - Т. 61. - № 3. - С. 329-330.