

ПРЕДИСЛОВИЕ

Еще задолго до выхода в свет первого издания знаменитой монографии "Электрохимия растворов" (Изд. Харьковского государственного университета, 1959) ее автор – доктор химических наук, профессор Н.А.Измайлов в статье "Свойства кислот в неводных растворах" писал: "... Эти данные показывают еще большую сложность влияния растворителя на индикаторы, чем на простые кислоты, что, естественно, является результатом больших возможностей этих больших молекул, со многими функциональными группами, к индивидуальному взаимодействию с растворителем." (Труды НИИ химии ХГУ, 1951, Т.9, С.159.).

Поэтому появление новой книги, которую читатель держит в руках, где как обобщены уже ставшие традиционными, так и описаны ранее неизвестные аспекты дифференцирующего и нивелирующего действия растворителей на поведение электролитов, является, безусловно, своевременным (если даже не запоздалым).

Новые оригинальные работы, освещенные в данной книге, интенсивно проводятся на кафедре физической химии Харьковского национального университета под руководством доктора химических наук, профессора Н.О. Мchedлова-Петросяна. Сегодня в обширном потоке химической информации, стремительность которого давно уже стала притчей во языцех, появление работ того направления, которое имеет отношение к данной книге, носит почти шквальный характер.

В книге с общих позиций рассмотрены теоретические и экспериментальные подходы к классификации растворителей по их действию на состояние электролитов и выявлены элементы сходства и различий поведения электролитов в истинных и организованных растворах. Показано также "генетическое единство" природы поведения электролитов в жидких средах и проведено объяснение действия различных факторов (делокализация зарядов в анионах, тип заряда кислотно-основных пар, сдвиг таутомерных равновесий, избирательная сольватация) на силу органических кислот в неводных растворителях.

Методически материал расположен по схеме "от простого к сложному". Рассмотрены основные идеи и положения Н.А. Измайлова о дифференцирующем и нивелирующем действии растворителей на свойства электролитов. Представлены этапы раз-

вития теории электролитической диссоциации (особенно кислот) в растворах и проведена классификация растворителей по их действию на состояние электролитов. Указаны количественные закономерности дифференцирования силы органических кислот в неводных растворителях (эффект среды, роль функциональных групп, сольватация, солевые эффекты и др.).

Все это позволило автору выработать общую методологию и привести в единую систему многочисленные, зачастую разрозненные, экспериментальные данные по поведению электролитов в различных средах – от типично гомогенных систем до коллоидно-химических структур.

Без малейшего преувеличения можно сказать, что представленная книга имеет большое научное и педагогическое значение. Специалисты в области теории растворов сразу же отметят, что здесь представлены новые, причем весьма специфические для классической химии, явления, характерные для поведения т.н. "псевдоэлектролитов" в растворах. При этом крайне важны (особенно для электрохимии) практические аспекты кислотно-основных равновесий в расплавах.

Специалисты в области коллоидной химии сразу усмотрят, что в этой монографии описаны подходы и явления, не подчиняющиеся законам классической коллоидной химии, введены новые представления о дифференцирующем действии т.н. "организованных растворов" – мицеллярных растворов ПАВ на протолитические равновесия в коллоидных системах (смеси ПАВ, микроэмульсии, липосомы фосфолипидов и др.). Таким образом, как бы переброшен мост между поведением истинных растворов электролитов и их коллоидных аналогов.

Для тех, кто занимается педагогической деятельностью, станет очевидной возможность использования различных частей монографии в курсах лекций по физической, органической и коллоидной химии и даже в некоторых спецкурсах, скажем по химии и технологии красителей, электролизу органических соединений, источникам тока и т.п.

Однако любого химика, вне зависимости от круга его непосредственных "узковедомственных привязанностей", безусловно заинтересует дальнейшее развитие (особенно за последние 10-15 лет) учения о физико-химии неводных растворов, тем более в свете возможностей управления химическими процессами при помощи растворителя.

Как тут не вспомнить книгу выдающегося специалиста в области физической химии неводных растворов профессора Юрия Яковлевича Фиалкова "Растворитель как средство управления химическим процессом" (Ленинград, "Химия", 1990), где он приводит цитату из трактата "Начала химии" (1732) голландского химика и ботаника Германа Бургава: "Химики предпочитают всем другим средствам растворитель и горделиво утверждают, что при его содействии могут свершать все чудеса своего искусства".

Не приходится сомневаться, что прочитавшие эту книгу убедятся, что в ней представлено новое, во многом совершенно нетривиальное, изложение взаимосвязи свойств электролитов и растворителей различной природы. Кроме того, здесь налицо действительно нетрадиционное развитие прошедших суровую проверку временем глубоких и плодотворных идей члена-корреспондента Академии наук Украины Николая Аркадьевича Измайлова и наполнение этого учения новым конкретным содержанием.

Остается только пожелать, чтобы число работ в этом важном и интересном научном направлении все время увеличивалось.

Доктор химических наук, профессор

Ю.А. Тарасенко

ОТ АВТОРА

В конце 1990-х – начале 2000-х годов мне довелось выступить на нескольких семинарах и конференциях с докладами, в той или иной степени затрагивающими вопрос о дифференцирующем действии растворителя по отношению к диссоциации органических кислот.¹⁾ Речь шла о протолитических и сопряженных с ними равновесиях в водных, неводных и организованных растворах, причем в качестве последних рассматривались преимущественно мицеллярные растворы коллоидных поверхностно-активных веществ и родственные им прямые микроэмульсии. В связи с этим мне пришлось изучить содержание целого ряда новых работ, появившихся в литературе за последнее время, а также пересмотреть и переосмыслить некоторые более старые данные, в том числе и полученные мною ранее с сотрудниками и аспирантами.

В результате возникла потребность каким-то образом обобщить весь этот материал в виде обзора. Мне показалось, что такой труд был бы небесполезным – хотя бы по причине важности проблемы кислотно-основных равновесий в жидких средах. Поэтому, когда мне было предложено отметить завершение моей деятельности в качестве ответственного редактора химической серии Вестника Харьковского национального университета публикацией обзорной статьи, я решил посвятить ее проблеме дифференцирования силы органических кислот в истинных и организованных растворах.²⁾ Когда же указанная работа была опубликована, многие коллеги посоветовали несколько дополнить ее и издать в виде монографии, которая и предлагается вниманию читателя.

¹⁾ 20 июня 1997 года на научном семинаре, посвященном 90-летию со дня рождения Н.А. Измайлова (Харьков), 23 сентября 1999 года на VII Всероссийской конференции «Органические реагенты в аналитической химии» (Саратов), 18 мая 2000 года на Всеукраинской конференции, посвященной 100-летию со дня рождения Н. П. Комаря (Харьков), 25 апреля 2002 года на сессии Научного совета по аналитической химии НАН Украины (Харьков), 19 сентября 2002 года на чтениях, посвященных 95-летию со дня рождения Н.А. Измайлова (Харьков).

²⁾ Вестник Харьковского национального университета. 2002. № 573. Химия. Выпуск 9(32). С. 224-357.

Необходимо еще сказать, что проблема влияния растворителя на кислотно-основное равновесие является традиционной для кафедры физической химии Харьковского университета. В свое время фундаментальный вклад в развитие этой области внес крупнейший физико-химик Николай Аркадьевич Измайлов (1907-1961) со своими учениками. Именно поэтому одной из задач настоящей работы был анализ дальнейшего развития представлений Измайлова. Большая часть монографии посвящена влиянию растворителя на поведение кислот, относящихся к типу индикаторных красителей, оказавшихся весьма удобными объектами для иллюстрации различных закономерностей протолитических реакций как в истинных растворах, так и в лиофильных ультрамикроретерогенных дисперсных системах. Тем самым подтверждается, в частности, одно из положений, высказанных в свое время Н.А. Измайловым, который в работе «Свойства кислот в неводных растворах» писал: «... Эти данные показывают еще большую сложность влияния растворителей на индикаторы, чем на простые кислоты, что, естественно, является результатом больших возможностей этих больших молекул, со многими функциональными группами, к индивидуальному взаимодействию с растворителем». ³⁾

В ходе работы над книгой возникла необходимость учесть некоторые новейшие публикации, причем соответствующие комментарии и литературные ссылки даны в примечаниях. Кроме того, я счел целесообразным кратко изложить результаты некоторых исследований, проведенных совместно с моими коллегами в 2004 году, предваряя тем самым их публикацию в развернутом виде.

Пользуюсь случаем выразить благодарность моим коллегам: профессорам Л.П. Логиновой, В.И. Лебедю, Р.Н. Нурмухметову и Ю.А. Тарасенко, прочитавшим рукопись и сделавшим ряд полезных замечаний, профессору А.В. Лузанову, под влиянием и при содействии которого был написан раздел о теоретических подходах к исследованию сольватации и кислотности (§ 6), а также профессору Х. Райхардту, регулярный обмен мнениями с которым способствовал уточнению ряда моих представлений.

³⁾ Труды НИИ химии ХГУ. 1951. Т.9. С. 159.

Выражаю также благодарность моим сотрудникам, участвовавшим в выполнении экспериментальных исследований, результаты которых использованы в данной работе, и фамилии которых указаны в соответствующих разделах. Неоценимую помощь в сборе новейшей литературы оказали мне многие коллеги, из которых прежде всего следует назвать кандидата химических наук А.А. Карасева. Особо хочу отметить, что большую помощь как в проведении исследований, так и в подготовке к печати рукописи настоящей монографии мне оказала старший преподаватель кафедры физической химии, кандидат химических наук Н.А. Водолазкая. Наконец, считаю своим приятным долгом выразить глубокую признательность выпускнику химического факультета нашего университета Ю.А. Сапронову, при финансовой поддержке которого издана эта книга.

Все замечания и пожелания, касающиеся содержания данной книги, я приму с благодарностью.

Николай Мchedлов-Петросян

Харьков, декабрь 2004 года

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	18
Часть первая. И С Т И Н Н Ы Е Р А С Т В О Р Ы	
ГЛАВА 1. ПРЕДСТАВЛЕНИЯ Н.А. ИЗМАЙЛОВА И ДАЛЬНЕЙШЕЕ РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ ДИССОЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В РАСТВОРАХ	20
§ 1. Общая схема диссоциации электролита	20
§ 2. Изменение значений pK_a при переходе от воды к неводным растворителям	22
ГЛАВА 2. О КЛАССИФИКАЦИИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ПО ИХ ДЕЙСТВИЮ НА СОСТОЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	31
§ 3. О различных подходах к классификации раство- рителей	31
§ 4. Диполярные апротонные (полярные НДВС) раство- рители	33
§ 5. Проблема ассоциации противоположно заряженных ионов	36
§ 6. Теоретические подходы к исследованию сольватации и кислотности	39
§ 7. К вопросу о кислотно-основном взаимодействии в расплавах	41
ГЛАВА 3. АНАЛИЗ ПРИЧИН ДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЯ КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВО- РИТЕЛЯХ	50
§ 8. Признаки дифференцирования силы кислот	50
§ 9. Анализ эффектов среды (ΔpK_a) кислот с одинаковы- ми функциональными группами. Интерпретация уг- лового коэффициента зависимости pK_a от pK_a^w	54
§ 10. Анализ эффектов среды (ΔpK_a) кислот с различны- ми функциональными группами. Типы зарядов ки- слотно-основных пар	58
§ 11. Изменение констант ступенчатой диссоциации од- ного и того же соединения под влиянием растворе-	

ля. Инверсия констант ступенчатой диссоциации.	
Учет сдвига таутомерных равновесий	68
§ 12. Анализ эффектов среды (ΔpK_a) в смешанных растворителях. Избирательная сольватация	73
§ 13. Солевые эффекты в водных растворах	83

ГЛАВА 4. ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ И КСАНТЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ 95

§ 14. Константы диссоциации трифенилметановых и ксантеновых соединений в неводных растворах	95
§ 15. Детальная схема протолитических равновесий красителей в растворах	97
§ 16. Влияние растворителя на положение таутомерного равновесия	117
§ 17. Прототропная таутомерия красителей и микроконстанты диссоциации	124
§ 18. Дифференцирующее действие растворителя в полярографии красителей	132

Часть вторая. ОРГАНИЗОВАННЫЕ РАСТВОРЫ

ГЛАВА 5. СПЕЦИФИКА ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ В ЛИОФИЛЬНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ 144

§ 19. Мицеллярные растворы ПАВ и прочие организованные растворы как среды для химических реакций	144
§ 20. Поверхностная кислотность	148
§ 21. Некоторые особенности реакционной способности в мицеллах ПАВ	158

ГЛАВА 6. ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ЛИОФИЛЬНЫХ ДИСПЕРСИЙ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ НА ПОЛОЖЕНИЕ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ 161

§ 22. Мицеллы катионных ПАВ	161
§ 23. Мицеллы анионных ПАВ	169
§ 24. Мицеллы неионных ПАВ с полиоксиэтиленовой цепью	173

§ 25. Мицеллы цвиттерионного ПАВ и липосомы фосфолипидов	175
 ГЛАВА 7. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ПОВЕРХНОСТИ МИЦЕЛЛ. СПОСОБЫ ЕГО ОЦЕНКИ И ПРИЧИНЫ ИЗМЕНЧИВОСТИ	180
§ 26. Расчетные и электрокинетические оценки электрического потенциала поверхности мицелл	180
§ 27. Оценка значений Ψ с помощью индикаторов	184
§ 28. Экранирование поверхностного заряда – влияние индифферентного поддерживающего электролита. Смесь противоионов и специфические солевые эффекты	195
 ГЛАВА 8. ИЗМЕНЕНИЕ РЕЖИМА МИЦЕЛЛ	209
§ 29. Гидрофобные противоионы и специфические солевые эффекты	209
§ 30. Неионные добавки к мицеллам ионных ПАВ. Смешанные мицеллы	212
§ 31. Особенности влияния микроэмульсий	227
§ 32. Другие виды организованных растворов	231
 ГЛАВА 9. НЕПОЛНОЕ СВЯЗЫВАНИЕ РЕАГЕНТОВ ПСЕВДОФАЗОЙ. ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ СВЯЗЫВАНИЕ И ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ОРГАНИЗОВАННЫХ РАСТВОРОВ	236
§ 33. Растворы коллоидных ПАВ при концентрации ниже ККМ гомомицелл	236
§ 34. Распределение молекул и ионов между мицеллами ПАВ и водной фазой	244
§ 35. Расчет констант связывания из зависимостей pK_a^a от концентрации ПАВ	249
§ 36. Химические последствия избирательного связывания	260

ГЛАВА 10. КЛАССИФИКАЦИЯ ТИПОВ ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ОРГАНИЗОВАННЫХ РАСТВОРОВ	266
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	270
ЛИТЕРАТУРА	276

ПРИНЯТЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

N_A – число Авогадро.

R – газовая постоянная.

F – число Фарадея.

T – абсолютная температура.

e – элементарный заряд; основание натурального логарифма.

ε – относительная диэлектрическая проницаемость растворителя.

ε_∞ – относительная диэлектрическая проницаемость при бесконечной частоте.

ε_w – относительная диэлектрическая проницаемость воды.

ε_{eff} – эффективная относительная диэлектрическая проницаемость.

ε_m – относительная диэлектрическая проницаемость мицеллярной псевдофазы.

a_i – активность i -й молекулы или иона в растворе.

a_i^m – активность i -й молекулы или иона в мицеллярной псевдофазе.

$H_i R^z$ – ионные и молекулярные формы реагентов (обозначаемые также как HA , H_2A , A^- , HA^- , A^{2-} , HV^+ , V , HV , и т.п.).

K_a – термодинамическая константа кислотной диссоциации в растворе.

$pK_a \equiv -\lg K_a$.

$K_{a(1-z)}$ – термодинамическая константа ступенчатой кислотной диссоциации в растворе.

K_a^w – термодинамическая константа кислотной диссоциации в воде.

K_a – смешанная константа кислотной диссоциации в воде.

K_a^{w*} – смешанная константа кислотной диссоциации в воде при ионной силе, соответствующей мицеллярному раствору коллоидного поверхностно-активного вещества.

pK_s – показатель ионного произведения растворителя.

$K_{HA_2^-}^f$ – константа образования комплекса ($HA + A^- \rightleftharpoons HA_2^-$).

$K_{\text{нест}}^*$ – константа нестойкости продукта присоединения молекул растворителя к электролиту (по Н. А. Измайлову).
 $K_{\text{дис}}$ – константа диссоциации электролита на ионы (по Н. А. Измайлову).
 $K_{\text{асс}}$ – константа ассоциации сольватированных ионов (константа ассоциации ионов в ионные двойники по Н. А. Измайлову).
 $K_{\text{об}}$ – обычная (общая) константа диссоциации электролита (по Н. А. Измайлову).
 $K_{\text{пр}}$ – константа превращения продукта присоединения в ионную пару (по Н. А. Измайлову).
 $\Delta pK_a = pK_a - pK_a^w$.
 γ_i – коэффициент активности переноса i -молекулы (иона) из воды в данный растворитель.
 I – ионная сила.
 $\text{pH} \equiv -\lg a_{\text{H}^+}$ – показатель активности иона водорода.
 $\text{p}a_{\text{H}^+}^*$ – значение pH в неводном растворителе, стандартизованное к гипотетическому раствору с единичной активностью ионов H^+ и со свойствами бесконечно разбавленного раствора.
 $\Delta G_{\text{пер}}(i)$ – энергия Гиббса переноса i -й частицы из воды в неводный растворитель.
 $\Delta G_{\text{пер}}^{\text{эл}}(i)$ – электростатический вклад в энергию Гиббса переноса.
 $\Delta G_{\text{пер}}^{\text{неэл}}(i)$ – «неэлектростатический» вклад в энергию Гиббса переноса.
 $\Delta G_{\text{дис}}^o = \Delta H_{\text{дис}}^o - T\Delta S_{\text{дис}}^o$.
 $\Delta G_{\text{таут}}$ – энергия Гиббса таутомеризации.
 $\Delta G_{\text{дисп}}$ – энергия Гиббса образования дисперсной системы диспергационным способом.
 ΔG_x – энергия Гиббса в шкале молярных долей.
 z_i – заряд i -й частицы.
 r_i – радиусы соответствующих частиц (ионов, мицелл, и т.д.).
 r – расстояние между заряженной и диссоциирующей группами.
 E^o – стандартное значение электродвижущей силы.

P_i – константа распределения i -й частицы между двумя фазами.
 $P_{i,x}$ – константа распределения в шкале молярных долей.
 P – произведение растворимости над поверхностью произвольной кривизны.
 P_0 – произведение растворимости над ровной поверхностью.
 σ – межфазное натяжение.
 ρ – плотность.
 M – молярная масса.
 α, β – параметры уравнения зависимости pK_a в неводном растворителе от pK_a^w .
 α – степень диссоциации ионного поверхностно-активного вещества в мицеллах.
 $b = 1 - \alpha$.
 H_0, H_R^I, H_R – различные функции кислотности.
 H_x – функция кислотности в общем виде.
 I – индукционный эффект ($-I, +I$).
 M – эффект сопряжения ($+M, -M$).
 g – коэффициент корреляции.
 n – количество точек, использованных в корреляции.
 s – общая дисперсия корреляции.
 x_2 – молярная доля органического соразтворителя в бинарной водно-органической смеси.
 $\Re$ – ионная рефракция, см^3 .
 α_i, α_j – доли различных таутомеров в равновесной таутомерной смеси.
 Λ_∞ – предельная молярная электрическая проводимость электролита.
 $E_{1/2}$ – потенциал полуволны в полярографии.
 $K_T, K_T^I, K_T^{II}, K_{Tx}$ – константы таутомерных равновесий.
 k – микроконстанты диссоциации.
 pK_a^a – показатель кажущейся константы диссоциации.
 pK_a^{ac} – pK_a^a в условиях полного связывания реагента мицеллами.
 pK_a^i – «внутренняя» константа диссоциации в мицеллах; $pK_a^i = pK_a^w + \lg(\gamma_R / \gamma_{HR})$.

pK_a^m – показатель константы кислотной диссоциации реагента
 HR в мицеллах: $K_a^m = a_{H^+}^m a_R^m / a_{HR}^m$.
 f_i^m и f_i^w – концентрационные коэффициенты активности в мицеллярной и водной фазах, соответственно.
 γ_i – коэффициент активности переноса из воды в псевдофазу,
 Ψ – электрический потенциал в области локализации данной частицы,
 ζ – электрокинетический потенциал (дзета-потенциал).
 pH_m – значение pH на поверхности мицеллы
 Δp – лапласовское давление.
 q_s – поверхностная плотность заряда (число элементарных зарядов на 1 нм^2),
 s_{mic} – площадь поверхности мицеллы.
 s_i – площадка, приходящаяся на одну ионную головку поверхностно-активного вещества.
 k^{-1} – приведенная толщина диффузной части ДЭС.
 $\bar{n}$ – среднее число агрегации.
 S_i – параметр селективности, характеризующий ионный обмен на поверхности мицелл ионных поверхностно-активных веществ.
 x – молярная доля ионного поверхностно-активного вещества в смеси с неионным.
 y – молярная доля ионного поверхностно-активного вещества в смешанных мицеллах.
 $K_{b,i}$ – константа связывания i -молекулы или иона мицеллами поверхностно-активного вещества.
 $I(t)$ – интенсивность флуоресценции как функция времени.
 v_m и v_w – объемы мицеллярной псевдофазы и водной фазы, соответственно.
 $E_T(30)$ – параметр полярности Райхардта, связанный со значением максимума поглощения полосы переноса заряда сольватохромного индикатора соотношением:
 $E_T(30) = 28591 / \lambda_{\max} (\text{нм})$.
 E_T^N – нормализованный параметр Райхардта.
 π^* – параметр полярности Камле – Тафта.
 τ – время жизни флуоресценции.

λ – длина волны электромагнитных колебаний.
 $\nu(\text{C=O})$ – частота валентных колебаний карбонильной группы, см^{-1} .
 ЯМР – ядерный магнитный резонанс.
 НДВС-растворители – растворители, не являющиеся донорами водородной связи.
 ДМСО – диметилсульфоксид.
 ДМФА – N,N-диметилформамид.
 ЛСЭ – линейность свободных энергий (принцип ЛСЭ).
 ПАВ – поверхностно-активное вещество.
 ККМ – критическая концентрация мицеллообразования.
 ККМ* – критическая концентрация мицеллообразования смешанных мицелл.
 ЦТАБ – цетилтриметиламмоний бромид.
 ЦТАХ – цетилтриметиламмоний хлорид.
 ЦПХ – N-цетилпиридиний хлорид.
 ЦДАПС – цетилдиметиламмонийпропансульфонат.
 ДСН – *n*-додецилсульфат натрия.
 ТХ-100 – тритон X -100.
 ТХ-305 – тритон X -305.
 ДЭС – двойной электрический слой.
 ЭДС – электродвижущая сила.
 β -ЦД – β -циклодекстрин.