

УДК 543.25:519.24:518.5

# КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

А. А. Бугаевский, В. А. Чернуха, Н. Е. Фомина, Н. В. Буныкина

При потенциометрических исследованиях малых констант устойчивости, в том числе для кислот средней силы, возникают специфические трудности. Достаточная точность определения положения равновесия в этом случае требует создания значительных концентраций реагирующих частиц наряду с фоном влияющих на коэффициенты активности реагентов. Так, при рН-метрическом изучении кислотно-основных равновесий концентрация слабой кислоты должна быть соизмеримой с ее константой ионизации [1, 2]. В таких растворах измерения концентрации ионов водорода рН-метрической установкой, градуированной по растворам фона с известными добавками сильных кислот [3], приводят к систематическим погрешностям. Для их компенсации приходится вычислять из потенциометрических измерений совокупно с определяемыми константами равновесий или постоянное слагаемое в концентрационной форме уравнения Нернста [4, 5], или изменения в коэффициенте активности ионов [6]. Для расчетов удобно использовать программу определения констант равновесной по потенциометрическим данным на основе нелинейного метода наименьших квадратов (МНК), опубликованную в работе [7].

Такой подход применялся лишь к небольшому количеству объектов. Распространение его на другие объекты может сопровождаться дополнительными трудностями. Мы попытались применить его для исследования влияния солевых фонов на константы равновесий малеиновой кислоты. При этом результаты экспериментов, основанных на титровании — постепенной добавке раствора NaOH к кислоте, — часто не поддавались обработке по программе [7]. Причиной этого может быть влияние неучитываемых систематических погрешностей, например меняющегося во времени (подверженного тренду) стандартного потенциала цепи  $E^0$ , в случае плохо обусловленной расчетной задачи. Плохая обусловленность для задач МНК проявляется тем сильнее, чем выше взаимная корреляция определяемых параметров. Для кислот средней силы коэффициент корреляции между  $pK$  кислотной ионизации и  $E^0$  велик. Рандомизацию эксперимента, устраняющую влияние тренда в  $E^0$ , можно осуществить при переходе от титрования к методу отдельных заполнений, при котором измеряют рН заранее приготовленных растворов с постоянной общей концентрацией кислоты и переменной концен-

Показатели концентрационных констант ионизации малеиновой кислоты при различных ионных силах

$I$ , моль·л <sup>-1</sup>	Фоновая соль				$I$ , моль·л <sup>-1</sup>	Фоновая соль			
	NaCl		NaClO <sub>4</sub>			NaCl		NaClO <sub>4</sub>	
	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>		pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>
0,1	1,65	5,93	1,76	5,97	2,0	1,38	5,21	1,29	5,48
0,5	1,62	5,59	1,89	5,69	2,5	1,34	5,15	1,55	5,31
1,0	1,62	5,49	1,52	5,58	3,0	1,15	5,02		
1,5	1,39	5,32	1,45	5,46					

трацией NaOH. Применяя этот метод, мы определяли значения  $pK$  маленной кислоты при  $25^\circ$  на фонах NaCl и NaClO<sub>4</sub> в интервале ионных сил  $I$  от 0,1 до 3 моль·л<sup>-1</sup>. Значения  $pH$  определяли в цепях с переносом со стеклянным и хлорсеребряным электродами. Солевые мосты заполняли насыщенным раствором KCl (для фона NaCl) и раствором NaCl 3 моль·л<sup>-1</sup> (для фона NaClO<sub>4</sub>). Полученные при этом значения  $pK$  концентрационных констант ионизации представлены в таблице.

Аппроксимация значений  $pK$  полиномами низких степеней от  $\sqrt{I}$  или  $\sqrt[3]{I}$  [1] не дала хороших результатов. Удовлетворительное описание экспериментальных данных получено для уравнения Васильева [8]

$$pK_i = pK_i^0 + \frac{A\Delta z^2 \sqrt{I}}{1 + 1,6 \sqrt{I}} + bI,$$

где  $\Delta z^2$  — разность сумм квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ;  $A$  — коэффициент Дебая;  $b$  — параметр.

Для этого уравнения получены следующие значения параметров: для фона NaCl  $pK_1^0 = 1,90$  ( $s = 0,04$ ),  $b = -0,18$  ( $s = 0,02$ );  $pK_2^0 = 6,33$  ( $s = 0,06$ ),  $b = -0,16$  ( $s = 0,03$ ); для фона NaClO<sub>4</sub>  $pK_1^0 = 1,93$  ( $s = 0,12$ ),  $b = -0,13$  ( $s = 0,08$ );  $pK_2^0 = 6,18$  ( $s = 0,02$ ),  $b = -0,14$  ( $s = 0,01$ ), где  $s$  — средние квадратические отклонения соответствующих величин.

1. Nagypál J., Gergely A. Az egyensúlyi alaptörök pH-metriás meghatározásának. — Magyar. kém. folyóirat, 1972, 78, N 1, old. 18—25.
2. Бугаевский А. А. Планирование эксперимента при исследовании равновесий в растворах. — В кн.: Математика в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1980, с. 164—176.
3. Комарь Н. П., Нгуен Тинь Зунг. Протонизация слабых оснований: система  $NH_3-NH_4^+-H_2O$ . — Журн. неорганич. химии, 1967, 13, № 5, с. 1267—1276.
4. Гордиенко В. И., Сидоренко В. И. Вычисление концентрации ионов водорода при высоких ионных силах по данным pH-потенциометрического титрования. — Журн. аналит. химии, 1975, 30, вып. 2, с. 218—224.
5. Brauner P., Sillén L. G., Whiteker R. High-speed computers as a supplement to graphical methods. — Ark. kemi, 1969, 31, N 4, p. 365—376.
6. Об особенностях статистической обработки данных потенциометрического титрования при изучении констант диссоциации кислот и оснований средней силы/А. А. Бугаевский, Л. Е. Никишина, А. В. Черная, В. А. Чернуха. — В кн.: Математика в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1980, с. 125—130.
7. Математические вопросы исследования химических равновесий/Э. С. Шербакова, А. А. Бугаевский, И. К. Карпов и др. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 1978. — 240 с.
8. Васильев В. П. О влиянии ионной силы на константы нестойкости комплексных соединений. — Журн. неорганич. химии, 1962, 7, № 8, с. 1788—1794.

Харьк. ун-т

Поступила 11.05.84

УДК 661.143(088.8)520

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ДИСПЕРСНЫЙ СОСТАВ ИТТРИЙ-ОКСИДНОГО ЛЮМИНОФОРА

Н. И. Смирдова, Т. В. Смитюх, О. Г. Парасовченко, Фам Тхи Минь Чау, И. Р. Магунов

Оксид иттрия, активированный европием, — один из лучших люминофоров красного цвета свечения для цветного телевидения. Важной задачей является получение крупнозернистого люминофора, не содержащего фракции менее 2 мкм. По данным [1, 2], необходимо, чтобы люминофоры на основе оксида иттрия имели размер частиц 3—15 мкм при среднем размере зерна 5—8 мкм.

Оксидный люминофор получают отжигом осажденных оксалатов иттрия и европия, образующихся при действии на растворы нитратов иттрия и европия [3—8] щавелевой кислоты различной концентрации, изменяя ее избыток от 20 до 100 %, а время выдержки в маточнике от 8 мин до 4—6 сут. С целью улучшения дисперсного состава люминофора [7, 8] предлагают добавлять в раствор нитратов органические кис-