

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 546.562:546.03:543.554.6

ЗАВИСИМОСТЬ РАСТВОРИМОСТИ ОСНОВНОГО АЦЕТАТА МЕДИ
ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА И pH СУСПЕНЗИИ

© 2019 г. Н. А. Борщ^{а,*}, А. А. Давиденко^а, А. Н. Ефремова^а

^а Юго-Западный государственный университет, 305040, Курск, Россия

* e-mail: nborsch@mail.ru

Поступила в редакцию 21.11.2018 г.

После доработки 28.01.2019 г.

Принята к публикации 01.02.2019 г.

Методом ионоселективной потенциометрии при 20°C исследованы физико-химические равновесия в водной суспензии основного ацетата меди. Получены уравнения, связывающие произведение растворимости основного ацетата меди с общим содержанием меди в растворе и pH суспензии.

Ключевые слова: основной ацетат меди, константа устойчивости моногидроксикомплекса меди, произведение растворимости, ионоселективная потенциометрия

DOI: 10.1134/S0044453719080053

Основной ацетат меди — активный компонент антибактериальной медьсодержащей композиции П.И. Федорищева и других препаратов на его основе [1–4], эффективность которых для лечения ран, ожогов и обморожений доказана клинической практикой [5–7]. Для разработки более эффективных антибактериальных препаратов с использованием основного ацетата меди необходимо знание его растворимости в водном растворе в зависимости от pH и содержания меди(II). Для этого методом ионоселективной потенциометрии при 20°C в данной работе исследованы физико-химические равновесия в водной суспензии основного ацетата меди.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и оборудование. В ходе эксперимента использовали следующие реактивы: дигидрат ацетата меди(II) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (“ч. д. а.”); гидрокарбонат натрия NaHCO_3 (“ч. д. а.”); трилон Б $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2$ (фиксанал); азотную кислоту HNO_3 (“ч. д. а.”); оксид меди CuO (“ч. д. а.”); гидроксид натрия NaOH (“ч. д. а.”); бидистиллированную воду H_2O , полученную перегонкой на двухступенчатом лабораторном дистилляторе.

Использовали аналитическую мерную посуду, аналитические весы “Невские ВСЛ-200/0.1А”. Потенциометрические измерения проводили при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ с использованием потенциометра “Мультитест КСЛ-101”, стеклянного водородного и ионоселективного “Элис-131 Cu” [8] в качестве индикаторных электродов и хлорсе-

ребяного электрода сравнения, магнитной мешалки. ИК-спектры регистрировали на ИК-фурье-спектрометре IS 10 Nicolet с приставкой СМАРТ (кристалл — германий).

Методика эксперимента. Индикаторный электрод “Элис-131 Cu” [9] градуировали с использованием раствора нитрата меди, получаемого растворением оксида меди в концентрированной азотной кислоте (0.0495 М), из которого готовили серию растворов в интервале $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-5}$ М с pH в интервале 5.7–2.6 соответственно. Получено уравнение регрессии: $\Delta E, \text{mV} = 28.261g C_{\text{Cu}} + 328.82$ ($R^2 = 0.9992$, $n = 5$).

Основной ацетат меди выделяли из медьсодержащей композиции П.И. Федорищева, получаемой по методике [4]. Для этого навеску массой 0.96 г композиции растворяли в 100 мл воды, затем фильтровали через плотный бумажный фильтр, после чего фильтр с осадком сушили при температуре не более 50°C. Идентификацию нерастворимого остатка — основного ацетата меди — проводили по результатам определения молярной массы эквивалента методом комплексонометрии и данным ИК-спектроскопии. Для этого к точной навеске образца в пределах 0.05–0.15 г добавляли 30 мл дистиллированной воды, 5 мл буферного раствора (pH 4.01) и титровали 0.05 н. раствором трилона Б. Типичная кривая титрования приведена на рис. 1.

Определяемая экспериментально молярная масса составила 139.4 ± 0.1 г/моль ($n = 5$), рассчитанная на формулу $\text{CuOHCH}_3\text{COO}$ — 139.5 г/моль. В ИК-спектре (рис. 2) нерастворимого остатка

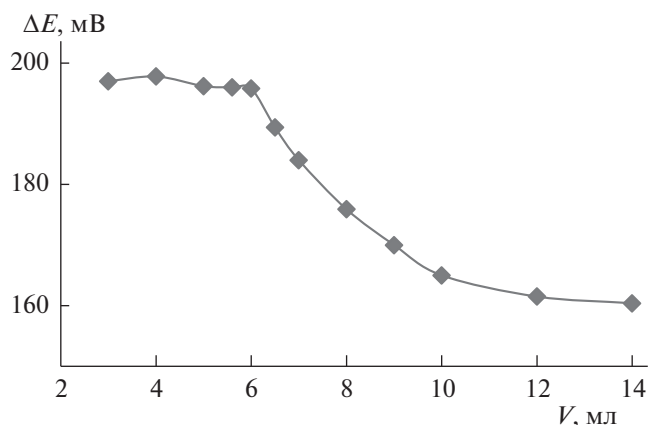


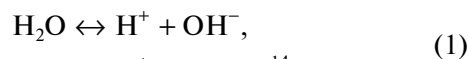
Рис. 1. Типичная кривая потенциметрического титрования осадка $\text{CuOHCH}_3\text{COO}$, выделенного из медьсодержащей композиции (навеска – 0.0253 г, 0.05 н. трилон Б).

композиции наблюдается широкая полоса колебаний ν_{OH} и две полосы ν_s и ν_{as} карбоксилатной (COO^-)-группы. Для определения зависимости потенциала ионоселективного электрода “Элис-131 Cu” от pH раствора в стаканчик вместимостью 100 мл с телом вращения помещали исследуемый раствор нитрата меди(II) с известной концентрацией объемом 40–45 мл или навеску соли основного ацетата меди массой ~ 0.075 г и 40 мл дистиллированной воды, электрод “Элис-131 Cu”, стеклянный водородный электрод, хлорсеребряный электрод сравнения, подключенные к иономеру “Мультитест КСЛ–101”. Над стаканчиком устанавливали бюретку с раствором щелочи или кислоты для регулирования pH. Вначале измеряли pH раствора, затем стеклянный электрод отсоединяли от иономера, подсоединяли электрод “Элис-131 Cu” и измеряли потенциал ионоселективного электрода. Далее прибавляли раствор 0.1 М HNO_3 или NaOH при перемешивании для изменения pH раствора и повторяли весь цикл измерений.

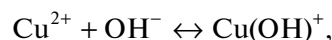
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При экспериментальном исследовании физико-химических равновесий малорастворимой соли одна из основных задач – выбор аналитического метода определения содержания малорастворимого вещества в водном растворе: необходим метод определения, позволяющий определять очень низкие содержания вещества. С этой точки зрения перспективна ионоселективная потенциметрия. В случае медьсодержащих электролитов можно использовать потенциометрию с ионоселективным электродом “Элис-131 Cu” с нижним пределом обнаружения ионов Cu^{2+} , равным 1×10^{-6} моль/л в интервале pH от 3 до 6 [8]. Нами показано, что в интервале pH 2.2–5.7 зависимость потенциала электрода от логарифма концентрации меди(II) линейна, а наклон электродной функции на графике (28.3 мВ) близок к теоретическому значению для двухвалентного катиона (29.5 мВ). Все это позволяет использовать ионоселективный электрод “Элис-131 Cu” для исследования физико-химических процессов, протекающих при растворении солей меди(II) в водных растворах.

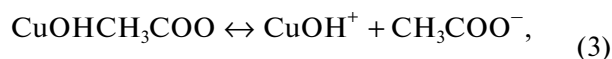
При растворении солей меди(II), и основного ацетата меди в частности, в водном растворе устанавливаются равновесные процессы, которые при $\text{pH} < 7$ могут быть описаны следующими уравнениями:



$$k_w = [\text{OH}^-][\text{H}^+] = 1 \times 10^{-14},$$



$$k_{\text{уст}} = \frac{[\text{CuOH}^+]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]} = \frac{[\text{CuOH}^+][\text{H}^+]}{[\text{Cu}^{2+}]K_w}, \quad (2)$$



$$\text{PR} = [\text{CuOH}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-].$$

Для расчета растворимости основного ацетата меди в зависимости от pH водной суспензии не-

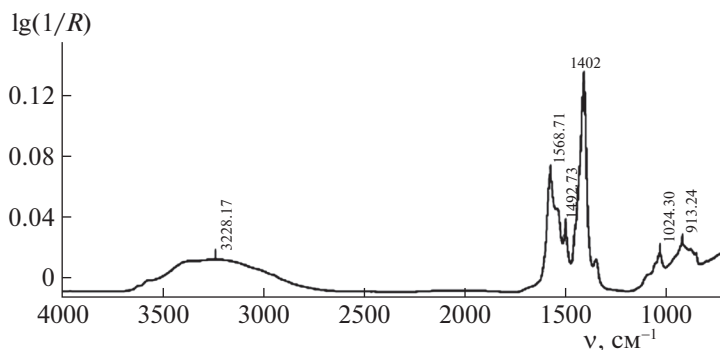


Рис. 2. ИК-спектр основного ацетата меди (нерастворимый остаток).

обходимо знание константы устойчивости моногидроксикомплекса меди ($k_{уст}$) и произведение растворимости (ПР). Нами предпринята попытка экспериментального определения этой константы после преобразования уравнения (2) следующим образом. Исходная концентрация меди (C_{Cu}^0) – это сумма равновесных концентраций ионов Cu^{2+} и $CuOH^+$:

$$C_{Cu}^0 = [Cu^{2+}] + [CuOH^+];$$

откуда $[CuOH^+] = C_{Cu}^0 - [Cu^{2+}]$. Подставляя это в уравнение (2) с последующим логарифмированием и преобразованием, можно получить следующее уравнение:

$$\lg\left(\frac{C_{Cu}^0 - [Cu^{2+}]}{[Cu^{2+}]}\right) = pH + \lg(k_{уст}k_w). \quad (4)$$

Как видно, при постоянной концентрации меди(II) в координатах $\lg\left(\frac{C_{Cu}^0 - [Cu^{2+}]}{[Cu^{2+}]}\right) = f(pH)$ можно получить линейную зависимость экспериментально измеряемого потенциала ионоселективного электрода от pH и определить $k_{уст}$ из уравнения (4).

Однако результаты такого эксперимента показали, что потенциал электрода “ЭЛИС-131Cu” практически не меняется в интервале pH от 2 до 6, в котором соотношение концентраций ионов $[Cu^{2+}]/[CuOH^+]$ варьировалось в широких пределах. Таким образом, электрод “ЭЛИС-131Cu” в этом диапазоне pH реагирует на суммарную концентрацию ионов меди, следовательно, использовать зависимость (4) для определения $k_{уст}$ не представляется возможным. Поэтому для определения ПР основного ацетата меди воспользовались данными из литературных источников: $k_{уст} = 1 \times 10^6$ [10], $4,467 \times 10^6$ [11], 10×10^6 [12], среднее значение $5,16 \times 10^6$. Откуда $k_{нест} \approx 1,9 \times 10^{-7}$.

Так как электрод “ЭЛИС-131Cu” дает отклик на общую концентрацию ионов меди, то можно провести следующие преобразования, используя уравнения (2) и (3):

$$[Cu] = [Cu^{2+}] + [CuOH^+] = \sqrt{ПР} + \frac{k_{нест}[H^+]\sqrt{ПР}}{K_w}. \quad (5)$$

После логарифмирования получаем уравнение:

$$\lg[Cu] = \frac{1}{2} \lg ПР + \lg\left(\frac{k_{нест}[H^+]}{K_w} + 1\right). \quad (6)$$

Как видно из уравнения (6), в координатах $\lg\left(\frac{k_{нест}[H^+]}{K_w} + 1\right) = f(\lg[Cu])$ можно получить ли-

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные данные для определения ПР_{CuOHAc}

pH раствора	ΔE , мВ	$[H^+] \times 10^{-7}$	$\lg\left(\frac{k_{нест}[H^+]}{K_w} + 1\right)$	$-\lg[Cu]$
6.683	235.2	2.07	0.700	3.313
6.293	248.3	5.09	1.036	2.849
6.108	254.0	7.79	1.207	2.648
5.984	258.5	10.37	1.325	2.488
5.892	262.4	12.82	1.413	2.350
5.823	265.1	15.03	1.479	2.255
5.715	268.4	19.27	1.584	2.138
5.659	270.9	21.92	1.639	2.050

нейную зависимость, свободный член которой равен $\frac{1}{2} \lg ПР$.

С целью экспериментальной проверки корректности использования уравнения (6) для расчета ПР_{CuOHAc} определяли зависимость потенциала медного электрода от pH водной суспензии основного ацетата меди. По градуировочной зависимости $\Delta E = 28,26 \lg C_{Cu} + 328,82$ определяли общее содержание меди в растворе. Результаты эксперимента для одной из девяти серии измерений представлены в табл. 1.

Ниже приведены результаты определения ПР $\times 10^9$ из девяти серий измерений:

3.164	0.733	4.496
1.093	0.069	0.839
0.825	0.564	2.005

В ходе метрологической обработки выборки результатов определений ПР_{CuOHAc} по Q-критерию грубых промахов не выявлено, а средний результат без учета разброса экспериментальных данных по константе нестойкости моногидроксикомплекса меди из литературных источников составил:

$$ПР_{CuOHAc} = (1,5 \pm 1,1) \times 10^{-9} \\ (P = 0,95, n = 9).$$

При учете разброса экспериментальных данных по константе нестойкости моногидроксикомплекса меди, как систематической погрешности [13], результат определения ПР_{CuOHAc} находится в пределах:

$$ПР_{CuOHAc} = (1,5 - 23) \times 10^{-9} \\ (P = 0,95, n = 9).$$

Таким образом, получены уравнения, связывающие произведение растворимости основного

ацетата меди с общим содержанием меди в растворе и рН суспензии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сагайдачный Ю.Г.* // Природа и человек. 1989. № 11. С. 26.
2. *Кононова А.П.* Пат. РФ № 2072844 // Заявл. 03.02.1993. Опубл. 02.1997.
3. Пат. РФ № 2132193 // Заявл. 16.04.1998. Опубл. 27.06.1999.
4. *Борщ Н.А., Агеева Л.С., Давиденко А.А. и др.* // Изв. Юго-Запад. гос. ун-та. Сер.: техн. и технол. 2017. Т. 7. № 4(25). С. 173.
5. *Алехин А.Ю., Ковкин В.А., Шамраев О.Д. и др.* Пат. РФ № 2106150 // Заявл. 02.03.1994. Опубл. 10.03.1998.
6. *Алехин А.Ю., Анашкин А.П., Марченко А.В. и др.* Пат. № 2155047 РФ // Бюл. изобр. 2000. № 24.
7. *Борщ Н.А., Кузьменко А.П., Агеева Л.С.* Пат. РФ № 2635505 // Бюл. изобр. 2017. № 32.
8. Электрод ионоселективный “Элис-131 Cu”. Паспорт ГРБА.418422.015-08 ПС. URL. [http://www.izm-teh.ru/upload/Instr\(electrod\)/elis_131Cu.pdf](http://www.izm-teh.ru/upload/Instr(electrod)/elis_131Cu.pdf). (Дата обращения: 28.01.2019).
9. *Давиденко А.А., Фалалеева В.Н., Борщ Н.А.* // Изв. Юго-Запад. гос. ун-та. Сер.: техн. и технол. 2016. Т. 21. № 4. С. 198.
10. *Куриленко О.Д.* Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка, 1974. 967 с.
11. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Справочник. М.: Дрофа, 2006. 685 с.
12. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
13. ГОСТ 8.207-76. ГСИ. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения. М.: Стандартиформ, 2006. 12 с.