

BIẾN THIÊN NĂNG LƯỢNG GIBBS CỦA AXIT SUCCINIC TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC – RƯỢU ETYLIC

TRẦN THỊ DIỆU THUẦN

*Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh
tranthidiethuan@iuh.edu.vn*

Tóm tắt. Biến thiên năng lượng Gibbs ($\Delta G_{tr}(H_2L)$) của axit Succinic chuyển từ môi trường nước sang môi trường dung môi hỗn hợp nước – ethanol được xác định bằng phương pháp hòa tan. Nồng độ phần mol của ethanol (EtOH) trong dung dịch thay đổi từ 0 ÷ 0,7. Kết quả cho thấy rằng, biến thiên năng lượng Gibbs của axit Succinic mang giá trị âm và tăng dần lên khi chuyển từ môi trường nước sang môi trường dung môi hỗn hợp nước – ethanol. Mặt khác, bằng phương pháp chuẩn độ điện thế cũng đã xác định được hằng số cân bằng của axit Succinic trong môi trường nước – EtOH với lực ion $I=0,1M$ điều chỉnh bằng dung dịch $NaClO_4$ ở nhiệt độ $T= 298.15K$. Nhận thấy rằng, khi tăng nồng độ phần mol EtOH trong dung dịch, giá trị pK_1 và pK_2 của axit Succinic tăng lên. Trên cơ sở nhiệt động quá trình solvat [1], chúng tôi đã tiến hành phân tích ảnh hưởng thành phần của dung môi lên tính axit – bazo của axit Succinic. Kết quả chỉ ra rằng, yếu tố chính ảnh hưởng đến sự chuyển dịch cân bằng của axit succinic trong dung môi hỗn hợp nước – rượu được xác định bằng sự giảm solvat của anion succinic (L^{2-}).

Từ khóa. axit succinic, dung môi nước- ethanol, sự biến thiên năng lượng Gibbs (ΔG_{tr}).

GIBBS FREE ENERGY OF SUCCINIC ACID IN MIXED AQUEOUS ORGANIC SOLVENT (H₂O – ETOH)

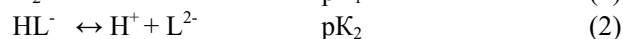
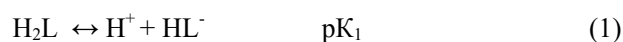
Abstract. This article discusses the effect of solvent on the Gibbs energies of transferring succinic acid from water to ethanol solution. The Gibbs energies of transferring succinic acid in $H_2O - EtOH$ are determined according to solubility. The content of ethanol in mixed solvent was 0.0; 0.1; 0.3; 0.5 and 0.7 mole fraction. The results show that the ΔG_{tr}^0 value of succinic acid take negative value and increase with increasing ethanol concentration in mixed solvent. The first and second dissociation constants of succinic acid have been determined by potentiometric titration at ionic strength of 0,1M $NaClO_4$ at 298.15K. Universal interpretation of the changes acid – base properties of succinic acid in mixed solvent is the application of solvation approach. It is shown that, the main contribution to the shift of the acid – base equilibria of succinic acid in water – ethanol mixed solvent comes from weakening of the solvation of deprotonated form succinic acid.

Keywords. succinic acid, Gibbs energy of transfer, water – ethanol solvent

1. GIỚI THIỆU

Dung môi được xem như là một công cụ kiểm soát các quá trình hóa học phức tạp xảy ra trong thực tế khi giải quyết các vấn đề liên quan đến y học, điều chế các chế phẩm thuốc. Trong nghiên cứu này, chúng tôi chọn axit Succinic hay còn được biết đến với tên gọi axit hồ phách có công thức hóa học là $C_4H_6O_4$ (H_2L). Đây là axit quan trọng, được ứng dụng nhiều trong y học như điều chế thuốc nhờ hoạt tính sinh cao [2,3], trong công nghiệp chế biến thực phẩm, như là chất phụ gia để tăng thời gian bảo quản thức ăn, hay là trong nông nghiệp: kích thích sự tăng trưởng của cây trồng v.v.

Trong dung dịch axit succinic điện ly theo hai nấc theo phương trình sau:



Hằng số điện ly của axit succinic trong môi trường nước đã được công bố trong các nghiên cứu của tác giả [4-7], còn trong môi trường dung môi hỗn hợp nước – dung môi hữu cơ có thể kể đến các nghiên cứu của tác giả [8,9]. Trên cơ sở kết quả thu được, nhận thấy rằng, giá trị hằng số điện ly pK_1 và pK_2 của axit succinic tăng lên khi chuyển từ môi trường nước sang môi trường dung môi hỗn hợp. Giá trị pK_1 và pK_2 của axit succinic xấp xỉ nhau. Ngoài ra, trong nghiên cứu [8], sự tăng lên nồng độ phân mol của ethanol từ 0 ÷ 0.37 trong dung dịch hỗn hợp nước- ethanol thì giá trị pK_1 tăng từ 4.26 đến 5.39, còn pK_2 tăng từ 5.59 đến 7.59. Kết quả thu được tương tự khi tiến hành trong môi trường nước – methanol, nước -dioxan của tác giả [9].

Theo thuyết Bronsted – Lowry [10], giá trị hằng số điện ly (pK) của axit không mang điện tích phụ thuộc tuyến tính cùng với sự giảm xuống của hằng số điện môi (ϵ). Tuy nhiên sự phụ thuộc không tuyến tính giá trị hằng số điện ly của axit succinic vào thành phần của dung môi hữu cơ (ethanol, methanol, DMSO) cho thấy rằng, sự thay đổi giá trị điện môi của dung môi không phải là yếu tố duy nhất ảnh hưởng đến khả năng điện ly của axit [9,11]. Kết quả thu được tương tự khi tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của dung môi lên quá trình điện ly proton của axit Maleic.

Vì vậy trong nghiên cứu này chúng tôi xem xét sự chuyển dịch cân bằng axit-bazo của axit succinic trên quan điểm nhiệt động của quá trình solvat. Để giải thích sự thay đổi hằng số điện ly của axit succinic trong dung dịch nước – dung môi hữu cơ cần phải biết được giá trị biến thiên năng lượng Gibbs quá trình solvat của các tác chất (H^+ , L^{2-} , HL^- , H_2L). Sự biến thiên năng lượng Gibbs của ion H^+ ($\Delta_r G^0(H^+)$) trong dung môi nước- ethanol đã được nghiên cứu [12,13]. Tuy nhiên, hiện nay chưa có công bố nào nghiên cứu sự biến thiên năng lượng Gibbs của axit succinic khi chuyển từ môi trường nước sang môi trường nước- ethanol.

2. HÓA CHẤT VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Hóa chất

Trong nghiên cứu này, các hóa chất được sử dụng bao gồm: Acid succinic ($C_4H_6O_4$), acid perchloric ($HClO_4$), Natri perchlorat ($NaClO_4$), Natri Hydroxit ($NaOH$), Rượu etylic.

Sử dụng nước cất 2 lần để pha dung dịch. Axit Succinic được tinh chế lại lần hai bằng phương pháp kết tinh lại từ dung dịch nước. Độ tinh khiết của sản phẩm đạt 99,7% về khối lượng và được xác định bằng phương pháp chuẩn độ điện thế. Muối Natri Perchlorat được kết tinh lại và sấy khô ở nhiệt độ $90^{\circ}C$ cho đến khi khối lượng không đổi. Natri Hydroxit – $NaOH$ (tinh khiết), hàm lượng Cacbonat được kiểm tra bằng phương pháp chuẩn độ với hai chất chỉ thị Phenolphthalein và Methyl cam [14]. Nồng độ $NaOH$ được xác định bằng Kali bphthalate (KHP). Axit perchloric (tinh khiết) sử dụng trực tiếp không kèm theo làm sạch lần hai. Nồng độ của Axit Perchloric được xác định bằng phương pháp chuẩn độ với chất chuẩn là Borat. Rượu etylic được chưng cất lại theo phương pháp [15].

2.2. Phương pháp thực nghiệm

Sự biến thiên năng lượng Gibbs của axit Succinic khi chuyển từ nước sang môi trường dung dịch nước- ethanol được xác định bằng phương pháp hòa tan. Thực nghiệm được tiến hành như sau: trong bình cầu 100ml hòa tan 6g (12g) axit succinic với 45g nước (nước – ethanol) cho đến khi tạo được dung

dịch bão hòa. Dung dịch thu được được khuấy nhẹ nhàng trong vòng 2h. Sau đó để yên ở nhiệt độ phòng không đổi ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) trong vòng 3 ngày. Lấy 1ml bằng pipet dung dịch thu được cho vào bình định mức 25ml, thêm nước cất (hoặc hỗn hợp dung môi nước – rượu) đến vạch định mức. Để xác định nồng độ của axit succinic của các dung dịch thu được, tiến hành chuẩn độ bằng NaOH 0.1M. Dung dịch nước – ethanol được sử dụng trong nghiên cứu với nồng độ phần mol của ethanol thay đổi từ 0 đến 0.7.

Để xác định hằng số điện ly của axit Succinic trong dung dịch nước và dung môi hỗn hợp (nước – EtOH) chúng tôi sử dụng phương pháp chuẩn độ điện thế. Đây được xem như là một phương pháp đơn giản, cho phép xác định nhanh và chính xác với sự thay đổi liên tục của nồng độ các chất tham gia và sản phẩm phản ứng. Ưu điểm của phương pháp là cho phép khảo sát các dung dịch loãng và có màu, xác định hằng số cân bằng của một vài phản ứng, tiến hành song song trong cùng một dung dịch.

Cơ sở của phương pháp chuẩn độ điện thế là đo điện thế giữa hai điện cực (điện cực so sánh và điện cực chỉ thị). Trong đó điện cực so sánh sử dụng điện cực thủy tinh hiệu ELS -63-07, còn điện cực chỉ thị - điện cực Bạc-Bạc Clorua hiệu EVL-1M3.

Điện cực thủy tinh được hiệu chỉnh bằng các dung dịch đệm với $\text{pH} = 1,65 \div 6,68$ và dung dịch chuẩn axit Percloric HClO_4 ($\text{pH} = 1 \div 4$) [16,17]. Giá trị sức điện động (EMF) thu được của các dung dịch được xử lý bằng phương pháp bình phương nhỏ nhất. Xác định được sức điện động tiêu chuẩn của điện cực (E_m^0) với hệ số góc phương trình Nerst ($\text{tg } \alpha = \frac{RT}{nF}$). Sức điện động của hệ nghiên cứu được xác

định theo sơ đồ sau:

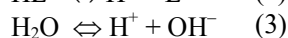
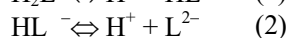
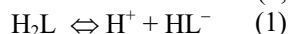
Điện cực thủy tinh || 0.1M(NaClO_4), H_2L , S - H_2O | 0.1M(LiCl) (KCl_{bh}), S - H_2O || AgCl(r), Ag

Trong đó: S – dung môi hữu cơ, H_2L – axit Succinic.

Xử lý toán học các dữ liệu thu được trong quá trình chuẩn độ điện thế bằng chương trình pHMETR. Đây là chương trình được thiết kế để tính toán (hoặc dự đoán) hằng số cân bằng của quá trình điện ly axit-bazo, quá trình tạo phức v.v. dựa trên số lượng phương trình cân bằng và giá trị hằng số của nó được đưa vào.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

Các phản ứng có thể xảy ra của hệ gồm axit Succinic (H_2L), Natri Perclorat (NaClO_4), dung môi gồm có: phản ứng điện ly theo nấc 1 và 2 của axit Succinic (1,2), điện ly của nước (3).



Nồng độ H^+ điện ly trong dung dịch hỗn hợp nước – EtOH được xác định bằng phương pháp chuẩn độ điện tại nhiệt độ $T = 298\text{K}$, lực ion $I = 0,1\text{M}$ (NaClO_4). Nồng độ phần mol của Ethanol thay đổi lần lượt là 0; 0,1; 0,3; 0,5 và 0,7. Kết quả dữ liệu từ phương pháp chuẩn độ được xử lý toán học bằng chương trình pHMETR. Giá trị pK_1 và pK_2 của axit Succinic trong môi trường dung môi nước-EtOH được trình bày ở bảng số liệu 1.

Bảng 1. Giá trị hằng số điện ly của axit Succinic trong hỗn hợp dung môi nước - Ethanol

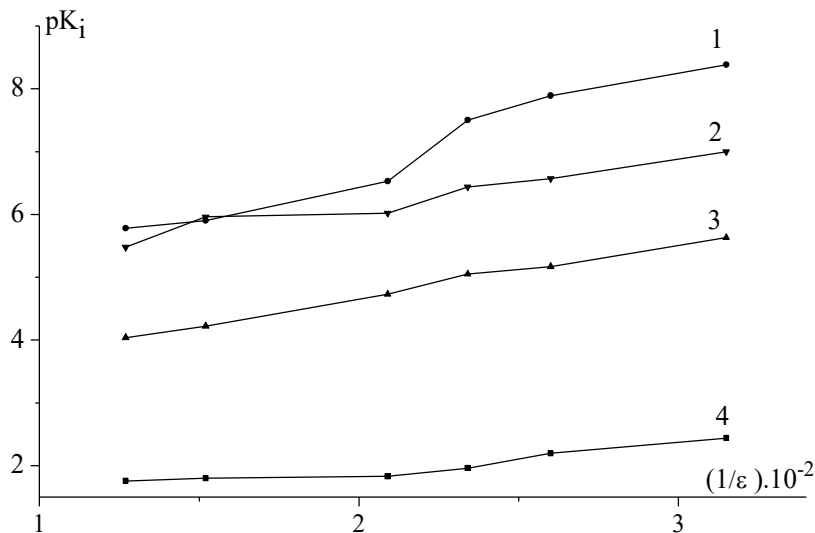
| X_{EtOH} , % | H_2L | |
|--------------------------|----------------------|-----------------|
| | pK_1 | pK_2 |
| 0.0 | 4.04 ± 0.06 | 5.48 ± 0.04 |
| 0.1 | 4.22 ± 0.05 | 5.96 ± 0.04 |
| 0.3 | 4.73 ± 0.04 | 6.02 ± 0.04 |
| 0.4 | 5.05 ± 0.06 | 6.44 ± 0.05 |
| 0.5 | 5.17 ± 0.06 | 6.57 ± 0.04 |
| 0.7 | 5.63 ± 0.06 | 7.00 ± 0.07 |

Qua bảng 1 nhận thấy rằng giá trị hằng số điện ly pK_1 và pK_2 của axit Succinic chênh lệch nhau 1÷2 đơn vị Điều này được giải thích bởi cấu trúc, sự định hướng của hai nhóm carbonyl (-COOH) trong phân tử axit Succinic xa nhau, nên không có khả năng tạo liên kết Hydro nội phân tử. Chính vì vậy, khả năng điện ly ra proton theo nấc thứ nhất và nấc thứ hai như nhau.

Giá trị hằng số điện ly của axit Succinic trong môi trường nước thấp hơn trong môi trường nước – ethanol. Mặt khác khi tăng nồng độ phần mol của ethanol trong dung dịch thì giá trị pK_i cũng tăng lên.

Để giải thích sự thay đổi tính axit bazo của axit Succinic khi thay đổi thành phần ethanol trong dung dịch chúng tôi sử dụng quan điểm của Bronsted – Lowry. Tức là xây dựng sự phụ thuộc giá trị hằng số điện ly của axit Succinic vào hằng số điện môi của dung môi (hình 1).

Từ hình 1 ta thấy, sự phụ thuộc $pK_i = f(1/\epsilon)$ không phụ thuộc tuyến tính. Có nghĩa là giá trị hằng số điện môi của dung môi không phải là yếu tố duy nhất quyết định tính axit bazo của Succinic. Điều đó cho phép chúng tôi đi đến giả thiết rằng, sự tăng thêm nồng độ của dung môi hữu cơ trong dung dịch làm thay đổi trạng thái của các phân tử tham gia trong phản ứng điện ly của axit Succinic.



Hình 1. Sự phụ thuộc giá trị hằng số điện ly pK_i vào hằng số điện môi (ϵ) của dung môi: 1,4 – pK_1 và pK_2 của axit Maleic; 2,3 – pK_1 và pK_2 của axit Succinic

Một giải thích khác cho ảnh hưởng của dung môi lên sự thay đổi tính axit – bazo của axit Succinic trong dung dịch hỗn hợp nước – EtOH là xem xét ảnh hưởng của sự solvat lên các thông số nhiệt động.

Biến thiên năng lượng Gibbs của anion axit succinic khi chuyển từ môi trường nước sang môi trường dung môi nước- ethanol(kJ/mol) được tính theo phương trình:

$$\Delta_r G_{r1}^0 = \Delta_{r1} G_{(H_2O-ethanol)}^0 - \Delta_{r1} G_{(H_2O)}^0 = \Delta_{tr} G^0(HL^-) - \Delta_{tr} G^0(H_2L) + \Delta_{tr} G^0(H^+) \quad (3)$$

$$\Delta_r G_{r2}^0 = \Delta_{r2} G_{(H_2O-ethanol)}^0 - \Delta_{r2} G_{(H_2O)}^0 = \Delta_{tr} G^0(L^{2-}) - \Delta_{tr} G^0(HL^-) + \Delta_{tr} G^0(H^+) \quad (4)$$

Trong đó $\Delta_{r1} G_{(H_2O)}^0$, $\Delta_{r2} G_{(H_2O)}^0$, $\Delta_{r1} G_{(H_2O-ethanol)}^0$, $\Delta_{r2} G_{(H_2O-ethanol)}^0$ – biến thiên năng lượng Gibbs của phản ứng điện ly axit succinic theo nấc 1 và nấc 2 trong nước và trong môi trường dung môi nước – ethanol tương ứng, được tính theo phương trình:

$$\Delta_r G^0 = -2.303RT \lg K \quad (5)$$

Sự thay đổi năng lượng Gibbs của axit succinic khi chuyển từ môi trường nước sang môi trường dung môi hỗn hợp nước – ethanol được tính dựa theo tỷ lệ sự hòa tan của axit succinic trong dung môi nước – ethanol (C_s – mol/L) và nước (C_w – mol/L) theo biểu thức

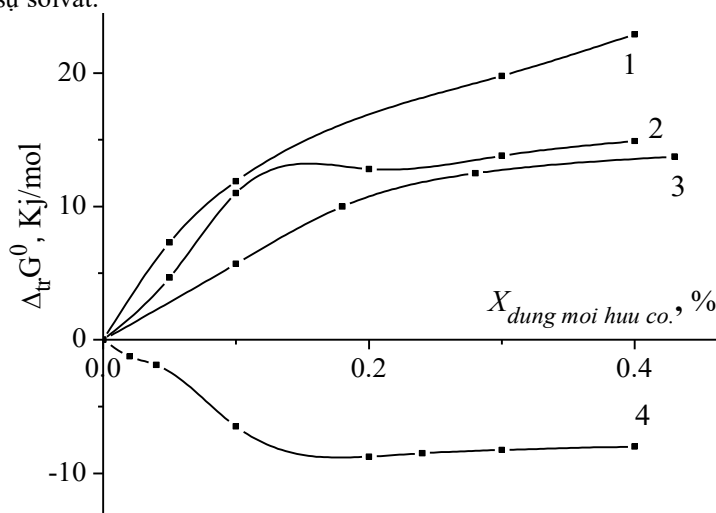
$$\Delta_r G^0(H_2Y) = -2.303RT \lg C_s/C_w$$

Kết quả thực nghiệm về sự biến thiên năng lượng Gibbs của axit Succinic và anion của nó được trình bày trong bảng số liệu 2.

Bảng 2. Biến thiên năng lượng Gibbs của axit succinic khi chuyển từ môi trường nước sang môi trường dung môi nước- ethanol(kJ/mol)

| X_{EtOH} , МОЛ.Д. | $\Delta_{\text{tr}}G^0_{\text{r1}}$ | $\Delta_{\text{tr}}G^0_{\text{r2}}$ | $\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{H}_2\text{L})$ | $\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{HL}^-)$ | $\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{L}^{2-})$ | $\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{H}^+)$ [19] |
|-------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---|--------------------------------------|--|---|
| 0.1 | 1.03 | 2.74 | -0.36 | 1.06 | 4.20 | -0.4 |
| 0.3 | 3.94 | 3.08 | -0.65 | 7.49 | 14.77 | -4.2 |
| 0.4 | 5.77 | 5.48 | -1.01 | 8.96 | 18.64 | -4.2 |
| 0.5 | 6.45 | 6.22 | -1.18 | 9.47 | 19.89 | -4.2 |
| 0.7 | 9.08 | 8.68 | -0.86 | 10.91 | 22.29 | -2.7 |

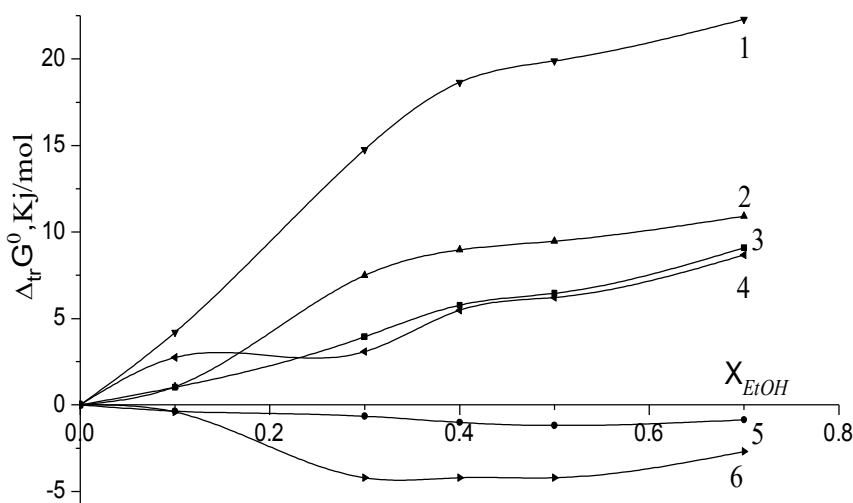
Qua bảng 2, nhận thấy rằng, khi tăng nồng độ phần mol ethanol trong dung dịch từ 0.3 – 0.5 giá trị $\Delta_{\text{tr}}G^0$ của proton hầu như không thay đổi, từ 0.5 – 0.7 thì giảm xuống. $\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{HL}^-)$, $\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{L}^{2-})$ mang giá trị dương và tăng dần lên khi chuyển từ nước sang nước-ethanol, còn đối $\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{H}_2\text{L})$ mang giá trị âm và tăng dần từ 0.1 đến 0.5, tại $\chi_{\text{EtOH}} = 0,7$ có xu hướng giảm xuống. Điều đó cho thấy rằng, khi chuyển từ môi trường nước sang môi trường nước – ethanol đã làm giảm quá trình solvat của anion, còn đối với axit succinic, tăng sự solvat.



Hình 2: biến thiên năng lượng tự do Gibbs :1- anion axit axetic khi chuyển từ nước sang môi trường nước – DMSO; 2- anion axit axetic; 3- anion axit formic; 4- ion H⁺ khi chuyển từ môi trường nước sang môi trường nước – ethanol.

Kết quả thu được của nghiên cứu hoàn toàn phù hợp với kết luận của các tác giả [16], khi nghiên cứu ảnh hưởng của thành phần dung môi hữu cơ lên quá trình hòa tan của axit axetic (hình 2). Mặt khác, đối với anion có điện tích càng lớn thì quá trình solvat càng giảm, điều này được khẳng định qua nghiên cứu, khi xác định biến thiên năng lượng Gibbs của anion axit oxalic khi chuyển từ môi trường nước sang môi trường nước – ethanol ($\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = 13.3 \text{ KJ/mol}$ и $\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 33.5 \text{ KJ/mol}$) [12].

Sự phụ thuộc giá trị biến thiên năng lượng tự do Gibbs của các tác chất tham gia vào quá trình điện ly của axit succinic khi chuyển từ môi trường nước sang môi trường nước – ethanol được biểu diễn bằng hình 3.



Hình 3. Sự phụ thuộc giá trị biến thiên năng lượng tự do Gibbs của các tác chất tham gia vào quá trình điện ly của axit succinic khi chuyển từ môi trường nước sang môi trường nước – ethanol: 1- $\Delta_{tr}G^0(L2^-)$, 2- $\Delta_{tr}G^0(HL^-)$, 3- $\Delta_{tr}G^0r1$, 4- $\Delta_{tr}G^0r2$, 5- $\Delta_{tr}G^0(H2L)$, 6- $\Delta_{tr}G^0(H^+)$ [19].

Như vậy có thể thấy rằng, sự tăng lên giá trị $\Delta_{tr}G^0_{r1}$, 4- $\Delta_{tr}G^0_{r2}$, hay nói cách khác là giảm tính axit của axit succinic khi tăng nồng độ phần mol của ethanol trong dung dịch từ 0 – 0,7 được xác định bằng sự giảm solvat của anion HL^- và L^{2-} của axit succinic.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu khả năng điện ly của axit Succinic trong dung dịch hỗn hợp nước- EtOH cho thấy rằng, khi tăng nồng độ phần mol EtOH trong dung dịch từ 0 ÷ 0,7 thì giá trị pK_1 và pK_2 của axit Succinic tăng lên, hay nói cách khác khả năng điện ly H^+ càng giảm. Phân tích ảnh hưởng solvat của các tác chất tham gia vào quá trình điện ly thì nhận thấy rằng, giá trị hằng số điện môi của dung môi không phải là yếu tố chính, mà nguyên nhân chính của sự tăng giá trị pK_1 và pK_2 là do sự giảm solvat của các anion HL^- và L^{2-} .

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Krestov G.A. Thermodynamics of ionic processes in solutions / G.A. Krestov – L. : Chemistry, 1984. – 272p
- [2] Song, H., Lee, S.Y.: Production of succinic acid by bacterial fermentation. Enzyme Microb. Technol. 39, 352–361 (2006).
- [3] Huh, Y.S., Jun, Y.S., Hong, Y.K., Song, H., Lee, S.Y., Hong, W.H.: Effective purification of succinic acid from fermentation broth produced by Mannheimia succiniciproducens. Process Biochem. 41, 1461–1465 (2006).
- [4] Khalil, M.M. Binary and ternary complexes of inosine / M.M. Khalil, A.M. Radalla // Talanta. – 1998. – Vol. 46. – №. 1. – P. 53 - 61.
- [5] Orlova T.D. The heat effects of dissociation of maleic and fumaric acids / Orlova T.D. C.A. Butkova // Russ. J. Phys. Chem. – 2007. – Vol. 81. – №. 5. – P. 806 - 809.
- [6] Hayati, S. Comparative measurements of calcium stability constants of some dicarboxylic acids by titrimetry with pH glass and calcium ion- selective electrodes / S. Hayati, K.Covington Arthur // J. Chem. Eng. Data. – 2005. – Vol. 50. – №. 5. – P. 1620 - 1623.
- [7] Roulet, R. Stabilité des carboxylates de terres, III. Maléates, méthylsuccinates et malates / R. Roulet, J. Feuz, T. Vu Duc // Helv. Chem. Acta. – 1970. – Vol. 53. – №. 7. – P. 1876 – 1879

- [8] Zaghoul, A.A. Thermodynamic studies dissociation reactions of succinic, malonic acids in ethyl alcohol - water media / A.A. Zaghoul, G.A. El-Naggar, M.F. Amira // Gazz. Ital. – 1996. –Vol. 126. – №. 11. –P.735 - 746.
- [9] Saeeduddin. Acid – base equilibria of succinic and tartaric acid in binary organic – water solvent systems / Saeeduddin, A.W.K. Khanzada // Jour. Chem. Soc. Pak. –2004. –Vol. 26. –№. 1. –P. 35-38.
- [10] Izmailov H.A. Electrochemistry of solutions/ Izmailov H.A. -M.: Chemistry, 1966. -488p.
- [11] Tukumova H.B., Usacheva T.P, Tran Thi Dieu Thuan, Sharnin V.A. // Russian journal of chemistry and chemical technology. 2012. Vol.55. №.9. p.16
- [12] Kalidas, C. Gibbs energies of transfer of cations from water to mixed aqueous organic solvents/ C. Kalidas, G. Hefter, Y. Marcus // Chemical reviews. - 2000. – Vol. 100. - № 3. – P. 820- 839.
- [13] Wells, C.F. The concept of basicity in mixtures of water with organic solvents/ C.F.Wells // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1979. – Vol. 75. – P. 53 - 77.
- [14] Коростелева П.П. Реактивы для технического анализа. М.: Metallurgy, 1988. 383 с.
- [15] Coetzee J.F. et al. // J. Anal. Chem. – 1962. – Vol 34. – № 9. – p. 1139 –1143
- [16] Lindner, E., Y. Umezawa // Pure Appl. Chem. – 2008. – Vol. 80. –№. 1. – P. 85 - 104.
- [17] Buck, P.R. // Measurement of pH. Definition, standards, and procedures (IUPAC Recommendations 2002) / R.P. Buck, S. Rondinini, A.K. Covington, F.G.K. Baucke, C.M.A. Brett, M.F. Camoes, M.J.T. Milton, T. Mussini, R. Naumann, K.W. Pratt, P. Spitzer, G.S. Wilson // Pure Appl. Chem. – 2002. – Vol. 74. –№. 11. – P. 2169 - 2200.
- [18] Wells, C.F. The concept of basicity in mixtures of water with organic solvents/ C.F.Wells // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1979. – Vol. 75. – P. 53 - 77.
- [19] Kalidas, C. Gibbs energies of transfer of cations from water to mixed aqueous organic solvents/ C. Kalidas, G. Hefter, Y. Marcus // Chemical reviews. – 2000. – Vol. 100. – № 3. – P. 820- 839.

Ngày nhận bài: 05/07/2019

Ngày chấp nhận đăng: 25/10/2019