

УДК 541.132:547.415

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ ПРОТОНИРОВАННЫХ ЧЕТЫРЕХКИСЛОТНЫХ ОСНОВАНИЙ

Танганов Б.Б.

Восточно-Сибирский государственный технологический университет, Улан-Удэ

Подробная информация об авторах размещена на сайте

«Ученые России» - <http://www.famous-scientists.ru>

Разработана методика определения констант диссоциации протонированных четырехкислотных оснований, отличающаяся новым подходом к оценке и учету концентраций всех равновесных частиц в процессе нейтрализации полиоснования.

Термодинамические константы диссоциации протонированного основания определяются следующими соотношениями [11,12]:

$$\begin{aligned} K_{a1} &= a_{H^+} \cdot \frac{[B] \cdot f_0}{[BH^+] \cdot f_1}, K_{a2} = a_{H^+} \cdot \frac{[BH^+] \cdot f_1}{[BH_2^{2+}] \cdot f_2}, \\ K_{a3} &= a_{H^+} \cdot \frac{[BH_2^{2+}] \cdot f_2}{[BH_3^{3+}] \cdot f_3}, K_{a4} = a_{H^+} \cdot \frac{[BH_3^{3+}] \cdot f_3}{[BH_4^{4+}] \cdot f_4} \end{aligned} \quad (1)$$

В уравнении (1) a_{H^+} - активность ионов лиония, то есть сольватированного иона водорода, в последующем примем обозначение a (лиония), в любой точке потенциометрического титрования; $[B], [BH^+], [BH_2^{2+}], [BH_3^{3+}], [BH_4^{4+}]$ - равновесные концентрации нейтрального и протонированного четырехкислотного основания в процессе титрования сильной кислотой; f_0, f_1, f_2, f_3, f_4 - коэффициенты активности нейтральной и протонированных форм полиоснования.

Как отмечалось ранее [10,12], известные методы оценок ионной силы при кислотно-основном равновесии [2,4,13,14] основаны на использовании концентрации первой ионизированной частицы, например, $[BH^+]$ для двухкислотного основания. Было показано [3,9,10,11], что в расчетах констант диссоциации не следует пренебрегать равновесными концентрациями остальных ионов, так как их величины в различных точках титрования сопоставимы с

концентрацией первого протонированного иона, а из данных табл. 2 и рис. 1 видно, что в процессе протонирования концентрации последующих ионов (например, даже $[BH_4^{4+}]$) превышают таковые иона $[BH^+]$.

Наиболее приемлемым способом оценки ионной силы, определяемой с учетом равновесных концентраций всех заряженных частиц, является представление кривой титрования основания в логарифмических координатах [9,10,11,12]. При этом равновесные концентрации всех частиц $[B], [BH^+], [BH_2^{2+}], [BH_3^{3+}], [BH_4^{4+}]$, образующихся при титровании четырехкислотного основания сильной одноосновной хлорной кислотой, могут быть определены на диаграммах $-\lg a(\text{лиония}) - \lg C$. Оценка значений коэффициентов активности f_0, f_1, f_2, f_3 и f_4 проводится по более оптимальному методу Дэвиса [13]:

$$\lg f_i = -\frac{Az_i \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0.1 \cdot I \quad (2)$$

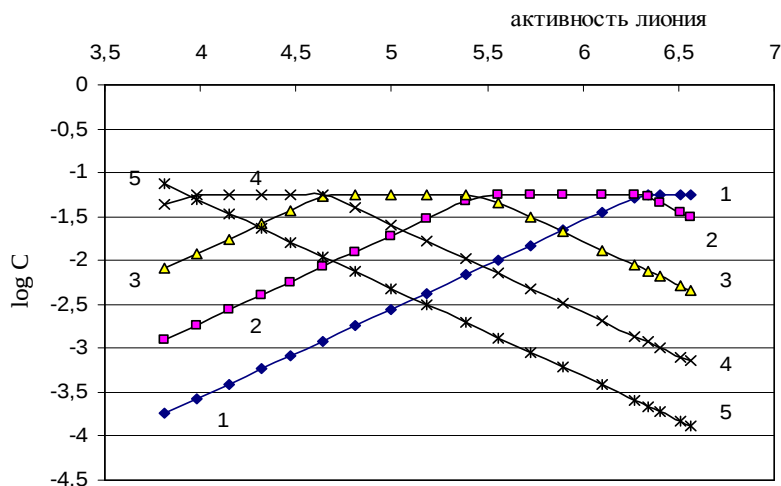


Рис. 1. Логарифмическая диаграмма процесса титрования 0,05652н. раствора 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида 0.1295 н. раствором хлорной кислоты в среде ДМФ, дающая возможность определения концентраций равновесных частиц:

1-1: $\lg[B]$, 2-2: $\lg[BH^+]$, 3-3: $\lg[BH_2^{2+}]$, 4-4: $\lg[BH_3^{3+}]$, 5-5: $\lg[BH_4^{4+}]$

Измерения ЭДС и потенциометрическое титрование в среде диметилформамида (ДМФ) осуществляли при $25.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$ на рН-метре-милливольтметре МЕТРОНМ-632 (Швейцария). Растворитель очищен и обезвожен по известным методикам [5,6]. Содержание воды, определенное модифицированным методом

К.Фишера [8], не превышало для ДМФ $\pm 0.02 \text{ мас.}\%$.

В табл. 1 приведены данные измерения ЭДС цепи (I) в среде ДМФ в зависимости от моляльной концентрации хлорной кислоты, а также результаты оценки степени диссоциации HClO_4 и исходные величины для расчета стандартного потенциала цепи.

Таблица 1. Изменение ЭДС цепи (I) в зависимости от моляльной концентрации хлорной кислоты (m , моль $\text{HClO}_4/1000\text{г ДМФ}$) и данные для определения E_0 цепи (I)

m	E , В	α (HClO_4)	$-0.0581 \cdot \lg(m\alpha)$	$(m \cdot \alpha)^{0.5}$	E'
0.1371	0.340	0.3694	1.2954	0.2250	0.4164
0.06855	0.330	0.5342	1.4363	0.1913	0.4147
0.03427	0.320	0.6559	1.6482	0.1499	0.4172
0.01713	0.309	0.7358	1.8995	0.1123	0.4211
0.008565	0.295	0.7719	2.1797	0.0813	0.4236
0.004282	0.275	0.7511	2.4927	0.0567	0.4221

Степень диссоциации хлорной кислоты может быть оценена по уравнению (3) [1,9,10,11,12].

$$\lg(1 - \alpha) = (E_0^* - E_{\text{изм}} + 0.059 \lg m) / 0.059 \quad (3)$$

Величина E_0^* , равная разности $E^0 - 0.059 \text{p}K_a(\text{HClO}_4) = E_0^*$ (и $= 2.3 \cdot RT / F$), определена по программе «mnk» (метод наименьших квадратов)

по зависимости $E_{\text{изм}} = f(\lg m)$ при $\lg m = 0$. Получена величина $E_0^* = 0.3791$ с коэффициентом регрессии $r = 0.9895$.

Значение стандартного потенциала цепи (I) определено по авторской компью-

терной программе «*parab*» по приближе-
нию функции $E' = f(m\alpha)^{0.5}$ при $(m\alpha) = 0$, где $E' = E_{изм} + 0.059 \lg(m\alpha)$.

$$E' = 0.1379 \cdot (m\alpha) - 0.088 \cdot (m\alpha)^{0.5} + 0.4272, r = 0.9090.$$

Таким образом, получена величина стандартного потенциала цепи (I) в среде ДМФ, равная $E_0 = 0.4272$ В.

Стандартный потенциал цепи (I), наряду с равновесными концентрациями нейтральной молекулы основания и заряженных частиц $[B], [BH^+], [BH_2^{2+}], [BH_3^{3+}], [BH_4^{4+}]$, образующихся в процессе титрования основания, оцененных по табл. 2 и

рис. 1, и их коэффициентами активностей f_0, f_1, f_2, f_3 и f_4 дают возможность определения термодинамических констант кислотности протонированных полиоснований в среде органических растворителей.

Оценка активности лионий-ионов в процессе титрования основания возможна по уравнению Нернста:

$$-\lg a(\text{лиония}) = (E_0 - E_{изм}) / 0.0595.$$

Рассматриваемая методика, отличающаяся от известных применением логарифмических зависимостей при оценке ионной силы и коэффициентов активности ионов, как отмечалось в [12], была апробирована на примере 1,3-дифенилгуанидина (ДФГ) в среде ДМФА. В литературе [7] известна величина pK_a (ДФГ/ДМФА) = 9.1. Нами было [11] получено значение pK_a (ДФГ/ДМФА) = 9.15 ± 0.03, свидетельствующее о достаточной

надежности и воспроизводимости предлагаемого метода.

В табл. 2 сведены все исходные данные для расчета констант диссоциации по уравнениям (1) и (2) при титровании 0.01413М (0.05652н.) раствора 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида, широко применяемого в синтезе полибензимидазолов, 0.1295 н. раствором хлорной кислоты в среде ДМФ.

Таблица 2. Расчет констант диссоциации протонированного 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида в среде ДМФ по ур.(1) и (2)

V, мл	E, В	$-\lg a$ (лиония)	[B]	[BH ⁺]	[BH ₂ ²⁺]	[BH ₃ ³⁺]	[BH ₄ ⁴⁺]
0.3	0.040	6.5593	0.05652	0.03183	0.00460	0.00071	0.00013
0.5	0.043	6.5085	0.05652	0.03578	0.00517	0.00080	0.00015
1.0	0.053	6.3390	0.05652	0.05287	0.00764	0.00118	0.00022
1.5	0.067	6.1017	0.03498	0.05652	0.01319	0.00204	0.00038
2.0	0.079	5.8983	0.02190	0.05652	0.02108	0.00326	0.00061
2.5	0.089	5.7288	0.01482	0.05652	0.03114	0.00482	0.00090
3.0	0.099	5.5593	0.01003	0.05652	0.04601	0.00713	0.00132
3.5	0.109	5.3898	0.00679	0.04699	0.05652	0.01053	0.00196
4.0	0.121	5.1864	0.00425	0.02942	0.05652	0.01681	0.00313
4.5	0.132	5.0000	0.00276	0.01915	0.05652	0.02583	0.00481
5.0	0.143	4.8135	0.00180	0.01246	0.05652	0.03968	0.00740
5.5	0.153	4.6440	0.00122	0.00844	0.05448	0.05652	0.01091
6.0	0.163	4.4745	0.00082	0.00571	0.03688	0.05652	0.01613
6.5	0.172	4.3220	0.00058	0.00402	0.02595	0.05652	0.02291
7.0	0.182	4.1525	0.00039	0.00272	0.01757	0.05652	0.03385
7.5	0.192	3.9830	0.00026	0.00184	0.01189	0.05652	0.05002
8.0	0.202	3.8135	0.00018	0.00124	0.00805	0.04322	0.07390
8.5	0.213	3.6271	0.00012	0.00081	0.00524	0.02814	0.11352

Продолжение табл. 2

$V, \text{мл}$	f_1	f_2	f_3	f_4	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4
0.3	0.5801	0.3342	0.1925	0.1109	6.073	—	—	—
0.5	0.5644	0.3162	0.1771	0.0992	6.061	—	—	—
0.8	0.5327	0.2811	0.1483	0.0782	6.036	—	—	—
1.0	0.5114	0.2586	0.1308	0.0661	6.019	—	—	—
1.2	0.4965	0.2434	0.1193	0.0585	6.006	—	—	—
1.5	0.4682	0.2158	0.0995	0.0458	5.980	—	—	—
2.0	0.4280	0.1794	0.0752	0.0315	—	5.092	—	—
2.5	0.3905	0.1484	0.0563	0.0214	—	5.049	—	—
3.0	0.3513	0.1189	0.0402	0.0136	—	4.999	—	—
3.5	0.3271	0.1022	0.0319	0.0100	—	4.964	—	—
4.0	0.3116	0.0921	0.0272	0.0080	—	4.941	—	—
4.5	0.2905	0.0792	0.0216	0.0059	—	—	4.095	—
5.0	0.2652	0.0648	0.0158	0.0038	—	—	4.048	—
5.5	0.2434	0.0534	0.0117	0.0025	—	—	4.001	—
6.0	0.2425	0.0529	0.0115	0.0025	—	—	3.999	—
6.5	0.2370	0.0501	0.0106	0.0022	—	—	3.985	—
7.0	0.2265	0.0451	0.0090	0.0018	—	—	—	3.229
7.5	0.2131	0.0388	0.0071	0.0013	—	—	—	3.191
8.0	0.2028	0.0342	0.0057	0.0010	—	—	—	3.273
8.5	0.1893	0.0282	0.0042	0.0006	—	—	—	3.405

Как видно из табл. 2 и рисунка, равновесные концентрации частиц, находящихся в титруемом растворе, вполне сопоставимы.

Поэтому подчеркнем, что в расчетах pK_a все концентрации должны быть учтены. Протонированные четырехкислотные основания характеризуются близостью констант кислотности, подтверждаемой одним совместным скачком потенциала на кривой потенциометрического титрования, которую мы здесь не приводим.

Рассчитанные в соответствующих буферных областях величины термодинамических констант диссоциации протонированного 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида в среде ДМФ равны: $pK_1 = 6.03 \pm 0.05$, $pK_2 = 5.01 \pm 0.08$, $pK_3 = 4.03 \pm 0.06$, $pK_4 = 3.27 \pm 0.12$.

Разработанная методика определения термодинамических констант кислотности полиоснований в среде органических растворителей вполне приемлема при экспериментальном определении pK_a любых четырехкислотных оснований при многостадийном протонировании (равно как и трехкислотных оснований [12]).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Александров В.В., Лебедь В.И., Шихова Т.М., Заславский Б.Г. // Электрохимия.-1968. -Т.4.- №6.- С.711.
2. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований.- М.-Л.: - Химия.- 1964.- 262 с.
3. Аноорганикум. -М.: Мир.-1984. - Т.2. -С.120.
4. Бейтс Р. Определение pH. Теория и практика. -Л.: Химия.- 1972.- 400 с.
5. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители /Пер. с англ. М.: Издательство.- 1958.- 519 с.
6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. -М.: Мир.-1976.- 541 с.
7. Крешков А.П. Аналитическая химия неводных растворов. -М.: Химия.- 1982.-120 с.
8. Танганов Б.Б. Химия и хим. технология. Деп. ОНИИТЭХим.1984. №976 хпД84).
9. Танганов Б.Б. Химические методы анализа: Уч. пособ.-Улан-Удэ.- 2005.-550 с.
10. Танганов Б.Б., Алексеева И.А. //ЖОХ.-2005.-Т.75.- Вып.11.-С.1775.
11. Танганов Б.Б., Алексеева И.А. //ЖОХ.-2006.-Т.76.- Вып.11.-С. 1800.

12. Танганов Б.Б., Ангапов В.Д., Багаева Т.В., Алексеева И.А. //Успехи современного естествознания.-2008.-№11.-С.12.
13. Davies C.W. // J.Chem.Soc.-1938.- P.2093.
14. Speakman J.C. //J.Chem.Soc.-1940.- P.855.

**THERMODYNAMIC CONSTANTS OF DISSOCIATION OF PROTONATED FOUR
ACID BASES**

Tanganov B.B.

East Siberian State University of Technology, Ulan-Ude

The article describes a new methodology of constants determination of dissociation of protonated four acid bases, which represents a new approach to evaluation and estimation of all the equal particles in the process of the neutralization of polybases.