

УДК 547.541

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ

Е.Р.Кварацхелия, Р.К.Кварацхелия

*Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И.Агладзе
Тбилисского государственного университета им. Ив.Джавахишвили
ул. Миндели 11, 0186 Тбилиси, Республика Грузия
E-mail: elicko@mail.ru, ekvarats@yahoo.com*

С помощью ранее предложенного авторами метода рассчитаны значения степеней диссоциации отдельных ступеней (в том числе «парциальных» степеней диссоциации вторых ступеней), концентраций ионизированных и неионизированных форм, коэффициентов активности ионов водорода и моно- и дианионов в разбавленных (0.1-10мМ) растворах четырех галогенпроизводных янтарной кислоты: DL-2,3-дихлорянтарной, мезо-2,3-дихлорянтарной, DL-2,3-дибромянтарной и мезо-2,3-дибромянтарной кислот. Предложены также простые эмпирические уравнения для приближенного расчета значений первой и второй степеней диссоциации и рН в разбавленных растворах этих кислот.

Ключевые слова: галогенпроизводные янтарной кислоты, степень диссоциации, константа диссоциации, ступень диссоциации, ионы водорода.

Галогенпроизводные янтарной кислоты широко применяются в различных областях: в органическом синтезе, как полупродукты в производстве лекарственных препаратов, в качестве припоя и т.д. Они содержатся в арктических аэрозолях и морской воде, где образуются из морских биогенных источников. В

настоящей работе с помощью предложенного нами ранее метода [1-9] рассчитаны значения различных параметров диссоциации в разбавленных (0.1-10мМ) растворах дигалогенпроизводных янтарной кислоты: DL-2,3-дихлорянтарной, мезо-2,3-дихлорянтарной, DL-2,3-дибром-янтарной и мезо-2,3-дибромянтарной кислот.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемые галогенпроизводные янтарной кислоты представляют собой слабые двухосновные органические кислоты со сравнительно близкими значениями констант диссоциации отдельных ступеней (случай «перекрывающихся» равновесий, в котором в формировании

концентрации ионов водорода участвуют обе ступени диссоциации). В этом случае, как было показано нами ранее, закон разбавления для обеих ступеней (частный случай закона действующих масс) может быть выражен следующими уравнениями:

$$K_1 = \frac{c(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)}{1 - \alpha_1} F_1 = \frac{c\alpha_1^2[1 - (\alpha_2')^2]}{1 - \alpha_1} F_1 \quad (1)$$

$$K_2 = \frac{c\alpha_2(\alpha_1 + \alpha_2)}{\alpha_1 - \alpha_2} F_2 = \frac{c\alpha_1\alpha_2'(1 + \alpha_2')}{1 - \alpha_2'} F_2 \quad (2)$$

где K_1 и K_2 – константы диссоциации первой и второй ступеней; c – общая концентрация кислоты, М; α_1 и α_2 – обычные степени диссоциации первой и второй ступеней ($\alpha_1 = x/c$ и $\alpha_2 = y/c$, где x и y представляют собой вклады соответствующих степеней диссоциации в общую концентрацию ионов водорода $[H^+]$; $x + y = [H^+]$); α'_2 – «парциальная» степень диссоциации второй ступени (это значение, предложенное нами ранее [1, 2], равно отношению числа молей моноаниона, продиссоциировавших по второй ступени, к числу молей данного аниона, образовавшихся по первой ступени; $\alpha'_2 = y/x = \alpha_2 / \alpha_1$); F_1 и F_2 – члены, включающие соответствующие коэффициенты активности:

$$F_1 = \frac{f_{H^+} f_{HA^-}}{f_{H_2A}} \quad (3)$$

$$F_2 = \frac{f_{H^+} f_{A^{2-}}}{f_{HA^-}} \quad (4)$$

(коэффициент активности недиссоциированной кислоты f_{H_2A} может быть принят равным единице).

Из уравнений (1) и (2), выраженных через α_1 , α_2 и c (первые выражения в ряду этих уравнений), получаются уравнения, решением которых методом последовательных приближений могут быть рассчитаны значения обычных степеней диссоциации обеих ступеней:

$$\alpha_1 = \frac{1}{2} \left[-\frac{K_1}{cF_1} + \sqrt{\left(\frac{K_1}{cF_1} \right)^2 + 4 \left(\alpha_2^2 + \frac{K_1}{cF_1} \right)} \right] \quad (5)$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{2} \left[-\left(\frac{K_2}{cF_2} + \alpha_1 \right) + \sqrt{\left(\frac{K_2}{cF_2} + \alpha_1 \right)^2 + \frac{4K_2\alpha_1}{cF_2}} \right] \quad (6)$$

В случае решения уравнений (1) и (2) относительно α_1 и α'_2 (вторые выражения в ряду этих уравнений), могут быть получены следующие уравнения для решения методом последовательных приближений:

$$\alpha_1 = \frac{1}{2} \left\{ -\frac{K_1}{cF_1[1-(\alpha'_2)^2]} + \sqrt{\left\{ \frac{K_1}{cF_1[1-(\alpha'_2)^2]} \right\}^2 + \frac{4K_1}{cF_1[1-(\alpha'_2)^2]}} \right\} \quad (7)$$

$$\alpha'_2 = \frac{1}{2} \left[-\left(\frac{K_2}{\alpha_1 cF_2} + 1 \right) + \sqrt{\left(\frac{K_2}{\alpha_1 cF_2} + 1 \right)^2 + \frac{4K_2}{\alpha_1 cF_2}} \right] \quad (8)$$

Взаимосвязь между значениями α_1 и α_2 , а также между α_1 и α'_2 может быть выражена следующими уравнениями, содержащими значения констант диссоциации и не содержащими величину концентрации кислоты c :

$$\alpha_1 = \frac{1}{2} \left[\left(2 - \frac{K_1 F_2}{K_2 F_1} \right) \alpha_2 + \sqrt{\left(2 - \frac{K_1 F_2}{K_2 F_1} \right)^2 \alpha_2^2 + 4 \alpha_2 \left(\frac{K_1 F_2}{K_2 F_1} - \alpha_2 \right)} \right] \quad (9)$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{2} \left\{ \left[\frac{K_1 F_2}{K_2 F_1} - \left(\frac{K_1 F_2}{K_2 F_1} - 2 \right) \alpha_1 \right] - \sqrt{\left[\frac{K_1 F_2}{K_2 F_1} - \left(\frac{K_1 F_2}{K_2 F_1} - 2 \right) \alpha_1 \right]^2 - 4 \alpha_1^2} \right\} \quad (10)$$

а также:

$$\alpha_1 = \frac{\frac{K_1 F_2}{K_2 F_1} \alpha_2'}{1 + (\alpha_2')^2 + \alpha_2' \left(\frac{K_1 F_2}{K_2 F_1} - 2 \right)} \quad (11)$$

$$\alpha_2' = \frac{1}{2} \left\{ \left[2 - \left(1 - \frac{1}{\alpha_1} \right) \frac{K_1 F_2}{K_2 F_1} \right] - \sqrt{\left[2 - \left(1 - \frac{1}{\alpha_1} \right) \frac{K_1 F_2}{K_2 F_1} \right]^2 - 4} \right\} \quad (12)$$

Значения коэффициентов активности были рассчитаны по уравнению Дебая-Хюккеля:

$$\log f_i = - \frac{z_i^2 A \sqrt{I}}{1 + a_i B \sqrt{I}}, \quad (13)$$

где a_i – дистанция наибольшего сближения катиона и аниона, A и B – константы, зависящие от свойств воды при данной температуре, z_i – заряд иона. Значения a_i для

ионов водорода и моно- и дианионов изученных кислот, A и B при 20°C и 25°C взяты из [10]. Ионная сила $I = c(\alpha_1 + 2\alpha_2) = c\alpha_1(1 + 2\alpha_2')$.

В табл. 1 представлены значения констант диссоциации изученных кислот, необходимые для расчетов. Для сравнения там же приведена константа диссоциации янтарной кислоты (все значения взяты из фундаментального справочного руководства [11]).

Табл. 1. Значения констант диссоциации янтарной кислоты и ее дигалогенпроизводных

Кислота	K_1	K_2	$t, ^\circ\text{C}$
Янтарная	6.209×10^{-5}	2.317×10^{-6}	25
DL-2,3-дихлорянтарная	3.715×10^{-2}	1.549×10^{-3}	20
мезо-2,3-дихлорянтарная	3.236×10^{-2}	1.072×10^{-3}	25
DL-2,3-дибромянтарная	3.715×10^{-2}	5.754×10^{-3}	20
мезо-2,3-дибромянтарная	3.09×10^{-2}	1.95×10^{-3}	20

Из приведенных в табл.1 значений K_1 и K_2 видно, что введение галогенов в молекулу янтарной кислоты приводит к резкому возрастанию кислотных свойств последней. Следует отметить, что

получающиеся при этом дигалогенпроизводные янтарной кислоты обладают самыми значительными кислотными свойствами (наряду с высшими бензол-поликарбоновыми кислотами и дигидрок-

сициклоалкенполионами) среди слабых двухосновных органических кислот.

С помощью значений α_1 , α_2 и α'_2 могут быть определены также концентрации диссоциированных и недиссоциированных форм по уравнениям:

$$[H^+] = c(\alpha_1 + \alpha_2) = c\alpha_1(1 + \alpha'_2) \quad (14)$$

$$[HA^-] = c(\alpha_1 - \alpha_2) = c\alpha_1(1 - \alpha'_2) \quad (15)$$

$$[A^{2-}] = c\alpha_2 = c\alpha_1\alpha'_2 \quad (16)$$

$$[H_2A] = c(1 - \alpha_1) \quad (17)$$

В табл. 2-5 представлены значения α_1 , α_2 , α'_2 и pH для разбавленных растворов дигалогенпроизводных янтарной кислоты.

Табл. 2. Значения параметров диссоциации разбавленных растворов DL-2,3-дихлорянтарной кислоты (20°)

Концентрация кислоты, мМ	α_1	α_2	α'_2	pH
0.1	0.9995	0.897	0.898	3.730
0.2	0.998	0.824	0.825	3.449
0.4	0.995	0.718	0.721	3.179
0.6	0.991	0.643	0.649	3.025
0.8	0.987	0.587	0.595	2.919
1.0	0.983	0.542	0.551	2.837
2.0	0.962	0.403	0.419	2.589
4.0	0.926	0.280	0.302	2.348
6.0	0.895	0.219	0.245	2.210
8.0	0.869	0.182	0.210	2.113
10.0	0.845	0.157	0.186	2.039

Таблица 3. Значения параметров диссоциации разбавленных растворов мезо-2,3-дихлорянтарной кислоты (25°)

Концентрация кислоты, мМ	α_1	α_2	α'_2	pH
0.1	0.9992	0.861	0.8613	3.739
0.2	0.998	0.769	0.770	3.463
0.4	0.993	0.646	0.651	3.197
0.6	0.988	0.566	0.573	3.047
0.8	0.983	0.507	0.516	2.942
1.0	0.978	0.462	0.472	2.861
2.0	0.954	0.329	0.345	2.615
4.0	0.914	0.219	0.240	2.374
6.0	0.881	0.168	0.191	2.235
8.0	0.852	0.138	0.162	2.138
10.0	0.827	0.118	0.142	2.064

Табл. 4. Значения параметров диссоциации разбавленных растворов
DL-2,3-дибромянтарной кислоты (20°)

Концентрация кислоты, мМ	α_1	α_2	α_2'	pH
0.1	0.9998	0.969	0.9693	3.714
0.2	0.9994	0.942	0.943	3.422
0.4	0.998	0.896	0.898	3.136
0.6	0.996	0.856	0.860	2.972
0.8	0.993	0.822	0.828	2.858
1.0	0.990	0.792	0.800	2.771
2.0	0.974	0.677	0.695	2.509
4.0	0.940	0.541	0.576	2.262
6.0	0.909	0.459	0.505	2.124
8.0	0.882	0.403	0.457	2.030
10.0	0.858	0.361	0.421	1.958

Табл. 5. Значения параметров диссоциации разбавленных растворов
мезо-2,3-дибромянтарной кислоты (20°)

Концентрация кислоты, мМ	α_1	α_2	α_2'	pH
0.1	0.9995	0.916	0.917	3.726
0.2	0.998	0.852	0.854	3.443
0.4	0.995	0.757	0.762	3.169
0.6	0.990	0.688	0.695	3.014
0.8	0.985	0.634	0.643	2.907
1.0	0.981	0.590	0.601	2.825
2.0	0.957	0.449	0.469	2.577
4.0	0.915	0.318	0.348	2.338
6.0	0.880	0.252	0.287	2.203
8.0	0.850	0.211	0.249	2.109
10.0	0.824	0.183	0.222	2.037

Из представленных в таблицах данных видно, что значения степени диссоциации второй ступени дигалоген-производных янтарной кислоты являются весьма высокими (подобные значения α_2 обычно не характерны для слабых многоосновных органических кислот), что свидетельствует о заметном вкладе второй ступени в формирование концентрации ионов водорода в растворах этих кислот. Обращает на себя внимание малая разница в значениях α_2 и α_2' , что связано с очень высокими величинами степени диссоциации первой ступени (лишь при более высоких значениях концентрации кислот эта разница становится более заметной).

Уравнения (14)-(17) дают возможность определения области концентрации

изученных нами кислот, в которых преобладают различные заряженные и незаряженные формы кислот. Условия равенства этих концентраций выражаются следующими уравнениями:

$$[\text{HA}^-] = [\text{H}_2\text{A}]: \alpha_1 = \frac{1 + \alpha_2}{2} = \frac{1}{2 - \alpha_2'} \quad (18)$$

$$[\text{A}^{2-}] = [\text{H}_2\text{A}]: \alpha_1 = 1 - \alpha_2 = \frac{1}{\alpha_2' + 1} \quad (19)$$

$$[\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{A}]: \alpha_1 = \frac{1 - \alpha_2}{2} = \frac{1}{\alpha_2' + 2} \quad (20)$$

$$[\text{HA}^-] = [\text{A}^{2-}]: \alpha_1 = 2\alpha_2 \quad (21)$$

$$\alpha_2' = 0.5 \quad (22)$$

Данные таблиц показывают, что неравенства $\alpha_1 < 2\alpha_2$ или $\alpha_2' > 0.5$ выполняются до концентраций $\sim 0.001\text{M}$ (DL-2,3-дихлорянтарная кислота), $\sim 0.0008\text{M}$ (мезо-изомер этой кислоты), $\sim 0.006\text{M}$ (DL-2,3-дибромянтарная кислота) и $\sim 0.001\text{M}$ (мезо-изомер). Следовательно, в области концентраций кислот указанных значений доминирующим ионом является дианион, а при более высоких концентрациях – моноанион (указанный случай также является очень редким для растворов слабых двухосновных органических кислот, где концентрация моноаниона во всем интервале значений концентрации кислот заметно превышает концентрацию дианиона). Концентрация моноаниона в растворах всех изученных кислот больше концентрации недиссоциированной кислоты

(выполняются неравенства $\alpha_1 > \frac{1+\alpha_2}{2}$ или

$\alpha_1 > \frac{1}{2-\alpha_2'}$). Концентрация дианиона

также превосходит концентрацию недиссоциированной кислоты во всем изученном интервале концентраций кислот (выполняются неравенства $\alpha_1 > 1-\alpha_2$ или

$\alpha_1 > \frac{1}{\alpha_2' + 1}$), за исключением случая мезо-

2,3-дихлорянтарной кислоты, где, начиная с $c=0.008\text{M}$, значение $[\text{H}_2\text{A}]$ превосходит $[\text{A}^{2-}]$ (указанные неравенства не выпол-

няются). Концентрация ионов водорода во всех случаях превышает концентрацию недиссоциированной кислоты (выполня-

ются неравенства $\alpha_1 > \frac{1-\alpha_2}{2}$ или

$\alpha_1 > \frac{1}{\alpha_2' + 2}$).

С учетом относительной трудоемкости расчетов по уравнениям (5)-(12) нами предлагаются простые эмпирические уравнения для приближенного расчета величин представленных в табл. 2-5 параметров диссоциации изученных кислот. Значения степеней диссоциации первой ступени могут быть рассчитаны по уравнению:

$$\alpha_1 = a - bc, \quad (23)$$

в то время как величины степеней диссоциации второй ступени (как обычных, так и «парциальных») могут быть определены приближенно по уравнениям:

$$\alpha_2 = \lg(ac^b) \quad (24)$$

$$\alpha_2' = \lg(ac^b) \quad (25)$$

Для расчета значений pH предлагается следующее уравнение:

$$\text{pH} = a - b \lg c \quad (26)$$

В таблице 6 представлены величины постоянных a и b уравнений (23)-(26) для всех четырех изученных дигалогенпроизводных янтарной кислоты.

Табл. 6. Значения постоянных a и b уравнений (23)-(26) для дигалогенпроизводных янтарной кислоты

Кислота	a				b			
	ур-ие (23)	ур-ие (24)	ур-ие (25)	ур-ие (26)	ур-ие (23)	ур-ие (24)	ур-ие (25)	ур-ие (26)
DL-2,3-дихлорянтарная	1.001644	0.30409	0.3155	0.157	18.444	-0.358	-0.355	0.891
мезо-2,3-дихлорянтарная	1.002	0.19231	0.20845	0.226	23.333	-0.398	-0.389	0.877
DL-2,3-дибромянтарная	1.0047	2.01837	2.0941	-0.051	13.922	-0.169	-0.165	0.937
мезо-2,3-дибромянтарная	1.00209	0.40551	0.49204	0.109	20.8889	-0.332	-0.309	0.902

Уравнения (23) и (26) можно использовать для приближенных расчетов величин α_1 и pH, соответственно, во всем изученном интервале концентрации кислот (лишь в случае мезо--2,3-дихлорянтарной кислоты уравнение (23) может быть использовано до $c=0.008M$). Уравнения (24)

и (25) можно использовать в интервале $c \leq 0.001M$. Во всех случаях применимости предложенных эмпирических уравнений значения относительной погрешности (величины отношения абсолютной погрешности числа к самому числу) не превышает 5-6%.

ЛИТЕРАТУРА

1. E.Kvaratskhelia and R.Kvaratskhelia. The Degrees of Dissociation of Weak Multibasic Organic Acids. // J. Solution Chem., 2007.vol. 36. no. 6. pp. 787-792.
2. E.Kvaratskhelia and R.Kvaratskhelia. The "Partial" Degrees of Dissociation of Weak Multibasic Organic Acids. // J. Solution Chem., 2009.vol. 38, no. 3. pp. 345-349.
3. Р.К.Кварацхелия и Е.Р.Кварацхелия. Электрохимическое поведение бензолполикарбоновых кислот на твердых электродах в водных и смешанных средах. // Электрохимия. 2006. т.42, no. 9. с. 1086-1090, (R.K.Kvaratskhelia and E.R.Kvaratskhelia. "Electrochemical Behaviour of Benzenepolycarboxylic Acids at the Solid Electrodes in Aqueous and Mixed Media". // Russ. J. Electrochem., 2006. vol. 42. no. 9. pp. 978-981).
4. Р.К.Кварацхелия и Е.Р.Кварацхелия. Электрохимическое поведение винной кислоты на твердых электродах в водных и смешанных растворах. // Электрохимия, 2008. т.44. no.2. с. 248-251, (R.K.Kvaratskhelia and E.R.Kvaratskhelia. "Electrochemical Behavior of Tartaric Acid at Solid Electrodes in Aqueous and Mixed Solutions". // Russ. J. Electrochem., 2008. vol. 44. no. 2. pp. 230-233).
5. Р.К.Кварацхелия и Е.Р.Кварацхелия. О диссоциации слабых двух- и трехосновных органических кислот, принимающих участие в цикле Кребса. // Электрохимия, 2009. т.45. no. 2. с. 235-238. (R.K.Kvaratskhelia and E.R.Kvaratskhelia. "On Dissociation of Weak Dibasic and Tribasic Organic Acids Participating in Krebs cycle". // Russ. J. Electrochem., 2009. vol. 45. no. 2. pp. 221-224).
6. Р.К.Кварацхелия и Е.Р.Кварацхелия. Закономерности электролитической диссоциации гомологов щавелевой кислоты. // Электрохимия. 2010. т.46. no. 8. с.1013-1010. (R.K.Kvaratskhelia and E.R.Kvaratskhelia. Regularities of Electrolytic Dissociation of Oxalic Acid Homologues. // Russ. J. Electrochem., 2010. vol. 46. no. 8. pp. 952-956).
7. E.Kvaratskhelia and R.Kvaratskhelia. The Forms of the Law of Dilution for Weak Multibasic Organic Acids in Case of Overlapping Equilibria. // ECS Transaction. 2009. vol. 16. no. 38. pp. 49-54.
8. E.Kvaratskhelia and R.Kvaratskhelia. The Regularities of Electrolytic Dissociation of Mesaconic and Itaconic Acids. // ECS Transaction. 2010. vol. 25. no. 16. pp. 1-5.
9. E.Kvaratskhelia and R.Kvaratskhelia. The Electrolytic Dissociation of 1,1-Cyclopropanedicarboxylic and 1,1-Cyclobutanedicarboxylic acids. // ECS Transaction. 2010. vol. 28. no. 13. pp. 1-4.
10. И.Корыта, И.Дворжак, В.Богачкова. Электрохимия. М.: Мир. 1977.С. 44-45.
11. Lange's Handbook of Chemistry. 15th Edition. New York, St.

Louis, San Francisco: McGraw-Hill.
1999. pp.8.24-8.72.

KƏHRABA TURŞUSUNUN HALOGENLİ TÖRƏMƏLƏRİNİN ELEKTROLİTİK DİSSOSİASIYASI

E.Kvaratsxelia və R.Kvaratsxelia

Müəlliflərin təklif etdiyi metodla kəhraba turşusunun 4 halogenli törəməsinin (DL-2,3-dixlorokəhraba, mezo-2,3-dixlorokəhraba, DL-2,3-dibromkəhraba və mezo-2,3dibrom kəhraba turşusu) duru məhlullarının (0.1-10 mM) ayrı-ayrı pillələrinin dissosiasiya dərəcəsi, ionlaşmış və ionlaşmamış formalarının konsentrasiyası, hidrogen ionlarının və mono- və dianionların aktivlik koeffisientləri hesablanıb. Bu turşuların duru məhlullarında dissosiasiya dərəcəsini və pH-ı təxmini hesablamaq üçün sadə empirik tənliklər təklif olunub.

Açar sözlər: kəhraba turşusunun halogenli törəmələri, dissosiasiya dərəcəsi, hidrogen ionları

ELECTROLYTIC DISSOCIATION OF HALOGEN DERIVATIVES OF SUCCINIC ACID

E. Kvaratskhelia and R. Kvaratskhelia

Using the authors' suggested methods, the values of dissociation degrees of separate steps (including "partial" dissociation degrees of the second steps), concentrations of ionized and non-ionized forms, activity coefficients of hydrogen ions and mono and dianions in the diluted (0.1-10mM) solutions of four halogen derivatives of succinic acid: DL-2,3-dichlorosuccinic, meso-2,3-dichlorosuccinic, DL-2,3-dibromosuccinic and meso-2,3-dibromosuccinic acids have been calculated. Simple empirical equations for approximate calculation of values of the first and second dissociation degrees and pH in the diluted solutions of these acids have also been suggested.

Keywords: halogen derivatives of succinic acid, degree of dissociation; dissociation constant; dissociation step; hydrogen ions.

Поступила в редакцию 02.12.2011