

На правах рукописи

Литвиненко Виктория Эдуардовна

**Термодинамика процессов комплексообразования
Cd (II) с некоторыми аминополикарбонowymi комплексонами и
комплексонами смешанного типа в водных растворах**

02.00.04—физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иваново- 2009

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет».

Научный руководитель :

доктор химических наук, профессор **Лыткин Александр Иванович**

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор **Козловский Евгений Викторович**
(Ивановский государственный университет)

доктор химических наук, профессор **Щербаков Владимир Васильевич**
(Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева)

Ведущая организация: Тверской государственный университет

Защита состоится “ ” марта 2009 г. в аудитории Г-205 на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.06 при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу :153000, г. Иваново, пр.Ф. Энгельса, 7.

С диссертацией можно ознакомиться в информационном центре ГОУ ВПО “ИГХТУ” по адресу:

153000 г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д.10.

Автореферат разослан “ ” февраля 2009г.

Ученый секретарь
совета по защите докторских и кандидатских
диссертаций Д 212. 063. 06

Егорова Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Комплексоны (полиаминполикарбоновые кислоты), такие, как этилендиаминдиантарная (ЭДДЯК, H_4A), иминодиантарная (ИДЯК, H_4L) и диэтилентриаминпентауксусная (ДТПА, H_5D) кислоты, содержащие один тип электронодонорных заместителей, хорошо зарекомендовали себя в ряде областей науки и техники, ввиду универсальности их комплексообразующих свойств, биологической активности, нетоксичности. Большой интерес представляют комплексоны смешанного типа, содержащие в качестве кислотных заместителей при донорных атомах азота фрагменты одновременно уксусной и янтарной кислоты, объединяющих в одной молекуле лиганда специфические комплексообразующие свойства моноамино- и дикарбоновых кислот. Представителями этого типа комплексонов являются N-(карбоксиметил)аспарагиновая (КМАК H_3X) и N,N-бис(карбоксиметил) аспарагиновая кислоты (БКАК H_4Y), представляющие собой перспективные универсальные лиганды.

Практическое использование этих комплексонов, их комплексонатов и влияние их на биохимические процессы требуют всестороннего изучения термодинамических характеристик реакций комплексообразования этих соединений в растворах. Такие комплексоны, как ИДЯК, ЭДДЯК, КМАК, БКАК и ДТПА интересны тем, что совершенно безопасны в экологическом отношении, так как в условиях живой природы или естественных сбросов разлагаются под действием солнечного света на составляющие усвояемые аминокислоты. Данные комплексоны могут связывать кадмий в безопасные для человека и окружающей среды соединения, выступая при этом как транспортные средства.

Изучение термодинамических характеристик процессов комплексообразования кадмия с КМАК, БКАК, ИДЯК, ЭДДЯК и ДТПА ранее сводилось в основном к получению констант диссоциации и устойчивости комплексов кадмия с ИДЯК, ЭДДЯК и ДТПА. Эти данные получены только при одной ионной силе. Термохимия реакций комплексообразования с этими комплексонами ранее вообще не исследовалась. В литературе отсутствуют данные по стандартным энтальпиям образования кристаллической ДТПА и продуктов её диссоциации, являющихся ключевыми величинами в термодинамике этого соединения. Представляет интерес определить устойчивость комплексных соединений кадмия с данными комплексонами, их энтальпийные и энтропийные характеристики в широком интервале ионной силы и получить стандартные термодинамические характеристики процессов. Сопоставление полных термодинамических параметров реакций комплексообразования со структурными данными позволит установить закономерности в изменении свойств комплексов, что важно для синтеза новых химических продуктов. Знание термодинамических характеристик реакций комплексообразования дает возможность проводить достаточно строгие расчеты химических равновесий в реальных системах, содержащих комплексоны.

Цель работы. Установление закономерностей комплексообразования переходных металлов с рядом аминополикарбоновых кислот и получение надежных термодинамических данных процессов комплексообразования кадмия с КМАК, БКАК, ИДЯК, ЭДДЯК и ДТПА в широком интервале концентраций солевого фона. Реализация поставленной цели включает решение ряда взаимосвязанных задач:

1. На основании критического анализа литературных данных выбрать наиболее надёжные значения констант кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования в растворах КМА, БКА, ИДЯ, ЭДДЯ и ДТПА кислот с ионом кадмия.
2. Методом потенциометрического титрования определить константы устойчивости кадмия (II) с БКАК, КМАК, ИДЯК, ЭДДЯК и ДТПА в водных растворах при 298,15 К и значениях ионной силы 0,2; 0,5; 1,0 (KNO_3).
3. Из данных калориметрических измерений теплот растворения кристаллической ДТПА в воде и растворах КОН определить стандартную энтальпию образования кристаллической ДТПА и продуктов её диссоциации.
4. Прямым калориметрическим методом определить теплоты комплексообразования БКАК, КМАК, ИДЯК, ЭДДЯК и ДТПА с ионом кадмия при 298,15 К и значениях ионной силы 0,2; 0,5; 1,0; 1,5 (KNO_3) при различных значениях pH.
5. Рассчитать энтальпийные характеристики реакций образования комплексов при фиксированных и нулевом значении ионной силы, определить влияние концентрации солевого фона на теплоты комплексообразования. Рассчитать полные термодинамические параметры ($\Delta_r H$, $\Delta_r G$, $\Delta_r S$) реакций образования комплексов кадмия (II) с исследуемыми кислотами.
6. Провести анализ взаимосвязи комплексообразующих свойств исследованных комплексонов с их структурными аналогами в предположении о структуре и типе координационных связей в изученных комплексах.

Научная новизна. Впервые определены константы устойчивости и тепловые эффекты процессов комплексообразования в системах кадмий – КМАК, БКАК, ИДЯК, ЭДДЯК и ДТПА в широком интервале значений ионной силы.

Исследована зависимость энтальпий этих процессов от концентрации фонового электролита. Рассчитаны изменения энтропии и энергии Гиббса в реакциях комплексообразования при фиксированных и нулевом значении ионной силы.

Впервые определены стандартные энтальпии образования ДТПА и продуктов её диссоциации в водных растворах. Впервые получены полные термодинамические характеристики (ΔH , ΔG , ΔS) для более чем 20 процессов и частиц.

Полученные результаты работы достаточно надежны и могут быть включены в справочные издания. Выявлены некоторые закономерности в поведении термодинамических функций в процессе комплексообразования при переходе от КМАК, БКАК, ИДЯК, ЭДДЯК и ДТПА к их структурным аналогам.

Практическая значимость работы.

Полученные в настоящей работе термодинамические характеристики необходимы для расчета, моделирования и прогнозирования процессов комплексообразования в растворах КМАК, БКАК, ИДЯК, ЭДДЯК и ДТПА в широкой области значений ионной силы. Они также могут быть использованы в различных отраслях народного хозяйства, где находят применение эти соединения: строительной, пищевой индустрии, медицине, сельском хозяйстве, биотехнологиях. Найденные значения термодинамических величин могут быть рекомендованы в качестве справочного материала и включены в компьютерную базу данных. Полученные результаты имеют значения для проведения целенаправленного синтеза новых хелатообразователей и комплексных соединений. Результаты работы представляют интерес для теоретических обобщений, касающихся поведения и строения комплексонов металлов в растворах.

Личный вклад автора.

Автором произведен обзор научной литературы по теме диссертации, выполнена экспериментальная часть данной работы и обработка первичных данных. Постановка целей и задач исследований, выбор оптимальных условий проведения эксперимента и обсуждение полученных результатов выполнены под руководством А.И. Лыткина.

Апробация работы. Отдельные разделы диссертации докладывались на: XVI Международной конференции по химической термодинамике в России, г. Суздаль, 2007; Международной Чугаевской конференции по координационной химии, Одесса, 2007; VII Региональной студенческой научной конференции с международным участием “Фундаментальные науки – специалисту нового века”, Иваново 2008; Международной научно-технической конференции “Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии”, Минск, 2008.

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 2 статьи в журналах перечня ВАК и шесть тезисов докладов.

Объем работы. Диссертационная работа изложена на 121 страницах машинописного текста, содержит 17 рисунков, 40 таблиц, состоит из следующих разделов: введения, главы, посвященной обзору литературы, 3 глав, включающих экспериментальный материал и его обсуждение, итоговые выводы; списка цитируемой литературы, содержащего 143 наименования работ отечественных и зарубежных авторов и приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Обзор литературы. В первой главе рассмотрено практическое применение исследуемых комплексонов, строение и свойства КМАК, БКАК, ИДЯК, ЭДДЯК, ДТПА и их комплексонов. Приводятся литературные данные по константам протолитических равновесий в растворах указанных комплексонов, данные по константам устойчивости комплексонов кадмия. На основании критического анализа литературных данных выбраны наиболее вероятные значения констант кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования. Проведен анализ имеющихся литературных данных по

термохимии кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования кадмия с КМАК, БКАК, ИДЯК, ЭДДЯК и ДТПА. Выбраны наиболее надежные значения тепловых эффектов протолитических равновесий. Обоснована необходимость исследования процессов комплексообразования этих комплексонов с ионом кадмия с применением методов компьютерной обработки экспериментальных данных с целью выявления состава и устойчивости образующихся в этих системах комплексов.

Глава 2. Экспериментальная часть. Во второй главе описана методика потенциометрических измерений и определение констант устойчивости. Описание калориметрической установки, проведение и расчет калориметрического опыта. Очистка реактивов и приготовление растворов.

Глава 3. Приводятся экспериментальные и расчетные данные по определению тепловых эффектов процессов комплексообразования Cd (II) в растворах изучаемых комплексонов при различных ионных силах и полные термодинамические параметры изученных процессов.

Глава 4. Приводятся факторы, влияющие на термодинамические характеристики процессов комплексообразования.

Методика потенциометрических измерений

Для определения констант комплексообразования использовали метод потенциометрического титрования. Измеряли ЭДС цепи, состоящей из стеклянного (марки ЭСЛ43-07) и насыщенного хлорсеребряного (марки ЭВЛ-1МЗ.1) электродов. Измерение проводили на иономере И-160, точность изменения составляла ± 0.1 мВ. Температуру в потенциометрической ячейке поддерживали с точностью $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$. Соответствие экспериментально найденного наклона водородной функции стеклянного электрода теоретическому проверяли по стандартным буферным растворам в диапазоне рН от 2 до 9. Перед началом работы и после снятия каждой кривой титрования потенциометрическую установку калибровали с помощью стандартных растворов HNO_3 (концентрации 0,01 моль/л) при значениях ионной силы 0,2; 0,5; 1,0 на фоне KNO_3 . Для определения термодинамических констант использовали уравнение с одним индивидуальным параметром.

Описание калориметрической установки

Измерение тепловых эффектов проводили в калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой калориметрического опыта. В качестве датчика температуры использовали термистор КМТ-14. Калибровку калориметра проводили электрическим током. Температура изотермической оболочки поддерживалась с точностью $\pm 0,005\text{K}$. Рабочий объем калориметрической ячейки составлял 46,64 мл. Согласование экспериментально полученных теплот растворения кристаллического KCl в воде и энтальпий нейтрализации сильной кислоты сильным основанием с наиболее надежными литературными данными свидетельствуют об отсутствии заметной систематической погрешности в работе установки.

Термодинамика процессов комплексообразования Cd(II) в водных растворах N,N – бис(карбоксиметил)аспарагиновой (H₄Y), N – (карбоксиметил)аспарагиновой (H₃X), иминодиянтарной (H₄L), этилендиаминадиянтарной (H₄A) и диэтилентриаминпентауксусной (H₅D) кислот при 298,15 К

Константы комплексообразования БКАК, КМАК ИДЯК, ЭДДЯК и ДТПА с кадмием (II) определяли методом потенциометрического титрования растворов, содержащих Cd(NO₃)₂+H_nZ в соотношении 1:1, 1:2, при I=0,2, 0,5, 1,0, создаваемой KNO₃. Титровали стандартизованным 0,1М раствором КОН в области рН 2,5 – 7,0 при 298,15 К. Равновесие считали установившимся, если значение ЭДС цепи не изменялось в пределах 0,2 мВ в течение 5 мин. Опыт повторяли 3-5 раз. Концентрация H_nZ во всех опытах составляла 0,005 моль/л. Соотношение Cd²⁺+Z менялось от 1:1 до 1:2. Определение состава и констант устойчивости образующихся комплексов проводили путём обчёта кривых титрования по программе «PHMETR» с учетом протекания реакций гидролиза металла, образования комплексов состава CdZ, CdHZ.

При моделировании системы Cd²⁺+L⁴⁻ (A⁴⁻, Y⁴⁻), учитывали возможность протекания следующих реакций:



Для системы H₃X исключили процесс – 4, а для H₅D добавили процесс:



Величины логарифмов констант устойчивости приведены как средневзвешенное из трёх-пяти параллельных опытов (табл.1). Погрешность рассчитывалась с учетом 95 % доверительного интервала.

Определение стандартных энтальпий образования ДТПА кислоты и продуктов её диссоциации в водном растворе

Для определения стандартной энтальпии образования ДТПА (H₅D) и продуктов её диссоциации в водном растворе прямым калориметрическим методом измеряли тепловые эффекты растворения кристаллического комплекса в воде и в растворе гидроксида калия при 298,15 К.

Таблица 1

Логарифмы констант устойчивости Cd^{2+}
с N,N–бис(карбоксиметил)аспарагиновой (H_4Y), N – (карбоксиметил)аспарагиновой (H_3X), иминодиянтарной (H_4L), этилендиаминадиянтарной и диэтилентриаминпентауксусной кислотами при 298,15K

Комплексоны			Ионная сила I			
			0,2	0,5	1,0	0
КМАК	CdX^{2-}	1:1	6,83±0,10	6,73±0,09	6,52±0,09	8,38±0,11
		1:2	6,82±0,09	6,72±0,07	6,53±0,07	
	средневзвешенное		6,82±0,07	6,72±0,06	6,53±0,06	
ИДЯК	CdL^{2-}	1:1	10,86±0,02	11,43±0,05	12,22±0,07	12,53±0,20
		1:2	10,90±0,04	11,46±0,04	12,27±0,04	
	средневзвешенное		10,87±0,02	11,45±0,03	12,26±0,03	
	CdHL^-	1:1	4,37±0,08	4,46±0,09	4,77±0,04	5,71±0,12
		1:2	4,41±0,05	4,40±0,07	4,84±0,03	
	средневзвешенное		4,39±0,04	4,42±0,06	4,81±0,02	
БКАК	CdY^{2-}	1:1	10,88±0,06	11,53±0,05	12,66±0,07	12,43±0,21
		1:2	10,92±0,08	11,67±0,03	12,71±0,02	
	средневзвешенное		10,89±0,05	11,57±0,03	12,70±0,02	
	CdHY^-	1:1	4,65±0,03	4,75±0,07	4,98±0,05	6,03± 0,12
		1:2	4,62±0,02	4,74±0,08	4,95±0,06	
	средневзвешенное		4,63±0,02	4,75±0,05	4,97±0,04	
ЭДДЯК	CdA^{2-}	1:1	10,40±0,02	9,66±0,04	9,55±0,07	12,41±0,21
		1:2	10,43±0,06	9,65±0,05	9,56±0,05	
	средневзвешенное		10,40±0,02	9,66±0,03	9,56±0,04	
	CdHA^-	1:1	4,64±0,03	3,96±0,06	3,91±0,02	6,14±0,230
		1:2	4,69±0,05	3,92±0,04	3,88±0,04	
	средневзвешенное		4,65±0,03	3,93±0,03	3,90±0,02	
ДТПА	CdD^{2-}	1:1	19,93±0,01	20,23±0,03	21,25±0,04	21,99±0,04
		1:2	20,01±0,02	20,31±0,05	21,40±0,02	
	средневзвешенное		19,95±0,01	20,25±0,03	21,37±0,02	
	CdHD^-	1:1	13,01±0,01	13,36±0,04	14,00±0,02	14,73±0,17
		1:2	13,02±0,02	13,40±0,05	14,03±0,03	
	средневзвешенное		13,01±0,01	13,38±0,03	14,01±0,02	

Растворение кристаллической ЭДДЯК в воде протекает по схеме:
 $\text{H}_5\text{D}(\kappa) + \text{ag} \leftrightarrow \text{H}_5\text{D}(\text{ag})$ (12)

Энтальпию образования комплексона в растворе при различных разведениях находим по уравнению:

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_5\text{D}, \text{p-p}, \text{n H}_2\text{O}, 298,15\text{K}) = \Delta_f H^\circ(\text{H}_5\text{D}, \text{к}, 298,15\text{K}) + \Delta_f H_{(13)}, \quad (13)$$

где $\Delta_f H^\circ(\text{H}_5\text{D}, \text{к}, 298,15 \text{ K})$ стандартная энтальпия образования кристаллической ДТПА = -2279,5 кДж/моль; $\Delta_f H_{(13)}$ –теплота растворения при различных разбавлениях.

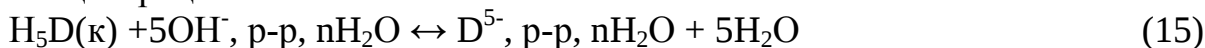
Стандартную энтальпию образования недиссоциированных молекул ДТПА в гипотетическом недиссоциированном состоянии при конечном разведении вычисляли по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_5\text{D}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд.с.,гип. недис.}, 298,15\text{K}) = & \Delta_f H^\circ(\text{H}_5\text{D}, \text{p-p}, \text{nH}_2\text{O}, 298,15\text{K}) + \\ & \alpha(\text{H}_5\text{D}) \cdot \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_4\text{D}^-) + \alpha(\text{H}_4\text{D}^-) \cdot [(\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_4\text{D}^-) + \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_3\text{D}^{2-})) + \\ & \alpha(\text{H}_3\text{D}^{2-}) \cdot [(\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_4\text{D}^-) + \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_3\text{D}^{2-}) + \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_2\text{D}^{3-})) + \alpha(\text{H}_2\text{D}^{3-}) \cdot [(\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_4\text{D}^-) + \\ & \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_3\text{D}^{2-}) + \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_2\text{D}^{3-}) + \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{HD}^{4-})) + \alpha(\text{HD}^{4-}) \cdot [(\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_4\text{D}^-) + \\ & \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_3\text{D}^{2-}) + \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_2\text{D}^{3-}) + \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{HD}^{4-}) + \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{D}^{5-})], \quad (14) \end{aligned}$$

где $\alpha(\text{H}_5\text{D})$, $\alpha(\text{H}_4\text{D}^-)$, $\alpha(\text{H}_3\text{D}^{2-})$, $\alpha(\text{H}_2\text{D}^{3-})$, $\alpha(\text{HD}^{4-})$ – доли частиц H_5D , H_4D^- , H_3D^{2-} , H_2D^{3-} , HD^{4-} ; $\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_4\text{D}^-)$, $\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_3\text{D}^{2-})$, $\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_2\text{D}^{3-})$, $\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{HD}^{4-})$, $\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{D}^{5-})$ - изменение энтальпии в процессах последовательного протонирования D^{5-} .

Стандартную энтальпию образования ДТПА в гипотетическом недиссоциированном состоянии при бесконечном разведении находили экстраполяцией величин, полученных с помощью уравнения (14) на нулевое значение моляльности раствора. $\Delta_f H^\circ(\text{H}_5\text{D}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд.с., гип. недисс.}, 298,15\text{K}) = -2175,16 \pm 1,69 \text{ кДж/моль}$.

Стандартную энтальпию образования частицы H_5D в гипотетически недиссоциированном состоянии рассчитывали также на основании результатов измерений теплот растворения комплексона в растворах щелочи различной концентрации.



Изменение энтальпии при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению с одним индивидуальным параметром :

$$\Delta_{\text{sol}} H_{(15)} - \Delta Z^2 \Psi(I) = \Delta H_{(15)}^0 - b \cdot I \quad (16)$$

где $\Delta_{\text{sol}} H$ и ΔH^0 - энтальпии реакции при конечном и нулевом значениях ионной силе.

Используя полученную при экстраполяции величину и справочные данные, рассчитали стандартную энтальпию образования частицы H_5D :

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_5\text{D}, \text{p-p}, \text{nH}_2\text{O}, \text{станд.с., гип. недисс.}, 298,15\text{K}) = & \Delta_f H^\circ(\text{H}_4\text{D}^-, \text{p-p}, \text{nH}_2\text{O}, \text{станд.с., гип. недисс.}, 298,15\text{K}) - \\ & \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_5\text{D}, 298,15\text{K}) = -2178,53 \pm 1,32 \text{ кДж/моль} \quad (17) \end{aligned}$$

Величины стандартных энтальпий образования недиссоциированных молекул H_5D , полученные по двум методикам, хорошо согласуются между собой. В качестве наиболее вероятного значения принята средневзвешенная величина (табл.2).

Значение стандартных энтальпий образования диэтилентриамин – N, N, N', N'', N'' - пентауксусной кислоты и продуктов её диссоциации в водном растворе получены впервые и являются ключевыми величинами в термодинамике этого соединения.

Стандартные энтальпии образования
диэтиленetriамин – N, N, N', N'', N''- пентауксусной кислоты и продуктов её
диссоциации в водном растворе при 298,15 К

Частица	Состояние	- $\Delta_f H^\circ$, (кДж/моль)
H ₅ dtpa	кристаллическое	2279,5 ± 1,8
	р-р, nH ₂ O, станд.с., гип. недисс.	2176,8 ± 1,8
H ₄ dtpa ⁻	р-р, nH ₂ O, станд.с., гип. недисс.	2184,8 ± 1,8
H ₃ dtpa ²⁻	р-р, nH ₂ O, станд.с., гип. недисс.	2186,9 ± 1,8
H ₂ dtpa ³⁻	р-р, nH ₂ O, станд.с., гип. недисс.	2179,4 ± 1,8
Hdtpa ⁴⁻	р-р, nH ₂ O, станд.с., гип. недисс.	2160,7 ± 1,8
dtpa ⁵⁻	р-р, nH ₂ O, станд.с., гип. недисс.	2126,9 ± 1,8

При термохимическом изучении процессов комплексообразования Cd(II) с изучаемыми комплексонами калориметрические измерения проводили при 298,15К и значениях ионной силы 0,2 –1,5 (KNO₃). Концентрационные условия, обеспечивающие максимально возможный выход различных форм комплексов при минимальном протекании побочных процессов, были выбраны на основании расчета по программе «RRSU» долевого распределения частиц в изучаемых системах.

Измеряли тепловой эффект смешения 0,01 М растворов БКАК, КМАК, ИДЯК, ЭДДЯК и ДТПА нейтрализованных до соответствующих значений pH с раствором Cd(NO₃)₂ (концентрации 0,5599 моль/кг). Также измерялась теплота разведения нитрата кадмия в растворах фонового электролита.

В результате обработки экспериментальных данных по программе «НЕАТ», рассчитаны тепловые эффекты реакций комплексообразования этих комплексов с учетом вкладов кислотно- основного взаимодействия лигандов, гидролиза металлов, образования гидроксо-, протонированных, одно и двух координированных частиц. Изменение энтальпии при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению (16).

Значения тепловых эффектов различных форм исследованных комплексов при фиксированных и нулевом значениях ионной силы получены впервые и приведены в табл. 3.4.

Таблица 3

Термодинамические характеристики реакций образования комплексов Cd^{2+} с этилендиамин-N, N'-диянтарной кислотой (H_4A), и диэтилентриаминпента-уксусной (H_5D), кислотами при 298,15K

Процесс	Ионная сила	$-\Delta\text{H}$, кДж/моль	$-\Delta\text{G}$, кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К
$\text{Cd}^{2+} + \text{A}^{4-} = \text{CdA}^{2-}$	0	16,51±1,08	68,8±0,3	176±4
	0,5	18,78±0,39	55,1±0,3	122±2
	1,0	17,85±0,28	54,6±0,2	123±1
	1,5	14,79±0,20	56,0±0,3	138±1
$\text{Cd}^{2+} + \text{HA}^{3-} = \text{CdHA}^{-}$	0	-7,84±0,52	33,6±0,6	139±3
	0,5	-6,05±0,27	22,5±0,4	96±2
	1,0	-8,09±0,84	22,2±0,5	102±3
	1,5	-9,58±0,83	22,0±0,6	106±3
$\text{Cd}^{2+} + \text{D}^{5-} = \text{CdD}^{3-}$	0	44,60±0,81	116,0±0,3	239±3
	0,2	47,62±0,11	101,5±0,2	180±1
	0,5	48,63±0,27	98,3±0,3	166±1
	1,0	46,92±0,12	96,8±0,3	167±1
$\text{Cd}^{2+} + \text{HD}^{4-} = \text{CdHD}^{2-}$	0	20,71±0,40	73,6±0,3	178±3
	0,2	25,49±0,96	62,0±0,3	123±3
	0,5	26,15±0,79	59,5±0,3	113±1
	1,0	27,12±0,08	58,3±0,3	105±1

Таблица 4

Термодинамические характеристики реакций образования комплексов Cd^{2+} с N,N – бис(карбоксиметил)аспарагиновой (H_4Y), N – (карбоксиметил) аспарагиновой (H_3X) и иминодиянтарной (H_4L) кислотами при 298,15K, I=0

Процесс	Ионная сила	$-\Delta\text{H}$, кДж/моль	$-\Delta\text{G}$, кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К
$\text{Cd}^{2+} + \text{L}^{4-} = \text{CdL}^{2-}$	0	16,75±1,11	57,9±0,2	138±4
	0,5	22,89±0,59	43,7±0,2	70±2
	1,0	23,47±0,61	42,6±0,2	64±2
	1,5	25,45±0,47	42,5±0,2	57±2
$\text{Cd}^{2+} + \text{HL}^{3-} = \text{CdHL}^{-}$	0	-15,06±0,01	25,6±0,2	136±1
	0,5	-9,64±0,55	15,0±0,2	83±2
	1,0	-7,49±0,68	14,2±0,2	72±2
	1,5	-5,64±0,12	14,2±0,2	67±1
$\text{Cd}^{2+} + \text{Y}^{4-} = \text{CdY}^{2-}$	0	6,19±0,23	57,1±0,9	171±3
	0,2	10,19±0,27	44,5±0,9	115±3
	0,5	10,79±0,58	46,2±1,8	119±6
	1,0	11,40±0,22	50,2±0,2	130±2
$\text{Cd}^{2+} + \text{X}^{3-} = \text{CdX}^{-}$	0	15,63±0,18	39,3±0,9	80±5
	0,2	14,49±0,26	38,9±0,9	82±3
	0,5	16,86±0,19	38,4±0,9	72±3
	1,0	21,06±0,12	37,2±0,9	54±3

Некоторые закономерности термодинамических функций с участием аминополикарбоновых кислот

Комплексоны содержащие при донорных атомах азота фрагменты уксусной и янтарной кислоты (КМАК и БКАК) объединяют в одной молекуле лиганда специфические комплексообразующие свойства моноамино- и дикарбоновых кислот. Замена в молекуле комплексона остатка уксусной кислоты на остаток янтарной кислоты приводит к уменьшению основности донорного атома азота и увеличению устойчивости комплекса. Последовательное присоединение уксуснокислого остатка к атому азота аспарагиновой кислоты снижает основность атома азота. Так $pK_2\text{Asp}$ (9,71) > pK_3 КМАК(9,67) > pK_4 БКАК(9,18). С присоединением к аспарагиновой кислоте последовательно одной ацететной группировки (КМАК), а затем второй (БКАК) можно заметить стабильный рост устойчивости комплексов на несколько порядков, тогда как основность донорного атома азота падает.

$$\lg\beta(\text{CdAsp}) = 4,58 < \lg\beta(\text{CdКмак}) = 8,38 < \lg\beta(\text{CdБкак}) = 12,43$$

Такая зависимость видимо определяется увеличением дентатности соединений от двух (Asp) до четырёх (БКАК).

Последовательная замена в структуре ИДУК остатков уксусной кислоты на янтарную с образованием КМАК, БКАК и ИДЯК стабильно увеличивает устойчивость комплексов 3-d элементов в ряду ИДУК < КМАК < БКАК < ИДЯК.

$$\lg\beta(\text{CdИДУК}) = 6,53 < \lg\beta(\text{CdКМАК}) = 8,38 < \lg\beta(\text{CdБКАК}) = 12,43 < \lg\beta(\text{CdИДЯК}) = 12,53$$

Устойчивость комплексов кадмия с КМАК, БКАК, ИДЯК, ЭДДЯК и ДТПА в значительной мере обусловлена высокой экзотермичностью их образования. Координация аминогрупп обеспечивает большой отрицательный вклад в энтальпию комплексообразования. Экзотермичность тепловых эффектов комплексообразования изменяется с ростом ионной силы для всех изученных комплексов. Изменение энтропии в реакциях комплексообразования имеет большое положительное значение, что может быть объяснено изменением гидратации частиц, участвующих в процессе образования комплексов, вследствие усиления ассоциации молекул растворителя и конкуренции со стороны фонового электролита. Можно ожидать более выраженной зависимости ΔS от ионной силы при фоновых электролитах с более высокими числами гидратации.

Тепловой эффект образования комплексов CdZ складывается, в основном, из вкладов процессов разрыва связей центрального иона с одной или несколькими молекулами воды, вытеснения некоторого количества молекул воды из гидратных оболочек лиганда, образования связей между центральным ионом и лигандом. Экзотермичный тепловой эффект реакции указывает на то, что образование связей между центральным ионом и лигандом является энтальпийно выгодным процессом, величина $\Delta_r H$ которого компенсирует

затраты тепла, необходимые на частичную десольватацию центрального атома и лиганда.

Экзотермичность процессов комплексообразования Cu(II), Ni(II), Cd(II), Co(II), Pb(II), Zn(II) с ЭДДЯ кислотой уменьшается в ряду:

$$\begin{aligned} \Delta H_{CuA^{2-}}^0 &= -50,02 \pm 0,10 \text{ кДж/моль} > \Delta H_{NiA^{2-}}^0 = -27,19 \pm 0,21 \text{ кДж/моль} > \\ \Delta H_{CdA^{2-}}^0 &= -16,51 \pm 1,08 \text{ кДж/моль} > \Delta H_{CoA^{2-}}^0 = -14,75 \pm 0,80 \text{ кДж/моль} > \\ \Delta H_{PbA^{2-}}^0 &= -14,61 \pm 0,27 \text{ кДж/моль} > \Delta H_{ZnA^{2-}}^0 = -14,05 \pm 0,65 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Аналогичная зависимость наблюдается и в устойчивости этих комплексов:

$$\begin{aligned} \lg \beta_{CuA^{2-}} &= 18,35 \pm 0,10 > \lg \beta_{NiA^{2-}} = 16,01 \pm 0,04 > \lg \beta_{CoA^{2-}} = 13,54 \pm 0,10 > \\ \lg \beta_{ZnA^{2-}} &= 12,77 \pm 0,06 > \lg \beta_{CdA^{2-}} = 12,07 \pm 0,06 > \lg \beta_{PbA^{2-}} = 11,65 \pm 0,09 \end{aligned}$$

Устойчивость комплексов с этилендиаминдиантарной кислотой обусловлена в значительной степени высокой экзотермичностью их образования. Чем меньше энтальпия образования комплексов, тем в большей степени процесс контролируется энтропийным фактором, то есть наблюдается зависимость от электронного строения центрального иона.

$$\begin{aligned} \Delta S_{CuA^{2-}}^0 &= 150 > \Delta S_{NiA^{2-}}^0 = 252 > \Delta S_{CdA^{2-}}^0 = 176 > \Delta S_{CoA^{2-}}^0 = 204 > \Delta S_{PbA^{2-}}^0 = 201 > \\ \Delta S_{ZnA^{2-}}^0 &= 236 \end{aligned}$$

Подобная закономерность наблюдается и для комплексов с этилендиаминтетрауксусной кислотой (H₄Edta), ближайшим аналогом ЭДДЯ кислоты. Комплексы металлов, имеющие одинаковый состав и строение, должны иметь также близкие по величине энтропии образования. Ионы никеля (II), цинка (II) и кадмия (II) изоразмерны, а ΔS^0 комплексов этих ионов с H₄Edta близки между собой. Лиганд является гексадентатным во всех комплексах. Основные термодинамические характеристики образования комплексов NiA²⁻, ZnA²⁻, CdA²⁻ и NiEdta²⁻, ZnEdta²⁻, CdEdta²⁻ близки, что хорошо соответствует однотипному строению гексадентатных комплексонатов, обнаруженных при структурных исследованиях.

Иминодиантарная и N,N – бис(карбоксиметил)аспарагиновая кислота содержат пять активных центров и являются потенциально пентадентатным лигандами. Сравнение термодинамических характеристик процессов комплексообразования ИДЯК, КМАК и Nta с никелем (II), цинком (II), кобальтом (II) и кадмием (II) показывает близость их основных термодинамических характеристик.

Резкое уменьшение экзотермичности при образовании протонированных комплексов и даже смена знака теплового эффекта в случае комплексообразования кадмия с ЭДДЯК и ИДЯК указывает на то, что при протониро-

вании комплекса происходит ослабление связи металл – азот и в координации, вероятно, участвует лишь карбоксильная группа. Донорный атом азота лиганда HL оказывается “заблокирован” протоном. Протонируется карбоксильный фрагмент лиганда, при этом присоединение первого протона к молекуле комплексона приводит к размыканию соответствующего глицинатного цикла с понижением дентатности лиганда, а вместо протонированной ацетатной группы в координационную сферу металла входят молекулы воды.

Зависимость ΔS^0 реакции образования комплексов кадмия (II) (катиона, не предъявляющего специфических требований к геометрии образуемых им комплексов) с аминокарбоновыми кислотами от числа координируемых карбоксильных групп (или заряда) показывает, что энтропия образования комплексов Cd^{2+} с аминокарбоновыми кислотами увеличивается приблизительно на 40 Дж/моль·К при координации одной карбоксильной группы. Интересно отметить, что комплексы CdL^{2-} , CdX^- имеют меньшую энтропию образования по сравнению с таковой для ЭДДЯ (ЭДТА) и Nta, хотя лиганды являются четырех- и трёхзарядными. В соответствии с этой зависимостью комплекс CdL^{2-} имеет три координированные карбоксильные группы, а CdX^- две, также как и ИДУК. Таким образом, изменение энтропии в процессе образования комплексов с аминополикарбоновыми кислотами следует связывать не только с зарядом лиганда, но и с числом координируемых карбоксильных групп.

Анализ данных по схеме Гэрни показал, что температурно-зависимые слагаемые $\Delta_r H^0_3$ во все случаях положительны. Для изозарядных реакций присоединения одной или двух молекул этилендиамина значение $\Delta_r H^0_3$ сравнительно невелики. Присоединение к M^{2+} отрицательно заряженного лиганда (Gl^- , Ida^{2-} , Nta^{3-} , L^{4-} , Edta^{4-} , A^{4-}) приводит к более существенному увеличению $\Delta_r H^0_3$.

Величины $\Delta_r H^0_3$ для аналогичных комплексов Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} имеют близкие значения, то есть, малочувствительны к электронному строению центрального иона. Наблюдается линейная зависимость между $\Delta_r H^0_3$ и зарядом присоединяемого лиганда, а увеличение отрицательного заряда на единицу вызывает увеличение $\Delta_r H^0_3$ на $3,0 \pm 0,7$ кДж/моль.

Температурно-независимые слагаемые $\Delta_r H^0_{\text{нз}}$ имеют отрицательные значения. Их величины для аналогичных комплексов в ряду Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} становятся более отрицательными, т.е. наблюдается зависимость от электронного строения центрального иона. Таким образом, данные свидетельствуют о том, что независимые от температуры слагаемые $\Delta_r H^0_{\text{нз}}$ мало чувствительны к координации лигандов через донорные атомы кислорода ацетатных групп, а определяются главным образом, природой центрального иона и числом координированных атомов иминного азота.

Для протонированного комплекса $\Delta_r H^0_{\text{нз}}$ становятся значительно менее отрицательными, что говорит о том, что в процессе протонирования ослабляется связь металл – азот и координация идет через кислород карбоксильных групп.

Выводы и результаты работы

1. На основании анализа литературных данных определены наиболее надежные значения констант и тепловых эффектов процессов кислотно-основного взаимодействия в растворах ИДЯК, ЭДДЯК, КМАК, БКАК и ДТПА и комплексообразования с участием иона Cd^{2+} .
2. Методом компьютерного моделирования выбраны оптимальные условия потенциометрических и калориметрических измерений, построены диаграммы равновесия указанных систем.
3. Методом потенциометрического титрования определены константы устойчивости для систем Cd^{2+} - ИДЯК, ЭДДЯК, КМАК, БКАК и ДТПА при 298,15 К и $I = 0,2; 0,5; 1,0$.
4. Впервые определены стандартные энтальпии образования кристаллической ДТПА кислоты и продуктов её диссоциации в водных растворах по тепловым эффектам растворения комплексона в воде и водных растворах КОН при 298,15 К. Прямым калориметрическим методом определены тепловые эффекты процессов комплексообразования КМАК, БКАК, ИДЯК, ЭДДЯК и ДТПА с ионом Cd^{2+} при 298,15 К и значениях ионной силы 0,2 – 1,5 (KNO_3) при различных значениях pH.
5. Рассчитаны энтальпийные характеристики реакций комплексообразования при фиксированных и нулевом значениях ионной силы, определено влияние концентрации солевого фона на теплоты комплексообразования. Рассчитаны полные термодинамические параметры ($\Delta_r H$, $\Delta_r G$, $\Delta_r S$) реакций образования различных форм комплексов Cd^{2+} с КМА, БКА, ИДЯ, ЭДДЯ и ДТПА кислотами.
6. Проведен анализ изменений комплексообразующих свойств при переходе от КМАК, БКАК, ИДЯК, ЭДДЯК, ДТПА к их структурным аналогам. На основании модели Гэрни высказаны предположения о структуре и типе координационных связей в изученных комплексах.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. Гридчин, С. Н. Константы устойчивости этилендиамин- дисукцинатов кадмия, цинка и марганца(II). / С. Н. Гридчин, Н. В. Тукумова, В. Э. Литвиненко, А. И. Лыткин, В. М. Никольский // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. – 2007. – Т.50. – вып. 10. – С. 32-34.
2. Лыткин, А. И. Стандартная энтальпия образования кристаллической диэтилентриамин-N,N,N',N'',N'''-пентауксусной кислоты и продуктов ее диссоциации. / А. И. Лыткин, Н. В. Чернявская, В. Э. Литвиненко // Журнал физической химии. – 2008. – Т.82. – № 4. – С 1-5.
3. Litvinenko, V. E. The standard enthalpies of formation crystalline diethylenetriamine—tetraacetic acid and products of its dissociation. / V. E. Litvinenko, A. I. Lytkin, N. V. Chernyavskaya // The XVI International Confer-

- ence on Chemical Thermodynamics in Russia. – Suzdal. – 2007. – Abstracts. – Vol.1. – P.129.
4. Chernyavskaya, N. V. Thermodynamics of Co (II) complexation with some derivatives of dicarbonic acids in aqueous solution. / N. V. Chernyavskaya, A. I. Lytkin, V. E. Litvinenko // The XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. – Suzdal. – 2007. – Abstracts. – Vol.2. – P.566.
 5. Nikolskyi, V. M. Thermodynamics of mixed type complexones dissociation processes and complexation of some transitional metals with these complexones. / Nikolskyi V. M., Lytkin A. I., Litvinenko V. E. // The XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. – Suzdal. – 2007. – Abstracts. – Vol.2. – P.585.
 6. Лыткин, А. И. Стандартная энтальпия образования кристаллических N-(карбоксиметил)аспарагиновой, этилендиамин-N,N'-диянтарной, диэтилен триамин-N,N,N',N'',N''-пентауксусной кислоты и продуктов их диссоциации. / А. И. Лыткин, Н. В. Чернявская, В. Э. Литвиненко. // XIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. – Одесса. – 2007. – С. 503 -504.
 7. Камаева, О. А. Термодинамика процессов комплексообразования в системе Cd^{2+} - иминодиянтарная кислота. / О. А. Камаева, В. Э. Литвиненко. // VII Региональная студенческая научная конференция с международным участием “Фундаментальные науки – специалисту нового века”. – Иваново. – 2008. – С.28.
 8. Лыткин, А. И. Термодинамические характеристики процессов комплексообразования Cd^{2+} с диэтилен триамин-N,N,N',N'',N''-пентауксусной кислотой в водном растворе. // А. И. Лыткин, Н. В. Чернявская, В. Э. Литвиненко. // Международная научно-технической конференция “Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии”. – Минск. – 2008. – С.276-278.

Подписано в печать 2.02. 2009. формат 60x84 1/16. Бумага писчая.
Усл. печ. л.1,00. Уч.-изд. Л. 1.03. Тираж 90 экз. Заказ 1612

ГОУ ВПО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и финансов ГОУ ВПО «ИГХТУ»
153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7