

УДК: 541.49+546.62

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Al^{3+} С ЭТИЛЕНДИАМИН-N,N'-ДИАНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Толкачева Л.Н.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тверской государственный университет», e-mail: p000797@tversu.ru

Методами потенциометрии и математического моделирования исследовано комплексообразование Al^{3+} с этилендиамин-N,N'-диянтарной кислотой (H_4L) при 25 °С на фоне 0.1, 0.5, 1.0 М растворов KNO_3 . Путем экстраполяции концентрационных констант к нулевой ионной силе по уравнению с одним индивидуальным параметром рассчитаны величины термодинамических констант образования комплексов AlL^- , $AlHL$. Их десятичные логарифмы составляют 16.27 ± 0.07 и 9.19 ± 0.2 соответственно.

Ключевые слова: алюминий, этилендиаминдиянтарная кислота, этилендиаминдисукцинаты, комплексообразование, комплексоны, термодинамические константы, концентрационные константы.

CONCENTRATION AND THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF COMPLEX Al^{3+} WITH ETHYLENEDIAMINE-N, N'-DISUCCINIC ACID IN AQUEOUS SOLUTIONS

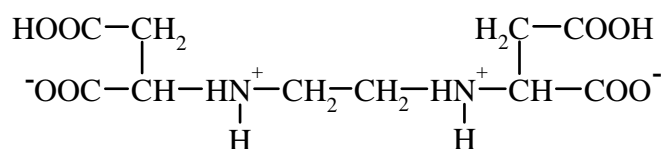
Tolkacheva L.N.

Federal state budget institution of higher education Tver State University, e-mail: p000797@tversu.ru

The complexation of Al^{3+} with ethylenediamine-N, N'-disuccinic acid (H_4L) was studied by potentiometric methods and mathematical modeling at 25 °С on a background of 0.1, 0.5, 1.0 M solutions of KNO_3 . Thermodynamic constants of complexes AlL^- , $AlHL$ were calculated by extrapolating the concentration constants to zero ionic strength according to the equation with one individual parameter values. Their logarithms are 16.27 ± 0.07 and 9.19 ± 0.2 , respectively.

Key words: aluminium, ethylenediamindisuccinic acid, complexing, chelating, thermodynamic constants, concentration constants.

С увеличением экологических проблем возрастает интерес к биологически активным координационным соединениям с новыми комплексонами, содержащими фрагменты природных аминокислот. К таким комплексоном относится этилендиамин-N,N'-диянтарная кислота (H_4L , эддьяк), которая содержит в своей молекуле остатки янтарной и аспарагиновой кислот



Ранее в [7] получены данные об устойчивости средних комплексов эддьяк с алюминием $\lg\beta = 13.5$. Однако в работе не упоминается о возможном существовании протонированных комплексов. Также не рассматривалось влияние ионной силы на комплексообразование. Для выявления концентрационной зависимости констант устойчивости нами были проведены

исследования системы $\text{эддяк} - \text{Al}^{3+} - \text{вода}$ при различных значениях ионной силы и рассчитаны термодинамические константы устойчивости этилендиаминдисукцинатов алюминия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для расчета величин $\lg\beta$ использовали метод потенциометрического титрования при нескольких значениях ионной силы в среде KNO_3 и температуре 298.2 К.

Эддяк синтезировали взаимодействием этилендиамина с малеиновой кислотой [5]. Рабочие растворы (0,005 М) готовили по навеске сухого комплексона в день эксперимента. Концентрацию контролировали методами потенциометрического и комплексонометрического титрования. Раствор нитрата алюминия готовили из навески солей квалификации «ч.д.а.», концентрацию устанавливали комплексонометрически. Раствор нитрата калия готовили по навеске KNO_3 марки «х.ч.». Бескарбонатный 0,05 М раствор NaOH готовили из 50%-ного раствора NaOH растворением необходимого количества в предварительно прокипяченной воде с последующей стандартизацией. Для расширения рабочего диапазона рН использовали стандартный раствор азотной кислоты, приготовленный из концентрированной HNO_3 и стандартизованный по тетраборату натрия.

Потенциометрические измерения с точностью ± 0.05 ед. рН проводили с помощью рН-метра-милливольтметра рН-410 «Аквалон» с использованием комбинированного рН-электрода ЭСЛК-01.7 «Аквилон». Систему калибровали по стандартным буферным растворам со значениями рН, равными 1,68 и 9,18. Титрование проводили в термостатированной ячейке при 298,2 К. Величину ионной силы изменяли добавлением необходимого количества нитрата калия. Число параллельных измерений составляло не менее четырех раз.

Экспериментальные данные обрабатывали с помощью универсальной компьютерной программы AUTOEQUIL [6], алгоритм которой позволяет провести определение значимых комплексных форм из общей выборки допустимых форм и вычислить соответствующие константы образования в режиме автоматического поиска модели, адекватной рН-метрическим данным.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соотношение концентраций Al^{3+} и H_4L в исследуемых растворах составляло 1:1. Кривые титрования систем $c_{\text{Al}} : c_{\text{эддяк}} = 1:1$ (рис. 1, кривая 2) отличались от кривой титрования кислоты H_4L (рис. 1, кривая 1) уже с самых начальных значений рН, т.е. наряду со ступенчатой диссоциацией H_4L в изучаемой системе протекали процессы комплексообразования. Также было проведено титрование системы $c_{\text{Al}} : c_{\text{эддяк}} = 1:2$. Характер кривых совпадает, следовательно, можно сделать вывод об отсутствии билигандных комплексов в системе. Поэтому все дальнейшие измерения проводили только при соотношении $c_{\text{Al}} : c_{\text{эддяк}} = 1:1$.

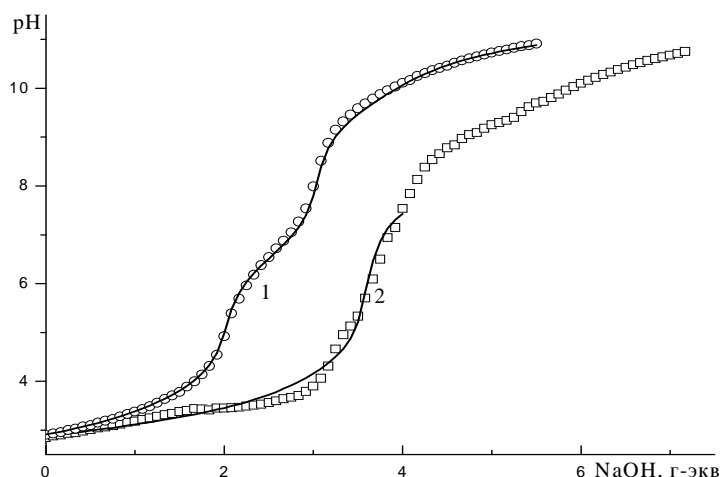
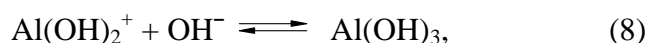
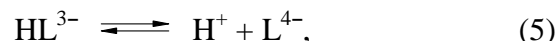


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования растворов: H_4L (0,0010 моль/л) (1); $Al^{3+} : H_4L = 1:1$ (2). Титрант – 0,0510 М NaOH ($T = 298.2$ К, ионная сила 0,5 (KNO_3)). Точки – эксперимент, линии – расчет

Полученные кривые титрования можно разделить на две области. В кислой и средней областях pH было обнаружено образование протонированных и средних комплексов. В щелочной области pH явно протекают процессы с образованием различных гидроксокомплексов, однако получить модель, адекватно описывающую эту область кривой титрования, не удалось. Поэтому расчет вели при pH меньше 7.

При проведении расчетов за базисные частицы были приняты H^+ , L^{4-} , Al^{3+} . Учитывали процессы кислотно-основного взаимодействия:



Использовались константы диссоциации H_4L и гидролиза алюминия, полученные при различных ионных силах раствора в тех же условиях, в которых проводились исследования процессов взаимодействия алюминия с *эддяк*. Полученные значения хорошо согласуются между собой и с литературными данными [3; 4; 8]. Результаты проведенного исследования представлены в таблице 1. В процессе определения констант гидролиза алюминия было выявлено, что в условиях эксперимента концентрация частицы $AlOH^{2+}$, образующейся по

реакции (6), пренебрежимо мала. Поэтому при расчете констант устойчивости комплексов это равновесие не учитывалось.

Найденные значения $\lg\beta$ реакций образования этилендиаминдисукцинатов алюминия при 298.2 К и $I = 0,1; 0,5; 1,0$ (KNO_3) представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Логарифмы констант устойчивости $\lg\beta$ при 298.2 К

Реакция	I			
	0	0.1	0.5	1,0
$\text{AlOH}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_2^+$	9.0* [8]	9.13 ± 0.10	8.99 ± 0.20	8.93 ± 0.10
$\text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3$	8.5* [8]	7.94 ± 0.10	7.37 ± 0.10	7.36 ± 0.10
$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_4^-$	4.6* [8]	4.63 ± 0.10	4.58 ± 0.20	4.58 ± 0.20
$\text{L}^{4-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HL}^{3-}$	10.73 ± 0.16 11,12 [3]	10.02 ± 0.02 9,82 [4]	$9,65 \pm 0.02$	$10,03 \pm 0.03$ 10.10 [3]
$\text{HL}^{3-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{L}^{2-}$	7.23 ± 0.07 7,52 [3]	$6,70 \pm 0.02$ 6,83 [4]	$6,57 \pm 0.03$	$6,89 \pm 0.04$ 6.65 [3]
$\text{H}_2\text{L}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{L}^-$	4.01 ± 0.09 4.28 [3]	3.68 ± 0.03 3.86 [4]	3.57 ± 0.03	$3,88 \pm 0.05$ 3.81 [3]
$\text{H}_3\text{L}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{L}$	2.68 ± 0.2 3.45 [3]	2.68 ± 0.05 2,40 [4]	2.50 ± 0.09	3.03 ± 0.07 3.28 [3]
$\text{Al}^{3+} + \text{HL}^{3-} \rightleftharpoons \text{AlHL}$	9.19 ± 0.2	7.29 ± 0.2	7.38 ± 0.07	7.41 ± 0.2
$\text{Al}^{3+} + \text{L}^{4-} \rightleftharpoons \text{AlL}^-$	16.27 ± 0.07	$13,86 \pm 0.1$ 13,52 [7]	13.15 ± 0.06	$13,39 \pm 0.1$

* значения пересчитаны из констант гидролиза

По результатам исследования были построены диаграммы распределения различных комплексных форм Al^{3+} с H_4L (рис. 2).

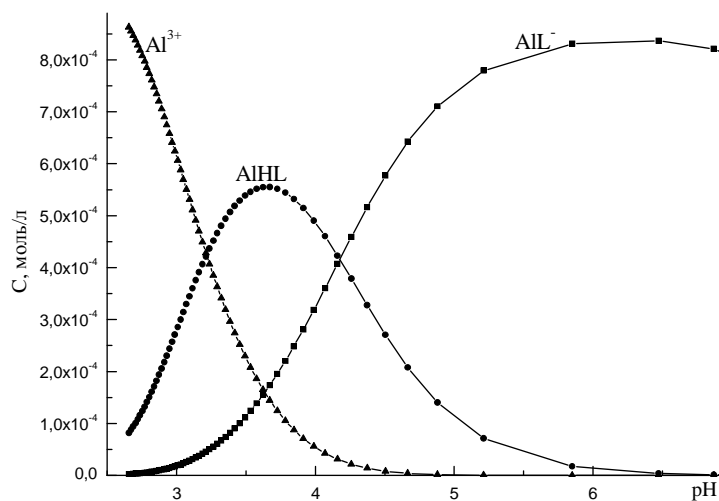


Рис. 2. Концентрационные диаграммы распределения комплексных форм Al^{3+} с H_4L

Концентрационные константы равновесий зависят от условий проведения эксперимента. Большой интерес представляют термодинамические константы β_0 , являющиеся более объективными характеристиками ионных равновесий, независимые от природы и концентрации растворителя. Их величины были вычислены путем экстраполяции данных (рис. 3), полученных при фиксированных значениях ионной силы, на нулевую ионную силу по уравнению с одним индивидуальным параметром [2]:

$$\lg \beta_c - \frac{\Delta Z^2 A_\gamma I^{1/2}}{1 + 1.16 I^{1/2}} = \lg \beta_0 + bI,$$

где β_c и β_0 – концентрационные и термодинамические константы устойчивости соответственно; ΔZ^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных частиц, A_γ – постоянная предельного закона Дебая, равная 0,5108 [1] при 298.2 К; I – ионная сила раствора; b – эмпирический коэффициент.

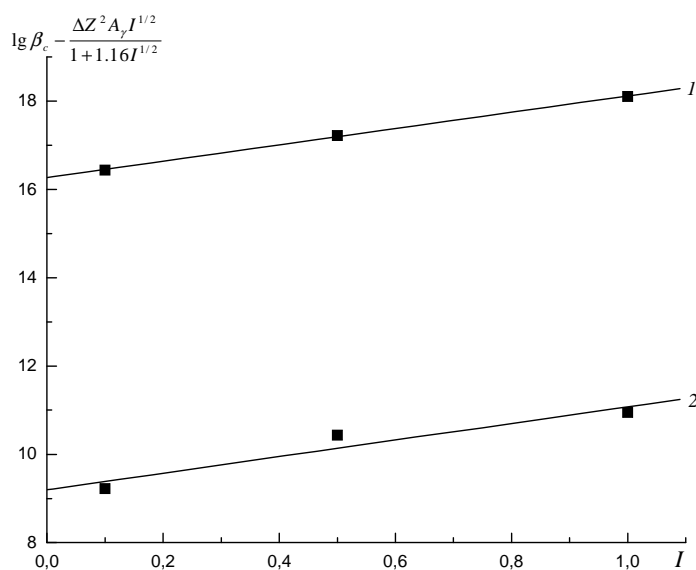


Рис. 3. Графическое определение термодинамической константы устойчивости комплексов при 298.2 К: 1 – AIL, 2 – AINL

Полученные термодинамические константы устойчивости (табл. 1) могут быть использованы для надежной интерпретации результатов калориметрических исследований процессов комплексообразования с участием этилендиамин-N,N'-диантарной кислоты.

Список литературы

1. Бейтс Р. Определение pH. Теория и практика. – Л.: Химия, 1972. – С. 374.

2. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. – М.: Высш. шк., 1982. – С. 267.
3. Васильев В.П., Козловский Е.В., Леденков С.Ф. // Журн. физ. химии. – 1987. – Т. 61. – № 5. – С. 1429.
4. Горелов И.П., Бабич В.А. // Журн. неорганической химии. – 1971. – Т. 16. – № 4. – С. 902.
5. Горелов И.П., Самсонов А.П., Никольский В.М. [и др.] // Журн. общей химии. – 1979. – Т. 49. – № 3. – С. 659.
6. Евсеев А.М., Николаева Л.С. Математическое моделирование химических равновесий. – М.: Изд-во МГУ, 1988. – 192 с.
7. Колосова М.Х. Исследование комплексообразования элементов III-A подгруппы с комплексонами, производными дикарбоновых кислот: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 1974. – 25 с.
8. Назаренко В.А., Антонович В.Н., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах электролитов. – М.: Атомиздат, 1979. – С. 57.

Рецензенты:

Каплунов И.А., д.т.н., профессор, генеральный директор ООО «Фотоника» Минобрнауки РФ, г. Тверь.

Никольский В.М., д.х.н., профессор, генеральный директор малой инновационной фирмы «АНДРОНИК» Минобрнауки РФ, г. Тверь.

Работа получена 29.07.2011