

Р. Е. Хома^{1,2}, А. А.-А. Эннан², А. Н. Чеботарев¹,
С. В. Водзинский^{1,2}, А. О. Маянская¹

¹Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082; email: rek@onu.edu.ua

²Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека МОН и НАН
Украины, ул. Преображенская 3, Одесса, 65082, Украина

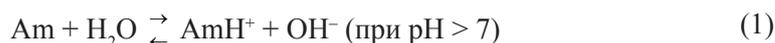
ТЕРМОДИНАМИКА ДИССОЦИАЦИИ ЭТАНОЛАММОНИЙНЫХ КАТИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Систематизированы и обобщены литературные данные по термодинамике диссоциации ониевых катионов этаноламинов. Выявлена взаимосвязь между термодинамическими функциями (ΔH и ΔS) диссоциации указанных катионов и физико-химическими свойствами ($T_{пл.}$, $T_{кип.}$, $P_{п.}$, lgP_{ow} и др.) этаноламинов. Отмечена корреляция между липофильностью, определенной экспериментально, и рассчитанной методом QSAR. Для моноэтаноламмония, диэтаноламмония, их N-метил и N-этил производных обнаружена зависимость термодинамических функций диссоциации от lgP_{ow} оснований. Вследствие того, что молекулы триэтанолamina и TRIS имеют большее число Н-доноров и Н-акцепторов, чем остальные этаноламины, кислотно-основная диссоциация их оние-вых катионов не подчиняется указанной зависимости. Отмечена энтальпийно-энтропийная компенсация, для которой изотермодинамическая температура равна 303 К.

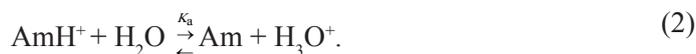
Ключевые слова: этаноламины, водные растворы, термодинамика диссоциации, энтальпийно-энтропийная компенсация.

Водные растворы этаноламинов используются в процессах газоочистки от кислых газов (например SiF_4 , SO_2 , CO_2 и H_2S) [1-7], а также в качестве компонентов буферных растворов [8]. Большинство этаноламинов [9-11] (кроме TRIS [12]), в отличие от алифатических аминов [13, 14] и бензиламинов [15], в водных растворах ингибируют процессы сульфокисления $S(IV) \rightarrow S(VI)$, что облегчает термическую регенерацию сорбентов на их основе для десульфуризации отходящих газов [16]. Этаноламины также применяют для предотвращения окисления сульфитных соединений в присутствии кислорода воздуха при их хроматографическом определении [17-19]. Использование этаноламинов перспективно при получении иммобилизованных хемосорбентов для ионнообменного хроматографического разделения серусодержащих оксианионов (сульфитов, сульфатов и дитионатов) при их совместном присутствии в растворах.

В водных растворах N-содержащих органических оснований (Am), в частности этаноламинов, протекает реакция (1), в результате которой образуются оние-вые катионы (AmH^+) и гидроксид ионы.



Кислотно-основная диссоциация оние-вых катионов описывается уравнением вида:



Константа равновесия (2) определяется согласно:

$$K_a = \frac{a(\text{Am}) \cdot a(\text{H}_3\text{O}^+)}{a(\text{AmH}^+) \cdot a(\text{H}_2\text{O})} \quad (3)$$

$$\text{p}K_a = -\lg K_a \quad (4)$$

Сила Am ($\text{p}K_a$), в частности этаноламинов, является определяющим фактором, влияющим на:

- эффективность связывания при хемосорбции кислых газов [5-7, 20, 21];
- буферную емкость и интервал буферного действия систем для поддержания кислотности среды в необходимом диапазоне pH [8, 22];
- удерживающую способность носителей, используемых в хроматографии [16];
- выбор реагента при потенциометрическом определении фторокомплексных кислот (H_2SiF_6 , HBF_4 и др.) [23-27].

Значения термодинамических функций диссоциации кислот и оснований зависят от их природы, температуры и ионной силы [7, 8, 28, 29]. Большинство исследователей [30-34] сравнивали термодинамические функции диссоциации этаноламмонийных катионов при одной температуре (298 К); проводился только анализ зависимостей $\text{p}K_a = f(T)$, и $\Delta G = f(T)$ [32, 33].

Среди многообразия числовых характеристик, получаемых в результате моделирования физико-химических свойств соединений, либо величин, имеющих четкую физико-химическую интерпретацию, наиболее часто используются липофильность ($\lg P_{\text{ow}}$) и молярная рефракция (MR) [35].

Целью настоящего исследования было установление зависимости термодинамических функций (ΔH и ΔS) диссоциации этаноламмонийных катионов от их строения на основании литературных данных и выявление существующих закономерностей.

В качестве объектов исследования выбраны ониевые катионы моноэтаноламина (MEA), N-метилмоноэтаноламина (MMEA), N,N-диметилмоноэтаноламина (DMMEA), N,N-диэтилмоноэтаноламина (DEMEA), диэтаноламина (DEA), N-метилдиэтанолламина (MDEA), триэтанолламина (TEA) и *трис*(гидроксиметил)-аминометана (TRIS), физико-химические свойства которых представлены в табл. 1. Рассчитанные значения $\lg P_{\text{ow}}$ и MR методом QSAR с использованием программы NuserChem 8.01 [36] представлены в табл. 1.

Согласно данным, представленным в табл. 1, липофильность этаноламинов уменьшается с увеличением числа Н-доноров и Н-акцепторов и возрастает с увеличением степени N-алкилирования. При этом гидрофильность этаноламинов возрастает в ряду:



Значения величины липофильности определенной экспериментально ($\lg P_{\text{ow}}^{\text{эксп}}$) и рассчитанной методом QSAR ($\lg P_{\text{ow}}^{\text{т}}$) связаны между собой линейной зависимостью:

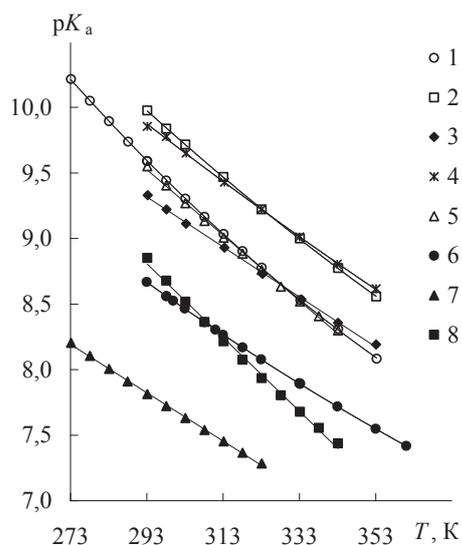
$$\lg P_{\text{ow}}^{\text{эксп}} = (-0,173 \pm 0,079) + (1,090 \pm 0,072) \cdot \lg P_{\text{ow}}^{\text{т}}; R^2 = 0,975; n = 9. \quad (5)$$

Таблица 1

Строение и физико-химические свойства этаноламинов

№ п/п	Этаноламин	Формула	$T_{пл.}^{\circ}$, °C	$T_{кип.}^{\circ}$, °C	$P_{н.}$, Па (20 °C)	$lgP_{ов}^{эксп}$	л-ра	$lgP_{ов}^{\tau}$	MR, Å
1.	MEA	<chem>NCCO</chem>	10,5	171	53,3	-1,31	[37]	-1,06	16,21
2.	MMEA	<chem>CNCCO</chem>	-3	159	201	-0,91	[38]	-0,65	20,99
3.	DMMEA	<chem>CN(C)CCO</chem>	-59	134,1	612	-0,55	[39]	-0,29	26,28
4.	DEMEA	<chem>CCN(CC)CCO</chem>	-70	163	2800	0,46	[40]	0,40	35,78
5.	DEA	<chem>OCCNCCO</chem>	28	268,8	0,0373	-1,43	[37]	-1,09	27,28
6.	MDEA	<chem>OCCN(C)CCO</chem>	-21	247	0,03	-1,08	[41]	-0,73	32,57
7.	TEA	<chem>OCCN(CCCO)CCO</chem>	20,5	335,4	0,0131	-1,59	[37]	-1,17	38,87
8.	TRIS	<chem>CN(C)(CO)CO</chem>	169	288		-2,31	[42]	-2,14	28,36

Разложение функции $pK_a = f(T)$ в ряд Тейлора



На рис. 1 представлены зависимости $pK_a = f(T)$, которые могут быть разложены в ряд Тейлора (6), коэффициенты которого представлены в табл. 2.

Рис. 1. Температурные зависимости констант диссоциации этаноламмонийных катионов при $\mu = 0$. Ам: MEA – 1 [32]; MMEA – 2 [32]; DMMEA – 3 [33]; DEMEA – 4 [33]; DEA – 5 [43]; MDEA – 6 [44]; TEA – 7 [32]; TRIS – 8 [30].

Согласно [45], значения термодинамических функций для процесса диссоциации (2) могут быть получены решением уравнений (7)–(10).

$$pK_a = \frac{A_i}{T} - B_i + C_i \cdot T \quad (6)$$

$$\Delta G = \ln(10) \cdot R \cdot (A_i - B_i \cdot T + C_i \cdot T^2) \quad (7)$$

$$\Delta H = \ln(10) \cdot R \cdot (A_i - C_i \cdot T^2) \quad (8)$$

$$\Delta S = \ln(10) \cdot R \cdot (B_i - 2 \cdot C_i \cdot T) \quad (9)$$

$$\Delta C_p = -\ln(10) \cdot R \cdot (2 \cdot C_i \cdot T), \quad (10)$$

где ΔG – изменение энергии Гиббса, Дж/моль; ΔH – изменение энтальпии, Дж/моль; ΔS – изменение энтропии, Дж/моль·К; ΔC_p – изменение теплоемкости, Дж/(моль·К); R – универсальная газовая постоянная.

Таблица 2

Значения параметров уравнения (6) для этаноламмонийных катионов*

Am	$A_i \pm \Delta A_i$	$B_i \pm \Delta B_i$	$(C_i \pm \Delta C_i) \cdot 10^3$
MEA	2230,9 ± 23,6	-2,9979 ± 0,1523	-3,4806 ± 0,2451
MMEA	1573,0 ± 110,5	-7,1033 ± 0,6891	-8,4971 ± 0,1070
DMMEA	788,0 ± 129,4	-9,9803 ± 0,8070	-11,415 ± 1,254
DEMEA	377,6 ± 287,0	-13,580 ± 1,7952	-17,099 ± 2,791
DEA	1819,5 ± 101,6	-4,0988 ± 0,6841	-4,4372 ± 0,1149
MDEA	1237,5 ± 10,8	-6,4072 ± 0,0628	-6,6959 ± 0,0904
TEA	964,1 ± 42,5	-6,7264 ± 0,2865	-7,5117 ± 0,4814
TRIS	1233,7 ± 47,4	-5,3326 ± 0,3110	-5,7295 ± 0,5092

*величина достоверности аппроксимации (R^2) во всех случаях $\geq 0,999$.

Анализируя данные табл. 2, следует отметить, что для моноэтаноламмония, диэтаноламмония, их N-метил и N-этил производных константы уравнения (6) A_i , B_i и C_i связаны между собой зависимостями (11) и (12).

$$B_i = (-14,770 \pm 1,0890) + (5,538 \pm 0,7382) \cdot 10^{-3} \cdot A_i; R^2 = 0,934 \quad (11)$$

$$C_i = (-1,790 \pm 0,1895) \cdot 10^{-2} + (6,950 \pm 1,2843) \cdot 10^{-6} \cdot A_i; R^2 = 0,882 \quad (12)$$

Подобные зависимости характерны для аминотансульфокислот [28]; усиление электронодонорных свойств N-заместителя приводит к повышению влияния температуры на значения термодинамических функций диссоциации.

Необходимо отметить, что коэффициенты достоверности аппроксимации в уравнениях (11) и (12) для этаноламинов меньше таковых для аминосульфокислот ($\geq 0,998$) [28]. Очевидно, это связано с тем, что в данной работе анализируются данные, полученные авторами [30, 32, 33, 43, 44] в различных условиях. В ходе потенциометрического определения pK_a авторы [32, 33, 44] использовали KCl в качестве фонового электролита для создания ионной силы; исследователи [30, 43] фоновые электролиты в электрохимическую ячейку не вводили и для расчета значений термодинамических констант использовали концентрационные константы в различном диапазоне ионных сил. В отличие от указанного, в работе [28] для сравнения использовались концентрационные константы в изоэлектрической точке при ионной силе $4,75 \cdot 10^{-4}$ М.

Для установления характера влияния ионной силы раствора на параметры уравнения (6) нами в данной работе использованы результаты потенциометрического исследования системы MEA – F₃CSO₃H – F₃CSO₃Na – H₂O при $T = 273 \div 563$ К и $\mu = 0 \div 0,3$ [29] (табл. 3).

Таблица 3
Значения параметров уравнения (6) для системы MEA – F₃CSO₃H – F₃CSO₃Na – H₂O*

μ , моль/кг	$A_i \pm \Delta A_i$	$B_i \pm \Delta B_i$	$(C_i \pm \Delta C_i) \cdot 10^4$
0	$2621,9 \pm 6,21$	$-0,8699 \pm 0,03175$	$-6,3898 \pm 0,38886$
0,03	$2609,6 \pm 7,17$	$-0,9507 \pm 0,03668$	$-7,6985 \pm 0,44917$
0,10	$2595,4 \pm 7,27$	$-1,0689 \pm 0,03721$	$-9,7319 \pm 0,45564$
0,30	$2515,5 \pm 8,25$	$-1,6132 \pm 0,04221$	$-17,580 \pm 0,5170$

*величина достоверности аппроксимации (R^2) во всех случаях $> 0,999$.

Константы уравнения (6) A_i , B_i и C_i , характеризующие термодинамику диссоциации моноэтаноламмонийного катиона в системе MEA – F₃CSO₃H – F₃CSO₃Na – H₂O (табл. 3), связаны между собой зависимостями:

$$B_i = (-19,184 \pm 0,3109) + (6,984 \pm 0,1202) \cdot 10^{-3} \cdot A_i; R^2 = 0,999; \quad (13)$$

$$C_i = (-2,801 \pm 0,1032) \cdot 10^{-2} + (10,04 \pm 0,399) \cdot 10^{-6} \cdot A_i; R^2 = 0,997. \quad (14)$$

В свою очередь, величина A_i связана с ионной силой антибатной зависимостью (табл. 3), которая описывается уравнением (15).

$$A_i = (2623,6 \pm 4,01) - (353,54 \pm 25,254) \cdot \mu_i; R^2 = 0,990 \quad (15)$$

Абсолютные значения коэффициентов в уравнении (6) связаны с липофильностью и температурой плавления этаноламинов (табл. 2) уравнениями (16) и (17) с высоким коэффициентом корреляции.

$$C_i = (-1,372 \pm 0,0376) \cdot 10^{-2} + (8,976 \pm 0,4911) \cdot 10^{-3} \cdot \lg P_{ow}^T; R^2 = 0,988 \quad (16)$$

$$C_i = (-14,33 \pm 1,227) + (-9,681 \pm 1,4396) \cdot \lg P_{ow}^T + (1,096 \pm 0,2072) \cdot 10^{-2} \cdot T_{пл}; R^2 = 0,989 \quad (17)$$

Кислотно-основная диссоциация ониевого катиона TEA и TRIS не подчиняется зависимостям (11), (12), (16) и (17). Молекулы этих оснований имеют большее число доноров Н-связей (три и четыре, соответственно) и акцепторов (по четыре), чем остальные этаноламины (табл. 1). Подобное отмечено авторами [46] при попытке связать растворимость и температуры плавления соединений с их липофильностью: молекулы соединений со сравнительно большим числом Н-доноров и Н-акцепторов имеют, как правило, температуру плавления выше и растворимость в воде ниже, чем можно было прогнозировать по зависимостям от $\lg P_{ow}$.

При этом TRIS и TEA, обладая максимальной гидрофильностью в ряду изученных этаноламинов (TRIS), сильно отличаются по числу молекул воды, непосредственно входящих в первую гидратную сферу их молекул [47]. В ряду TRIS, MEA, DEA, TEA число гидратации возрастает [47]. Очевидно, в силу сказанного, TRIS (первичный амин) и TEA (третичный амин) по разному действуют на водные растворы SO_2 . TEA, в отличие от MEA, DEA и MMEA, обладает высаливающим эффектом по отношению к оксиду серы (IV) за счет конкурирующей гидратации, что содействует гидролизу «ониевых» сульфитных солей [48]. TRIS [12] способствует сульфатокислению $S(IV) \rightarrow S(VI)$, в отличие от остальных этаноламинов [9-11].

Энтальпийно-энтропийная компенсация

Путем обработки вышеприведенных данных получены значения термодинамических функций (ΔH , ΔS) диссоциации ониевого катиона этаноламинов (рис. 2).

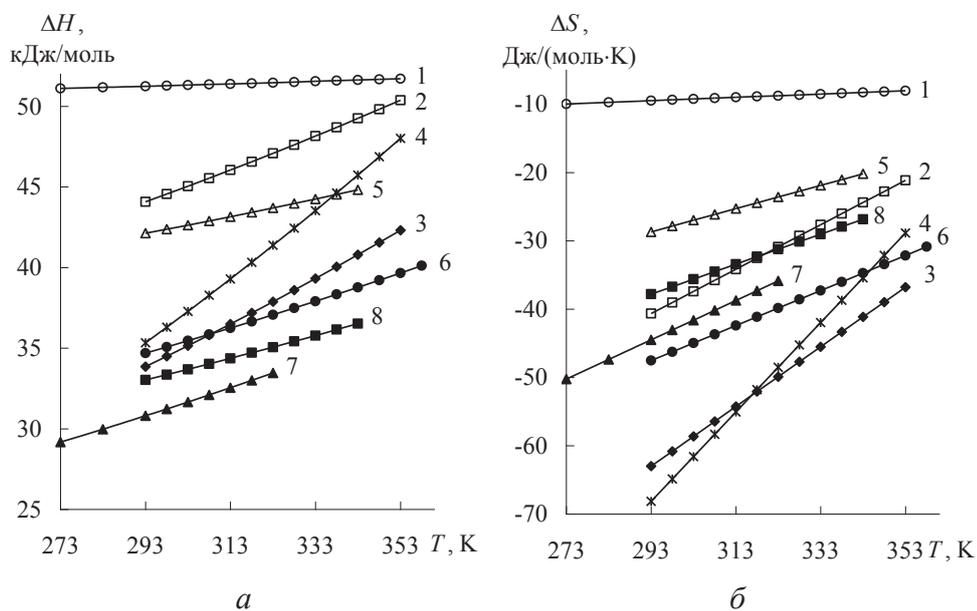


Рис. 2. Температурные зависимости термодинамических функций ($\Delta H - a$; $\Delta S - b$) диссоциации этаноламмонийных катионов при $\mu = 0$. Ам: MEA – 1; MMEA – 2; DMMEA – 3; DEMEA – 4; DEA – 5; MDEA – 6; TEA – 7; TRIS – 8.

Согласно полученным данным (рис. 2) с ростом температуры наблюдаемые значения ΔH и ΔS диссоциации этаноламмонийных катионов повышаются. Причем, реакция (2) эндотермическая. Величина угла наклона $\Delta S(T)$ -зависимости (рис. 2б) согласно уравнению (9) прямо пропорциональна коэффициенту C_p , который изменяется симбатно с липофильностью этаноламина (кроме TEA и TRIS). В силу того, что для изученных этаноламинов в области температур (273 ÷ 361 К) $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$ (рис. 2), процесс (2) протекает справа налево.

Как и для многих физико-химических процессов [49, 50], в случае диссоциации этаноламмонийных катионов наблюдается энтальпийно-энтропийная компенсация (например, рис. 3), заключающаяся в том, что усиление взаимодействия между молекулами приводит к понижению конфигурационной свободы системы, следовательно, к понижению энтропии. Компенсационный эффект выражается уравнением (18), параметры которого приведены в табл. 4.

$$\Delta H = \alpha_i + \beta_i \cdot \Delta S \quad (18)$$

Согласно полученным данным (табл. 3) «изотермодинамическая температура» (β_i) [49, 50] для всех изученных в данной работе этаноламинов, как и в случае аминотансульфофосфорной кислоты [28], равна 303 К с высоким коэффициентом корреляции. Свободный член (α_i) в уравнении (18) колеблется в пределах 44,3 ÷ 56,4 кДж/моль; четкой зависимости α_i от температуры плавления, молярной рефракции, липофильности и молярного объема не наблюдается (табл. 1). В итоге, уменьшение гидрофильности и в ряду этаноламинов (кроме TEA и TRIS) (табл. 1) повышает влияние температуры на значения ΔG , ΔH и ΔS (рис. 2).

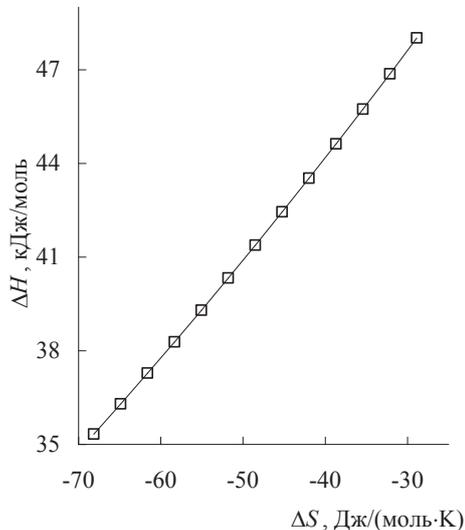


Рис. 3. Энтальпийно-энтропийная компенсация при диссоциации DEMEAN^+ .

Необходимо отметить, что отмеченные в данной работе взаимные зависимости между коэффициентами в уравнении (6), а также их корреляции с липофильностью (гидрофильностью) этаноламинов приведены впервые; в литературе не обнаружено описания подобных фактов. Кроме того, большинство

исследователей [20, 21, 30-34] сравнивали термодинамические функции диссоциации аминокансульфоновых кислот и ониевых катионов при одной температуре (298 К) или в узком интервале температур.

Таблица 4

Значения параметров уравнения (18)*

Am	$\alpha_i \pm \Delta\alpha_i,$ кДж/моль	$\beta_i \pm \Delta\beta_i,$ К	Am	$\alpha_i \pm \Delta\alpha_i,$ кДж/моль	$\beta_i \pm \Delta\beta_i,$ К
MEA	54,12 ± 0,016	303,0 ± 1,70	DEA	50,81 ± 0,046	303,0 ± 1,70
MMEA	56,39 ± 0,064	303,0 ± 1,70	MDEA	49,09 ± 0,077	303,0 ± 1,71
DMEA	52,92 ± 0,052	303,0 ± 1,70	TEA	44,28 ± 0,072	303,0 ± 1,71
DEEA	55,96 ± 0,106	303,0 ± 1,70	TRIS	44,49 ± 0,061	303,0 ± 1,71

*величина достоверности аппроксимации (R^2) во всех случаях > 0,999.

Таким образом, усиление липофильных свойств этаноламинов приводит к увеличению углов наклона зависимостей $\Delta H(T)$ и $\Delta S(T)$, что в свою очередь отрицательно сказывается на $\Delta G(T)$ -зависимости. Указанное действие частично ослабляется за счет энтальпийно-энтропийной компенсации. Выявленные корреляции могут оказаться полезными при разработке методов санитарной очистки воздуха от кислых газов; иммобилизованных хемосорбентов для газовой и ионнообменной хроматографии; потенциометрических методов определения фторокомплексных кислот. Очевидно, что для получения хемосорбентов наиболее перспективным представляется использование моноэтаноламина, так как термодинамические функции кислотно-основной диссоциации его ониевого катиона наименее зависят от температуры, по сравнению с другими этаноламмонийными катионами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Очистка технологических газов / Под ред. Т.А. Семеновой, И.Л. Лейтеса– М.: Химия, 1977. – 488 с.
2. Гельмбольдт В.О., Гаврилова Л.А., Остапчук Л.В., Эннан А.А. О соединениях кремнефтористоводородной кислоты с 2-этаноламинами // Журн. неорганической химии. – 1994. – Т. 39, № 1. – С. 43–47.
3. Блохин П.В., Когтев С.Е., Петров С.В., Обливина Т.А. Очистка газовых выбросов от диоксида серы раствором метилдиэтанолamina // Журн. прикладной химии. – 2000. – Т. 73, № 8. – С. 1344–1346.
4. Хома Р.Е., Шестака А.А., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. О составе продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов // Вісник ОНУ. Хімія. – 2011. – Т. 16, № 5. – С. 105–113.
5. Хома Р.Е., Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. О взаимодействии оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов // Журн. прикладной химии – 2012. – Т. 85, № 11. – С. 1656–1665.
6. Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Гельмбольдт В.О. Хемосорбция диоксида серы водными растворами этаноламинов в статических условиях // Журн. общей химии. – 2016. – Т. 86, № 8. – С. 1271–1279.
7. Qian J., Sun R., Sun S., Gao J. Computer-Free Group-Addition Method for pKa Prediction of 73 Amines for CO₂ Capture // J. Chem. Eng. Data. – 2017. – Vol. 62, N 1. – P. 111–122. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00481>
8. Goldberg R.N., Kishore N., Lennen R.M. Thermodynamic Quantities for the Ionization Reactions of Buffers // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2002. – Vol. 31, N 2. – P.231–370. <https://doi.org/10.1063/1.1416902>
9. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Короева Л.В., Эннан А.А., Мазепа А.В., Брусилковский Ю.Э. Спектральные характеристики продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов // Вопросы химии и хим. технологии. – 2012. – № 1. – С. 133–136.

10. Хома Р.Е., Эннан А.А., Мазена А.В., Гельмбольдт В.О. Спектральные характеристики продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами N-алкилированных производных моноэтаноламина // Вопросы химии и хим. технологии. – 2013. – № 1. – С. 136-138.
11. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Пузан А.Н., Эннан А.А., Ракипов И.М. Синтез и строение моногидрата сульфата N-(гидроксиэтил)этилендиаммония // Журн. неорган. химии. – 2014. – Т. 59, № 6. – С. 716-719.
12. Хома Р.Е., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В., Баумер В.Н. Синтез, кристаллическая структура, колебательные спектры и термохимические превращения сульфата *трис*(оксиметил)аминометана // Журн. неорган. химии. – 2014. – Т. 59, № 1. – С. 60-65.
13. Хома Р.Е., Эннан А.А., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Гельмбольдт В.О. Продукты взаимодействия оксида серы(IV) с водными растворами гексаметилендиамина и *трет*-бутиламина. Кристаллическая структура дигидрата сульфата гексаметилендиаммония // Журн. неорган. химии. – 2012. – Т.57, № 12. – С. 1658-1661.
14. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Баумер В.Н., Пузан А.Н., Эннан А.А. Синтез и строение сульфата метиламмония // Журн. неорган. химии – 2015. – Т. 60, № 10. – С. 1315-1319.
15. Хома Р.Е., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Мазена А.В., Брусиловский Ю.Э. Синтез и некоторые физико-химические свойства сульфатов бензиламмония // Журн. общей химии. – 2014. – Т. 84, № 4. – С. 557-561.
16. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. – М.: Высш. шк., 1986. – С. 122-124.
17. Nishikawa Y., Taguchi K. Ion chromatographic determination of nitrogen dioxide and sulphur dioxide in the atmosphere using triethanolamine-potassium hydroxide-coated cartridges // J. Chromatogr. – 1987. – Vol. 396. – P. 251-259. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(01\)94062-2](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(01)94062-2)
18. Michigami Y., Morooka M., Ueda K. Determination of sulphite and sulphate by ion chromatography using a weakly basic phthalate eluent // J. Chromatogr. A. – 1996. – Vol. 732, N 2. – P. 403-407. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(95\)01326-1](https://doi.org/10.1016/0021-9673(95)01326-1)
19. Rokushika S., Hatano H. Miniaturized ion chromatography // J. Chromatogr. Library. – 1985. – P. 277-296. [https://doi.org/10.1016/s0301-4770\(08\)60836-2](https://doi.org/10.1016/s0301-4770(08)60836-2)
20. Rayer A.V., Sumon K.Z., Jaffari L., Henni A. Dissociation Constants (pKa) of Tertiary and Cyclic Amines: Structural and Temperature Dependences // J. Chem. Eng. Data. – 2014. – Vol. 59, N 11. – P. 3805 – 3813. <https://doi.org/10.1021/je500680q>
21. Tagiuri A., Mohamedali M., Henni A. Dissociation Constant (pKa) and Thermodynamic Properties of Some Tertiary and Cyclic Amines from (298 to 333) K // J. Chem. Eng. Data. – 2016. – Vol. 61, N 1. – P. 247-254.
22. Гуляницкий А. Реакции кислот и оснований в аналитической химии. Пер. с польск. – М.: Мир, 1975. – 240 с.
23. Чеботарев А.Н., Новак И.В. Кислотно-основное взаимодействие тетрафторборной кислоты со слабыми азотсодержащими органическими основаниями // Изв.ВУЗов. Химия и хим.технология. – 1991. – Т. 34, № 2. – С. 19 – 22.
24. Чеботарев А.Н., Хома Р.Е. Реакции комплексообразования в кислотно-основных системах $\text{HBF}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{Амин}$ // Вісник ОНУ. Хімія. – 2004. – Т. 9, № 3. – С. 117 – 126.
25. Чеботарев А.Н., Рахлицкая Е.М., Хома Р.Е., Качан С.В. Потенциометрическое изучение кислотно-основных равновесий в системе «гексафторокремневая кислота – вода – азотсодержащее органическое основание» // Вісник ОНУ. Хімія. – 2005. – Т. 10, № 9. – С. 85-96
26. Чеботарев А.Н., Хома Р.Е., Рахлицкая Е.М. Реакции комплексообразования в кислотно-основных системах $\text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{H}_2\text{O} - \text{Амин}$ // Вопросы химии и хим. технологии. – 2009. – № 5. – С. 90-96.
27. Чеботарев А.Н. Состав и устойчивость продуктов взаимодействия в системе «вода – тетрафторборная кислота – гексаметилентетрамин» // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18, № 3. – С.79-88.
28. Хома Р.Е. Термодинамика диссоциации аминотетрафторборной кислоты и ее N-замещенных производных в водных растворах при 293–313 К // Журн. физ. химии. – 2017. – Т. 91, № 1. – С. 79-82.
29. Benezeth P., Wesolowski D.J., Palmer D.A. Potentiometric study of the dissociation quotient of the aqueous ethanalammonium ion as a function of temperature and ionic strength // J. Chem. Eng. Data. – 2003. – Vol. 48, N 1. – P. 171-175. <https://doi.org/10.1021/je0201424>
30. Bates R.G., Hetzer H.B. Dissociation constant of the protonated acid form of 2-amino-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol [tris(hydroxymethyl)-aminomethane] and related thermodynamic quantities from 0 to 50° // J. Phys. Chem. – 1961. – Vol. 65, N 4. – P. 667-671. <https://doi.org/10.1021/j100822a017>
31. Kim J.-H., Dobrogowska C., Hepler L.G. Thermodynamics of ionization of aqueous alkanolamines // Can. J. Chem. – 1987. – Vol. 65, N 8. – P. 1726-1728. <https://doi.org/10.1139/v87-289>

32. *Hamborg E.S., Versteeg G.F.* Dissociation constants and thermodynamic properties of amines and alkanolamines (293 to 353) K // *J. Chem. Eng. Data.* – 2009. – Vol. 54, N 4. – P. 1318-1328. <https://doi.org/10.1021/je800897v>
33. *Hamborg E.S., Versteeg G.F.* Dissociation constants and thermodynamic properties of alkanolamines // *Energy Procedia.* – 2009. – Vol. 1, N 1. – P. 1213-1218. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.159>
34. *Hamborg E.S., van Aken C., Versteeg G.F.* The effect of aqueous organic solvents on the dissociation constants and thermodynamic properties of alkanolamines // *Fluid Phase Equilib.* – 2010. – Vol. 291, N 1. – P. 32-39. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.12.007>
35. Раевский О.А. Дескрипторы молекулярной структуры в компьютерном дизайне биологически активных веществ. // *Успехи химии.* – 1999. – Т. 68, № 6. – С. 555-575.
36. <http://hypercube.com>
37. *Mackay D., Shiu W.-Y., Ma K.-C., Lee S.C.* Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. Vol. IV Nitrogen and Sulfur Containing Compounds and Pesticides, 2nd Ed., CRC Press. – 2006. – P. 3236-3242. <https://doi.org/10.1201/9781420044393>
38. Safety Data Sheet N-Methylethanolamine – BASF [Электронный ресурс] URL: <http://worldaccount.basf.com/wa/NAFTA/Catalog/ChemicalsNAFTA/doc4/BASF/PRD/30036882/.pdf>. – Дата обращения 12.01.2017.
39. Safety Data Sheet N,N-Dimethylethanolamine – BASF [Электронный ресурс] URL: http://worldaccount.basf.com/wa/NAFTA-es_MX/Catalog/ChemicalsNAFTA/doc4/BASF/PRD/30041927/.pdf. – Дата обращения 12.01.2017.
40. 2-Diethylaminoethanol – CDC [Электронный ресурс] URL: <https://www.cdc.gov/niosh/ipcsneng/neng0257.html> – Дата обращения 12.01.2017.
41. N-Methyldiethanolamine – CDC [Электронный ресурс] URL: <https://www.cdc.gov/niosh/ipcsneng/neng1600.htm> – Дата обращения 12.01.2017.
42. Trizma® (TRIS base) – Sigma-Aldrich [Электронный ресурс] URL: <https://www.nwmissouri.edu/naturalciences/sds/t/Trizma%20base.pdf> – Дата обращения 12.01.2017.
43. *Bower V.E., Robinson R.A., Bates R.G.* Acid dissociation constant and related thermodynamic quantities for diethanolammonium ion in water from 0 to 50 °C // *J. Res. Natl. Bur. Stand.* – 1962. – Vol. 66A, N 1. – P. 71–75. <https://doi.org/10.6028/jres.066A.008>
44. *Hamborg E.S., Niederer J.P.M., Versteeg G.F.* Dissociation constants and thermodynamic properties of amino acids used in CO₂ absorption from (293 to 353) K // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, N 6. – P. 2491-2502. <https://doi.org/10.1021/je700275v>
45. *Roy R.N., Robinson R.A., Bates R.G.* Thermodynamics of the two dissociation steps of N-tris(hydroxymethyl) methylglycine (Tricine) in water from 5 to 50° // *J. Am. Chem. Soc.* – 1973. – Vol. 95, N 25. – P. 8231–8235. <https://doi.org/10.1021/ja00806a004>
46. *Box K.J., Comer J.E.* Using measured pKa, LogP and solubility to investigate supersaturation and predict BCS class. // *Curr. Drug Metab.* – 2008. – Vol. 9, N 9. – P. 869–878. <https://doi.org/10.2174/138920008786485155>
47. *Burakowski A., Gliński J.* Hydration Numbers of Nonelectrolytes from Acoustic Methods // *Chem. Rev.* – 2012. – Vol. 112, N 4. – P. 2059–2081. <https://doi.org/10.1021/cr2000948>
48. *Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Гельмбольдт В.О.* Хемосорбция диоксида серы водными растворами этаноламинов в статических условиях // *Журн. общей химии.* – 2016. – Т. 86, № 8. – С. 1271-1279. <https://doi.org/10.1134/S1070363216080065>
49. *Лихтенштейн Г.И.* Компенсационный эффект // *Химическая энциклопедия* / Под ред. Зефирова Н.С. Т. 2. М.: Советская энциклопедия, 1990. С. 868.
50. *Starikov E.B., Norden B.* Entropy-enthalpy compensation as a fundamental concept and analysis tool for systematical experimental data. // *Chem. Phys. Lett.* – 2012. – Vol. 538. – P. 118–120. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.04.028>

Стаття надійшла до редакції 22.01.2017

Р. Е. Хома^{1,2}, А. А.-А. Эннан², О. М. Чеботарьов¹,

С. В. Водзінський^{1,2}, А. О. Маянська¹

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082; email: rek@onu.edu.ua

²Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
МОН і НАН України, вул. Преображенська 3, Одеса, 65082, Україна

ТЕРМОДИНАМІКА ДИСОЦІАЦІЇ ЕТАНОЛАМОНІЙНИХ КАТІОНІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Систематизовані та узагальнені літературні дані щодо фізико-хімічних властивостей ($T_{пл.}$, $T_{кип.}$, P_p та lgP_{ow}) етаноламінів і термодинаміки дисоціації їх онієвих катіонів. Відмічена кореляція між ліпофільністю, що визначена експериментально, та розрахованою методом QSAR. Для моноетаноламонію, діетаноламонію, їх N-метил та N-етил похідних виявлена залежність термодинамічних функцій дисоціації (ΔH и ΔS) від lgP_{ow} основ. Внаслідок того, що молекули триетаноламіну і TRIS мають більшу кількість Н-донорів та Н-акцепторів, ніж інші етаноламіни, кислотно-основна дисоціація їх онієвих катіонів не підпорядковується зазначеній залежності. Відмічена ентальпійно-ентропійна компенсація, для якої ізотермодинамічна температура дорівнює 303 К.

Ключові слова: етаноламіни, водні розчини, термодинаміка дисоціації, ентальпійно-ентропійна компенсація.

R. E. Khoma^{1,2}, A. A.-A. Ennan², A. N. Chebotaryov¹,

S. V. Vodzinskii^{1,2}, A. O. Mayanskaya¹

¹Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryankaya str., 2,
Odessa, 65082, Ukraine; rek@onu.edu.ua

²Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection,
Preobrazhenskaya str., 3, Odessa, 65082, Ukraine; eksvar@ukr.net

THERMODYNAMICS OF ETHANOLAMMONIUM CATIONES DISSOCIATION IN AQUEOUS SOLUTIONS

The literature data on the thermodynamics of ethanolamines onium cations dissociation have been systematized and generalized. The correlation between these cations dissociation thermodynamic functions (ΔH and ΔS) and physicochemical properties ($T_{mp.}$, $T_{bp.}$, P_p , lgP_{ow} et al.) has been revealed. There was a correlation between lipophilicity determined experimentally and calculated by QSAR. For monoethanolammonium, diethanolammonium, and their N-methyl and N-ethyl derivatives it was found dissociation thermodynamic functions to depend on bases lgP_{ow} . Acid-base dissociation of TRIS and triethanolamine onium cations does not correspond to said relationship because TRIS (primary amine), TEA (tertiary amine) act differently on aqueous solutions of SO_2 . TEA, unlike MEA, DEA and MMEA, has a salting out effect towards sulfur dioxide because of competing hydration that promotes sulfite «onium» salts hydrolysis. TRIS promotes S(IV) \rightarrow S(VI) sulphooxidation, in contrast to another ethanolamines. Enthalpy-entropy compensation with isothermodynamic temperature 303 K has been recorded.

The revealed correlations may be useful in developing of procedures for air sanitary cleaning from acidic gases; chemisorbents immobilized for gas and ion exchange chromatography; potentiometric methods for fluorocomplex acids determinations. The use of monoethanolamine is most promising to obtain chemisorbents because the thermodynamic functions of its onium cation acid-base dissociation are least dependent on temperature compared to other ethanolammonium cations.

Keywords: ethanolamines, aqueous solutions, thermodynamics of the dissociation, enthalpy-entropy compensation.

REFERENCES

1. *Ochistka tehnologicheskikh gazov Pod red. T.A. Semenovoj, I.L. Lejtesa*, Moscow, Chemistry, 1977, 488 p. (in Russian)
2. Gel'mbol'dt V.O., Gavrilova L.A., Ostapchuk L.V., Ennan, A.A. Hexafluorosilicic acid compounds with 2-ethanolamines. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 1994, vol. 39, no 1, pp. 43-47. (in Russian)
3. Blokhin P.V., Kogtev S.E., Petrov A.V., Oblivina T.A. Treatment of exhaust gases with methyldiethanolamine solution to remove sulfur dioxide. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2000, vol. 73, no 8, pp. 1417-1419. (in Russian)
4. Khoma R.E., Shestaka A.A., Ennan A.A., Gelmboldt V.O. On the structure of interaction products of sulfur dioxide with ethanolamines in aqueous solutions. *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2011, vol. 16, no 5, pp. 105-113. (in Russian)
5. Khoma R.E., Shestaka A.A., Gelmboldt V.O. On interaction of sulfur(IV) oxide with aqueous solutions of ethanolamines. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2012, vol. 85, no 11, pp. 1667-1675. <https://doi.org/10.1134/s1070427212110067>
6. Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Gelmboldt V.O. Chemisorption of Sulfur (IV) Oxide by Aqueous Solutions of Ethanolamines Under Static Conditions. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2016, vol. 86, no 8, pp. 1811-1818. <https://doi.org/10.1134/s1070363216080065>
7. Qian J., Sun R., Sun S., Gao J. Computer-Free Group-Addition Method for pKa Prediction of 73 Amines for CO₂ Capture. *J. Chem. Eng. Data.*, 2017, vol. 62, no 1, pp. 111-122. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00481>
8. Goldberg R.N., Kishore N., Lennen R.M. Thermodynamic Quantities for the Ionization Reactions of Buffers. *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, 2002, vol. 31, no 2, pp. 231-370. <https://doi.org/10.1063/1.1416902>
9. Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Koroeva L.V., Ennan A.A., Mazepa A.V., Brusilovskiy Yu.E. Spectral characterization of products descriptions of sulphur (IV) oxide in interaction with ethanolamines aqueous solutions. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2012, no 1, pp. 133-136. (in Russian).
10. Khoma R.E., Ennan A.A., Mazepa A.V., Gelmboldt V.O. Spectral characterization of products in interaction of sulphur dioxide with N-alkylated monoethanolamines derivatives aqueous solutions. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2013, no 1, pp. 136-138. (in Russian).
11. Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Shishkin O.V., Baumer V.N., Puzan A.N., Ennan A.A., Rakipov I.M. Synthesis and structure of N-(hydroxyethyl)ethylenediammonium sulfite monohydrate. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2014, vol. 59, no 6, pp. 541-544. <https://doi.org/10.1134/S0036023614060096>
12. Khoma R.E., Gel'mbol'dt V.O., Shishkin O.V., Baumer V.N., Ennan A.A. Synthesis, crystal structure, vibrational spectra, and thermochemical transformations of tris(hydroxymethyl)aminomethane. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2014, vol. 59, no 1, pp. 1-6. <https://doi.org/10.1134/S0036023614010069>
13. Khoma R.E., Ennan A.A., Shishkin O.V., Baumer V.N., Gel'mbol'dt V.O. Products of interaction between Sulfur(IV) oxide and aqueous solutions of hexamethylenediamine and tert-Butylamine: The crystal structure of hexamethylenediammonium sulfate dihydrate. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2012, vol. 57, no 12, pp. 1559-1562. <https://doi.org/10.1134/S003602361212008X>
14. Khoma R.E., Gel'mbol'dt V.O., Baumer V.N., Puzan A.N., Ennan A.A. Methylammonium sulfate: Synthesis and structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2015, vol. 60, no 10, pp. 1199-1203. <https://doi.org/10.1134/S0036023615100101>
15. Khoma R.E., Ennan A.A., Gelmboldt V.O., Shishkin O.V., Baumer V.N., Mazepa A.V., Brusilovskii Yu.E. Preparation and some physicochemical properties of benzylammonium sulfates. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2014, vol. 84, no 4, pp. 637-641. <https://doi.org/10.1134/S1070363214040069>
16. Kiselev A.V. *Intermolecular Interactions in Adsorption and Chromatography*. Moscow, Vysshaja shkola, 1986, pp. 122-124. (in Russian)
17. Nishikawa Y., Taguchi K. Ion chromatographic determination of nitrogen dioxide and sulphur dioxide in the atmosphere using triethanolamine-potassium hydroxide-coated cartridges. *J. Chromatogr. A.*, 1987, vol. 396, pp. 251-259. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(01\)94062-2](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(01)94062-2)
18. Michigami Y., Morooka M., Ueda K. Determination of sulphite and sulphate by ion chromatography using a weakly basic phthalate eluent. *J. Chromatogr. A.*, 1996, vol. 732, no 2, pp. 403-407. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(95\)01326-1](https://doi.org/10.1016/0021-9673(95)01326-1)
19. Rokushika S., Hatano H. Miniaturized ion chromatography. *J. Chromatogr. Library.*, 1985, pp. 277-296. [https://doi.org/10.1016/s0301-4770\(08\)60836-2](https://doi.org/10.1016/s0301-4770(08)60836-2)
20. Rayer A.V., Sumon K.Z., Jaffari L., Henni A. Dissociation Constants (pKa) of Tertiary and Cyclic Amines: Structural and Temperature Dependences. *J. Chem. Eng. Data.*, 2014, vol. 59, no 11, pp. 3805-3813. <https://doi.org/10.1021/je500680q>

21. Tagiuri A., Mohamedali M., Henni A. *Dissociation Constant (pKa) and Thermodynamic Properties of Some Tertiary and Cyclic Amines from (298 to 333) K*. J. Chem. Eng. Data., 2016, vol. 61, no 1, pp. 247-254.
22. Guljanickij A. *Reakcii kislot i osnovanij v analiticheskoj himii*. Moscow, Mir, 1975, 240 p. (in Russian)
23. Chebotarev A.N., Novak I.V. *Kislотно-osnovное vzaimodejstvie tetraftorbornoj kisloty so slabymi azotsoderzhashhimi organicheskimі osnovanijami* Izvestija vuzov. Himija i himicheskaja tehnologija., 1991, vol. 34, no 2, pp. 19-22. (in Russian)
24. Chebotarev A.N., Khoma R.E. *Complexation reactions in the acid-base HBF_4 – Amine – H_2O systems*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2004, vol. 9, no 3, pp. 114 – 126. (in Russian)
25. Chebotaryov A.N., Rakhlickaya E.M., Khoma R.E., Kachan S.V. *Potentiometric investigation of the acid-basic equilibria in system «hexafluorosilicic acid – water – nitrogen-containing organic base»*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2005, vol. 10, no 9, pp. 85-96. (in Russian)
26. Chebotaryov A.N., Khoma R.E., Rakhlickaya E.M. *Complexation reactions in acid-base systems H_2SiF_6 - H_2O -amine*. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, 2009, no 5, pp. 90-96. (in Russian)
27. Chebotaryov A.N. *Composition and relative stability of ion-molecular forms that are realized in the system water – tetrafluoroboric acid – hexamethylenetetramine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no 3, pp. 79-88. (in Russian)
28. Khoma R.E. *Thermodynamics of the dissociation of aminomethanesulfonic acid and its N-substituent derivatives at 293-313 K*. Russ. J. Phys. Chem., 2017, vol. 91, no 1, pp. 76-79. <https://doi.org/10.1134/S0036024417010125>
29. Benezeth P., Wesolowski D.J., Palmer D.A. *Potentiometric study of the dissociation quotient of the aqueous ethanolanionium ion as a function of temperature and ionic strength*. J. Chem. Eng. Data. – 2003, vol. 48, no 1, pp. 171-175. <https://doi.org/10.1021/je0201424>
30. Bates R.G., Hetzer H.B. *Dissociation constant of the protonated acid form of 2-amino-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol [tris(hydroxymethyl)-aminomethane] and related thermodynamic quantities from 0 to 50°* J. Phys. Chem., 1961, vol. 65, no 4, pp. 667-671. <https://doi.org/10.1021/j100822a017>
31. Kim J.-H., Dobrogowska C., Hepler L.G. *Thermodynamics of ionization of aqueous alkanolamines*. // Can. J. Chem., 1987, vol. 65, no 8, pp. 1726-1728. <https://doi.org/10.1139/v87-289>
32. Hamborg E.S., Versteeg G.F. *Dissociation constants and thermodynamic properties of amines and alkanolamines (293 to 353) K* J. Chem. Eng. Data., 2009, vol. 54, no 4, pp. 1318-1328. <https://doi.org/10.1021/je800897v>
33. Hamborg E.S., Versteeg G.F. *Dissociation constants and thermodynamic properties of alkanolamines*. Energy Procedia., 2009, vol. 1, no 1, pp. 1213-1218. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.159>
34. Hamborg E.S., van Aken C., Versteeg G.F. *The effect of aqueous organic solvents on the dissociation constants and thermodynamic properties of alkanolamines*. Fluid Phase Equilib., 2010, vol. 291, no 1, pp. 32-39. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.12.007>
35. Raevsky O.A. *Molecular structure descriptors in the computer-aided design of biologically active compounds*. Russ. Chem. Rev., 1999, vol. 68, no 6, pp. 505-524. <http://dx.doi.org/10.1070/RC1999v068n06ABEH000425>
36. <http://hypercube.com>
37. Mackay D., Shiu W.-Y., Ma K.-C., Lee S.C. *Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. Vol. IV Nitrogen and Sulfur Containing Compounds and Pesticides*, 2nd Ed., CRC Press., 2006, pp. 3236-3242. <https://doi.org/10.1201/9781420044393>
38. Safety Data Sheet N-Methylethanolamine – BASF Available at: <http://worldaccount.basf.com/wa/NAFTA/Catalog/ChemicalsNAFTA/doc4/BASF/PRD/30036882/.pdf> (accessed 12 January 2017)
39. Safety Data Sheet N,N-Dimethylethanolamine – BASF Available at: http://worldaccount.basf.com/wa/NAFTA~es_MX/Catalog/ChemicalsNAFTA/doc4/BASF/PRD/30041927/.pdf (accessed 12 January 2017)
40. 2-Diethylaminoethanol – CDC Available at: <https://www.cdc.gov/niosh/ipcsneng/neng0257.html> (accessed 12 January 2017)
41. N-Methyldiethanolamine – CDC Available at: <https://www.cdc.gov/niosh/ipcsneng/neng1600.htm> (accessed 12 January 2017)
42. Trizma® (TRIS base) – Sigma-Aldrich Available at: <https://www.nwmissouri.edu/naturalsciences/sds/t/Trizma%20base.pdf> (accessed 12 January 2017)
43. Bower V.E., Robinson R.A., Bates R.G. *Acid dissociation constant and related thermodynamic quantities for diethanolammonium ion in water from 0 to 50 °C* J. Res. Natl. Bur. Stand., 1962, vol. 66A, no1, pp. 71–75. <https://doi.org/10.6028/jres.066A.008>
44. Hamborg E.S., Niederer J.P.M., Versteeg G.F. *Dissociation constants and thermodynamic properties of amino acids used in CO_2 absorption from (293 to 353) K*. J. Chem. Eng. Data., 2007, vol. 52, no 6, pp. 2491-2502. <https://doi.org/10.1021/je700275v>

45. Roy R.N., Robinson R.A., Bates R.G. *Thermodynamics of the two dissociation steps of N-tris(hydroxymethyl) methylglycine (Tricine) in water from 5 to 50°*. J. Am. Chem. Soc., 1973, vol. 95, no 25, pp. 8231–8235. <https://doi.org/10.1021/ja00806a004>
46. Box K.J., Comer J.E. *Using measured pK_a, LogP and solubility to investigate supersaturation and predict BCS class*. Curr. Drug Metab., 2008, vol. 9, no 9, pp. 869–878. <https://doi.org/10.2174/138920008786485155>
47. Burakowski A., Gliński J. *Hydration Numbers of Nonelectrolytes from Acoustic Methods* Chem. Rev., 2012, vol. 112, no 4, pp. 2059–2081. <https://doi.org/10.1021/cr2000948>
48. Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Gelmboldt V.O. *Chemisorption of Sulfur (IV) Oxide by Aqueous Solutions of Ethanolamines Under Static Conditions*. Russ. J. Gen. Chem., 2016, vol. 86, no 8, pp. 1811–1818. <https://doi.org/10.1134/S1070363216080065>
49. Likhtenshtein G.I. *The Compensation effect*. Chemical Encyclopedia, Ed. by N. S. Zefirov, Sov. Entsiklopedia, Moscow, 1990, Vol. 2, p. 868 (*in Russian*).
50. Starikov E.B. Norden B. *Entropy-enthalpy compensation as a fundamental concept and analysis tool for systematical experimental data*. Chem. Phys. Lett., 2012, vol. 538, pp. 118–120. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.04.028>