

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №1-2, 2005 Химический журнал Армении

УДК 536.54:54-386:547.294

ВЛИЯНИЕ ИОНА Mg^{2+} НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ ЛАНТАНОИДОВ С
n-МАСЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

М. М. АРУТЮНЯН и В. Т. ПАНИЮШКИН

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

Поступило 20 VII 2004

Методом калориметрического титрования определены термодинамические характеристики комплексообразования ионов редкоземельных элементов (Ce, Nd, Sm, Gd, Ho, Er, Yb) и иона Mg^{2+} с *n*-масляной кислотой при их совместном и раздельном присутствии в водных растворах при 298,15 К, pH 5,00 и ионной силе 1,0 моль/л KCl. Зафиксировано влияние ионов магния на термодинамические характеристики комплексообразования ионов редкоземельных элементов с *n*-масляной кислотой.

Табл. 1, библиограф. ссылок 15.

Интерес к системам с совместным присутствием редкоземельных элементов (РЗЭ) и ионов магния в водных растворах вызван их нахождением в био- и геохимически важных объектах [1-3]. Среди работ данной тематики можно отметить результаты, представленные в работах [4-5], где определены константы устойчивости комплексных соединений только для состава 1:1 при разных условиях проведения эксперимента. Методами pH-метрического титрования и ЯМР 1H спектроскопии было установлено уменьшение констант устойчивости комплексных соединений РЗЭ с анионами уксусной, пропионовой и *n*-масляной кислот в присутствии ионов Mg^{2+} . Отмечено, что константы устойчивости монокарбоксилатных комплексов ионов Mg^{2+} уменьшаются в присутствии РЗЭ. Однако энтальпии комплексообразования были определены только для ацетатов [6]. В настоящее время в литературе отсутствуют данные по энтальпиям комплексообразования РЗЭ с *n*-масляной кислотой.

Цель настоящей работы – определение из экспериментальных данных калориметрического титрования констант и энтальпий реакций комплексообразования РЗЭ с *n*-масляной кислотой в водном растворе.

Методика эксперимента

В работе использованы хлориды калия, магния и РЗЭ (Ce, Nd, Sm, Gd, Ho, Er, Yb) марки «х.ч.», *H*-масляная кислота марки «ч.». Масляная кислота предварительно подвергнута перегонке ($t_{\text{кип}} = 436,6 \text{ K}$, $n_D = 1,3966$). Концентрации ионов металлов установлены комплексонометрическим титрованием. Концентрация *H*-масляной кислоты определена кислотно-основным титрованием с крезоловым красным. Все растворы готовили на бидистиллированной воде.

Рабочие растворы *H*-масляной кислоты предварительно были доведены до pH 5,00 концентрированным бескарбонатным раствором гидроксида калия, приготовленным по обычной методике [7]. Измерения pH растворов проведены в термостатированной ячейке при температуре $298,15 \pm 0,5 \text{ K}$ на иономере универсальном “ЭВ-74” с использованием комбинированного электрода “Вольта-pH-3002” (Санкт-Петербург, СПбГУ, ПО “Потенциал”): комбинированный хлорсеребряный 3 М KCl и стеклянный электрод с точностью измерения $\pm 0,01$ ед. pH. Калибровка иономера проводилась стандартными буферными растворами с pH 1,86; 6,86; 9,18.

Термограммы калориметрического титрования получены на изопериболическом калориметре с непрерывным вводом титранта и автоматической записью кривой температура-время при $298,15 \text{ K}$. Калориметром служил сосуд Дьюара рабочей емкостью 25 мл с термисторным датчиком температуры. Автоматическая схема регулирования обеспечивала точность поддержания температуры оболочки калориметра не ниже $0,005 \text{ K}$. Изменение температуры в калориметре регистрировали с помощью электрической мостовой схемы. Чувствительность термометрической схемы составляла $5 \cdot 10^{-4} \text{ K}$ на 1 мм шкалы микроампермилли-вольтметра “Н-37”, включенного в ее диагональ.

В качестве тестовой реакции для калибровки калориметра была выбрана стандартная реакция нейтрализации соляной кислоты. Рекомендованное IUPAC значение энтальпии протонизации гидроксид-ионов при $298,15 \text{ K}$ составляет $55,81 \text{ кДж/моль}$ [8]. Полученные нами значения в пределах ошибки эксперимента совпадают с рекомендованными.

Изменение теплоемкости системы в ходе калориметрического титрования как следствие изменения объема учитывали в соответствии с рекомендациями IUPAC [9], путем проведения электрической калибровки ячейки до и после опыта. Относительная инструментальная погрешность калибровочных опытов составляла 0,5%.

Проведены серии опытов по определению теплоты взаимодействия *H*-масляной кислоты с каждым из катионов металлов. В калориметрическую ячейку помещали раствор масляной кислоты с заданным

значением рН и ионной силы 1,0 моль/л, создаваемой KCl. Концентрации рабочих растворов *n*-масляной кислоты – 0,1 и LnCl_3 – 1,1-1,7 моль/л.

При определении теплот взаимодействия *n*-масляной кислоты для систем с совместным присутствием ионов РЗЭ и Mg^{2+} в качестве титранта использовали растворы *n*-масляной кислоты, содержащие катионы магния $C_{\text{HBut}}:C_{\text{Mg}^{2+}}=10:1$.

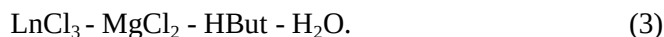
Подача титранта (LnCl_3) в калориметр осуществлялась пропорциональным программным микронасосом со скоростью порядка $3 \cdot 10^{-3}$ л/с с точностью не менее 0,8%. Перед поступлением в калориметр раствор титранта термостатировался. Масса добавленного в ходе каждого опыта титранта не превышала 0,5 г.

Обработку получаемых термограмм калориметрического титрования проводили методом отрезков [10-11]. Для отдельных (j) участков главного периода термограммы, отвечающих определенным количествам добавленного LnCl_3 , определяли теплоты взаимодействия реагентов реакционной системы (Q_{mix}). Дополнительно измеряли теплоты взаимодействия раствора хлорида самария с раствором фонового электролита с соответствующими значениями рН и ионной силы (Q_{dil}).

Численные значения логарифмов констант и энтальпий устойчивости комплексных соединений *n*-масляной кислоты с ионом самария при каждом значении ионной силы рассчитывали как среднее из 6-7 независимых измерений. Погрешность определяли как вероятное отклонение среднего арифметического при доверительном интервале вероятности 0,95.

Результаты и их обсуждение

Исследованы процессы комплексообразования в следующих системах:



В рамках метода калориметрического титрования исследование равновесия (1) не зафиксировало комплексообразования магния с *n*-масляной кислотой, что свидетельствует о низких значениях констант и энтальпий комплексообразования, сопоставимых с погрешностью измерений. При обработке данных калориметрического титрования на основе спектрофотометрических измерений принимали, что в водных растворах *n*-масляная кислота взаимодействует с ионами РЗЭ с образованием комплексов составов 1:1, 1:2 и 1:3 [12]:



где $n=1\div 3$.

Сумму теплот реакций (4) на каждом участке (j) термограммы (Q_{sum}) определяли как

$$Q_{\text{sum}}(j) = Q_{\text{mix}}(j) - Q_{\text{dil}}(j) - Q_{\text{dis}}(j) = \sum Q_n, \quad (6)$$

$$Q_{\text{dis}}(j) = \Delta H_{\text{dis}} \cdot ([\text{H}^+]_{\text{нач}} - [\text{H}^+]_j) \cdot V, \quad (7)$$

$$Q_n = \Delta_f H_n \cdot [\text{SmBut}_n^{(3-n)+}] \cdot V, \quad (8)$$

где Q_n , $\Delta_f H_n$ – теплоты и энтальпии образования комплексов 1:1, 1:2, 1:3; $Q_{\text{dis}}(j)$, ΔH_{dis} – теплота и энтальпия диссоциации *n*-масляной кислоты; $[\text{H}^+]_{\text{нач}}$, $[\text{H}^+]_j$ – концентрация H^+ до проведения опыта и после добавления j порции титранта; V – объем реакционной системы.

Энтальпия диссоциации *n*-масляной кислоты при ионной силе 1,0 моль/л KCl была определена в работе [13] и составила $2,02 \pm 0,30$ кДж/моль.

Процесс гидролиза ионов РЗЭ и магния в водном растворе при pH 5,00 не протекает [14], и, следовательно, вкладом этого процесса в суммарный тепловой эффект можно пренебречь. Процессы образования хлоридных комплексов РЗЭ [15] учтены проведением холостых опытов по определению теплоты разбавления растворов хлоридов металлов при pH 5,00 в растворах фоновых электролитов.

Установлено, что теплоты взаимодействия *n*-масляной кислоты для систем, содержащих совместно присутствующие ионы РЗЭ и магния, смещены в эндотермическую область относительно теплот взаимодействия для систем, содержащих только ионы РЗЭ. Концентрационные зависимости теплот взаимодействия в системах (2)–(3) были обработаны с использованием статистического принципа максимального правдоподобия. Одновременно рассчитаны ступенчатые константы и энтальпии реакций (2)–(3). Рассчитаны также ΔG и ΔS комплексообразования. Результаты расчетов представлены в таблице.

Эндотермический характер полученных энтальпий образования монобутиратных комплексов РЗЭ можно объяснить образованием преимущественно электростатической связи между высокозаряженными ионами РЗЭ и сильно отрицательными атомами кислорода карбоксильной группы, а положительное изменение энтропии в ходе реакции – замещением молекул воды из гидратной оболочки акваиона РЗЭ карбоксилатными анионами. Анализ данных таблицы позволяет сделать вывод, что образование комплексных соединений состава 1:2 определяется энтальпийным фактором, а образование комплексов составов 1:1 и 1:3 – энтропийным. Инверсию знаков термодинамических функций при образовании комплексов разных составов можно объяснить следующим образом.

Термодинамические характеристики комплексообразования *n*-масляной кислоты для систем (2)-(3), рассчитанные по данным калориметрического титрования (рН 5,00, I=1,0 моль/л (KCl), 298,15 К)

Системы	lg K ₁	lg K ₂	lg K ₃	Δ _r H ₁	Δ _r H ₂	Δ _r H ₃
	<i>кДж/моль</i>					
Ce ³⁺ +But ⁻	2,77 ± 0,25	1,76 ± 0,17	1,25 ± 0,12	9,19 ± 0,15	-6,88 ± 0,18	15,10 ± 0,21
Ce ³⁺ +But ⁻ (Mg ²⁺)	2,06 ± 0,18	1,36 ± 0,15	1,10 ± 0,11	15,05 ± 0,20	-13,00 ± 0,16	13,45 ± 0,17
Nd ³⁺ + But ⁻	2,92 ± 0,27	1,92 ± 0,21	1,19 ± 0,15	12,65 ± 0,18	-11,80 ± 0,15	20,45 ± 0,28
Nd ³⁺ +But ⁻ (Mg ²⁺)	2,14 ± 0,24	1,73 ± 0,19	0,42 ± 0,12	11,14 ± 0,14	-8,20 ± 0,10	25,04 ± 0,30
Sm ³⁺ + But ⁻	2,95 ± 0,29	1,76 ± 0,18	1,10 ± 0,16	15,79 ± 0,24	-14,12 ± 0,17	26,69 ± 0,20
Sm ³⁺ +But ⁻ (Mg ²⁺)	2,42 ± 0,19	1,88 ± 0,16	1,00 ± 0,14	9,16 ± 0,19	-9,01 ± 0,16	30,35 ± 0,24
Gd ³⁺ + But ⁻	2,92 ± 0,30	2,00 ± 0,25	0,94 ± 0,18	16,64 ± 0,17	-16,34 ± 0,20	31,96 ± 0,47
Gd ³⁺ +But ⁻ (Mg ²⁺)	2,24 ± 0,26	1,26 ± 0,18	0,69 ± 0,10	7,88 ± 0,10	-10,42 ± 0,15	23,05 ± 0,81
Ho ³⁺ + But ⁻	2,01 ± 0,18	1,49 ± 0,12	0,54 ± 0,09	27,65 ± 0,30	-23,27 ± 0,31	17,83 ± 0,19
Ho ³⁺ +But ⁻ (Mg ²⁺)	1,64 ± 0,15	1,26 ± 0,14	0,21 ± 0,16	29,74 ± 0,31	-27,77 ± 0,28	19,66 ± 0,83
Er ³⁺ + But ⁻	2,36 ± 0,28	1,38 ± 0,16	0,86 ± 0,10	18,16 ± 0,25	-16,58 ± 0,18	20,14 ± 0,20
Er ³⁺ +But ⁻ (Mg ²⁺)	1,96 ± 0,20	1,20 ± 0,13	0,64 ± 0,08	15,41 ± 0,19	-14,57 ± 0,17	23,28 ± 0,29
Yb ³⁺ + But ⁻	2,44 ± 0,24	1,55 ± 0,12	1,13 ± 0,13	16,72 ± 0,18	-13,86 ± 0,16	21,54 ± 0,18
Yb ³⁺ +But ⁻ (Mg ²⁺)	2,02 ± 0,22	1,00 ± 0,12	0,89 ± 0,10	9,99 ± 0,12	-7,00 ± 0,10	19,49 ± 0,16

Продолжение таблицы

Системы	$-\Delta G_1$	$-\Delta G_2$	$-\Delta G_3$	$T\Delta S_1$	$T\Delta S_2$	$T\Delta S_3$
	$кДж/моль$					
$Ce^{3+} + But^-$	$15,77 \pm 1,42$	$10,02 \pm 0,97$	$7,11 \pm 0,68$	$26,74 \pm 0,43$	$3,14 \pm 0,29$	$22,21 \pm 0,21$
$Ce^{3+} + But^-(Mg^{2+})$	$11,72 \pm 1,02$	$7,74 \pm 0,85$	$6,26 \pm 0,63$	$26,77 \pm 0,31$	$-5,26 \pm 0,26$	$19,71 \pm 0,19$
$Nd^{3+} + But^-$	$16,62 \pm 1,54$	$10,93 \pm 1,20$	$6,77 \pm 0,85$	$29,27 \pm 0,32$	$-0,87 \pm 0,36$	$27,22 \pm 0,27$
$Nd^{3+} + But^-(Mg^{2+})$	$12,18 \pm 1,37$	$9,85 \pm 1,08$	$2,39 \pm 0,68$	$23,32 \pm 0,41$	$1,65 \pm 0,33$	$27,43 \pm 0,22$
$Sm^{3+} + But^-$	$16,84 \pm 1,66$	$10,05 \pm 1,03$	$6,28 \pm 0,91$	$32,63 \pm 1,68$	$-4,07 \pm 1,04$	$32,97 \pm 0,93$
$Sm^{3+} + But^-(Mg^{2+})$	$13,77 \pm 1,48$	$10,70 \pm 1,12$	$5,69 \pm 0,72$	$22,93 \pm 0,48$	$1,69 \pm 0,56$	$36,04 \pm 0,54$
$Gd^{3+} + But^-$	$16,62 \pm 1,71$	$11,38 \pm 1,42$	$5,35 \pm 0,51$	$33,25 \pm 0,51$	$-4,96 \pm 0,42$	$35,88 \pm 0,22$
$Gd^{3+} + But^-(Mg^{2+})$	$12,75 \pm 1,48$	$7,17 \pm 1,02$	$3,93 \pm 0,57$	$20,63 \pm 0,44$	$-3,25 \pm 0,31$	$28,40 \pm 0,18$
$Ho^{3+} + But^-$	$11,44 \pm 1,02$	$8,48 \pm 0,85$	$3,07 \pm 0,51$	$39,08 \pm 0,32$	$-16,10 \pm 0,31$	$20,90 \pm 0,17$
$Ho^{3+} + But^-(Mg^{2+})$	$9,33 \pm 0,85$	$7,17 \pm 0,97$	$1,19 \pm 0,34$	$39,07 \pm 0,27$	$-19,29 \pm 0,27$	$20,85 \pm 0,12$
$Er^{3+} + But^-$	$13,43 \pm 1,59$	$7,85 \pm 0,91$	$4,89 \pm 0,57$	$31,59 \pm 0,48$	$-8,72 \pm 0,28$	$25,03 \pm 0,18$
$Er^{3+} + But^-(Mg^{2+})$	$11,16 \pm 1,14$	$6,83 \pm 0,74$	$3,64 \pm 0,45$	$26,56 \pm 0,34$	$-7,74 \pm 0,23$	$26,92 \pm 0,16$
$Yb^{3+} + But^-$	$11,50 \pm 1,13$	$8,82 \pm 0,68$	$6,43 \pm 0,74$	$30,61 \pm 0,34$	$-5,04 \pm 0,21$	$27,97 \pm 0,23$
$Yb^{3+} + But^-(Mg^{2+})$	$9,33 \pm 1,02$	$5,69 \pm 0,68$	$5,07 \pm 0,57$	$21,48 \pm 0,30$	$-1,31 \pm 0,21$	$24,55 \pm 0,18$

Известно, что монокарбоксилат-анионы координируются с акваионами РЗЭ моно- и бидентатно. При образовании монобутиратов РЗЭ имеет место бидентатная координация аниона. При этом энергия десольватации акваиона преобладает над энергией образования координационной связи, приводя к эндотермической энтальпии комплексообразования. Соответствующее изменение энтропии будет значительным за счет основного вклада трансляционных энтропий двух замещенных молекул воды из координационной сферы акваиона РЗЭ.

INFLUENCE OF Mg^{2+} ION ON THERMODYNAMIC PARAMETERS OF LANTHANIDE ION COMPLEXATION WITH N-BUTYRIC ACID IN AQUEOUS SOLUTIONS

M. M. ARUTUNYAN and V. T. PANYUSHKIN

Thermodynamic parameters of complexation were determined from data of calorimetric titration of $LnCl_3$ – HBut – Mg^{2+} and $LnCl_3$ - HBut systems (HBut is n-butyric acid, and Ln - Ce, Nd, Sm, Gd, Ho, Er, Yb) at 298.15 K and ionic strength 1.0 mol/l KCl. The Mg^{2+} ions were found to influence thermodynamic parameters of the lanthanide ion complexation with HBut.

When analyzing data of calorimetric titration, it was assumed that HBut reacts with the Ln ions in aqueous solutions and forms the 1:1, 1:2, and 1:3 complexes. The concentration dependences of the heats of interactions in systems were analyzed using statistical maximum likelihood principle. The stepwise complexation constants and stepwise enthalpies of complexation were calculated.

The thermodynamic parameters of complexation between the Ln ions and n-butyric acid was found to be affected by the Mg^{2+} ions. These parameters differ from those determined for the formation of complexes in the case when the cations are simultaneously contained in the reaction mixture.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Elbanowski M., Mkowska B. // Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry, 1996, v. 99, p. 85.
- [2] Wood S. // Engineering Geology, 1993, v. 34, p. 229.
- [3] Byrne R., Li B. // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, v. 59, 22, p. 4575.
- [4] Sherry A.D., Yoshida C., Birnbaum E., Darnall D.W. // J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, 3, p. 3011.
- [5] Panyushkin V.T., Sukhno I.V., Arutyunyan M.M. // J. Mol. Liq., 2001, v. 92/3, p. 235.
- [6] Zanonato P., Di Bernardo P., Bismondo A., Rao L., Choppin G. R. // J. Solution Chemistry, 2001, v. 30, 1, p. 1.
- [7] Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М., Мир, 1983, 360 с.
- [8] Hepler L.G., Woolley E.M. Hydration effects and acid – base equilibria. In: Water, a comprehensive treatise. Plenum Press: New York – London. 1973, v. 3 (Franks, F., ed.), p. 145.
- [9] Wadsø I., Goldberg R.N. // Pure Appl. Chem., 2001, v. 73, 10, p. 1625.

- [10] *Grime Y.K.* Fundamentals of analytical solution calorimetry. Chem. Anal.: New York, 1985, 310p.
- [11] Экспериментальные методы химии растворов: спектроскопия и калориметрия. /И.С. Перелыгин, Л.Л. Кимтис, В.И. Чижик и др. / М., Наука, 1995, 380 с.
- [12] *Панюшкин В.Т., Стороженко Т.П., Зеленов В.И., Арутюнян М.М.* // Журнал физической химии, 2002, т. 76, №6, с. 1142.
- [13] *Арутюнян М.М., Сухно И.В., Бузько В.Ю., Климова В.А.* // Журнал физической химии, 2004, т.78, 7, с. 1262.
- [14] *Фиштик И.Ф., Ватаман И.И.* Термодинамика гидролиза ионов металлов. Кишинев, Штиинца, 1988, 340с.
- [15] *Мионов В.Е., Авраменко Н.И., Копырин А.А., Блохин В.В., Эйке М.Ю., Исаев И.Д.* // Координационная химия, 1982, т. 8, вып. 5, с. 636.