

УДК 536.54:54–386:547.294+546.65

ВЛИЯНИЕ ИОНА Mg^{2+} НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ Gd^{3+} , Ho^{3+} С *n*-МАСЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2004 г. М. М. Арутюнян, И. В. Сухно, В. Ю. Бузько, В. Т. Панюшкин

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

Поступила в редакцию 16.12.02 г.

По данным калориметрического титрования систем $LnCl_3$ – n But– Mg^{2+} и $LnCl_3$ – n But (n But – *n*-масляная кислота) определены термодинамические характеристики комплексообразования Ln при 298 К и ионной силе 1.0 моль/л KCl. Зафиксировано влияние ионов магния на термодинамические характеристики комплексообразования ионов редкоземельных элементов с n But.

Интерес к изучению систем с совместным присутствием редкоземельных элементов (РЗЭ) и ионов магния в растворах обусловлен использованием РЗЭ в качестве зондов в биосистемах [1]. Проведенный литературный поиск не выявил систематических исследований комплексообразования РЗЭ с *n*-масляной кислотой (n But). В [2–5] представлены константы устойчивости комплексных соединений только состава 1 : 1 при разных условиях проведения эксперимента.

В [5–8] методами рН-метрического титрования и спектроскопии ПМР установлено уменьшение констант устойчивости комплексных соединений РЗЭ с анионами алифатических монокарбоновых кислот (уксусной, пропионовой, *n*-масляной) в присутствии ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} , а также монокарбоксилатных комплексов ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} в присутствии РЗЭ.

Цель настоящей работы – изучение влияния иона Mg^{2+} на тепловые эффекты комплексообразования РЗЭ с *n*-масляной кислотой в водных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

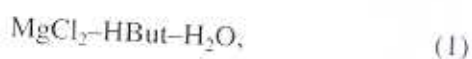
В работе использовали дважды перекристаллизованные хлориды гадолиния(III), гольмия(III), магния, калия марки “х.ч.”, n But марки “ч.” очищали двойной перегонкой. Содержание ионов металлов в рабочих растворах определяли комплексометрическим титрованием трилоном Б. Концентрацию n But определяли кислотно-основным титрованием с крезоловым красным в качестве индикатора. Раствор гидроксида калия готовили по бескарбонатной методике [9]. рН рабочих растворов до титрования устанавливали равным 5.00 и измеряли до и после каждого калориметрического опыта иономером ЭВ-74 при 298 К с использованием комбинированного электрода Вольта-рН-3002 (Санкт-Петербург, СПбГУ, ПО “Потен-

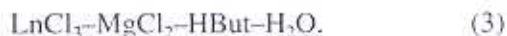
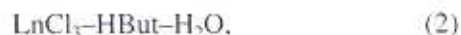
циал”) с точностью измерения ± 0.01 ед. рН. Калибровку электрода осуществляли по образцовым буферным растворам 2 и 4 (рН 3.56 и 6.86 соответственно) по ГОСТ 8.134-74. Зависимость между электродным потенциалом и рН образцовых буферных растворов характеризовалась коэффициентом корреляции $R > 0.99$.

Постоянную ионную силу поддерживали равной 1 моль/л KCl. Фоновый электролит выбирали с учетом исследований [10–12].

Тепловые эффекты реакций определяли в изопериболическом калориметре с непрерывным вводом титранта, автоматической записью кривой температура–время и термисторным датчиком температуры. Калориметром служил сосуд Дьюара с рабочей емкостью 25 мл. Температуру оболочки калориметра (298 К) поддерживали с точностью ± 0.005 град. Изменение температуры в калориметре регистрировали с помощью электрической мостовой схемы. Чувствительность термометрической схемы составляла 5×10^{-4} град на мм шкалы микроампермилливольтметра Н-37, включенного в ее диагональ. Градуировку калориметра проводили электрическим током. Доверительный интервал среднего из серии тепловых значений калориметра, заполненного 25 мл воды, равен 0.5%. Подача термостатированного титранта в калориметр осуществлялась пропорциональным программным микронасосом со скоростью $\sim 4.5 \times 10^{-3}$ г/с и точностью не менее 0.1%. Правильность работы калориметрической установки проверяли по величине стандартной энтальпии нейтрализации соляной кислоты гидроксидом калия. Полученное значение $\Delta H = -56.70 \pm 0.25$ кДж/моль хорошо согласуется с литературными данными [13].

Исследованы процессы комплексообразования в системах:





Каждая серия по определению теплоты взаимодействия HBut в системах (1)–(3) состояла из 5–6 опытов. Для систем (1), (2) измеряли теплоты взаимодействия растворов HBut (0.1 моль/кг H₂O) с растворами хлоридов металлов ($c_{\text{Gd}^{3+}} = 1.48$ моль/л, $c_{\text{Ho}^{3+}} = 2.65$ моль/л, $c_{\text{Mg}^{2+}} = 1.99$ моль/л). В системе (3) в качестве титранта использовали растворы HBut (0.1 моль/кг H₂O), содержащие катионы магния ($c_{\text{HBut}} : c_{\text{Mg}^{2+}} = 10 : 1$). Титрантом выступали растворы хлоридов РЗЭ.

Измерены также тепловые эффекты разведения растворов солей металлов (Q_{dil}) в растворе фонового электролита при заданных условиях проведения эксперимента.

Обработку полученных термограмм калориметрического титрования проводили методом отрезков в соответствии с рекомендациями работы [14]. Теплоты взаимодействия реагентов реакционной системы (Q_{mix}) определяли для отдельных участков (j) главного периода термограммы, соответствующих определенным количествам добавленного титранта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование равновесия (1) не позволило зафиксировать тепловой эффект комплексообразования магния с *n*-масляной кислотой, что может свидетельствовать о небольших величинах энтальпий образования бутиратных комплексов магния, сопоставимых с погрешностью измерений.

При обработке данных калориметрического титрования принимали, что в водных растворах HBut взаимодействует с ионами РЗЭ с образованием комплексов составов 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3 [15]:



где $i = 0-2$.

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

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

$$Q_{\text{dis}(j)} = \Delta_{\text{dis}}H([\text{H}^+]_0 - [\text{H}^+]_j)V, \quad (7)$$

$$Q_i = \Delta_i H_i[\text{LnBut}_i^{(3-i)+}]V, \quad (8)$$

где Q_i , $\Delta_i H_i$ – теплоты и энтальпии образования комплексов 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3; $Q_{\text{dis}(j)}$, $\Delta_{\text{dis}}H$ – теплота и энтальпия диссоциации *n*-масляной кислоты, $[\text{H}^+]_0$, $[\text{H}^+]_j$ – концентрация H⁺ до проведения опы-

та и после добавления j порции титранта, V – объем реакционной системы.

Константа диссоциации HBut ($pK = 4.61$, 1.0 моль/л KCl) была взята из работы [16]. Энтальпия диссоциации HBut при ионной силе 1 моль/л KCl определена дополнительной серией опытов и составляет 3.51 ± 0.38 кДж/моль.

Концентрационные зависимости теплот взаимодействия (20–25 точек) в системах (2), (3) были обработаны с использованием статистического принципа максимального правдоподобия [17, 18] с учетом хлоридных комплексов ионов РЗЭ (LnCl_2^{2+} , LnCl_2^+) [19] и бутиратных комплексов ионов магния, MgBut^+ ($pK = 1.56 \pm 0.10$ [20]). При этом не учитывали образование хлоридных комплексов ионов магния, MgCl^+ , вследствие их чрезвычайно низкой устойчивости [21, 22]. Так как при pH 5.00 накопление гидроксоформ РЗЭ очень незначительно [10, 23], их также не учитывали.

Установлено, что теплоты взаимодействия HBut для систем, содержащих совместно присутствующие ионы РЗЭ и магния, смещены в эндотермическую область относительно теплот взаимодействия для систем, содержащих только ионы РЗЭ.

Рассчитаны ступенчатые константы комплексообразования (K_i) и ступенчатые энтальпии комплексообразования (ΔH_i) в системах (2), (3) (таблица). Распределение комплексных форм для систем (2), (3) представлено на рис. 1–4. Отметим, что доля накопления хлоридных комплексов РЗЭ в условиях эксперимента велика.

Также рассчитаны функции ΔG и ΔS [24] равновесных реакций комплексообразования. Результаты расчетов представлены в таблице.

Полученные результаты свидетельствуют о большей устойчивости бутиратных комплексов иона Gd^{3+} по сравнению с комплексами иона Ho^{3+} , что хорошо согласуется с литературными данными для комплексов изучаемых ионов РЗЭ с уксусной [25], пропионовой [25, 26] и изомасляной [27] кислотами.

Эндотермический характер полученных энтальпий образования монобутиратных комплексов РЗЭ (таблица) обычно объясняют образованием преимущественно электростатической связи между высокозаряженными ионами РЗЭ и сильно отрицательными атомами кислорода карбоксильной группы [28], а положительное изменение энтропии в ходе реакции можно объяснить замещением молекул воды гидратной оболочки акваиона РЗЭ карбоксилатными анионами. Подобные эффекты зафиксированы и для других карбоксилатных комплексов РЗЭ в [29, 30].

Изменение знака энтальпии комплексообразования по второй ступени (таблица) не является неожиданным. Подобная инверсия теплового эффекта зафиксирована, например, для ацетатных

Термодинамические характеристики комплексообразования для систем (2), (3) (рН 5.00, 1 моль/л КСl, 298 К)

Система	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	ΔH_1	ΔH_2	ΔH_3
	кДж/моль					
$Gd^{3+} + But^-$	2.92 ± 0.30	2.00 ± 0.25	0.94 ± 0.18	16.64 ± 0.17	-16.34 ± 0.20	31.96 ± 0.47
$Gd^{3+} + Mg^{2+} + But^-$	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
$Ho^{3+} + Mg^{2+} + But^-$	1.64 ± 0.15	1.26 ± 0.14	0.21 ± 0.16	29.74 ± 0.31	-27.77 ± 0.28	19.66 ± 0.83
	$-\Delta G_1$	$-\Delta G_2$	$-\Delta G_3$	$T\Delta S_1$	$T\Delta S_2$	$T\Delta S_3$
	кДж/моль					
$Gd^{3+} + But^-$	16.62 ± 1.71	11.38 ± 1.42	5.35 ± 0.51	33.25 ± 0.51	-4.96 ± 0.42	35.88 ± 0.22
$Gd^{3+} + Mg^{2+} + But^-$	12.75 ± 1.48	7.17 ± 1.02	3.93 ± 0.57	20.63 ± 0.44	-3.25 ± 0.31	28.40 ± 0.18
$Ho^{3+} + But^-$	11.44 ± 1.02	8.48 ± 0.85	3.07 ± 0.51	39.08 ± 0.32	-16.10 ± 0.31	20.90 ± 0.17
$Ho^{3+} + Mg^{2+} + But^-$	9.33 ± 0.85	7.17 ± 0.97	1.19 ± 0.34	39.07 ± 0.27	-19.29 ± 0.27	20.85 ± 0.12

комплексов иона Nd^{3+} [31] и Yb^{3+} [32], пропионатных комплексов ионов Ho^{3+} и Er^{3+} [33].

Анализ данных (таблица) 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.

Известно, что монокарбоксилат-анионы координируются акваионами РЗЭ моно- и бидентатно [34, 35]. 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

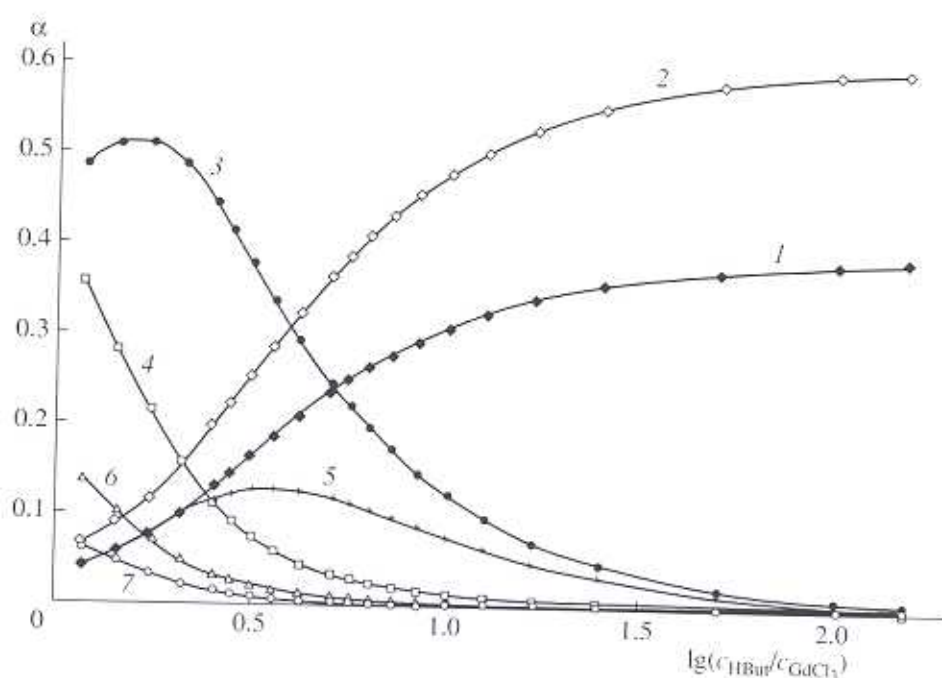


Рис. 1. Диаграмма распределения комплексных форм в системе $GdCl_3-NBut$ (298 К, 1 моль/л КСl, рН 5.00, α – мольная доля): $NBut$ (1), But^- (2), $GdBut_2^+$ (3), $GdBut_2^{2+}$ (4), $GdBut_3$ (5), $GdCl_2^+$ (6), $GdCl_2^+$ (7).

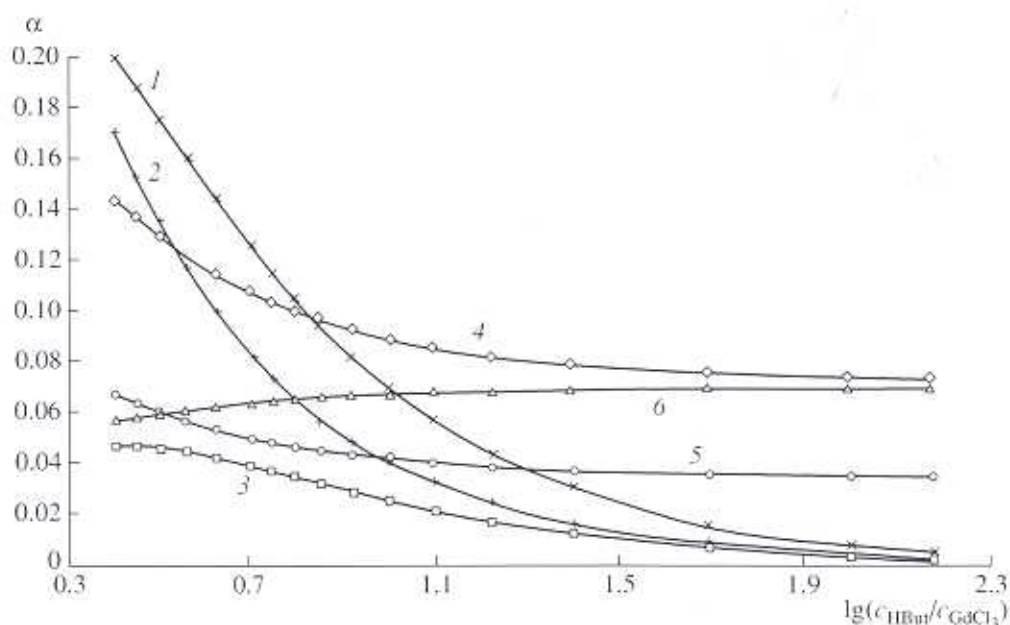


Рис. 2. Диаграмма распределения комплексных форм в системе $GdCl_3$ -HBut- $MgCl_2$ (298 К, 1 моль/л KCl, pH 5.00, α – мольная доля): $GdBut_2^+$ (1), $GdBut^{2+}$ (2), $GdBut_3$ (3), $GdCl^{2+}$ (4), $GdCl_2^+$ (5), $MgBut^+$ (6).

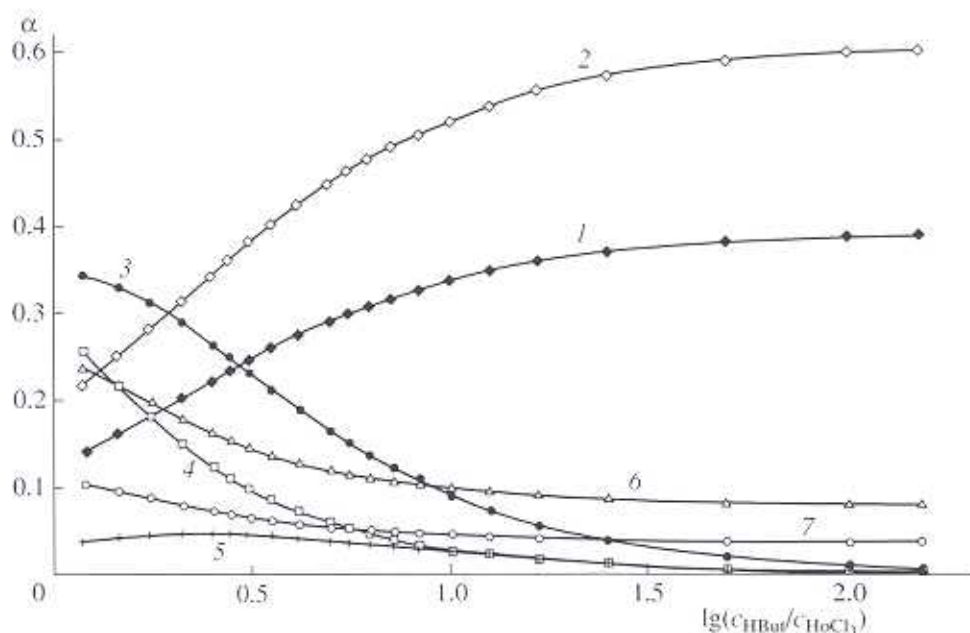


Рис. 3. Диаграмма распределения комплексных форм в системе $HoCl_3$ -HBut (298 К, 1 моль/л KCl, pH 5.00, α – мольная доля): HBut (1), But^- (2), $HoBut_2^+$ (3), $HoBut^{2+}$ (4), $HoBut_3$ (5), $HoCl^{2+}$ (6), $HoCl_2^+$ (7).

замещенных молекул воды из координационной сферы акваиона РЗЭ.

При образовании бутиратных комплексов РЗЭ состава 1 : 2, на наш взгляд, реализуется монодентатная координация аниона кислоты, при этом энергия образования координационной связи пре-

обладает над энергией замещения одной молекулы воды при менее значимом соответствующем изменении энтропии. Учитывая возможность образования упорядоченной гидратной оболочки вокруг аниона монокарбоновой кислоты за счет водородных связей со свободным атомом кислорода

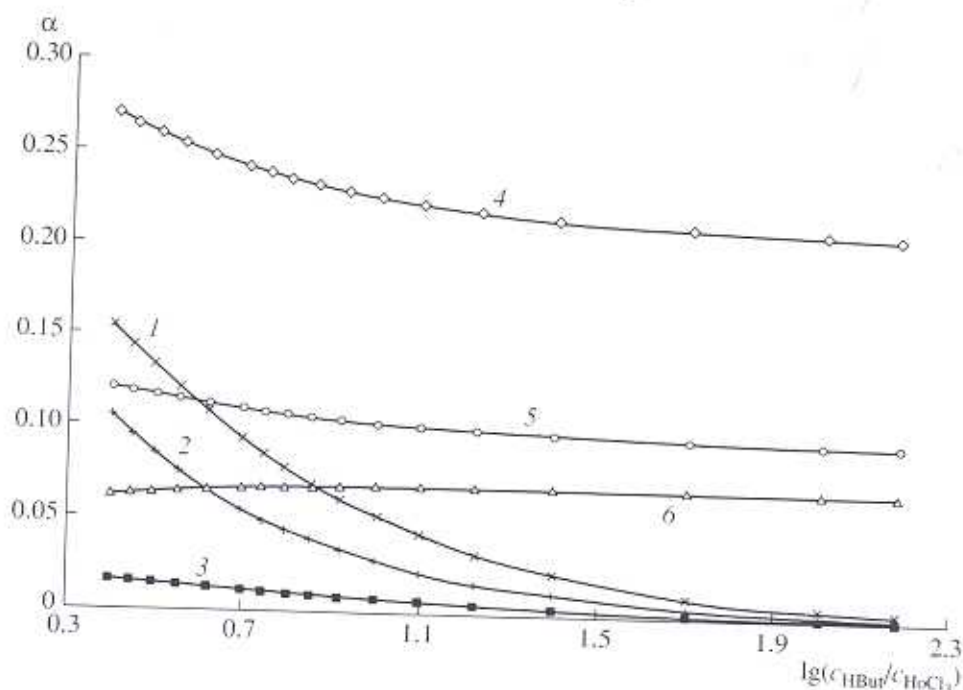


Рис. 4. Диаграмма распределения комплексных форм в системе $HoCl_3$ - $HBut$ - $MgCl_2$ (298 К, 1 моль/л KCl , pH 5,00, α - мольная доля): $HoBut_2^+$ (1), $HoBut^{2+}$ (2), $HoBut_3$ (3), $HoCl_2^{2+}$ (4), $HoCl_2^+$ (5), $MgBut^+$ (6).

карбонильной группы, изменение энтропии может иметь отрицательное значение.

Обратная инверсия знака энтальпии и энтропии при образовании бутиратных комплексов РЗЭ состава 1 : 3 может быть вызвана образованием симметричной структуры трибутирата РЗЭ с тремя бидентатными карбоксилатными анионами.

Подобные объяснения смены знака термодинамических функций были использованы авторами работы [36] при изучении комплексообразования иона уранила с ацетат-ионом при разных температурах.

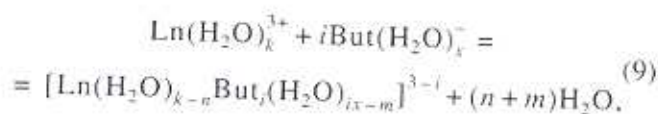
Представленные в таблице данные свидетельствуют о том, что, несмотря на учет конкуренции иона Mg^{2+} с ионами РЗЭ в реакции комплексообразования с $HBut$, при расчете констант устойчивости бутиратных комплексов ионов РЗЭ соответствующие значения в присутствии иона Mg^{2+} оказались ниже, чем в его отсутствие. Полученные результаты подтвердили ранее сделанные выводы [37, 38] о влиянии ионов Mg^{2+} на комплексообразование РЗЭ с $HBut$.

На наш взгляд, уменьшение констант комплексообразования ионов РЗЭ с n -масляной кислотой в присутствии ионов Mg^{2+} может быть вызвано следующими причинами:

1) уменьшением энтропийной составляющей и увеличением эндотермичности процессов десольватации акваионов РЗЭ и лигандов и координации лигандов в координационной сфере иона РЗЭ

[35, 39], что обусловлено большей упорядоченностью структуры растворителя - жидкой воды;

2) уменьшением активности (a) воды, вызванным добавлением ионов Mg^{2+} , при рассмотрении реакции комплексообразования в водном растворе в общем виде



где $n, m = 1-6$ [35], $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_k^{3+}$ - акваионы Ho^{3+} ($k=8$), Gd^{3+} ($k=8-9$) [40], $i=1-3$ с общей константой

$$\begin{aligned} K &= \\ &= \frac{a([\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_{k-n}\text{But}_i(\text{H}_2\text{O})_{ix-m}]^{3-i})a^{m+n}(\text{H}_2\text{O})}{a(\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_k^{3+})a^i(\text{But}(\text{H}_2\text{O})_i^-)}. \end{aligned} \quad (10)$$

Таким образом, зафиксировано влияние ионов магния на термодинамические характеристики комплексообразования редкоземельных элементов с n -масляной кислотой, причем их значения отличны от таковых при образовании комплексов с совместно присутствующими катионами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золин В. Ф., Коренева Л. Г. Редкоземельный зонд в химии и биологии. М.: Наука, 1980. 349 с.

2. Карапетянц М.Х., Михайличенко А.И., Котенко Г.А., Скленская Э.В. // Термодинамика и строение растворов. № 2. Иваново, 1974. С. 70.
3. Котенко Г.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ, 1974. 155 с.
4. Sherry A.D., Yoshida C., Birnbaum E., Darnalt D.W. // J. Am. Chem. Soc. 1973. V. 95. № 3. P. 3011.
5. Вацук А.В., Сухно И.В., Павлошкин В.Т. // Коорд. химия. 1998. Т. 24. № 9. С. 719.
6. Вацук А.В., Сухно И.В., Павлошкин В.Т. // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 12. С. 1941.
7. Вацук А.В., Сухно И.В., Павлошкин В.Т. // Коорд. химия. 1999. Т. 25. № 7. С. 556.
8. Сухно И.В., Павлошкин В.Т., Бузько В.Ю., Арутюнян М.М. // Журн. неорганической химии. 2003. Т. 48. № 5. С. 869.
9. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. 235 с.
10. Haas J.R., Shock E.L., Sassani P.C. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. № 21. P. 4329.
11. Умарбаев С.С., Суполицкий Ю.Л., Соловьев С.Н. // Журн. неорганической химии. 2001. Т. 46. № 12. С. 2104.
12. Волейштен Б., Волейшис А. // Науч. тр. вузов ЛитССР. 1988. № 20. С. 72.
13. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.
14. Экспериментальные методы химии растворов: Спектроскопия и калориметрия / Под ред. Перельгина И.С., Кимтиса Л.Л., Чижика В.И. и др. М.: Наука, 1995. 380 с.
15. Павлошкин В.Т., Стороженко Т.П., Зеленов В.И., Арутюнян М.М. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 6. С. 1142.
16. Partanen J., Juusola P.M. // Fluid Phase Equilibria. 2000. V. 173. P. 135.
17. Щербаклова Э.С., Гольдштейн И.П., Гурьянова Е.Н. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 12. С. 2134.
18. Васильев В.П., Козловский Е.В., Бородин В.А. // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33. № 4. С. 1047.
19. Миронов В.Е., Авраменко Н.И., Копырин А.А. и др. // Коорд. химия. 1982. Т. 8. № 5. С. 636.
20. Сухно И.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Краснодар: КубГУ, 1998. 24 с.
21. Fein J.B. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1991. V. 55. № 4. P. 955.
22. Skipper N.T., Neilson G.W., Cummings S.C. // J. Phys. Condens. Matter. 1989. V. 1. P. 3489.
23. Фиштик И.Ф., Ватаман И.И. Термодинамика гидролиза ионов металлов. Кишинев: Штиинца, 1988. 294 с.
24. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. М.: Высш. школа, 1974. 341 с.
25. Byrne R.H., Li B. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. № 22. P. 4575.
26. Powell J.E., Kolat R.S., Paul G.S. // Inorg. Chem. 1964. V. 3. № 4. P. 518.
27. Stagg W.R., Powell J.E. // Inorg. Chem. 1964. V. 3. № 2. P. 242.
28. Pearson R.G. // J. Am. Chem. Soc. 1963. № 85. P. 3533.
29. Ahrland S. // Struct. Bonding. 1968. № 5. P. 118.
30. Zanonato P.L., Di Bernardo P., Bismondo A. et al. // J. Solut. Chem. 2001. V. 30. № 1. P. 1.
31. Wood S.A., Wesolowski D.J., Palmer D.A. // Chem. Geol. 2000. № 167. P. 231.
32. Deberdt S., Castet S., Dandurand J.-L., Harrichoury J.-C. // Chem. Geol. 2000. № 167. P. 75.
33. Bukietynska K., Mondry A., Osmeda E. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. V. 43. P. 1321.
34. Huskens J., Bekkum H., Peters J., Choppin G. R. // Inorg. chim. Acta. 1996. V. 245. № 1. P. 51.
35. Choppin G.R. // J. Alloys Comp. 1997. V. 249. № 1-2. P. 1.
36. Jiang J., Rao L., Di Bernardo P. et al. // Dalton Trans. 2002. № 8. P. 1832.
37. Panyushkin V.T., Sukhno I.V., Arutyunyan M.M. // J. Mol. Liq. 2001. V. 92. № 3. P. 235.
38. Арутюнян М.М., Сухно И.В., Бузько В.Ю., Павлошкин В.Т. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 9. С. 1557.
39. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 328 с.
40. Choppin G.R. // J. Alloys Comp. 1997. V. 249. № 1, 2. P. 9.