

- тация спектров ЭПР координационных соединений. -М.: Наука, 1993.
2. *Smith T.D., Pilbrow Y.R.* // *Coord. Chem. Rev.* -1974. -**13**. -С. 173—278.
 3. *Barr M.E., Smith P.H., Antholine W.E., Spencer B.* // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* -1993. -Р. 1649—1652.
 4. *Ракитин Ю.В., Калинин В.Т.* Современная магнетохимия. С.-Пб.: Наука, 1994.
 5. *Kahn O.* // *Angew. Chem.* -1985. -**97**. -S. 837—853.
 6. *Chaudhuri P., Oder K., Wieghardt K. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* -1988. -**110**, № 11. -Р. 3657, 3658.
 7. *Brudenell S.J., Spiccia L., Tiekink R.T.* // *Inorg. Chem.* -1996. -**35**, № 7. -Р. 1974—1979.
 8. *Colin J.C., Mallah T., Journaux Y. et al.* // *Ibid.* -1996. -**35**, № 14. -Р. 4170—4176.
 9. *Heinze K., Huttner G., Schober P.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* -1998. -Р. 183—189.
 10. *Ларин Г.М., Умаров Б.Б., Минин В.В. и др.* // Докл. АН СССР. -1988. -**303**. -С. 139—144.
 11. *Ларин Г.М., Минин В.В., Ракитин Ю.В.* // Неорганические материалы. -1994. -**30**, № 11. -С. 1424—1428.
 12. *Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Ракитин Ю.В.* // Координационная химия. -1999. -**25**, № 5. -С. 356—358.
 13. *Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Зуб В.Я., Ларин Г.М.* // Ученые записки Симферопольского ун-та. -1998. -№ 7(46). -С. 190—195.
 14. *Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Мельникова Е.Д. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. -2002. -№ 4. -С. 585—589.
 15. *Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Ларин Г.М.* // Координационная химия. -1998. -**24**, № 3. -С. 222—227.
 16. *Larin G.M., Shul'gin V.F., Sarnit E.A.* // *Mendeleev Commun.* -1999. -№ 4. -Р. 129, 130.
 17. *Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А.* // Журн. неорганической химии. -2000. -**45**, № 6. -С. 1010—1015.
 18. *Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Ракитин Ю.В.* // Изв. РАН. Сер. хим. -2001. -№ 5. -С. 777—783.
 19. *Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Ларин Г.М., Зуб В.Я.* // Укр. хим. журн. -2000. -**66**, № 11. -С. 10—13.
 20. *Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Зуб В.Я., Ларин Г.М.* // Изв. РАН. Сер. хим. -2002. -№ 12. -С. 2107—2111.
 21. *Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Зуб В.Я., Ларин Г.М.* // Там же. -2003. -№ 6. -С. 1230—1233.
 22. *Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Чернега А.Н.* // Докл. РАН. -2003. -**390**, № 5. -С. 1—4.
 23. *Шульгин В.Ф., Златогорский С.М., Зуб В.Я., Ларин Г.М.* // Изв. РАН. Сер. хим. -2002. -№ 12. -С. 2112—2114.
 24. *Amers S.A., Gaber M., Issa R.M.* // *Polyhedron.* -1988. -**7**, № 24. -Р. 2635—2640.
 25. *Яблоков Ю.В., Иванова Т.А.* // Тез. докл. XXI Междунар. Чугаевской конф. по координационной химии. -Киев, 2003. -С. 158.
 26. *Neese F.* Diss. ... Doctor of Natural Science. -Konstanz, 1996.

Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского,
Симферополь
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
РАН, Москва

Поступила 09.10.2003

УДК 547.294 + 546.65

В.Ю. Бузько, М.М. Арутюнян, И.В. Сухно, В.Т. Панюшкин

ВЛИЯНИЕ ИОНА Mg^{2+} НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ БУТИРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НЕКОТОРЫХ ИОНОВ РЗЭ *

Методом калориметрического титрования определены термодинамические характеристики комплексообразования ионов редкоземельных элементов (Ce^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}) и иона Mg^{2+} с *n*-масляной кислотой при их совместном и раздельном присутствии в водных растворах при 298 К, рН 5.0 и ионной силе 1.0 моль/л КСl. Зафиксировано влияние ионов Mg^{2+} на термодинамические характеристики комплексообразования ионов редкоземельных элементов с *n*-масляной кислотой.

Углубление знаний о процессах в многокомпонентных растворах служит основным источником развития гео- и биохимии. Интерес к си-

стемам с совместным присутствием ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) и ионов магния в растворах вызван как использованием ионов

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 03-03-32296).

© В.Ю. Бузько, М.М. Арутюнян, И.В. Сухно, В.Т. Панюшкин, 2005

РЗЭ в качестве зондов в биосистемах, так и геохимической важностью таких систем [1]. Работы по их изучению немногочисленны. Так, в работах [2, 3] определены константы устойчивости комплексных соединений только для составов 1:1 при разных условиях эксперимента. Методами рН-метрического титрования и ЯМР (^1H)-спектроскопии было установлено [4, 5] уменьшение констант устойчивости комплексных соединений РЗЭ с анионами уксусной, пропионовой и *n*-масляной кислот в присутствии ионов Mg^{2+} . Отмечено также, что константы устойчивости монокарбоксилатных комплексов ионов Mg^{2+} уменьшаются в присутствии ионов РЗЭ. Термохимическое изучение данных систем [6] позволило нам получить отсутствующие в литературе энтальпийные и энтропийные характеристики процессов комплексообразования ионов РЗЭ с *n*-масляной кислотой.

Нами использованы перекристаллизованные в бидистилляте хлориды РЗЭ LnCl_3 (Ce, Nd, Gd, Ho, Er, Yb) и магния MgCl_2 марки х.ч. Растворы ионов металлов стандартизировались трилонометрически. *n*-Масляная кислота марки ч. очищалась двукратной перегонкой. Концентрацию *n*-масляной кислоты (HBut) определяли кислотно-основным титрованием с крезоловым красным. рН растворов измеряли до и после каждого калориметрического опыта на иономере ЭВ-74 при 298 К с использованием комбинированного (хлорсеребряный — 3 М КСl и стеклянный) электрода Вольта-рН-3002 (Санкт-Петербург, СпбГУ, ПО "Потенциал") с точностью измерения ± 0.01 ед. рН.

Калориметрические опыты проведены в изопериметрическом калориметре с непрерывным вводом титранта, автоматической записью кривой температура—время, термисторным датчиком температуры и рабочим объемом ячейки 25.0 мл. Характеристики калориметра и его калибровки сообщены в работе [6].

Эксперимент выполнен при 298 К, ионной силе 1.0 моль/л КСl и рН 5.0. Проведены серии из 5–6 опытов по определению теплоты взаимодействия *n*-масляной кислоты с каждым из катионов металлов. В качестве титранта использовали растворы *n*-масляной кислоты (0.1 моль/кг H_2O) с заданным значением ионной силы и рН. Титрантом служили растворы хлоридов РЗЭ, которые подавались в калориметр из термостатированной емкости с помощью микронасоса с точностью не менее 0.1 %.

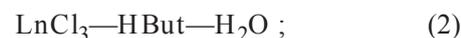
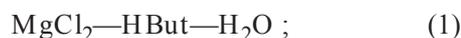
При определении теплот взаимодействия

n-масляной кислоты для систем с совместным присутствием ионов РЗЭ и Mg^{2+} в качестве титранта использовали растворы *n*-масляной кислоты (0.1 моль/кг H_2O), содержащие катионы магния $C_{\text{HBut}} : C_{\text{Mg}(2+)} = 10:1$. Титрантом служили растворы хлоридов РЗЭ.

При тех же рН и ионной силе раствора определены теплоты разведения (Q_{dil}) растворов титрантов в растворе фонового электролита.

Обработка полученных термограмм калориметрического титрования проведена методом отрезков. Теплоты взаимодействия реагентов реакционной системы (Q_{mix}) определяли для отдельных (*j*) участков главного периода термограммы, соответствующих определенным количествам добавленного титранта.

Исследованы процессы комплексообразования в системах:



В рамках метода калориметрического титрования в системе (1) не зафиксировано комплексообразования иона Mg^{2+} 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 [6]:



где $i=0\text{—}2$.

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

$$Q_{\text{sum}(j)} = Q_{\text{mix}(j)} - Q_{\text{dil}(j)} - Q_{\text{dis}(j)} = \Sigma Q_i;$$

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

$$Q_i = \Delta_r H_i [\text{LnBut}^{(3-i)+}] \cdot V,$$

где Q_i , $\Delta_r H_i$ — 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; $[\text{H}^+]_0$, $[\text{H}^+]_j$ — концентрации ионов H^+ до проведения опыта и после добавления *j*

порции титранта; V — объем реакционной системы.

Константа диссоциации n -масляной кислоты pK 4.61 (1.0 моль/л KCl) была взята из работы [7]. Энтальпия диссоциации n -масляной кислоты при ионной силе 1 моль/л KCl, отсутствующая в литературе, была определена дополнительной серией опытов и составила $\Delta_{\text{dis}}H = 3.51 \pm 0.38$ кДж/моль.

Установлено, что теплоты взаимодействия n -масляной кислоты для систем, содержащих совместно присутствующие ионы РЗЭ и Mg^{2+} , смещены в эндотермическую область относительно теплот взаимодействия для систем, содержащих только ионы РЗЭ. Концентрационные зависимости теплот взаимодействия (20—25 точек) в системах (2), (3) были обработаны с использованием статистического принципа максимального правдоподобия с учетом хлоридных комплексов ионов РЗЭ $LnCl_2^{2+}$, $LnCl_3^{3+}$ [8] и бутиратных комплексов Mg^{2+} $lgK_1 = 1.56 \pm 0.10$ [4]. При этом не учитывали образование хлоридных комплексов ионов магния $MgCl^+$ вследствие их чрезвычайно низкой устойчивос-

ти [9]. Так как при pH 5.0 накопление гидроксоформ РЗЭ незначительно [10], то их также не учитывали.

Рассчитаны термодинамические функции и ступенчатые константы реакций (2), (3) (таблица). Распределение комплексных форм для систем (2), (3) представлено на рисунке.

Эндотермический характер полученных энтальпий образования монобутиратных комплексов РЗЭ (таблица) 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 (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 соста-

Термодинамические характеристики комплексообразования n -масляной кислоты для систем (2), (3)

Система	lgK_1	lgK_2	lgK_3	ΔH_1	ΔH_2	ΔH_3	$T\Delta S_1$	$T\Delta S_2$	$T\Delta S_3$
				кДж/моль					
$Ce^{3+} + But^-$	2.77 ± 0.25	1.76 ± 0.17	1.25 ± 0.12	9.19 ± 0.15	-6.88 ± 0.18	15.10 ± 0.21	26.74 ± 0.43	3.14 ± 0.29	22.21 ± 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	26.77 ± 0.31	-5.26 ± 0.26	19.71 ± 0.19
$Nd^{3+} + But^-$	2.92 ± 0.27	1.92 ± 0.21	1.19 ± 0.15	12.65 ± 0.18	-11.80 ± 0.15	20.45 ± 0.28	29.27 ± 0.32	-0.87 ± 0.36	27.22 ± 0.27
$Nd^{3+} + But^-$ (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	23.32 ± 0.41	1.65 ± 0.33	27.43 ± 0.22
$Gd^{3+} + But^-$	2.92 ± 0.30	2.00 ± 0.25	0.94 ± 0.18	16.64 ± 0.17	-16.34 ± 0.20	31.96 ± 0.47	33.25 ± 0.51	-4.96 ± 0.42	35.88 ± 0.22
$Gd^{3+} + But^-$ (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	20.63 ± 0.44	-3.25 ± 0.31	28.40 ± 0.18
$Ho^{3+} + But^-$	2.01 ± 0.18	1.49 ± 0.12	0.54 ± 0.09	27.65 ± 0.30	-23.27 ± 0.31	17.83 ± 0.19	39.08 ± 0.32	-16.10 ± 0.31	20.90 ± 0.17
$Ho^{3+} + But^-$ (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	39.07 ± 0.27	-19.29 ± 0.27	20.85 ± 0.12
$Er^{3+} + But^-$	2.36 ± 0.28	1.38 ± 0.16	0.86 ± 0.10	18.16 ± 0.25	-16.58 ± 0.18	20.14 ± 0.20	31.59 ± 0.48	-8.72 ± 0.28	25.03 ± 0.18
$Er^{3+} + But^-$ (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	26.56 ± 0.34	-7.74 ± 0.23	26.92 ± 0.16
$Yb^{3+} + But^-$	2.44 ± 0.24	1.55 ± 0.12	1.13 ± 0.13	16.72 ± 0.18	-13.86 ± 0.16	21.54 ± 0.18	30.61 ± 0.34	-5.04 ± 0.21	27.97 ± 0.23

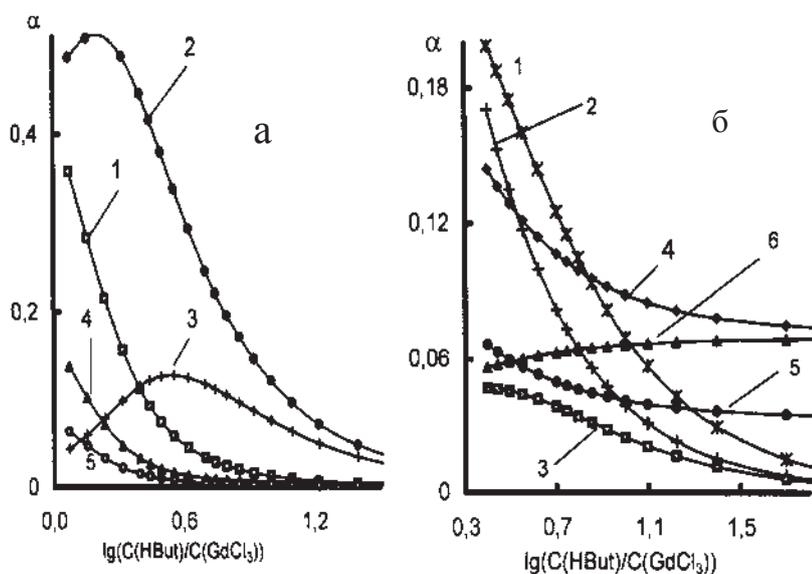


Диаграмма распределения комплексных форм в системе $GdCl_3$ —*n*-масляная кислота (а) и $GdCl_3$ —*n*-масляная кислота— $MgCl_2$ (б): 1 — $GdBut^{2+}$; 2 — $GdBut_2^+$; 3 — $GdBut_3$; 4 — $GdCl_2^+$; 5 — $GdCl_2^+$; 6 — $MgBut^+$.

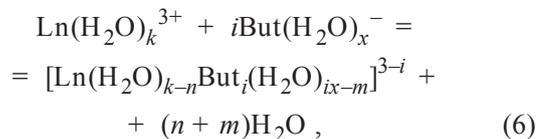
вов можно объяснить следующим образом. Известно, что монокарбоксилат-анионы координируются с акваионами РЗЭ моно- и бидентатно. При образовании монобутиратов РЗЭ имеет место бидентатная координация аниона, при этом энергия десольватации акваиона преобладает над энергией образования координационной связи, 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. При образовании бутиратных комплексов РЗЭ составов 1:2, на наш взгляд, реализуется монодентатная координация аниона кислоты. При этом энергия образования координационной связи преобладает над энергией замещения одной молекулы воды при менее значимом соответствующем изменении энтропии. Учитывая возможность формирования упорядоченной гидратной оболочки вокруг аниона монокарбоновой кислоты за счет водородных связей со свободным атомом кислорода карбонильной группы, изменение энтропии может иметь отрицательное значение. Обратная инверсия знака энтальпии и энтропии при образовании бутиратных комплексов РЗЭ составов 1:3 может быть вызвана формированием симметричной структуры трибутирата РЗЭ с тремя бидентатными

карбоксилатными анионами.

Представленные в таблице данные свидетельствуют о том, что, несмотря на учет конкуренции иона магния Mg^{2+} за лиганд при расчете констант устойчивости бутиратных комплексов ионов РЗЭ, соответствующие значения в присутствии иона магния Mg^{2+} оказались ниже, чем в его отсутствие.

На наш взгляд, уменьшение констант комплексообразования ионов РЗЭ с *n*-масляной кислотой в присутствии ионов Mg^{2+} может быть вызвано следующими причинами. Во-первых, уменьшением энтропийной составляющей и увеличением эндотермичности процессов десольватации акваионов РЗЭ и лигандов и координации лигандов в координационной сфере иона РЗЭ, что обусловлено большей упорядоченностью структуры растворителя — жидкой воды под действием аква-иона — структуратора $Mg(H_2O)_6^{2+}$.

Во-вторых, рассматривая реакцию комплексообразования в водном растворе в общем виде



где $n, m = 1-6$ [1]; $Ln(H_2O)_k^{3+}$ — акваионы РЗЭ ($k = 8-9$) [1]; $i = 1-3$ с константой

$$\beta = \frac{a([Ln(H_2O)_{k-n}But_i(H_2O)_{ix-m}]^{3-i})}{a(Ln(H_2O)_k^{3+}) \cdot \frac{a^{m+n}(H_2O)}{a^i(But(H_2O)_x)}}, \quad (7)$$

видно, что даже малое уменьшение активности воды, вызванное добавлением ионов Mg^{2+} , приводит к заметному уменьшению величины константы комплексообразования.

Таким образом, зафиксировано влияние ионов Mg^{2+} на термодинамические характеристики комплексообразования ионов РЗЭ с *n*-масляной кислотой, которое проявляется в том, что данные величины отличны от этих же параметров образования комплексов с совместно присутствующими катионами.

РЕЗЮМЕ. Методом калориметричного титрування визначено термодинамічні характеристики комплексоутворення іонів рідкісноземельних елементів (Ce^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}) та йони Mg^{2+} з *n*-масляною кислотою при спільній і роздільній присутності у водних розчинах при 298 К, рН 5.0 і йонній силі 1.0 моль/л КСl. Зафіксовано вплив іонів Mg^{2+} на термодинамічні характеристики іонів рідкісноземельних елементів з *n*-масляною кислотою.

SUMMARY. The thermodynamic butyric complex formation parameters of REE ions (Ce^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}) and Mg^{2+} ion were calculated at their joint and separate presence at aqueous solutions at 298 K, pH 5.0 and ionic strength 1.0 mol/l KCl by calorimetric titration method. The influence of Mg^{2+} ion on the thermodynamic parameters of complex formation of REE ions from a *n*-butyric acid was detected.

1. Rizkalla E.N., Choppin G.R. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths: Lanthanides/Actinides Chemistry. -New York: Elsevier, 1994.
2. Котенко Г.А. Дисс. ... канд. хим. наук. -М.: МХТИ, 1974.
3. Sherry A.D., Yoshida C., Birnbaum E., Darnalt D.W. // J. Amer. Chem. Soc. -1973. -**95**, № 3. -P. 3011—3015.
4. Panyushkin V.T., Sukhno I.V., Arutyunyan M.M. // J. Mol. Liq. -2001. -**92/3**. -P. 235—249.
5. Сухно И.В., Панюшкин В.Т., Бузько В.Ю., Арутюнян М.М. // Журн. неорган. химии. -2003. -**48**, № 5. -С. 869—873.
6. Арутюнян М.М., Сухно И.В., Бузько В.Ю., Панюшкин В.Т. // Журн. физ. химии. -2003. -**77**, № 9. -С. 1557—1560.
7. Partanen J., Juusola P.M. // Fluid Phase Equilibria. -2000. -**173**. -P. 135—143.
8. Haas J.R., Shock E.L., Sassani D.C. // Geochim. Cosmochim. Acta. -1995. -**59**, № 21. -P. 4329—4350.
9. Fein J.B. // Ibid. -1991. -**55**, № 4. -P. 955—965.
10. Фиштик И.Ф., Ватаман И.И. Термодинамика гидролиза ионов металлов. -Кишинев: Штиинца, 1988.

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

Поступила 26.09.2003

УДК 541.128

В.К. Яцимирский, Ю.В. Максимов, И.П. Суздаев, Е.В. Ищенко, Н.И. Захаренко, С.В. Гайдай

АКТИВНОСТЬ Fe—Co—Cu ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО И ИХ СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПО ДАННЫМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Изучены каталитическая активность в реакции окисления СО и особенности структуры Fe—Co—Cu оксидных систем. Методом мессбауэровской спектроскопии показано, что для получения высокоактивных Fe—Co—Cu оксидных катализаторов благоприятно формирование кластеров Fe^{3+} (магн.)-2 (самых малых по размеру кластеров гематита H_{in} (27 °С) ~47.6 Т) без примеси "парамагнитной" и Fe^{3+} (магн.)-1 компонент.

Реакция окисления монооксида углерода — одна из важнейших реакций экологического катализа. Довольно известными катализаторами для данной реакции являются оксиды переходных металлов [1—6]. Модифицирование оксидных катализаторов добавками второго и третьего элемента является не только эффективным способом изменения химических, но также физических и механических свойств каталитической системы. Изучение состояния поверхности оксидных двухкомпонентных систем показало перспективность исследования Fe—Co—Cu оксидной трехкомпонентной системы в реакции окисления СО [8—10]. Поэтому целью данной работы было систематическое изучение

каталитической активности, структурных свойств и фазового состава оксидной Fe—Co—Cu системы.

Образцы готовились растворением в концентрированной азотной кислоте соответствующих металлов в заданных соотношениях с последующим высушиванием при 200 °С. Сначала были приготовлены десять образцов с различным соотношением металлов. Составы приведены в табл. 1. Затем после выяснения состава самого активного образца были приготовлены еще четыре образца (составы приведены в табл. 2). Образец 13 был прогрет при 300 °С в реакционной среде. В образцах 14 и 15 оставили такое же количество Fe, как и в самом активном

© В.К. Яцимирский, Ю.В. Максимов, И.П. Суздаев, Е.В. Ищенко, Н.И. Захаренко, С.В. Гайдай, 2005