



21. Bodor N., Gabanyi Z., Wong Chu-Kuok. A New Method for the Estimation of Partition Coefficient // J. Amer. Chem. Soc. 1989. Vol.111, №11. P.3783–3786.
22. Gavezotti A. The Calculation of Molecular Volumes and the Use of Volume Analysis in the Investigation of Structured Media and of Solid-State Organic Reactivity // J. Amer. Chem. Soc. 1983. Vol.105, №16. P.5220–5225.
23. Ghose A.K., Crippen G.M. Atomic Physicochemical Parameters for Three-Dimensional Structure-Directed Quantitative Structure – Activity Relationships. I. Partition Coefficients As a Measure of Hydrophobicity // J. Comput. Chem. 1986. Vol.7, №4. P.565–577.
24. Ghose A.K., Crippen G.M. Atomic Physicochemical Parameters for Three-Dimensional-Structure-Directed Quantitative Structure – Activity Relationships. 2. Modelling Disperse and Hydrophobic Interactions // J. Chem. Inf. and Comput. Sci. 1987. Vol.27, №1. P.21–35.

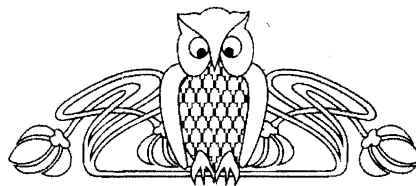
25. Viswanadhan V.N., Ghose A.K., Revankar G.N., Robins R.K. Atomic Physicochemical Parameters for Three Dimensional Structure Directed Quantitative Structure – Activity Relationships. 4. Additional Parameters for Hydrophobic and Dispersive Interactions and Their Application for an Automated Superposition of Certain Naturally Occurring Nucleoside Antibiotics // J. Chem. Inf. and Comput. Sci. 1989. Vol.29, №3. P.163–172.
26. Miller K.J. Additivity Methods in Molecular Polarisability // J. Amer. Chem. Soc. 1990. Vol.112, №23. P.8533–8542.
27. Ghose A.K., Pritchett A., Crippen G.M. Atomic Physicochemical Parameters for Three Dimensional Structure Directed Quantitative Structure – Activity Relationships III. Modelling Hydrophobic Interactions // J. Comput. Chem. 1988. Vol.99, №1. P.80–90.

УДК 546.65-38

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ РЗЭ – О-ФТАЛЕВАЯ КИСЛОТА

Г.Н. Макушова, Е.Е. Воронщикова

Институт химии Саратовского государственного университета
E-mail: zacharova_tv@mail.ru



Потенциометрическим методом исследовано комплексообразование редкоземельных элементов (РЗЭ) La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm и Yb с о-фталевой кислотой при $\mu = 0.2(\text{KCl})$ в интервале температур 298–328 К. В области pH = 3.8–5 обнаружено существование комплексной частицы состава LnL^+ , где Ln – РЗЭ, L – $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$. По зависимости констант устойчивости комплексных частиц от температуры рассчитаны термодинамические функции образования комплексов ΔG , ΔH и ΔS . Положительные величины ΔH и ΔS позволили предположить значительные разрушения гидратных оболочек и образование внутрисферных комплексов. Высокие положительные значения ΔS свидетельствуют о том, что фталевая кислота является бидентатным лигандом.

Ключевые слова: комплексная частица, редкоземельные элементы, раствор, термодинамические функции.

Thermodynamics of Complex Formation in the System of Rare-Earth Elements – Phthalic Acid

G.N. Makushova, E.E. Voronschikova

Using the method of rating potentials we researched the problem of interaction between rare-earth elements – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and o-phthalic acid and forming complexes in condition that $\mu = 0.2(\text{KCl})$ and a range of temperatures 298–328 K. As a result of our experiments, we ascertained the existence of a complex particle – LnL^+ where Ln – rare-earth elements, L – $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$. According to the dependence of constants of stability of complex particles from the temperatures thermodynamic functions of forming complexes (ΔG , ΔH , ΔS) were calculated. We think, that positive quantities ΔH and ΔS suppose significant destructions of hydrated envelopes and formation of first sphere complexes. High values ΔS indicate phthalic acid to be a ligand.

Key words: complex particle, rare-earth elements, solution, thermodynamic functions.

В работе [1] исследовано комплексообразование РЗЭ с о-фталевой кислотой при температуре 298 К. Обнаружено существование комплексных частиц состава MHA^{2-} и MA^+ , где M – РЗЭ, A – $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$. Определены области pH существования комплексов и константы их устойчивости. Данная работа является продолжением этих исследований. В ней исследовано комплексообразование РЗЭ с о-фталевой кислотой в политермическом режиме 298–328 К в водных растворах. По зависимости констант устойчивости комплексных частиц от температуры рассчитаны термодинамические функции образования комплексов.

Для исследования процесса комплексообразования было проведено pH-метрическое титрование систем хлоридов РЗЭ с о-фталевой кислотой при соотношении металл – лиганд 1:1 раствором щелочи (KOH) и ионной силе раствора $\mu = 0.2$ (KCl). Исходные концентрации компонентов равны $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

В литературе имеются значения констант диссоциации о-фталевой кислоты только при температуре 298 К, кроме того не указаны условия определения [2]. Поэтому нами были определены константы диссоциации



о-фталевой кислоты при температурах 298, 308, 318, 328 К и ионной силе $\mu = 0.2$ (KCl). Расчет последовательных констант диссоциации о-фталевой кислоты производился по методу Нойеса [2]. Для этого метода была составлена программа для персонального компьютера. Обработка результатов проводилась по методу средней квадратичной ошибки при коэффициенте надежности 0.95.

В табл. 1 представлены константы диссоциации о-фталевой кислоты при различных температурах.

Таблица 1

Константы диссоциации о-фталевой кислоты при различных температурах

T, K	$K_1 \cdot 10^3$	$K_2 \cdot 10^6$
298	1.23±0.06	4.07±0.08
308	1.07±0.07	3.72±0.09
318	0.93±0.04	3.16±0.06
328	0.81±0.05	3.02±0.07

Исходя из полученных экспериментальных данных процесса комплексообразования РЗЭ с о-фталевой кислотой, ранее было установлено [1], что в области pH = 3.8–5 образуется комплексная частица MA^+ , константу устойчивости которой можно выразить уравнением

$$K_{уст} = \frac{[MA^+]}{[M^{3+}][A^{2-}]}$$

Для расчета $K_{уст}$ использовался алгебраический метод Чаберека и Маргелла [3].

Рассчитанные значения $\lg K_{уст}$ при T = 298, 308, 318, 328 К представлены в табл. 2.

Таблица 2

 $\lg K_{уст}$ комплексов состава MA^+ при различных температурах ($C_M = C_A = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\mu = 0.2$ (KCl))

T, K РЗЭ	298	308	318	328
La	3.35±0.05	3.61±0.07	3.78±0.05	3.87±0.05
Ce	3.62±0.04	3.71±0.05	3.90±0.03	3.91±0.05
Pr	3.47±0.05	3.65±0.03	3.88±0.05	3.92±0.03
Nd	3.72±0.03	3.81±0.02	4.05±0.03	4.03±0.04
Sm	3.68±0.08	3.86±0.07	3.87±0.05	3.88±0.04
Eu	3.69±0.05	3.87±0.02	4.00±0.03	4.08±0.06
Gd	3.53±0.06	3.75±0.02	3.88±0.04	3.98±0.05
Tb	3.87±0.03	3.94±0.04	3.99±0.04	4.11±0.06
Dy	3.77±0.05	3.90±0.04	4.05±0.03	4.26±0.03
Ho	3.88±0.04	3.91±0.05	4.25±0.03	4.31±0.07
Er	3.81±0.02	3.88±0.03	3.99±0.02	4.06±0.03
Tm	3.85±0.09	3.96±0.04	4.06±0.06	4.20±0.03
Yb	3.76±0.05	3.79±0.07	3.95±0.07	4.02±0.04

Как видно из табл. 2, для каждого из элементов с повышением температуры наблюдается некоторое увеличение $\lg K_{уст}$.

По температурной зависимости $K_{уст}$ рассчитаны термодинамические функции образования комплексов состава MA^+ .

Расчет ΔH , ΔS проводился при условии, что в данном температурном интервале они не изменяются.

В табл. 3 приведены рассчитанные значения свободной энергии Гиббса процесса комплексообразования.

Таблица 3

 $-\Delta G$ (кДж/моль) образования комплексов состава MA^+ в системе MCl_3 -о-фталевая кислота при T = 298, 308, 318, 328 К

T, K РЗЭ	298	308	318	328
La	18.58±0.05	21.29±0.04	23.02±0.08	24.30±0.05
Ce	21.50±0.03	21.88±0.09	23.75±0.06	24.56±0.06
Pr	19.40±0.07	21.52±0.07	23.63±0.03	24.62±0.03
Nd	20.96±0.04	22.47±0.03	24.66±0.02	25.31±0.04
Sm	20.90±0.06	22.76±0.04	23.56±0.03	24.37±0.08
Eu	21.93±0.06	22.82±0.05	24.36±0.04	25.62±0.07
Gd	18.95±0.05	22.11±0.06	23.63±0.06	25.00±0.08
Tb	21.78±0.06	23.23±0.04	24.30±0.08	25.81±0.07
Dy	21.01±0.04	23.00±0.10	24.66±0.05	26.75±0.05
Ho	20.65±0.09	23.06±0.07	25.88±0.03	27.07±0.06
Er	21.81±0.07	22.88±0.08	24.30±0.04	25.50±0.08
Tm	18.97±0.03	23.35±0.05	24.72±0.09	26.38±0.04
Yb	20.90±0.05	22.35±0.04	24.05±0.08	25.25±0.09

Как видно из табл. 3, ΔG процесса комплексообразования имеет отрицательные величины, что свидетельствует о самопроизвольном протекании процесса.

В табл. 4 приведены термодинамические функции образования комплексов состава MA^+ в системе MCl_3 -о-фталевая кислота.

Таблица 4

Термодинамические функции образования комплексов состава MA^+ в системе MCl_3 -о-фталевая кислота

РЗЭ	ΔS , Дж/мольК	ΔH , кДж/моль
La	161	29.4
Ce	140	20.2
Pr	136	21.0
Nd	155	25.1
Sm	102	9.6
Eu	149	22.3
Gd	154	26.9
Tb	116	12.5
Dy	163	27.6
Ho	223	45.8
Er	123	14.8
Tm	140	22.8
Yb	120	14.9



Как видно из табл. 4, положительные значения энтальпии и энтропии позволяют предположить внутрисферный характер комплексообразования. В пользу этого говорит и величина $pK_2 = 5.39$ фталевой кислоты. Согласно [4], чем слабее кислота, тем больше вероятность образования внутрисферных комплексов. Авторам работы [5] спектроскопическое исследование фталата Eu также позволило сделать вывод о том, что в образующихся комплексах две молекулы воды аквакомплексообразователя замещаются на фталат-ион, т.е. комплексы внутрисферные, а сам фталат-ион является бидентатным лигандом. В нашем случае о бидентатном характере фталат-иона свидетельствуют высокие значения ΔS .

УДК [544.344.016+536.44]:[544.344.2+544.344.015.33]

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ ФОРМИАТ КАЛИЯ – ВОДА

М.П. Смотров, Д.Г. Черкасов

Институт химии Саратовского государственного университета
E-mail: ilinkk@info.sgu.ru

Разработана методика лабораторного синтеза формиата калия. Визуально-политермическим методом исследованы фазовые равновесия в смесях компонентов двойной системы формиат калия – вода в интервале от -70 до $+170^\circ\text{C}$. Впервые построена фазовая диаграмма указанной системы и определены координаты эвтектической точки. Установлено образование в этой системе инконгруэнтно плавящегося при -9.2°C кристаллогидрата состава $\text{KHC}\text{O}\text{O}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$. Состав выделенного кристаллогидрата установлен методом сухого остатка.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, политермическое исследование, двойная система, вода, формиат калия, растворимость, кристаллогидрат, эвтектика, перитектика.

Phase Diagram of the Binary System Potassium Formate – Water

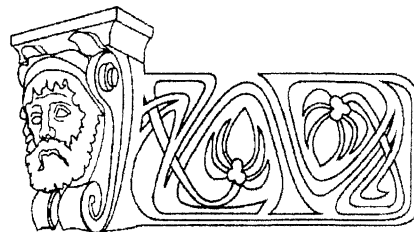
M.P. Smotrov, D.G. Cherkasov

A technique of laboratory synthesis of potassium formate has been developed. Phase equilibria in mixtures of the components of the binary system potassium formate – water in the range from -70 to $+170^\circ\text{C}$ were investigated by the visual-polythermal method. For the first time the phase diagram of the specified system has been constructed and the coordinates of an eutectic point has been established. The formation of a crystalline hydrate $\text{KHC}\text{O}\text{O}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ incongruous melting at -9.2°C was found in this system. The composition of this crystalline hydrate was estimated by dry residue.

Key words: phase diagram, polythermal research, binary system, water, potassium formate, solubility, crystallohydrate, eutectic, peritectic.

Библиографический список

1. Макушова Г.Н., Воронщикова Е.Е. Комплексообразование РЗЭ с о-фталевой кислотой в водных растворах // Изв. Сарат. ун-та. Новая сер. 2008. Сер. Химия. Биология. Экология. Т.8; вып.1. С.16–19.
2. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.; Л., 1964. 178 с.
3. Chaberek S., Martell A.E. Stability of Metal Chelates chmindiactic and chmindi propionic acids // J. Amer. Chem. Soc. 1952. Vol.74, №20. P.5052–5056.
4. Choppin G.R. Thermodynamics of lanthanideorganic ligand complexes // J. Less-Common metals. 1985. №9. P.193–205.
5. Wang Z.M., Burgt L.J., Choppin G.R. Spectroscopic study of lanthanide(III) complexes with carboxylic acids // Inorg. Chim. Acta. 1999. Vol.293, iss.2. P.167.



Водные растворы формиата калия находят применение как восстановители в органическом синтезе [1], хладоносители, экологически чистые противогололедные реагенты [2]. Для их эффективного использования необходимо иметь достоверную информацию о фазовых равновесиях в двойной системе формиат калия – вода. Проведенный нами обзор литературы [1–3] по физико-химическим свойствам формиата калия показал, что его растворимость исследована в узком температурном интервале, координаты эвтектической точки не были установлены. Настоящая работа посвящена политермическому изучению фазовых равновесий в смесях компонентов двойной системы формиат калия – вода в интервале $-70\dots+170^\circ\text{C}$ с целью построения ее фазовой диаграммы.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Воду получали на бидистилляторе DEM-20 «MERA-POLNA». Муравьиную кислоту квалификации «ч.» и безводный кар-