

希土(Ⅲ)—氨基多羧酸配位热的测定*

尹敬执** 蒋本杲 孙同山 孙宏建

(山东大学化学系, 济南)

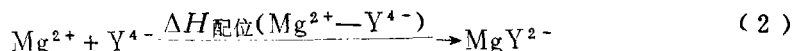
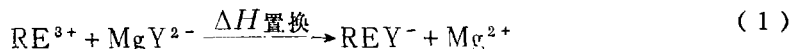
本文测量了置换反应: $\text{RE}^{3+} + \text{MgY}^{2-} = \text{REY}^- + \text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{RE}^{3+} + \text{MgZ}^{3-} = \text{REZ}^{2-} + \text{Mg}^{2+}$ 在离子强度 $I = 0.10 \text{MNaClO}_4$, 298.15K 时的焓变 ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}, \text{Y}$, Y^{4-} 为 EDTA 酸根, Z^{5-} 为 DTPA 酸根)。借助配离子 MgY^{2-} 和 MgZ^{3-} 的生成热文献数据, 求得了 $\text{RE}^{3+} - \text{Y}^{4-}$ 和 $\text{RE}^{3+} - \text{Z}^{5-}$ 的配位热 ΔH , 并进一步计算出配离子 REY^- 和 REZ^{2-} 的其他生成热力学参数 ΔG 和 ΔS 。利用内插法粗略地估算了 Tb、Er、Tm、Lu 四元素相应的热力学量。

关键词: 配位热 希土 氨基多羧酸

引言

自五十年代末期以来, 美、苏、德等国的化学家相继测定了三价希土离子与多种氨基多羧酸的配位热。但测定结果相差甚大, 而且尚未见到以希土异硫氰酸盐溶液为研究体系的报道。因此, 有必要进一步深入进行这方面的研究, 为希土元素的配位化学提供可靠的热化学数据。

乙二胺四乙酸 (EDTA) 和二乙三胺五乙酸 (DTPA) 是应用十分广泛的两种氨基多羧酸配位剂。Spedding, F.H. 等^[1]曾以希土硝酸盐溶液为研究体系, 测定了 RE(Ⅲ) 离子与 EDTA 酸根的配位热。他们所采用的反应方案是:

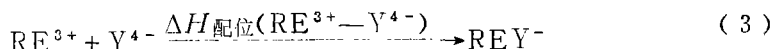


本文于1986年7月17日收到。

* 中国科学院科学基金资助的课题

** 尹敬执同志为山东大学兼职教授

(1)+(2)得(3):



$$\Delta H_{\text{配位}}(\text{RE}^{3+}-\text{Y}^{4-}) = \Delta H_{\text{配位}}(\text{Mg}^{2+}-\text{Y}^{4-}) + \Delta H_{\text{置换}} \quad (4)$$

式(4)中, $\Delta H_{\text{置换}}$ 是实验值, $\Delta H_{\text{配位}}(\text{Mg}^{2+}-\text{Y}^{4-})$ 是文献值。由于配离子 REY^{-} 比配离子 MgY^{2-} 的稳定性大得多, 所以, 置换反应(1)的平衡常数:

$$K = \frac{[\text{REY}^{-}][\text{Mg}^{2+}]}{[\text{MgY}^{2-}][\text{RE}^{3+}]} = \frac{K_{\text{稳}}(\text{REY}^{-})}{K_{\text{稳}}(\text{MgY}^{2-})} \gg 10^6$$

这样大的平衡常数说明了置换反应(1)的定量性和完全性。

我们认为, Spedding, F.H.的方案主要有两个优点, 一是该置换反应热较大, 可减小量热误差, 二是操作比较简便, pH条件容易控制。

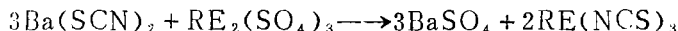
本文以0.01M希土异硫氰酸盐溶液为研究体系, 采用Spedding, F.H.等的方案, 测定了十一种 $\text{RE}(\text{III})$ 离子($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}, \text{Y}$)与EDTA酸根的配位热。结果与Spedding, F.H.等的数据相近。此外, 本文首次用这种方法, 以希土异硫氰酸盐溶液为研究体系, 测定了上述十一种 $\text{RE}(\text{III})$ 离子与DTPA酸根的配位热, 得到了较好的结果。

在光化学序列中, 异硫氰酸根(NCS^{-} , $\text{N}_{\text{配位}}$)的配位能力略强于 H_2O , 但由于实验用的是0.01M的 $\text{RE}(\text{NCS})_3$ 溶液, 浓度较稀(约为1:5000), 溶液中 H_2O 分子的数量大大超过 NCS^{-} 的量, 经计算, 溶液中水合 $\text{RE}(\text{III})$ 离子占绝对优势。所以本文采用的基本实验条件是合理的。

实 验 部 分

一、试剂及试样的制备

$\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的制备: 以纯度为99.9-99.99%的 RE_2O_3 (上海跃龙化工厂产品)为原料, 通过复分解反应^[2]:



制得 $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 晶体。重结晶后, 置于盛有50-53% H_2SO_4 的干燥器内保持恒重。化学分析证明, 产物组成为: $\text{RE}:\text{NCS}:\text{H}_2\text{O} = 1:3:n$ 。当 $\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ 时, $n = 7$; 当 $\text{RE} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$ 和 Y 时, $n = 6$ 。与NICOLET P3/F型四圆单晶衍射仪结构测定结果相符^[3]。发射光谱分析表明 $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的纯度不低于99.9%。

其他试剂: HCl 和 NaOH 为优级纯, MgO 和 $\text{NaH}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为基准试剂, DTPA 为分析纯试剂经两次重结晶; NaClO_4 为化学纯试剂经两次重结晶。

容量仪器及分析天平均经校准。

二、量热计及量热实验

1. 量热计及电能标定装置 量热计是在四川大学科仪厂生产的RD-1型热导式自动量热计的基础上改装而成。将RD-1型的两个内加热元件取出,对称地装入由川大科仪厂加工的两个量热元件,其热电堆由144对镍铬-考铜热电偶串联而成。灵敏度为RD-1型量热计的2.5倍,对2焦耳以上的热效应能准确测量。电能标定用Hewlett-Packard公司的3468A型数字万用表(5½位,美国产),对该表用标准电池和UJ-25型电位差计进行过校验;计时用的JSK-6B型电子计时控制器与中央人民广播电台的标准时间进行过比较,均合格。恒温铝块的温度由DWK-702型可控硅精密温度自动控制器控制。搅拌用川大科仪厂生产的RD/JB型加样搅拌器。峰面积用KP-39型求积仪(日本产)测量。

2. 量热系统可靠性的检验 在 $298.15 \pm 0.1\text{K}$ 的温度下,将2.02ml的0.2220N NaOH溶液(无 CO_3^{2-})与20.10ml的0.02206N HCl溶液进行中和反应。测得峰面积为 $7119 \pm 49\text{mm}^2$ (测量次数 $n = 12$),量热计的热量常数 $K = (3.504 \pm 0.016) \times 10^{-3}\text{Jmm}^{-2}$,求得中和反应热 $\Delta H_N = -56.26 \pm 0.46\text{kJmol}^{-1}$ 。HCl、NaOH和NaCl在 $m = 0.02$ 时的无限稀的积分稀释热分别为 -66.4 、 -58.4 和 -52calmol^{-1} ^[5]。用其对实测值 ΔH_N 进行校正,得 $I = 0$ 时的标准中和热 $\Delta H_N^0 = -55.95\text{kJmol}^{-1}$,与文献值 -55.82kJmol^{-1} ^[6]一致,证明本量热系统是可靠的。

本文的数据表示方法是:对于直接观测量用 $x = \bar{x} \pm 2\sigma_x$ 表示, $\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n(n-1)}}$ 。

间接测量的物理量的误差,则按标准误差传递公式计算。

3. 置换反应热的测量 先配制反应液。准确称重配制0.01047MRE(NCS)₃溶液;用灼烧过的MgO与Na₂H₂Y·2H₂O等当量反应,制得0.03300M的MgY²⁻溶液,用pHs-2型酸度计测得其pH=7.12;用灼烧过的MgO与DTPA等当量反应,再用不含 CO_3^{2-} 的NaOH溶液将pH调至8.32,制得浓度为0.03300M的MgZ³⁻溶液。上述三种溶液均含0.10MNaClO₄,以控制离子强度。

鉴于两个结构完全相同的量热元件是对称地分布在量热计的恒温铝块中,以对抗方式联结,组成孪生体系,所以在量热实验中要注意从各方面尽量使“工作”和“参比”双方对称等同。为此,对采用的迷宫式玻璃加样管,事先均一对对的经过筛选,量热容器为内涂环氧树脂防腐层的黄铜管,二者的装配见文献[4]。

量热开始前,加样管内盛10.0mlMgY²⁻(或9.8mlMgZ³⁻)溶液,量热容器内盛30.02ml(或30.04ml)0.01047MRE(NCS)₃溶液。“参比”内盛同体积的反应终态溶液。

待量热体系达到热平衡,光笔记录仪走出平稳的基线后,开动搅拌器充吸空气,对“工作”和“参比”同时搅拌(“工作”和“参比”用三通管同时与搅拌器相联,空气经过恒温,与量热计本体温度相同)。“工作”和“参比”同时搅拌可以消除搅拌热、蒸发热以及其他因素引起的误差。

对RE(NCS)₃溶液,MgY²⁻溶液及MgZ³⁻溶液的稀释热曾进行过多次测量,结果表明,其大小都在仪器的误差范围以内,故这三种溶液的稀释热均可忽略不计。

实验测得两个置换反应的终态pH都在5左右。这时,RE³⁺-Y⁴⁻和RE³⁺-Z⁵⁻皆配位完全,表1所列数据说明了这一点。当pH值约为5时,RE³⁺离子也不发生水解。

表 1 配离子 REY^- 和 REZ^{2-} 的 $\lg K_{\text{stab}}$ 及有关 pH 值Table 1 $\lg K_{\text{stab}}$ of Coordination ions REY^- , REZ^{2-} and Some pH Values

RE	$\lg K_{\text{stab.}}$		lowest pH value of complete coordination		experimental last pH value of replacement reaction	
	$\text{REY}^{-(8)}$	$\text{REZ}^{2-(10)}$	$\text{RE}^{3+}-\text{Y}^{4-}$	$\text{RE}^{3+}-\text{Z}^{5-}$	$\text{RE}^{3+}-\text{MgY}^{2-}$	$\text{RE}^{3+}-\text{MgZ}^{3-}$
La	15.19	19.48	4.62	4.94	5.02	4.94
Ce	15.45	20.5	4.50	3.70	4.89	5.22
Pr	15.76	21.07	4.34	3.51	4.90	5.23
Nd	16.05	21.60	4.20	3.33	4.93	5.17
Sm	16.53	22.34	3.95	3.09	5.00	4.92
Eu	16.66	22.39	3.89	3.07	4.90	5.01
Gd	16.82	22.46	3.82	3.05	5.00	5.12
Dy	17.78	22.82	3.36	2.95	4.93	5.12
Ho	18.04	22.78	3.24	2.96	4.92	5.11
Yb	19.00	22.62	3.84	3.00	4.94	5.38
Y	17.37*	22.05	3.55	3.18	5.04	5.09

note 1 * refer to [1]

note 2 in the case of complete coordination, $[\text{RE}^{3+}] \leq 10^{-6} \text{M}$

结果与讨论

表 2 和表 3 分别列出了 $\text{RE}^{3+}-\text{Y}^{4-}$ 和 $\text{RE}^{3+}-\text{Z}^{5-}$ 的配位热测定数据及相应的热力学量。

表 2 $\text{RE}^{3+}-\text{Y}^{4-}$ 的配位热测定数据及相应的 ΔG 、 ΔS Table 2 Heats of Coordination of $\text{RE}^{3+}-\text{Y}^{4-}$ and Corresponding ΔG , ΔS
($\text{heat}_{\text{coord.}}$, $K=(2.832 \pm 0.011) \times 10^{-3} \text{Jmm}^{-2}$, $\Delta H_{\text{coord.}}(\text{Mg}^{2+}-\text{Y}^{4-})=13.14 \text{kJmol}^{-1}$
 $I=0.10 \text{M NaClO}_4$, $298.15 \pm 0.1 \text{K}$)

RE	exp. time	$-\Delta H_{\text{replace.}}$ kJmol^{-1}	$-\Delta H_{\text{coord.}}$ ($\text{RE}^{3+}-\text{Y}^{4-}$) kJmol^{-1}	$-\Delta G^{(8)}$ kJmol^{-1}	ΔS $\text{Jk}^{-1}\text{mol}^{-1}$
La	12	24.73 ± 0.22	11.59	86.69	251.9
Ce	12	24.82 ± 0.27	11.68	88.16	256.5
Pr	12	25.61 ± 0.24	12.50	89.91	259.6
Nd	12	27.66 ± 0.28	14.52	91.60	258.5
Sm	13	26.86 ± 0.28	13.72	94.31	270.3
Eu	13	23.12 ± 0.19	9.98	95.06	285.4
Gd	12	19.58 ± 0.20	6.44	95.98	300.3
Dy	11	17.54 ± 0.19	4.40	101.46	325.5
Ho	11	17.87 ± 0.15	4.73	102.97	329.5
Yb	12	21.98 ± 0.23	8.84	108.41	334.0
Y	13	14.81 ± 0.16	1.68	99.17	327.0

若考虑 ΔH 配位($\text{Mg}^{2+} - \text{Y}^{4-}$) $=13.14 \pm 0.63 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[7], 则 ΔH 配位($\text{RE}^{3+} - \text{Y}^{4-}$)的最大误差不超过 $\pm 0.91 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。文献[8]的 ΔG 的最大误差为 $\pm 0.15 \text{ kJ mol}^{-1}$, 因此, 表2中 ΔS 的最大误差不超过 $\pm 4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 。

表3 $\text{RE}^{3+} - \text{Z}^{5-}$ 的配位热测定数据及相应的 ΔG 、 ΔS

Table 3 Heats of Coordination of $\text{RE}^{3+} - \text{Z}^{5-}$ and Corresponding ΔG , ΔS
($\text{heat}_{\text{coord. K}} = (2.844 \pm 0.011) \times 10^{-3} \text{ J mm}^{-2}$, $\Delta H_{\text{coord.}}(\text{Mg}^{2+} - \text{Z}^{5-}) = 15.06 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $I = 0.10 \text{ M NaClO}_4$, $298.15 \pm 0.1 \text{ K}$)

RE	exp. time	$-\Delta H_{\text{replace.}}$ kJ mol^{-1}	$-\Delta H_{\text{coord.}}$ $\text{RE}^{3+} - \text{Z}^{5-}$ kJ mol^{-1}	$-\Delta G^{(10)}$ kJ mol^{-1}	ΔS $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
La	10	29.47 ± 0.32	14.41	111.17	324.5
Ce	12	31.23 ± 0.25	16.17	117.03	338.3
Pr	11	35.31 ± 0.39	20.25	120.25	335.4
Nd	11	38.31 ± 0.47	23.25	123.30	335.6
Sm	12	42.31 ± 0.47	27.25	127.53	336.3
Eu	15	44.64 ± 0.55	29.58	127.82	329.5
Gd	12	42.10 ± 0.46	27.04	128.24	339.4
Dy	12	42.93 ± 0.45	27.87	130.29	343.5
Ho	12	40.20 ± 0.41	25.14	130.04	351.8
Yb	13	32.91 ± 0.41	17.85	129.16	373.3
Y	12	29.30 ± 0.33	14.24	125.85	374.3

表4 不同作者测定的 $-\Delta H$ 配位($\text{RE}^{3+} - \text{Y}^{4-}$)

Table 4 Heats of Coordination of $\text{RE}^{3+} - \text{Y}^{4-}$ Measured by Different Author (kJ mol^{-1} , 298 K)

RE	[13]* Staveley (1958)	[8] Betts (1959)	[1] Spedding (1962)	[11] KopoBoBa (1965)	[14] Fuger (1965)	[12] Choppin (1977)	this work (1986)
La		3.3	12.2	17.2	4.8	15.6	11.6
Ce	10.2	2.0	12.3	20.1		16.2	11.7
Pr		3.3	13.4	19.7		20.8	12.5
Nd	12.5	3.3	15.2	20.1		27.5	14.5
Sm		3.3	14.0	19.2		26.4	13.7
Eu		0.7	10.7	14.6		24.9	10.0
Gd	4.6	-1.8	7.2	10.5		22.9	6.4
Tb		-6.3	4.7			15.8	(3.6)
Dy		-6.3	5.1	12.6		16.1	4.4
Ho		-5.2	5.7	13.0		16.4	4.7
Er		-6.3	7.1	12.6		17.0	(6.2)
Tm		-6.6	7.8			17.5	(7.3)
Yb		-5.5	9.7	11.3		17.3	8.8
Lu		-2.7	10.5	13.4		17.9	(9.2)
Y			2.5	6.7		11.3	1.7

note 1 estimated value in brackets

note 2 * data at 293 K

若考虑 $\Delta H_{\text{配位}}(\text{Mg}^{2+}-\text{Z}^{5-})=15.05\pm 1.05\text{kJmol}^{-1}$ 〔9〕, 则 $\Delta H_{\text{配位}}(\text{RE}^{3+}-\text{Z}^{5-})$ 的最大误差不超过 $\pm 1.60\text{kJmol}^{-1}$ 。文献〔10〕的 ΔG 的最大误差不超过 $\pm 0.50\text{kJmol}^{-1}$, 因此, 表 3 中 ΔS 的最大误差不超过 $\pm 7.0\text{Jk}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 。

由表 4 可看出, 本文测定的 ΔH 值与 Spedding 等的数值比较接近。KopoBova 和 Chooppin 分别用 0.44MNaNO_3 和 0.50MNaClO_4 恒定离子强度, 不便与本文比较, 但他们的数据在总体顺序上还是与本文一致的。Staveley 为维持终态 pH 在 4~5 之间, 在 $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中加入稀 HNO_3 , 这会带来什么影响作者没有讨论。Betts 是通过不同温度下的平衡常数来计算热力学量的, 一般说来不如量热法准确。Fuger 在计算时用 $\text{LaCl}_3(\text{c})$ 在 0.1MHCl 中的溶解焓数据代替 $\text{LaCl}_3(\text{c})$ 在 0.1MKCl 中的溶解焓数据, 但没有说明这种处理的影响。本文数据比 Spedding 的结果偏低, 可能是由于 NCS^- 比 NO_3^- 的配位能力强一些的原因。

表 5 不同作者测定的 $\Delta H_{\text{配位}}(\text{RE}^{3+}-\text{Z}^{5-})$

Table 5 Heats of Coordination of $\text{RE}^{3+}-\text{Z}^{5-}$ Measured by Different Author (kJ mol^{-1} , 298K)

RE	〔10〕 Mcoller (1962)	〔15〕* Carson (1968)	〔12〕 Choppin (1977)	this work (1986)
La	23.8	21.8	25.3	11.1
Ce		24.1	29.9	16.2
Pr	29.7	27.0	35.5	20.2
Nd	24.3	29.7	38.4	23.2
Sm	31.3	33.1	44.2	27.2
Eu	33.9	33.1	47.8	29.6
Gd	31.4	32.6	47.5	27.0
Tb	32.2	32.2	41.1	(29.7)
Dy	33.5	33.1	44.7	27.9
Ho	31.8	31.4	42.6	25.1
Er	30.5	31.0	41.3	(22.6)
Tm	23.9	27.6	36.6	(20.5)
Yb	23.0	25.9	34.9	17.9
Lu	19.2	21.3	32.0	(15.1)
Y	21.8		36.3	14.2

note 1 estimated value in brackets

note 2 * data at 300K

表 5 列出了其他作者和本文对 $\Delta H_{\text{配位}}(\text{RE}^{3+}-\text{Z}^{5-})$ 的测定结果。

$$\text{由(3)式得} \quad \Delta S + S_{\text{RE}^{3+}} = S_{\text{REY}^{3-}} - S_{\text{Y}^{4-}} \quad (5)$$

$\Delta S + S_{\text{RE}^{3+}}$ 值的变化反映了 $S_{\text{REY}^{3-}}$ 的相对变化。根据 Latimer-Powell 半经验公式〔16〕, 可计算出 $S_{\text{RE}^{3+}}$ 。然后作 $(\Delta S + S_{\text{RE}^{3+}}) - \frac{1}{T}$ 图, 得图 1 和图 2。对直线②、

③、⑤分别用最小二乘法进行线性回归分析(Y点未参加),得直线方程,见表6。利用内插法由直线②、③、⑤可求得Tb、Er、Tm、Lu四元素相应的 $(\Delta S + S_{RE^{3+}})$ 值。

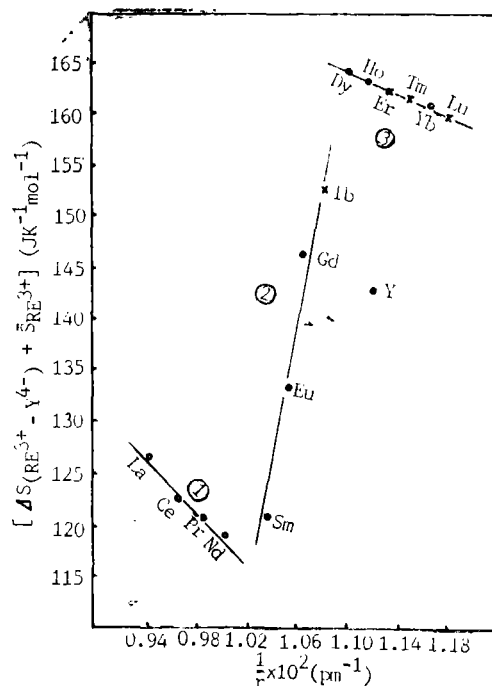


图1 $[\Delta S(RE^{3+} - Y^{4+}) + S_{RE^{3+}}] - \frac{1}{r}$ 关系

Fig. 1 Relation of $[\Delta S(RE^{3+} - Y^{4+}) + S_{RE^{3+}}] - \frac{1}{r}$

o — experiment value x — interpolation value

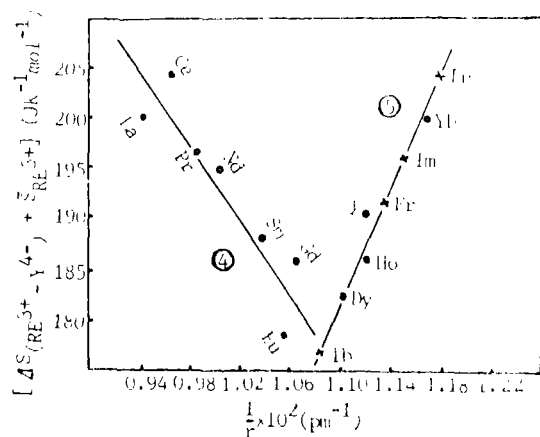


图2 $[\Delta S(RE^{3+} - Z^{5+}) + S_{RE^{3+}}] - \frac{1}{r}$ 关系

Fig. 2 Relation of $[\Delta S(RE^{3+} - Z^{5+}) + S_{RE^{3+}}] - \frac{1}{r}$

o — experiment value x — interpolation value

结合文献的 ΔG 值,可算出相应的 ΔH 值,此即为估算值,见表7。由于直线④的线性关系不理想,直线②、③、⑤的实验点较少,所以,这种估算是比较粗略的。

表6 线性回归分析结果

Table 6 Results of Linear Regression Analyses

$$(\Delta S + S_{RE}^{1+}) = ar^{-1} + b$$

straight line	slope(a)	intercept(b)	interrelating coefficient(s)
②	786.1	-788.0	0.998
③	-58.32	228.9	-0.996
⑤	277.0	-123.2	0.998

note units of a and b are $\text{Jk}^{-1}\text{mol}^{-1}$

表7 内插法得到的配离子 REY^- 和 REZ^{2-} 的热力学参数Table 7 Thermodynamic Parameters by Interpolation for Coordination Ions REY^- and REZ^{2-} (298K)

RE	REY^-			REZ^{2-}		
	ΔS $\text{Jk}^{-1}\text{mol}^{-1}$	$-\Delta G^{(8)}$ kJmol^{-1}	$-\Delta H$ kJmol^{-1}	ΔS $\text{Jk}^{-1}\text{mol}^{-1}$	$-\Delta G^{(10)}$ kJmol^{-1}	$-\Delta H$ kJmol^{-1}
Tb	319.4	98.83	3.60	335.3	129.66	29.69
Er	330.9	104.85	6.19	359.4	129.79	22.63
Tm	332.4	106.44	7.33	366.4	129.70	20.16
Lu	335.7	109.24	9.15	379.0	129.07	15.07

参 考 文 献

- [1] Mackey, J.L., Speding, F.H. et.al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 2017 (1962).
- [2] 张若桦等, 化学试剂, 4(1), 30(1982).
- [3] Zhu Naijue, Jiang Bengao et.al., *New Frontiers in Rare Earth Science and Applications*, Vol. I, Science Press, Beijing, China, p.304 (1985).
- [4] 曾宪诚、秦自明等, 物理化学学报, 1(3), 258(1985).
- [5] Harned, H.S. et.al., *The Physical Chemistry of Electrolytic Solution*, 3rd Ed., Reinhold Publishing Co., New York, U.S., 707(1958).
- [6] Hale, J.D., Christensen, J.J. et al., *J. Phys. Chem.*, 67, 2065(1963).
- [7] Care, R.A., Staveley, L.A.K. et.al., *J. Chem. Soc.*, 4571 (1956).
- [8] Betts, R.H., Dahlinger, O.F., *Canadian J. Chem.*, 37, 91 (1959).
- [9] Wright, D.L., Reilly, C.N., *Analyst. Chem.*, 37, 881 (1965).
- [10] Meoller, T., Thompson, L.C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 499(1962).

- [11] Коробова, В.А., Ирин, Г.А., Ж.Неорг.Хим., 10, 844(1965).
[12] Choppin, G.R., Gritmon, T.F.et al., *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 39, 2025 (1977).
[13] Staveley, L.A.K., Randall, T., *Discussion Faraday Society*, 157(1958).
[14] Fuger, J., *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 27, 1079(1965).
[15] Carson, A.S., Smith, P.N.et al., *J.Chem.Soc.*, (A), 1384(1968).
[16] Latimer, W.M.et al., *J.Chem.Phys.*, 19, 1139(1951).

DETERMINATION OF HEATS OF COORDINATION FOR RARE-EARTH IONS WITH AMINO- POLYCARBOXYLATE LIGANDS

Yin Jingzhi Jiang Bengao Sun Tongshan Sun Hongjian

(*Department of Chemistry, Shandong University, Jinan*)

The enthalpy changes of the replacement reactions: $\text{RE}^{3+} + \text{MgY}^{2-} = \text{REY}^- + \text{Mg}^{2+}$ and $\text{RE}^{3+} + \text{MgZ}^{3-} = \text{REZ}^{2-} + \text{Mg}^{2+}$ have been measured calorimetrically at 298.15K, keeping ionic strength $I=0.10\text{M NaClO}_4$; where $\text{RE}=\text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Yb, Y}$; Y^{4-} and Z^{6-} represent the radical of ethylenediamine tetra-acetic acid(EDTA) and diethylenetriamine-penta-acetic acid(DTPA) respectively. Using literature data of heats of formation for coordination ion MgY^{2-} and MgZ^{3-} , the thermodynamic parameters (ΔH , ΔG and ΔS) of formation of coordination ions REY^- and REZ^{2-} were calculated. Furthermore, corresponding thermodynamic quantities for other four rare-earth elements(Tb, Er, Tm, Lu) were estimated by interpolation.

Keyword heat of coordination rare-earth aminopolycarboxylate