

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЦЕРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ С L-ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТОЙ ПРИ ИЗБЫТКЕ ИОНОВ МЕТАЛЛА

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

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

Поступила в редакцию 16.06.2003 г.

Методом pH-метрического титрования изучено комплексообразование ионов редкоземельных элементов цериевой подгруппы (Ce, Pr, Nd, Sm) с L-яблочной кислотой в водных растворах при соотношении концентраций яблочная кислота : редкоземельный элемент 1 : 2 в диапазоне pH 3.0–9.0 при ионной силе 0.1 моль/л KCl. Определены стехиометрия и константы устойчивости L-малатных комплексов и гидроксокомплексов редкоземельных элементов.

Комплексообразование РЗЭ цериевой подгруппы с яблочной кислотой (H_3Mal) изучалось в ряде работ [1–5]. В кислой области pH обнаружены комплексы LnH_2Mal^{2+} , $LnHMal^+$ и $Ln(HMal)_2^-$. В работе [6] установлено, что при $pH < 7$ в системе $Ln-H_3Mal$ образуются комплексные формы состава 1 : 1 и 1 : 2, при $pH > 7$ образуются полиядерные комплексы с участием оксигруппы кислоты. В работе [2] предполагается существование в водных растворах комплексов $Ln_2(HMal)_3^0$, $Ln(Mal)_2^{3-}$ и $LnMal^0$. О выделении комплексов $Ln(H_2MalHMal)^0$ и $Ln_2(HMal)_3^0$ в твердом виде сообщалось также в работе [6]. Комплексообразование РЗЭ с L-яблочной кислотой при избытке ионов металла в водных растворах в литературе не описано.

В данной работе представлены результаты изучения комплексообразования РЗЭ цериевой подгруппы (Ce, Pr, Nd, Sm) с L-яблочной кислотой при избытке ионов металла методом pH-метрического титрования в сочетании с математическим моделированием сложных равновесий в растворах [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованы L-яблочная кислота ("х. ч."); хлориды РЗЭ $CeCl_3$, $PrCl_3$, $NdCl_3$, $SmCl_3$ ("х. ч."); KOH ("х. ч."), не содержащий карбонатов; KCl ("х. ч.") и HCl ("ос. ч.").

Концентрацию ионов РЗЭ определяли трилонометрически с ксиленоловым оранжевым в качестве индикатора [8]. В качестве титранта использо-

вали 0.0275 М раствор KOH, стандартизованный методом потенциометрического титрования стандартным 0.1 М раствором HCl.

В качестве фонового электролита использован KCl исходя из наименьшей склонности к комплексообразованию ионов Cl^- с ионами РЗЭ цериевой подгруппы [9].

pH-Метрическое титрование проводили в закрытой термостатируемой ячейке объемом 40 мл при $25 \pm 0.1^\circ C$, переменном объеме (V) и постоянной ионной силе (I) 0.1 моль/л KCl. Измерения проводили на универсальном иономере ЭВ-74 с использованием комбинированного электрода "Вольта-pH-3002" (Санкт-Петербург, СПбГУ ПО "Потенциал") с точностью измерения $pH \pm 0.01$ ед. Калибровку электрода осуществляли по буферным растворам с pH 1.69, 3.56 и 6.86 соответственно. Зависимость между электродным потенциалом и pH образцовых буферных растворов характеризовалась коэффициентом корреляции $R > 0.99$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные pH-метрического титрования использовали для расчета функций образования (Z_{H^+}) (1), констант кислотной диссоциации лиганда (K_{α_L}) и констант равновесия соответствующих реакций образования комплексных частиц ($K_{\text{равн}}$). Обработка pH-метрических данных проводилась программой моделирования сложных равновесий комплексообразования CPESPP, используя методику, описанную в [7]:

$$Z_{H^+} = \frac{10^{-pH}(V_{H_3Mal} + V_{OH}) + c_{OH}V_{OH} - 10^{(pH - pK_{\alpha_L})}(V_{H_3Mal} + V_{OH})}{c_{H_3Mal}(V_{H_3Mal} + V_{OH})}, \quad (1)$$

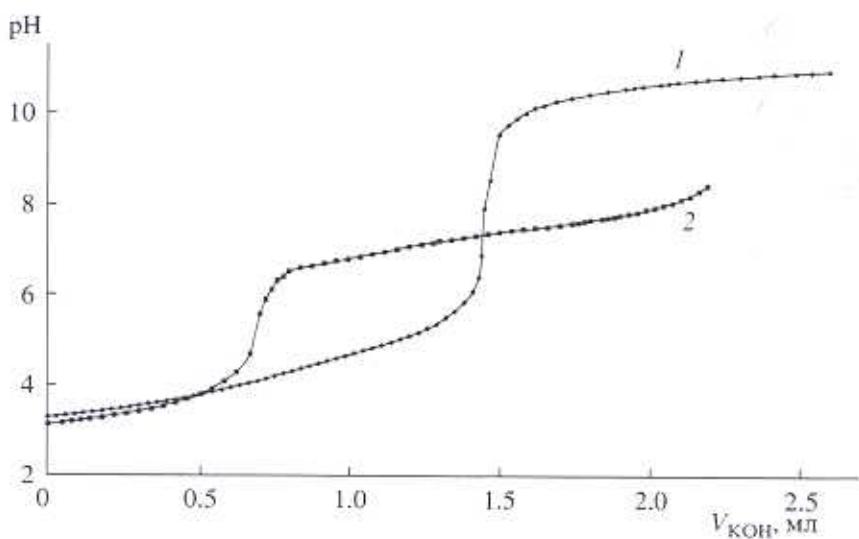


Рис. 1. Кривые pH-метрического титрования: H_3Mal (0.001 моль/л, $I = 0.1$ моль/л KCl) (1), $\text{SmCl}_3-\text{H}_3\text{Mal}$ (2 : 1) (2).

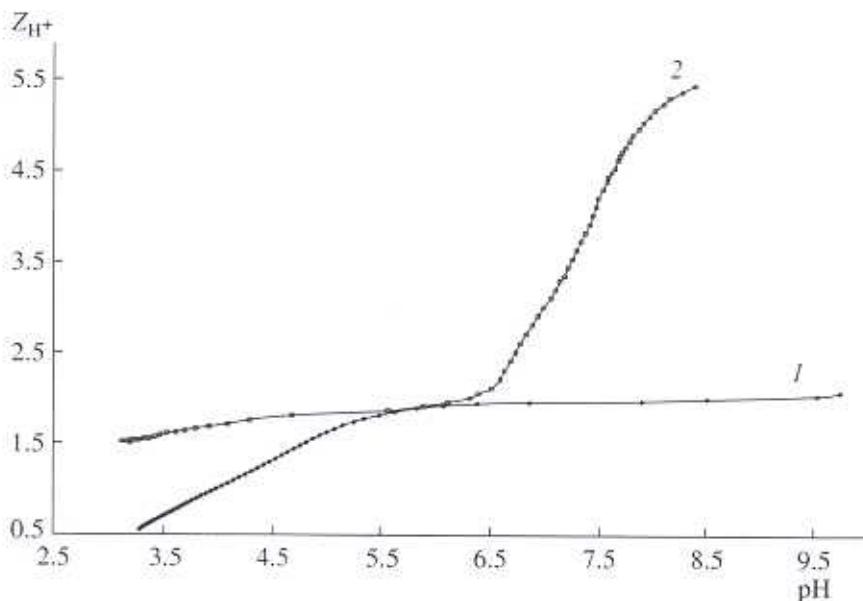


Рис. 2. Зависимость функции образования для систем: H_3Mal (1), $\text{SmCl}_3-\text{H}_3\text{Mal}$ (2 : 1) (2) от pH.

где Z_{H^+} – средняя степень оттитрованности лиганда (функция образования), $c_{\text{ОН}}$ – концентрация титранта-щелочи, $c_{\text{H}_3\text{Mal}}$ – концентрация титруемой кислоты, $V_{\text{ОН}}$ – объем добавленной щелочи, $V_{\text{H}_3\text{Mal}}$ – исходный объем кислоты.

Предварительно были изучены кислотно-основные равновесия L -яблочной кислоты при $I = 0.1$ моль/л KCl . Кривая pH-метрического титрования L -яблочной кислоты и соответствующая

функция образования Z_{H^+} приведены на рис. 1, 2. Количество экспериментальных точек для кривой титрования L -яблочной кислоты составляло 60–70 при восьми независимых титрованиях. Расчитанные константы диссоциации L -яблочной кислоты, а также для сравнения результаты других работ приведены в табл. 1. Полученные константы диссоциации кислоты использовались при дальнейших расчетах констант устойчивости комплексных соединений.

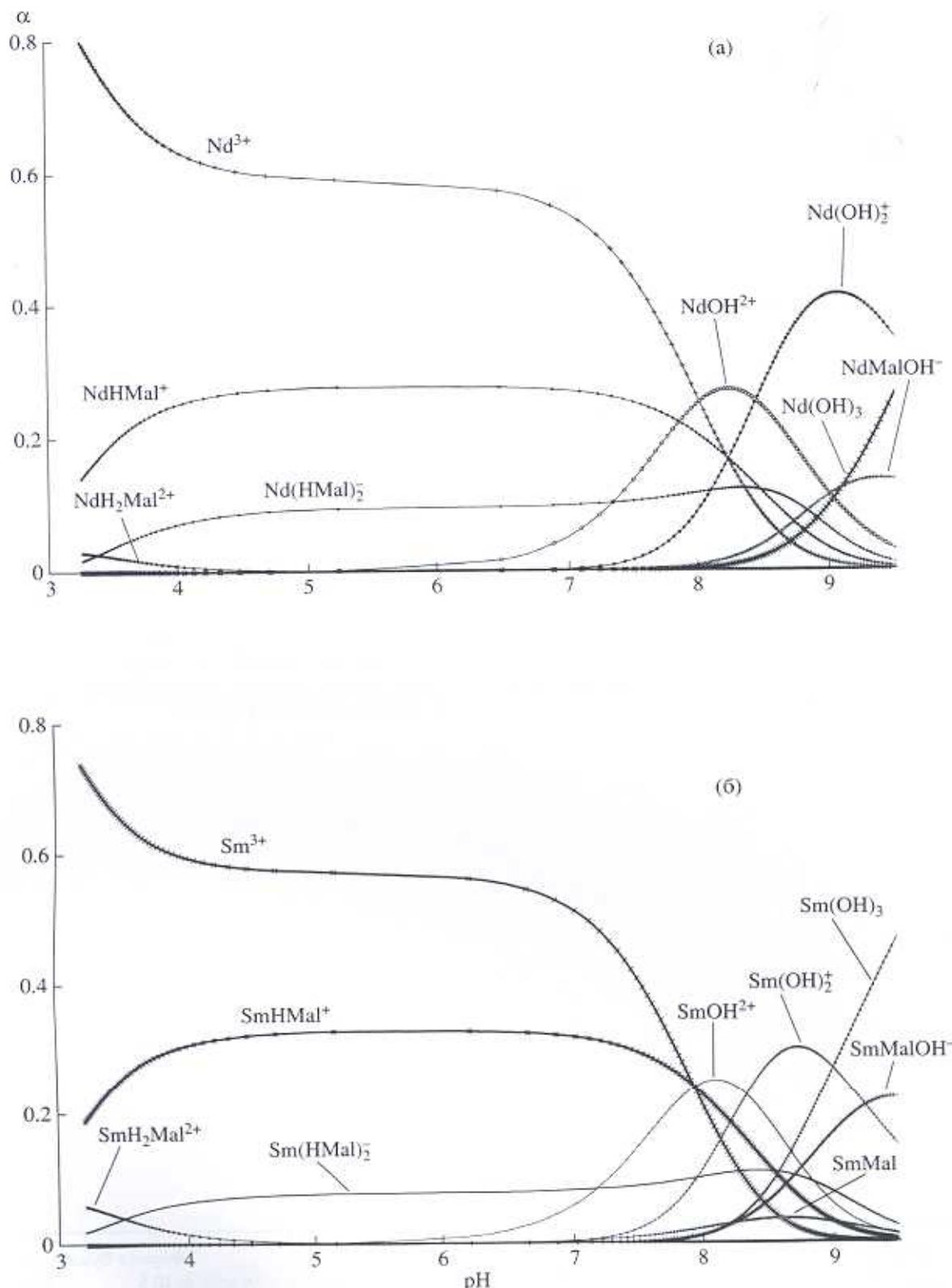


Рис. 3. Зависимость распределения комплексных форм в системах NdCl_3-L -яблочная кислота (2 : 1) (а) и SmCl_3-L -яблочная кислота (2 : 1) (б) от pH (α — мольная доля).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Давиденко Н.К. // Журн. неорган. химии. 1965. Т. 9. № 9. С. 1584.
2. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов / Под ред. Яцмиирского К.Б. Киев: Наукова думка, 1966. С. 211.
3. Самир Абу Али, Добрынина Н.А., Мартыненко Л.Н., Гонтарь В.Г. // Журн. неорган. химии. 1980. Т. 25. № 11. С. 2977.
4. Устяк В.В., Сальников Ю.И. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 3. С. 679.
5. Hnateiko Z., Lis S., Elbanowski M. // J. Alloys Compd. 2000. № 300–301. P. 38.
6. Patnaik R.K., Mohanty N.K. // J. Indian Chem. Soc. 1977. V. 54. № 9. P. 867.
7. Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятов Ф.В. Полярные комплексы в растворах. Казань: Изд-во КГУ, 1989. 288 с.
8. Марчук О.Н. Химия лантанидов и актинидов. Новосибирск: Изд-во НГУБ, 1973. 32 с.
9. Haas J.B., Shock E.L., Sassani D.C. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. № 21. P. 4329.
10. Aragoni M.C., Arca M., Crisponi G. et al. // Talanta. 1996. V. 43. № 8. P. 1357.
11. Khalil M.M., Radalla A.M. // Talanta. 1998. V. 46. № 1. P. 53.
12. Nagar R., Dwivedi P.C., Sharma R.C. // Indian J. Chem. A. 1989. V. 28. P. 722.
13. Rana H.S., Tandon J.P. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1977. V. 39. № 7. P. 1391.
14. Khalil I., Petit-Ramel M.M. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1977. P. 1127.
15. Huraik B. // U.A.M. Ser. Chem. 1978. № 29. P. 1.
16. Petit L.D., Powell K. IUPAC Stability Constant Database. Otley (UK): Academic Software, 1997.
17. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. Харьков: Фолио, 2000. 285 с.
18. Baeza J.J., Ramis-Ramos G. // Talanta. 1996. V. 43. № 9. P. 1579.
19. Lee J.H., Byrne R.H. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1992. V. 56. № 6. P. 1127.
20. Milero F.J. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1992. V. 56. № 16. P. 3123.
21. Klungness G.D., Byrne R.H. // Polyhedron. 2000. V. 19. № 1. P. 99.
22. Джуринский Б.Ф. // Журн. неорган. химии. 1980. Т. 25. № 1. С. 79.
23. Choppin G.R. // J. Alloys Compd. 1997. № 249. P. 1.
24. Helm L., Merbach A.E. // Eur. J. Solid State. Inorg. Chem. 1991. V. 28. № 25. P. 245.
25. Yamaguchi T., Nomura M., Wakita H., Ohtaki H. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. № 8. P. 5153.
26. Miyakawa K., Kaizy Y., Hobayashi H. // Faraday Trans. I. 1988. V. 84. № 8. P. 1517.

Сдано в набор 16.03.2004 г.

Офсетная печать

Усл. печ. л. 10.0

Подписано к печати 21.05.2004 г.

Тираж 186 экз.

Усл. кр.-отт. 2.0 тыс.

Зак. 8439

Формат бумаги 60 × 88¹/₂

Уч.-изд. л. 10.5

Бум. л. 5.0

Учредители: Российской академии наук,
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Адрес издателя: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерperiодика"

Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6