

УДК 541.49 + 546.651 + 543.257.1

ХИМИЯ

Н. А. ДОБРЫНИНА, Л. И. МАРТЫШЕНКО, Л. В. АГЕЕВА,
академик В. И. СПИЦЫН

СМЕШАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ, ОБРАЗОВАННЫЕ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ
С ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ И ВИННОЙ КИСЛОТАМИ

При ионообменном разделении редкоземельных элементов (Ln, р.з.э.) успешно применяется (1) смешанный элюант, содержащий этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТК, H₄A) и винную кислоту (H₂T). Можно предположить, что благодаря высокому координационному числу ионов р.з.э. — 9, 10 и 11 — в такой системе могут образоваться смешанные комплексы, в которых ион р.з.э. удерживает одновременно остаток ЭДТК A⁴⁻ и тартрат-ион T²⁻. Литературные данные

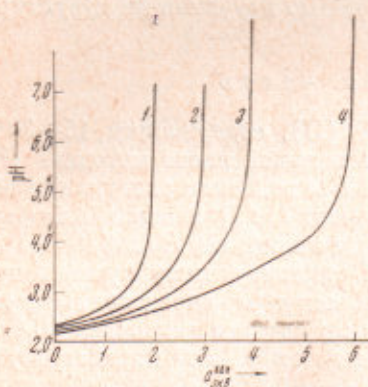


Рис. 1. Кривые рН-титрования растворов LnCl₃ — Na₂H₂A — H₂T.
 $C_{Ln^{3+}}^0 = C_{Na_2H_2A}^0 = 2 \cdot 10^{-3}$ мол/л;
 $C_{H_2T}^0 = x \cdot 2 \cdot 10^{-3}$ мол/л; $x = 0$ (1),
0,5 (2), 1,0 (3), 2,0 (4)

и тартрат-ион T²⁻. Литературные данные подтверждают справедливость такого предположения. Так, смешанные комплексы р.з.э., в которых одним из лигандов является аминополикарбоновая кислота, а другим — моно- или бидентатный лиганд, были изучены Томпсоном (2). Кроме того, для неодима обнаружен в растворе смешанный комплекс, содержащий ЭДТК и лимонную кислоту (3). Смешанные комплексы р.з.э. с ЭДТК и винной кислотой не описаны в литературе. Однако можно было предположить, что из-за значительной разницы в устойчивости однородных комплексов (lg K_{LnA} имеют порядок 15—18 (4), а lg K_{LnT} 3—4 (5)) образование смешанного комплекса протекает по стадиям: 1) Ln³⁺ + A⁴⁻ ⇌ LnA⁻; 2) LnA⁻ + T²⁻ ⇌ LnAT³⁻. Тогда в качестве основной характеристики смешанного комплекса можно использовать величину его константы образования K_f = [LnAT³⁻]/[LnA⁻][T²⁻].

Предварительно нами было показано методом спектрографии (6), что в системе NdCl₃ — Na₂H₂A — H₂T образуется смешанный комплекс состава NdAT³⁻, имеющий K_f ~ 10². В настоящей работе методом рН-метрии определены значения K_f комплексов LnAT³⁻ для всех р.з.э.

Расчет K_f проводили по методу потенциометрических поверхностей (м.п.п.) (7). Этот метод обработки данных рН-титрования был выбран потому, что он позволяет независимо определить значения равновесных концентраций всех компонентов, необходимых для расчета K_f. Кроме того, м.п.п. — единственный метод расчета, который дает возможность непосредственно по данным рН-титрования найти изменение числа частиц в растворе в ходе титрования.

Для расчета K_f необходимо определить равновесные концентрации [LnAT³⁻], [LnA⁻] и [T²⁻]. Концентрацию свободного тартрат-иона рассчитывали по данным серии кривых титрования растворов с переменной концентрацией винной кислоты (рис. 1). Измеряя площади S под кривыми

титрования рис. 1, получили зависимость $S = f(\alpha_{H_2T})$ при $pH = \text{const}$ (рис. 2). По методу наименьших квадратов (м.н.к.) рассчитывали значения частных производных $\frac{\partial S}{\partial \alpha} (pH)$, а затем по формуле м.н.п. (7) — концентрацию $[T^{2-}]$. $pT = pC_{H_2T}^0 - 2pH + pK_1^H K_2^H - \frac{\partial S}{\partial \alpha}$, где $C_{H_2T}^0$ — исходная концентрация H_2T ; K_1^H и K_2^H — константы кислотной диссоциации H_2T , равные $10^{-2,94}$ и $10^{-4,91}$ (5). Данные об изменении числа частиц можно получить, титруя растворы состава $Ln^{3+} : Na_2H_2A : H_2T = 1 : 1 : 1$ и $1 : 1 : 2$ в переменном объеме ($v = 50, 100, 250, 500$ мл). Были измерены

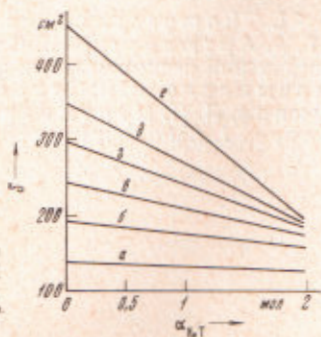


Рис. 2

Рис. 2. Площади S под кривыми титрования системы $LnCl_3 : Na_2H_2A : H_2T = 1 : 1 : 1$. pH : $a - 3$; $b - 3,5$; $c - 4,0$; $d - 4,5$; $e - 5,0$; $e - 6,0$

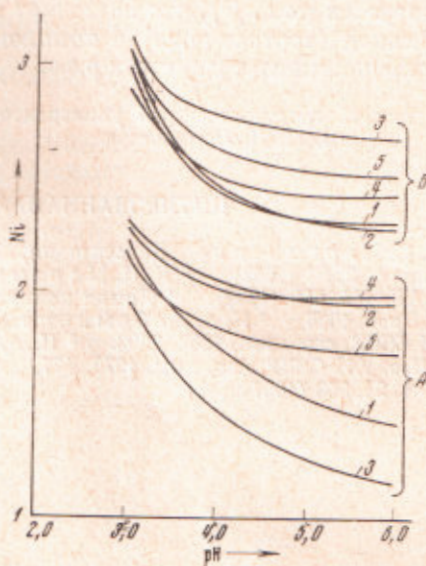


Рис. 3

Рис. 3. Изменение числа частиц в ходе титрования систем $LnCl_3 : Na_2H_2A : H_2T = 1 : 1 : 1$ (A) и $1 : 1 : 2$ (B). 1 — La, 2 — Nd, 3 — Sm, 4 — Ho, 5 — Tu

площади под кривыми титрования при различном разведении, рассчитаны по м.н.к. значения частных производных $\frac{\partial S}{\partial \lg v} (pH)$ и по формуле $[LnAT^{3-}]_{pH} = \frac{1}{2} \frac{\partial S}{\partial \lg v}$ вычислены значения равновесных концентраций смешанного комплекса. Значения $\partial S / \partial \lg v$ при $pH = \text{const}$ равны изменению числа частиц N в растворе $N_0 - N(pH)$ в ходе титрования. Можно предположить различные типы изменения числа частиц от N_0 в начале титрования до $N_{\text{нов}}$ в точке эквивалентности согласно реакциям:

N_0	Возможные реакции	$N_{\text{нов}}$
3	$Ln^{3+} + A^{4-} + T^{2-} \begin{cases} \longrightarrow LnAT^{3-} \\ \longrightarrow LnA^- + T^{2-} \end{cases}$	1 2
	4	$Ln^{3+} + A^{4-} + 2T^{2-} \begin{cases} \longrightarrow LnAT^{3-} + T^{2-} \\ \longrightarrow LnA^- + 2T^{2-} \\ \longrightarrow \frac{1}{2}LnA^- + \frac{1}{2}LnT^{2+} + \frac{1}{2}A^{4-} + \frac{3}{2}T^{2-} \end{cases}$

Как видно из приведенной схемы, $N_{\text{нов}}$ будет наименьшим в том случае, когда образуется смешанный комплекс. Данные рис. 3 показывают, что в растворах, содержащих р.з.э., ЭДТК и H_2T в молярном соотношении $1 : 1 : 1$ и $1 : 1 : 2$, смешанный комплекс $LnAT^{3-}$ сосуществует с бинарным комп-

лексом LnA^- . Значения логарифмов K_f комплексов для растворов состава 1 : 1 : 1 равны:

La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
3,4	3,1	3,0	2,6	3,2	3,6	3,0	3,5	3,2	3,3	3,2	3,3	3,1	3,1

Средняя ошибка определения составляет $\pm 0,1$ единицы $\lg K$.

Значения $\lg K_f$ невысоки и сопоставимы по порядку величины с $\lg K_{\text{уст}}$ монотартратов р.з.э. (⁵), что позволяет предположить, что вступление второго лиганда (тартрат-иона) в комплекс не нарушает структуры исходного этилендиаминтетраацетата р.з.э.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
2 II 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. И. Мартыненко, Диссертация, М., 1959. ² L. Thompson, J. Jorgaas, *Inorg. Chem.*, **2**, 89 (1963). ³ Л. И. Мартыненко, Г. А. Артюхина, В. И. Спицын, *ДАН*, **185**, 600 (1969). ⁴ Химия комплексных соединений редкоземельных элементов, Киев, 1966. ⁵ Н. А. Добрынина, Л. И. Мартыненко, В. И. Спицын, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 2203. ⁶ Н. А. Добрынина, Л. И. Мартыненко и др., *Изв. АН СССР, сер. хим.* **1970**, 477. ⁷ J. Lefevre, *J. Chim. phys., et phys.-chim. biol.*, **54**, 553 (1957).