

УДК 546.633.38

ХИМИЯ

Т. В. ШЕСТАКОВА, З. Н. ПРОЗОРОВСКАЯ, Л. Н. КОМИССАРОВА,
академик В. И. СПИЦЫН

ГЛИКОЛЯТЫ СКАНДИЯ

Сведения о соединениях скандия с гликолевой кислотой в литературе отсутствуют. Настоящая работа посвящена изучению условий синтеза гликолятов скандия, их некоторых свойств, а также изучению комплексообразования ионов скандия с гликолевой кислотой в растворе.

Гликолят скандия был синтезирован путем взаимодействия горячего раствора 0,7 *M* хлорида скандия с 3-кратным избытком гликолевой кислоты при pH 2—3. Образовавшийся белый осадок отфильтровывали через стеклянный фильтр № 3, промывали водой и спиртом, высушивали в эксикаторе на CaCl_2 и анализировали на содержание металла, углерода и водорода методом элементного микроанализа. Содержание металла определялось также методом трилонометрического титрования. Ниже приводятся средние данные из 4—5 определений, отличающиеся не более чем на 0,2—0,4 %.

Найдено %: Sc 14,60; C 23,40; H 4,18; O 57,82;

Sc : C : H : O = 1 : 6 : 12,9 : 11,5

$\text{Sc}(\text{HOCH}_2\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вычислено %: Sc 14,70; C 23,60; H 4,25; O 57,45;

Sc : C : H : O = 1 : 6 : 13 : 11

Таким образом, состав синтезированного продукта отвечает формуле $\text{Sc}(\text{HOCH}_2\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Отсутствие гидролизovaných форм иона скандия, таких как ScOH^{2+} или $\text{Sc}(\text{OH})_2^+$, было подтверждено результатами потенциометрического титрования гликолята скандия 0,1 *N* HCl в присутствии *F*-ионов.

Полученное вещество представляет собой белый мелкокристаллический порошок. По данным рентгенографического анализа, его кристаллическая решетка характеризуется индивидуальным набором межплоскостных расстояний. Схема рентгенограммы гликолята скандия, снятая на рентгеновской установке УРС-50И на Cu K_α -излучении, представлена на рис. 1.

Синтезированный дигидрат гликолята скандия термически неустойчив. Его разложение при нагревании на воздухе изучалось с применением дериватографа ОД-101 и весов непрерывного взвешивания. Изменение структуры вещества устанавливалось методом рентгенофазового анализа. Состав промежуточных продуктов термического разложения определялся методом элементного микроанализа. Разложение $\text{Sc}(\text{HOCH}_2\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ начинается уже при 100° C и протекает в 3 стадии (табл. 1, рис. 2), которым отвечает один эндотермический и два экзотермических эффекта (рис. 2).

Как показал анализ промежуточных продуктов термического разложения дигидрата гликолята скандия (табл. 2), полученных на основе термогравиметрического анализа, на первой стадии в интервале температур 100—220° отделяются две молекулы воды и образуется безводный глико-

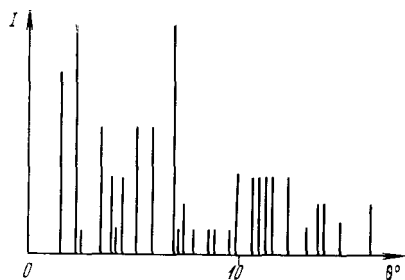


Рис. 1. Рентгенограмма гликолята скандия $\text{Sc}(\text{HOCH}_2\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Таблица 1

Данные термического анализа дигидрата гликолята скандия на воздухе

Т-ра эффектов на кривых, °С		Интервал т-р, соответств. потере массы по кривой д.т.г., °С	Убыль массы, вес. %		Состав промежуточных продуктов
д.т.а.	д.т.г.		найдено	вычислено	
165 (—)	160	100—220	11,2	11,8	Se (HOCH ₂ COO) ₃
290 (+)	300	220—310	33,6	33,7	Se ₂ O (HOCH ₂ COO) ₄
410 (+)	405	310—420	77,6	77,5	Se ₂ O ₃

Таблица 2

Результаты анализа продуктов термического разложения

Т-ра, °С	Убыль массы, %		Содержание вес. %				Соотношение Sc : C : H : O	Состав промежуточных продуктов
	найдено	вычислено	Sc	C	H	O		
204	12,4	11,8	16,70	26,69	3,37	53,24	1:6:9,1:8,9	Sc (HOCH ₂ COO) ₃
310	34,6	33,7	22,54	23,40	2,50	51,56	1:4:5,2:6,75	Sc ₂ O (HOCH ₂ COO) ₄
420	77,6	77,5	—	—	—	—	—	Sc ₂ O ₃

лят скандия; на второй стадии (220—310°) происходит частичное удаление органической молекулы и образование гликолята скандия состава Sc₂O (HOCH₂COO)₄, и, наконец, при температуре выше 300° органическая часть удаляется полностью и начинается кристаллизация Sc₂O₃. При этом эндотермические эффекты удаления органической части молекулы маскируются большим экзотермическим эффектом сгорания продуктов разложения. Как показали данные рентенофазового анализа, оба промежуточных продукта являются рентеноаморфными.

На спектрометре UR-10 в диапазоне частот 400—4000 см⁻¹ были сняты и.к. спектры поглощения исходного гликолята скандия и продуктов его термического разложения. Образцы готовились в виде суспензий в вазелиновом масле и гексахлорбутadiене. Для сравнения был снят спектр гликолевой кислоты и гликолята натрия. Обсуждение и.к. спектров гликолятов скандия и отнесение частот сделано в соответствии с работами (1-5), в которых изучались и.к. спектры гликолятов щелочных металлов, некоторых d-переходных элементов в 2-валентном состоянии, а также выполнен анализ колебательного спектра гликолят-нона.

Особенностью и.к. спектров всех гликолятов скандия является интенсивная полоса поглощения в области 1590—1610 см⁻¹, которую следует отнести к антисимметричному валентному колебанию карбоксильной группы ν_{as}COO. Это указывает на наличие взаимодействия COO-группы со скандием. С другой стороны, в и.к. спектрах Sc (HOCH₂COO)₃·2H₂O и Sc (HOCH₂COO)₃ обращает на себя внимание довольно интенсивная узкая полоса в области 1070—1100 см⁻¹, принадлежащая сложному колебанию, в которое значительный вклад вносит изменение связи C—OH (OH — гидроксил) (5). Сдвиг этой полосы в низкочастотную область примерно на 20 см⁻¹ по сравнению со спектрами гликолевой кис-

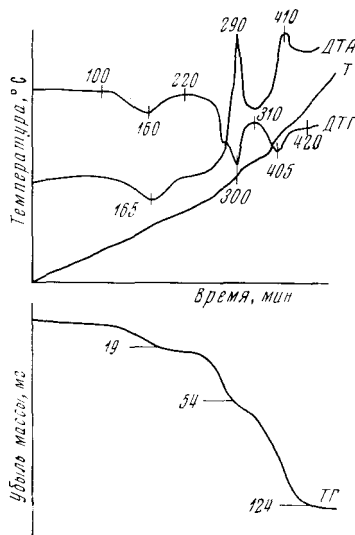


Рис. 2. Дериватограмма Sc (HOCH₂COO)₃·2H₂O, снятая на воздухе. Скорость нагрева 10 град/мин.

лоты и гликолята натрия является доказательством участия спиртовой группы кислоты в образовании координационной связи со скандием. Повышение частоты этой же полосы в спектре $\text{Sc}_2\text{O}(\text{HOCH}_2\text{COO})_4$, вероятно, связано с ослаблением или отсутствием координационной связи $\text{Sc} - \text{OH}$ в данном соединении.

Положение прочих полос в и.-к. спектрах гликолятов скандия, за исключением низкочастотных ($400-700 \text{ см}^{-1}$), близко к их положению в спектрах гликолятов двухвалентных металлов (⁴), в структуре которых образуются пятичленные хелатные циклы. Детальное отнесение полос поглощения в области $400-700 \text{ см}^{-1}$ затруднительно без проведения расчета, поскольку здесь располагаются частоты сложных колебаний с участием

связи $\text{Sc}-\text{O}$ и деформации хелатного цикла

$$\text{SC} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{O}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{O}-\text{C}=\text{O} \end{array} \cdot$$

Следует заме-

тить, что эти частоты наиболее чувствительны к природе металла — комплексообразователя и, в общем, их положение заметно отличается от и.-к. спектров других гликолятов.

В области валентных колебаний OH в и.-к. спектре $\text{Sc}(\text{HOCH}_2\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наблюдаются три полосы с максимумами поглощения 3075 , 3200 и 3350 см^{-1} . При обезвоживании образца две последние полосы исчезают. Это позволило отнести полосы поглощения 3200 и 3350 см^{-1} к симметричному и антисимметричному валентным колебаниям воды соответственно. По данным термогравиметрии и и.-к. спектроскопии можно предположить, что обе молекулы воды структурно эквивалентны и участвуют в образовании межмолекулярных водородных связей. Наличие полосы поглощения 1650 см^{-1} ($\delta \text{H}_2\text{O}$) в $\text{Sc}(\text{HOCH}_2\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и отсутствие ее в безводном гликоляте скандия свидетельствует о кристаллизационном характере воды.

Таким образом, из рассмотрения и.-к. спектров исходного гликолята скандия и продуктов его термического разложения следует допустить существование в $\text{Sc}(\text{HOCH}_2\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Sc}(\text{HOCH}_2\text{COO})_3$ устойчивых хелатных циклов $\text{H}_2\text{C}-\text{C}=\text{O}$.



Изучение комплексообразования ионов скандия с гликолевой кислотой в растворе проводилось металл-индикаторным методом с индикатором ксиленоловым оранжевым (KO). Исследования проводились в хлорнокислых растворах в области $\text{pH } 1,7-2,5$ при ионной силе, равной $0,1$. О комплексообразовании судили по изменению оптической плотности в системе $\text{ScKO} - \text{гликолевая кислота}$, где ScKO — окрашенный комплекс скандия с ксиленоловым оранжевым. Концентрация металла в различных сериях составляла $3,2 \cdot 10^{-5}$ и $4,3 \cdot 10^{-5}$ мол/л, а молярное отношение KO к металлу было постоянным и равным $0,46^*$.

Как известно из литературных данных (^{6, 7}), скандий с ксиленоловым оранжевым может образовывать два комплекса состава $1:1$ и $1:2$. При избытке металла в широком интервале pH образуется комплекс состава $1:1$, отвечающий формуле ScH_2R^- , pK нестойкости которого равен $13,04$ (⁶). На спектрофотометре «Specord UVVIS» нами было изучено поведение этого комплекса в присутствии гликолевой кислоты. Оптическая плотность

* Оптическую плотность измеряли после установления равновесия на спектрофотометре СФ-4А при длине волны 555 мμ в кювете с $l = 10 \text{ мм}$. Раствором сравнения служила вода; pH растворов контролировали pH -метром ЛПУ-01 со стеклянным электродом.

окрашенного комплекса заметно понижается при введении 50-кратного избытка гликолевой кислоты. При этом на кривой светопоглощения, кроме полосы поглощения ScKO при 555 мμ, появляется полоса поглощения свободного кси-

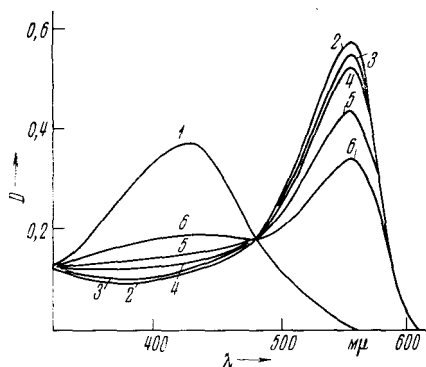


Рис. 3. Спектры поглощения растворов KO (1), комплекса Sc с KO (2), комплекса ScKO в присутствии гликолевой кислоты различной концентрации (3-6). 1 — $2,4 \cdot 10^{-5}$ мол/л KO ; 2 — $3,2 \cdot 10^{-5}$ мол/л $\text{Sc}^{3+} + 1,5 \cdot 10^{-5}$ мол/л KO ; [НОСН₂СООН] · 10^3 мол/л: 3 — 1,1; 4 — 2,2; 5 — 8,8; 6 — 17,8

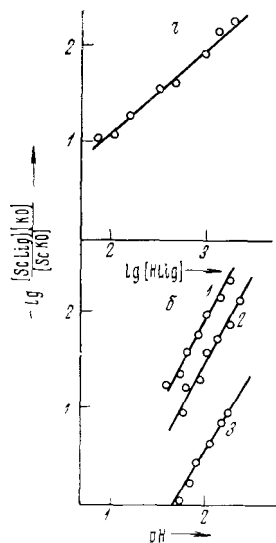
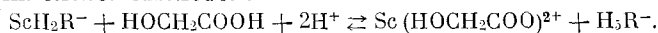


Рис. 4. Расчет логарифмическим методом числа координированных лигандов при pH 2,3 (а) и ионов водорода, участвующих в реакции (б), б — [НОСН₂СООН] · 10^3 мол/л: 1 — 2,2; 2 — 10,0; 3 — 22,0; $\text{tg } \alpha = 2$

ленолювого оранжевого с λ_{max} 440 мμ (рис. 3). Эти изменения в спектре обусловлены тем, что в присутствии кислоты комплекс скандия с ксиленоловым оранжевым частично разрушается вследствие образования комплекса скандия с гликолевой кислотой. Исследование зависимости светопоглощения окрашенного комплекса от концентрации кислоты при постоянном pH раствора позволило определить состав образующегося комплекса скандия с гликолевой кислотой. Как видно из рис. 4а, $\text{tg } \alpha = 1$, следовательно, в растворе с pH 2,3 скандий образует с гликолевой кислотой простейший комплекс состава 1:1. Было определено также количество водородных ионов, принимающих участие в реакции. Для этого изучали зависимость светопоглощения растворов, содержащих постоянные количества окрашенного комплекса и гликолевой кислоты, от pH растворов (рис. 4б). Нужную величину pH создавали хлорной кислотой и едким натром без применения буферных растворов.

Зная число водородных ионов, участвующих в реакции ($\text{tg } \alpha$), и состав образующего комплекса, можно записать схему комплексообразования скандия с гликолевой кислотой:



Следовательно, в растворе с концентрацией скандия 10^{-5} мол/л и гликолевой кислоты 10^{-3} мол/л при pH 2,3 образуется единственный комплекс скандия с гликолевой кислотой $\text{Sc}(\text{НОСН}_2\text{СОО})^{2+}$.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
29 XI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Bolard, J. Chim. phys. et. phys. chim. biol., 62, 887 (1965).
- ² C. Duval, J. Lecomte, Bull. Soc. chim. France, 10, 180 (1943).
- ³ J. Peyches, Bull. Soc. chim. France, 2, 2195 (1935).
- ⁴ K. Nakamoto, P. J. McCarthy, B. Minetti, Spectrochim. acta, 21, 379 (1965).
- ⁵ А. В. Котов, Л. А. Грибов, ЖПС, 10, 1 (1969).
- ⁶ В. П. Антонович, В. А. Назаренко, ЖАХ, 23, 1143 (1968).
- ⁷ В. П. Кумок, В. В. Серебрянников, ЖНХ, 11, 90 (1966).