

УДК 546.65

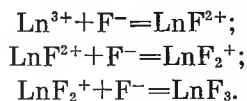
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. Н. КОРОЛЕВА, С. А. ГАВА, академик АН УССР Н. С. ПОЛУЭКТОВ,
А. И. КИРИЛЛОВ, М. Э. КОРНЕЛЛИ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ ЛАНТАНИДОВ С ФТОР-ИОНАМИ

При спектрофотометрическом определении одних лантанидов (Ln) в присутствии других применение фторида в качестве неокрашенного конкурирующего лиганда для повышения селективности метода дает возможность устранить реакцию ионов лантанидов с невысокими атомными номерами (¹⁻³). В связи с этим представляло интерес получить данные, характеризующие взаимодействие между ионами лантанидов и фтор-ионами.

При добавлении фторидов в возрастающей концентрации к раствору соли лантанида возможно последовательное прохождение следующих реакций:



Конечной стадией реакции является образование осадка нерастворимого фторида.

В литературе имеется сравнительно мало данных, характеризующих величины констант устойчивости комплексов LnF^{2+} или произведение растворимости PP_{LnF_3} . Так, приводятся значения PP_{LaF_3} , полученные потенциометрическим методом (⁴); PP_{LaF_3} и PP_{EuF_3} , найденные с помощью ионоселективного электрода (⁵). Данные о растворимости фторидов лантанидов в воде и фтористоводородной кислоте имеются в (^{6, 7}). Немногочисленные сведения о константах устойчивости комплексов LnF^{2+} (⁸⁻¹²). В основном они получены рН-потенциометрическим для YF^{2+} и LaF^{2+} (^{8, 9}) или ионообменным методом для CeF^{2+} (¹⁰). Электромиграционному исследованию комплексов LnF^{2+} посвящена работа (¹¹).

В настоящем исследовании были определены $K_{\text{уст. монофторидных комплексов}}$ и произведения растворимости LnF_3 для всего ряда лантанидов, исключая Pm, и иттрия. В работе использовали фтор-селективный электрод на основе монокристалла LaF_3 с примесью EuF_2 (¹³). Установка собрана нами в соответствии с (¹⁴). Внутренний раствор фтор-селективного электрода представляет 0,1 М раствор NaCl и 0,1 М NaF. В качестве внутреннего электрода сравнения был взят Ag/AgCl электрод. Потенциал измеряли с помощью потенциометра рН-метра 340 относительно хлорсеребряного электрода. Показания собранного электрода находились в соответствии с нернстовской функцией $E = E_0 + (RT/z_i F) \ln a_i$ до концентрации фтора $1 \cdot 10^{-6}$ М. Время установления потенциала в зависимости от концентрации фтора изменялось от 1 до 10 мин.

Растворы хлоридов редкоземельных элементов готовили из высокочистых окислов (99,99%) путем обработки их соляной кислотой и выпариванием досуха. Титр раствора устанавливали комплексонометрически. Раствор фторида натрия готовили из реактива квалификации «ч.д.а.» и хранили в полиэтиленовой посуде. Измерение рН производили с помощью рН-метра ЛПУ-01.

Техника измерений заключалась в следующем. При определении констант устойчивости к раствору соли лантанида с конечной концентрацией

$5 \cdot 10^{-4}$ М добавляли переменные количества NaF в интервале концентраций от 0 до $1 \cdot 10^{-4}$ М и измеряли изменение потенциала фтор-селективного электрода. По калибровочному графику находили $[F^-]$ — концентрацию свободных фтор-ионов. Концентрацию ионов лантанида и монофторида лантанида определяли по формулам $[LnF^{2+}] = C_F - [F^-]$ и $[Ln^{3+}] = C_{Ln} - [LnF^{2+}]$, где C_{Ln} и C_F — взятые концентрации компонентов. Константу устойчивости рассчитывали по уравнению

$$K_{уст} = [LnF^{2+}] / [Ln^{3+}][F^-].$$

При определении произведения растворимости PP_{LnF_3} концентрация фтор-иона бралась в некотором избытке по отношению к концентрации лантанида. Количество связанного в осадок фтора $= C_F - [F^-]$, связанного лантанида $= \frac{C_F - [F^-]}{3}$, откуда $[Ln^{3+}] = C_{Ln} - \frac{C_F - [F^-]}{3}$. Расчет вели по формуле

$$PP_{LnF_3} = [Ln^{3+}][F^-]^3.$$

Все измерения производили при ионной силе растворов 0,02 и температуре $20 \pm 0,2^\circ \text{C}$ при значениях $pH \sim 4$ и 6.

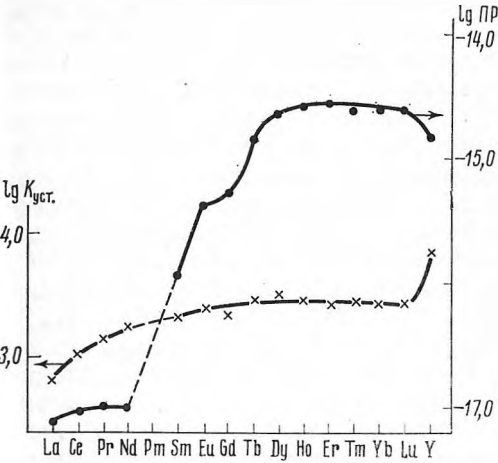


Рис. 1. Зависимость $lg K_{уст}$ и $lg PP_{LnF_3}$ от рода лантанида

Таблица 1

Значения констант устойчивости комплексных соединений LnF^{2+} и произведения растворимости LnF_3

Лантанид	$lg K_{уст}$		$-lg PP_{LnF_3}$	
	найдено	лит. данные	найдено	лит. данные
La	$2,82 \pm 0,12$	$2,75^{(11)}$ $2,77^{(9)}$ $2,60^{(12)}$	$17,12 \pm 0,04$	$17,65^{(4)}$ $17,82^{(5)}$
Ce	$3,00 \pm 0,15$	$4,00^{(10)}$ $3,15^{(12)}$ $3,20^{(11)}$	$17,06 \pm 0,05$	
Pr	$3,15 \pm 0,10$		$17,00 \pm 0,06$	
Nd	$3,24 \pm 0,10$		$17,08 \pm 0,04$	
Sm	$3,30 \pm 0,10$		$15,96 \pm 0,20$	
Eu	$3,36 \pm 0,08$	$3,40^{(12)}$ $3,35^{(11)}$	$15,38 \pm 0,10$	$16,21^{(5)}$
Gd	$3,34 \pm 0,06$	$3,43^{(12)}$	$15,32 \pm 0,10$	
Tb	$3,44 \pm 0,04$		$14,87 \pm 0,15$	
Dy	$3,48 \pm 0,10$		$14,59 \pm 0,20$	
Ho	$3,45 \pm 0,05$		$14,61 \pm 0,21$	
Er	$3,42 \pm 0,08$		$14,53 \pm 0,16$	
Tm	$3,44 \pm 0,10$	$3,58^{(11)}$	$14,61 \pm 0,21$	
Yb	$3,42 \pm 0,06$		$14,58 \pm 0,14$	
Lu	$3,42 \pm 0,10$		$14,57 \pm 0,12$	
Y	$3,81 \pm 0,10$	$3,91^{(12)}$ $3,88^{(8)}$ $3,43^{(11)}$	$14,81 \pm 0,10$	

Брались средние значения из 7—8 определений. Полученные результаты представлены в табл. 1 и на рис. 1. В таблице также приводятся значения констант устойчивости монофторидных комплексов и произведения растворимости LnF_3 , полученные в других работах.

Как видно из приведенных данных, $K_{\text{уст}}$ монофторидных комплексов изменяются в ряду лантанидов в пределах одного порядка величины. От лантана до неодима они несколько повышаются по величине, а затем остаются почти одинаковыми во всем ряду лантанидов. Для иттрия $K_{\text{уст}}$ несколько выше. Произведение растворимости для LnF_3 приблизительно одной величины для элементов от La до Nd, почти прямолинейно возрастает от Nd до Dy и в пределах остальных элементов остаются постоянными (рис. 1). Произведение растворимости для элементов иттриевой подгруппы на 2,5 порядка выше, чем для элементов цериевой подгруппы от La до Nd, что и объясняет пригодность использования фторида натрия в качестве маскирующего агента элементов цериевой подгруппы.

Из данных табл. 1 видно, что полученные нами данные удовлетворительно совпадают с приводимыми в литературе значениями $K_{\text{уст}}$ и произведениями растворимости, определенными другими методами.

Лаборатории Института общей и неорганической химии
Академии наук УССР
Одесса

Поступило
24 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Полуэктов, М. А. Санду, ЖАХ, т. 25, 8, 1510 (1970). ² Н. С. Полуэктов, Р. С. Лауэр, М. А. Санду, ЖАХ, т. 25, 11, 2118 (1970). ³ Г. Н. Королева, Н. С. Полуэктов, А. И. Кириллов, Докл. АН УССР, сер. Б, № 2, 150 (1976). ⁴ Kuan Pau, Shu-Ching Hsin, Ming-Long Lee, J. Chin. Chem. Soc., v. 21, 1, 1 (1974). ⁵ J. J. Lingane, Anal. Chem., v. 40, 6, 935 (1968). ⁶ Н. С. Николаев, Ш. А. Абдурахманов, Х. Ш. Джуроев, ЖНХ, т. 19, 4, 1133 (1974). ⁷ Д. Д. Икрами, Г. В. Комилова, В сб. Химия в Таджикистане, Душанбе, «Дониш», 1974, стр. 232. ⁸ Г. Б. Сейфер, ЖНХ, т. 4, 12, 2832 (1959). ⁹ J. Bjerrum, G. Schwarzenbach, L. G. Sillen, Stability Constants, Part II, London, 1958. ¹⁰ S. W. Mayer, S. D. Schwartz, J. Am. Chem. Soc., v. 73, 1, 222 (1951). ¹¹ Т. П. Макарова, А. В. Степанов, Б. И. Шестраков, ЖНХ, т. 18, 6, 1485 (1973). ¹² A. Ariz, S. J. Lyle, J. Inorg. Chem., v. 32, 2383 (1970). ¹³ Дж. Росс, В сб. Ионоселективные электроды, М., «Мир», 1972, стр. 80. ¹⁴ J. J. Lingane, Anal. Chem., v. 39, 8, 881 (1967).