Академия наук СССР
Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова

На правах рукописи

М. Г. ПАНОВА

«ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИТТРИЯ И ЦЕРИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель —
доктор химич. наук. — И. Е. БРЕЖНЕВА

Москва — 1961 год

Академия наук СССР
Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова

На правах рукописи

М. Г. ПАНОВА

«ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИТТРИЯ И ЦЕРИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель —
доктор химич. наук. — И. Е. БРЕЖНЕВА

Москва — 1961 год

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР просит Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты за 10 дней будет опубликовано в газете «Вечерняя Москва».

Защита предполагается в июне месяце

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Отделения химических наук АН СССР.

Дата рассылки автореферата 26/IV-61 г.

Ученый секретарь ИОНХ
канд. хим. наук (М. А. ГЛУШКОВА).

Исследование процесса комплексообразования иттрия и церия в водных растворах

Развитие производства редкоземельных элементов (р. з. э.) и повышение их роли в технике вызвало еще больший интерес к изучению свойств этих элементов и, прежде всего, их поведения в водных растворах.

Большое значение имеет знание тех конкретных химических форм, в которых данный элемент присутствует в растворе, соотношение между этими формами и изменение этого соотношения под влиянием тех или иных причин.

Целью настоящей работы являлось исследование образования комплексных ионов р. з. э. в водном растворе на примере иттрия и отчасти церия с лигандами $C_2O_4^{=}$, $SO_4^{=}$, NO_3^{-} и Cl^{-}. Эти ионы часто присутствуют в водных растворах и, в частности, играют существенную роль в процессах выделения индивидуальных радиоэлементов из смеси продуктов деления.

Изучение процесса комплексообразования иттрия и церия с оксалат-ионом

Для исследования оксалатных комплексов иттрия и церия мы воспользовались методом измерения растворимости труднорастворимых оксалатов р. з. э.

Для изучения растворимости оксалатов мы осаждали оксалат иттрия или церия из раствора нитрата иттрия или церия с концентрациями металла $\sim 10^{-4}$М. Полученный осадок выдерживался в течение $\sim$ 7 дней в контакте с раствором оксалата, ионная сила которого была равна $\sim$ 0,1.

Стехиометрическая концентрация оксалата поддерживалась близкой к 0,05 М. На основании полученной зависимости растворимости оксалатов иттрия и церия от pH раствора мы

определили состав и константы устойчивости оксалатных комплексов этих элементов.

Установлено, что в исследованной области концентраций оксалат-иона ($10^{-2} \div 10^{-6}$M) образуюся комплексные ионы:

$$Ce(C_2O_4)^+,\ Ce(C_2O_4)_2^-,\ Ce(C_2O_4)_3^{3-} \text{ и}$$

$$Y(C_2O_4)^+,\ Y(C_2O_4)_2^-,\ Y(C_2O_4)_3^{3-}.$$

Для расчета констант комплексообразования по данным растворимости мы использовали разработанный нами вариант графического метода Силлена и Дирсена, примененный этими авторами для исследования комплексообразования по данным распределения вещества между двумя жидкими фазами. Наш метод основан на графическом представлении экспериментальных данных в виде следующей зависимости:

$$\log[Me]_{общ.} + {}^3/_2 \log a_{C_2O_4^=} = A + \log[1 + y\beta^2 + y^2\beta^2 + y^3]$$

где: $A = {}^1/_2 \log S - \log \gamma_3$.

Здесь S — произведение растворимости оксалата церия или иттрия,

γ_3 — коэффициент активности 3-х зарядного иона,

$a_{C_2O_4^=}$ — активность оксалат иона,

$[Me]_{общ.}$ — общая концентрация металла в растворе,

$y = 10^a \cdot a_{C_2O_4^=}$,

a и β — параметры, через которые выражаются константы равновесия комплексообразования:

$$\varkappa_n = 10^{an} \cdot \beta^{n(N-n)}$$

n — число лигандов, координируемых вокруг иона металла при образовании данного комплекса,

N — координационное число насыщенного комплекса.

При выполнении расчетов мы вводили два параметра a и β (подобно тому, как это делали Силлен и Дирсен), а также (в параллельных расчетах) три параметра (по числу неизвестных констант устойчивости комплексов).

В таблице 1 представлены величины констант устойчивости оксалатных комплексов церия и иттрия, рассчитанных с двумя и тремя параметрами и произведения растворимости оксалатов церия и иттрия.

Таблица № 1.

Термодинамические константы устойчивости (суммарные) комплексных соединений ($\varkappa$) церия и иттрия с оксалат-ионом и произведения растворимости (S) оксалатов церия и иттрия.

		Метод 2-х параметров			Метод 3-х параметров		
элемент	S	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa_3$	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa_3$
иттрий	$2 \cdot 10^{-27}$	4.10^5	$2 \cdot 10^9$	$0,9.\ 10^{11}$	$5 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^9$	$0,9.\ 10^{11}$
церий	$2 \cdot 10^{-26}$	2.10^5	$5 \cdot 10^8$	$1,6.\ 10^{10}$	$1,1 \cdot 10^5$	$7,2 \cdot 10^8$	$1,6.\ 10^{10}$

Из табл. № 1 следует, что величины констант устойчивости оксалатных комплексов церия и иттрия, рассчитанные методами 2-х и 3-х параметров, имеют довольно близкие значения. Такое совпадение показывает, что в данном случае для расчета констант комплексообразования достаточно двух параметров.

Исследование комплексных соединений иттрия с оксином методом экстракции

Для изучения комплексообразования иттрия с нитратом, сульфатом и хлоридом метод растворимости оказался практически непригодным, поскольку соответствующие соединения иттрия слишком хорошо растворимы.

Исследование процесса образования комплексов в указанных системах было произведено методом экстракции.

Сущность этого метода заключается в измерении коэффициентов распределения вещества между водным раствором и органическим растворителем при различных концентрациях комплексообразователя.

Преимуществом метода экстракции является отсутствие твердой фазы, благодаря чему значительно быстрее достигается истинное равновесие между фазами и намного ускоряются измерения по сравнению с методом осаждения.

Для определения констант комплексообразования методом экстракции необходимо, чтобы изучаемое вещество распределялось между двумя фазами. При этом, в случае сульфатных, нитратных и хлоридных комплексов иттрия, наиболее удобным оказалось применение метода сдвига равновесия, при котором

в систему вводится соответствующий адденд, образующий экстрагируемое соединение с изучаемым элементом. Зная константы комплексообразования последнего с этим аддендом, по сдвигу равновесия нетрудно определить и константы образования неэкстрагируемых комплексов.

В качестве вспомогательной системы мы исследовали 8-оксихинолят иттрия, распределяющийся между хлороформом и водным раствором солей соответствующего состава.

Исследование комплексов иттрия с оксином представляло самостоятельную задачу, в ходе решения которой нам встретились осложнения, обусловленные склонностью иттрия к гидролизу и полимеризации.

Для устранения влияния гидролиза иттрия мы производили измерения коэффициентов распределения следующим методом: к водному 3М раствору перхлората натрия, содержащему иттрий и имеющему pH ~ 7, приливали раствор оксина в хлороформе. Фазы перемешивали в течение 15 мин. и после отстаивания разделяли. Водную фазу, содержащую гидролитические формы иттрия, отбрасывали, а органическую фазу приводили в контакт с водным раствором (не содержащим иттрия), для которого производили измерение коэффициента распределения. Этот метод обеспечивает удаление продуктов гидролиза иттрия, образующихся при приготовлении исходного водного раствора в результате местных избытков щелочи.

Мы исследовали также влияние концентрации иттрия на его коэффициент распределения. При концентрации $\leqslant 10^{-7}$ коэффициент распределения иттрия практически не зависит от его количества. При значениях концентрации иттрия $> 10^{-7}$ коэффициент распределения возрастает с ее увеличением, что указывает на полимеризацию в органической фазе (образование димера $(YA_3)_2$.

Во избежание полимеризации мы проводили все опыты при концентрации иттрия $\leqslant 10^{-7}$.

Концентрации оксина в хлороформе во всех опытах равнялись 0,5М. Ионная сила водной фазы была равна трем. Опыты проводились при температуре 20°С.

На основании полученных экспериментальных данных было установлено, что в условиях наших опытов гидролитические комплексы иттрия в водной фазе практически отсутствуют, а полимеризацией в органической фазе можно пренебречь. Исходя из этого мы принимаем, что в водной фазе иттрий присутствует в виде ионов Y^{3+} и трех комплексов с оксином: YA^{2+},

YA_2^+ и YA_3, в органической фазе иттрий присутствует в виде незаряженного комплекса, в состав которого входит YA_3 и который может содержать также недиссоциированные молекулы оксина. Специальные опыты показали, что в среднем на одну частицу иттриевого комплекса в органической фазе приходится 0,5 молекулы недиссоциированного оксина.

Чтобы убедиться в отсутствии отрицательных комплексов, мы предприняли определение знака заряда химических форм иттрия в растворе методом электрофореза на бумаге. Опыты показали, что для оксинатной системы характерны только положительные комплексы.

Расчет констант комплексообразования иттрия с оксином производили графическим методом «двух параметров», незначительно изменив его и методом наименьших квадратов. Расчетные данные по константам устойчивости представлены в таблице 2.

Таблица № 2.

Константы устойчивости оксинатных комплексов иттрия, рассчитанные двумя независимыми методами.

	Графический метод		Аналитический метод
	2 параметра	3 параметра	метод наименьших квадратов
$\varkappa_1$	8,15 ± 0,14	8,27	8.50
$\varkappa_2$	14,90 ± 0,25	14,73	14,46
$\varkappa_3$	20,25 ± 0,35	20,25	20,00

Исследование диссоциации оксина в 3М перхлоратном растворе

Диссоциация оксина в водных растворах хорошо изучена. Однако, измеренные значения констант диссоциации относятся к сравнительно низким значениям ионной силы. В связи с исследованием комплексов оксина с иттрием оказалось необходимым определить значения констант диссоциации этого комплексообразователя при ионной силе, равной трем.

При решении этой задачи мы воспользовались методом экстракции.

Для исследования диссоциации оксина мы измеряли изменение коэффициента распределения оксина между хлороформом и 3М водным раствором $NaClO_4$ в зависимости от величины pH последнего.

Содержание оксина в водной и органической фазах анализировали путем измерения интенсивности окраски оксинатного комплекса меди на спектрофотометре. Для этого мы добавляли к анализируемым растворам соль меди в избытке.

Как известно, медь в виде оксинатного комплекса полностью экстрагируется в интервале pH=2,7—7,0. При определении меди с помощью оксина последний берут в избытке. В нашем случае использовалась медь для калориметрического определения оксина и поэтому в избытке бралась медь.

Затем при помощи полученных данных, рассчитали константы диссоциации оксина:

$$pK_1 = -5{,}57 \pm 0{,}08$$

$$pK_2 = -9{,}03 \pm 0{,}08$$

Изучение комплексообразования иттрия с нитрат-, хлорид-, сульфат-ионами

Для исследования комплексов иттрия с ионами нитрата, сульфата и хлорида в исследуемую нами оксинатную систему вводили соответственно ионы $SO_4^{=}$, NO_3^- и Cl^- и замеряли коэффициент распределения иттрия в зависимости от концентрации последних в тех же условиях, что и для оксинатной системы. Опыты показали, что присутствие ионов $SO_4^{=}$, NO_3^-, Cl^- в системе вызывает уменьшение коэффициента распределения иттрия вследствие образования неэкстрагируемых комплексов. Нами установлено, что иттрий образует с ионами нитрата и хлорида ряд комплексных форм вплоть до максимально координационно-насыщенных ионов $Y(NO_3)_6^{3-}$ и $Y(Cl)_6^{3-}$. Насыщенный сульфатный комплекс иттрия содержит три иона сульфата: $Y(SO_4)_3^{3-}$. Заряд комплексных форм иттрия с ионами $SO_4^{=}$ мы определили методом электрофореза на бумаге. Полученные данные показали, что для сульфатной системы в области высоких концентраций ионов $[SO_4^{=}]>0{,}3M$ существуют только отрицательные комплексы, в области $[SO_4^{=}]<0{,}3M$ существуют и положительные, и отрицательные комплексы.

Методом ионного обмена мы получили качественное подтверждение существования иттрия в 3М $NaNO_3$ в виде отрицательных ионов.

Для расчета констант комплексообразования, полученных по данным смещения равновесия, мы разработали специальный вариант метода 2-х параметров. Расчетные данные представлены в таблице 3.

Таблица № 3.

Константы устойчивости иттрия с сульфат-, нитрат- и хлорид-ионами

Адденд	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa_3$	$\varkappa_4$	$\varkappa_5$	$\varkappa_6$
$SO_4^=$	89	2550	22900	—	—	—
NO_3^-	0,68	0,51	0,41	0,36	0,33	0,34
cl^-	0,89	0,73	0,55	0,38	0,23	0,13

Выводы

1. Измерена растворимость оксалатов иттрия и церия в зависимости от концентрации оксалат-иона в растворе. Определены произведения растворимости (S) оксалатов: $S_{Ce_2(C_2O_4)_3} = 2{,}5 \cdot 10^{-26}$, $S_{Y_2(C_2O_4)_3} = 2{,}5 \cdot 10^{-27}$ при ионной силе, равной 0,13 и температуре 20°С.

По зависимости растворимости оксалатов иттрия и церия от pH раствора определены состав и устойчивость оксалатных комплексов этих элементов: $Ce(C_2O_4)^+$, $Ce(C_2O_4)_2^-$, $Ce(C_2O_4)_3^{3-}$ и $Y(C_2O_4)^+$, $Y(C_2O_4)_2^-$, $Y(C_2O_4)_3^{3-}$, термодинамические константы устойчивости которых соответственно равны: $2 \cdot 10^5$; $5 \cdot 10^8$; $1{,}6 \cdot 10^{10}$ и $4 \cdot 10^5$; $2 \cdot 10^9$; $0{,}9 \cdot 10^{11}$.

Для расчета констант комплексообразования использованы видоизмененный метод Силлена и Дирсена и графический метод, подобный этому методу, но с введением числа параметров (трех), равного числу искомых констант.

3. Исследована экстракция микроколичеств иттрия раствором оксина в хлороформе из 3М перхлоратного раствора. Разработан метод определения коэффициентов распределения, устраняющий влияние гидролиза на результаты измерений.

4. При исходных концентрациях иттрия $\leqslant 10^{-7}$М экстракция происходит в виде оксината YA_3. При концентрациях иттрия $>10^{-7}$М экстрагируется преимущественно диметр $(YA_3)_2$. В состав экстрагируемого комплекса входит также в среднем 0,5 молекулы недиссоциированного оксина.

5. Методом экстракции определены состав и концентрационные константы устойчивости оксинатных комплексов иттрия:

$$YA^{+2}; \quad YA_2^{+}; \quad YA_3;$$
$$\log \varkappa_1 = 8{,}15 \pm 0{,}14; \quad \log \varkappa_2 = 14{,}90 \pm 0{,}25; \quad \log \varkappa_3 = 20{,}25 \pm 0{,}35.$$

Сопоставлены три различных метода расчета констант. Показано, что графический метод Силлена и Дирсена дает результаты близкие к данным, полученным методом наименьших квадратов.

6. Использован метод исследования комплексообразования в растворе основанный на изменении равновесия распределения вещества между двумя жидкими фазами в результате образования неэкстрагируемых комплексов.

7. Разработан метод расчета констант комплексообразования, представляющий видоизменение метода Силлена и Дирсена. Установлено, что иттрий образует с ионами нитрата и хлорида ряд комплексных форм вплоть до максимально координационно-насыщенных ионов:

$$YNO_3^{2+},\ Y(Na_3)_2^{-}\ .\ .\ .\ .\ Y(Na_3)_6^{3-} \text{ и}$$

$$Y(Cl)^{2+},\ Y(Cl)_2^{-}\ .\ .\ .\ .\ .\ Y(Cl)_6^{3-};$$

с ионом сульфата — $Y(SO_4)^{+}$, $Y(SO_4)_2^{-}$, $Y(SO_4)_3^{3-}$;

8. Определены концентрационные константы комплексообразования иттрия с ионами сульфата, хлорида и нитрата при постоянной ионной силе, равной трем.

$\varkappa_1 = 89$; $\varkappa_2 = 2550$; $\varkappa_3 = 22900$ $SO_4^{=}$

$\varkappa_1 = 0{,}89$; $\varkappa_2 = 0{,}73$; $\varkappa_3 = 0{,}55$; $\varkappa_4 = 0{,}38$; $\varkappa_5 = 0{,}23$; $\varkappa_6 = 0{,}13$ Cl^{-}

$\varkappa_1 = 0{,}68$; $\varkappa_2 = 0{,}51$; $\varkappa_3 = 0{,}41$; $\varkappa_4 = 0{,}36$; $\varkappa_5 = 0{,}33$; $\varkappa_6 = 0{,}34$ NO_3^{-}

9. Методом экстракции исследована диссоциация оксина в 3М перхлорате натрия при температуре 22°С. Определены константы диссоциации оксина:

$$pK_1 = 5{,}57 \pm 0{,}08$$

$$pK_2 = 9{,}03 \pm 0{,}08$$

10. Методом электромиграции ионов иттрия в перхлоратных растворах в присутствии оксинат-иона установлено, что оксин образует с иттрием положительные комплексы в области pH>4. В присутствии сульфат-иона при $[SO_4^{=}] > 0{,}3$ М существуют только отрицательные комплексы, в области $[SO_4^{=}] < 0{,}3$М существуют и положительные, и отрицательные комплексы.

11. Рассчитаны соотношения между комплексными формами металла со всеми изученными аддендами в зависимости от концентрации последних.

Публикации по материалам диссертации.

1. М. Г. Панова, В. И. Левин, Н. Е. Брежнева. Радиохимия **2**, 2, 197 (1960).
2. М. Г. Панова, Н. Е. Брежнева, В. И. Левин. Радиохимия **2**, 2, 208 (1960).
3. М. Г. Панова, В. И. Левин. Радиохимия **2**, 5, 568 (1960).
4. М. Г. Панова, В. И. Левин, Н. Е. Брежнева. Радиохимия **3**, 1, 52 (1961).

Т-03897 от 22/IV—61 г. Тип. МИИТ. Зак. 725. Тир. 150.