



УДК 546.65.07+546.65.04

## Иминодисукцинаты редкоземельных элементов

Г. Н. Макушова

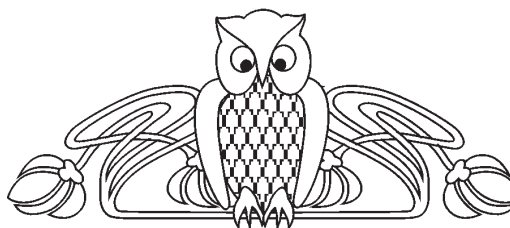
Макушова Галина Николаевна, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, gmakushova@mail.ru

Синтезированы иминодисукцинаты редкоземельных элементов (РЗЭ). Исходными веществами служили иминодиянтарная кислота и хлориды РЗЭ. Иминодиянтарную кислоту растворяли в 15%-ном растворе аммиака. Затем к хлоридам соответствующих РЗЭ добавляли по каплям раствор аммонийной соли иминодиянтарной кислоты. рН полученных растворов доводили до 3 добавлением раствора аммиака, при этом наблюдалось обильное выпадение осадков иминодисукцинатов РЗЭ. Состав полученных соединений отвечает общей формуле  $MeHC_8H_7O_8N \cdot nH_2O$ , где  $Me = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, n = 1-5$ . Полученные соединения индивидуализированы методами химического анализа, рентгенографии и термогравиметрии. Рентгенографическое исследование показало, что полученные соединения являются индивидуальными кристаллическими веществами, кристаллизующимися в двух структурных группах. Термогравиметрическое исследование подтвердило состав кристаллогидратов и показало, что разложение протекает в 2 стадии – дегидратация и разложение безводных солей. Состав конечных продуктов разложения подтвержден рентгенографически. Изучена растворимость иминодисукцинатов в воде в интервале температур 25–60°C. Иминодисукцинаты относятся к малорастворимым соединениям. Изменение величины растворимости в зависимости от температуры и РЗЭ носит немонотонный характер.

**Ключевые слова:** иминодисукцинаты, комплексы РЗЭ, термогравиметрический анализ, рентгенографический анализ, растворимость в воде.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-1-18-21>

Важной задачей современной неорганической химии является поиск новых комплексобразующих агентов, которые обладали бы набором свойств, обеспечивающих их широкое практическое применение. Одним из таких агентов является диянтарная кислота и ее соли и производные. Например, этилендиянтарная кислота используется в качестве хелатообразующего агента для селективного осаждения свинца из продуктов его плавильной обработки с целью выделения следовых количеств индия, содержащегося в свинцовой руде [1]. Эффективность осаждения свинца при использовании этилендиянтарной кислоты составляет до 82%. Замещенные диянтарные кислоты, включая иминодиянтарную кислоту,



также позволяют повысить мобильность биологически важных микроэлементов, таких как железо, в средах, где происходит рост растений. Например, в статье [2] сообщается, что замещенные янтарные кислоты в щелочной среде образуют растворимые комплексы железа, тем самым увеличивая его мобильность и ускоряя рост редиса. Иминодиянтарная кислота может использоваться для удаления тяжелых металлов из окружающей среды. Так, в статье [3] сообщается, что данная кислота образует прочные комплексы с ионами тяжелых металлов, что позволяет осаждать до 98% меди (II), 82% железа (III), 67% никеля (II) и 55% кобальта (II), содержащихся в сточных водах промышленных предприятий. Данная кислота также успешно использовалась для очистки зараженной радиоактивным цезием почвы после аварии АЭС в г. Фукусима (Япония) [4].

Таким образом, иминодиянтарная кислота является эффективным комплексообразователем и является биodeградируемой, что открывает широкие возможности для ее применения в области химии РЗЭ. Анализ литературных данных показал, что иминодисукцинаты РЗЭ изучены только в растворе, а в твердом виде получен только иминодисукцинат неодима [5]. В настоящей работе приведены данные по получению иминодисукцинатов РЗЭ и некоторые их физико-химические характеристики.

### Материалы и методы

Исходными веществами для получения иминодисукцинатов РЗЭ служили иминодиянтарная кислота и хлориды РЗЭ. Иминодиянтарная кислота плохо растворима в воде, поэтому ее растворяли в 15%-ном растворе аммиака. Затем к хлоридам соответствующих РЗЭ добавляли по каплям раствор аммонийной соли иминодиянтарной кислоты. рН полученных растворов доводили до 3 добавлением раствора аммиака, при этом наблюдалось обильное выпадение осадков иминодисукцинатов РЗЭ. После кристаллизации в течение суток осадок отфильтровывали и отмывали от ионов  $Cl^-$ .

Согласно данным элементного анализа, полученные соединения являются кристаллогидратами состава  $MeHC_8H_7O_8N \cdot nH_2O$ . Результаты элементного анализа приведены в табл. 1.



Таблица 1

Результаты элементного анализа иминодисукцинатов РЗЭ ( $L = C_8H_7O_8N^{4-}$ )

Формула химического соединения	Содержание, %							
	Металл		Углерод		Водород		Азот	
	Рассчитано	Найдено	Рассчитано	Найдено	Рассчитано	Найдено	Рассчитано	Найдено
LaHL · 3H <sub>2</sub> O	31,65	31,96	21,87	21,95	3,19	3,21	3,19	3,23
CeHL · 2H <sub>2</sub> O	33,18	33,52	21,82	21,95	2,84	2,91	2,84	2,95
PrHL · 5H <sub>2</sub> O	29,55	29,65	20,13	20,28	3,77	3,85	2,93	3,01
NdHL · 4H <sub>2</sub> O	31,22	31,43	20,78	21,00	3,46	3,61	3,03	3,08
SmHL · 2H <sub>2</sub> O	34,76	34,85	22,20	22,45	2,78	2,85	3,24	3,31
GdHL · 2H <sub>2</sub> O	36,37	36,45	21,12	21,52	2,72	2,82	3,25	3,31
TbHL · 4H <sub>2</sub> O	33,18	33,48	20,04	20,54	3,36	3,44	2,92	3,31
DyHL · 3H <sub>2</sub> O	34,98	34,98	20,75	20,90	3,03	3,20	3,03	3,15
HoHL · 2H <sub>2</sub> O	36,74	36,90	21,48	21,52	2,68	2,71	3,13	3,21
ErHL · H <sub>2</sub> O	38,60	38,71	22,26	22,31	2,32	2,41	3,25	3,35

Для подтверждения индивидуальности иминодисукцинатов РЗЭ данные вещества были исследованы рентгенографически. Исследование проводили по методу Дебая–Шеррера. Съемку дифрактограмм осуществляли на дифрактометре ДРОН-2. В качестве источника

излучения служила трубка БСВ-4 с медным зеркалом анода. Межплоскостные расстояния рассчитывали с помощью таблиц Гиллера [6]. Значения межплоскостных расстояний и интенсивностей рефлексов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Значения межплоскостных расстояний и интенсивностей рефлексов иминодисукцинатов РЗЭ ( $L = C_8H_7O_8N^{4-}$ )

LaHL · 3H <sub>2</sub> O		CeHL · 2H <sub>2</sub> O		PrHL · 5H <sub>2</sub> O		NdHL · 4H <sub>2</sub> O		SmHL · 2H <sub>2</sub> O	
$d, \text{Å}$	$I_{\text{отн}}$	$d, \text{Å}$	$I_{\text{отн}}$	$d, \text{Å}$	$I_{\text{отн}}$	$d, \text{Å}$	$I_{\text{отн}}$	$d, \text{Å}$	$I_{\text{отн}}$
–	–	–	–	10,80	25	10,75	30	10,78	27
8,50	90	7,18	100	8,07	50	8,05	80	3,06	100
6,10	70	5,98	100	6,46	40	6,45	50	6,49	50
–	–	–	–	5,59	30	5,58	35	5,56	40
4,83	60	4,86	60	4,57	100	4,56	100	4,55	100
3,81	20	3,80	46	3,80	20	3,80	20	3,79	15
3,65	40	3,63	49	–	–	–	–	–	–
3,45	35	3,50	50	3,50	20	3,49	19	3,48	15
2,85	100	2,80	37	2,65	28	2,60	20	2,55	17
GdHL · 2H <sub>2</sub> O		TbHL · 4H <sub>2</sub> O		DyHL · 3H <sub>2</sub> O		HoHL · 2H <sub>2</sub> O		ErHL · H <sub>2</sub> O	
–	–	–	–	10,90	17	10,79	25	10,79	35
8,49	88	7,18	100	8,06	56	8,06	61	8,06	100
6,09	76	5,99	100	6,48	38	6,47	40	6,47	50
–	–	–	–	5,61	34	5,58	35	5,57	45
4,82	63	4,84	59	4,58	100	4,55	100	4,60	100
3,80	19	3,82	45	3,71	17	3,39	21	–	–
3,65	39	3,66	50	–	–	–	–	3,65	32
3,48	35	3,49	50	3,52	12	3,49	19	–	–
2,83	100	2,83	41	2,58	25	2,60	19	2,82	27



### Результаты и их обсуждение

Из сравнения межплоскостных расстояний иминодисукцинатов РЗЭ видно, что соли празеодима, неодима, самария, диспрозия, гольмия и эрбия образуют одну изоструктурную группу. Соли лантана, церия, гадолиния и тербия несколько отличаются от этой группы. Значения межплоскостных расстояний исходных компонентов иминодисукцината аммония и хлоридов РЗЭ отсутствуют в полученных соединениях, что позволяет сделать вывод об их индивидуальности.

Для подтверждения состава кристаллогидратов иминодисукцинатов РЗЭ и изучения их термической устойчивости было проведено термическое и термогравиметрическое исследование соединений. Исследование проводилось на венгерском дериватографе ОД-103 в политермическом режиме в интервале температур 20–1000 °С. Результаты анализа кривой изменения массы (ТГ) и дифференциальных кривых изменения температуры (ДТА) и массы (ДТГ) приведены в табл. 3.

Таблица 3

Основные термические и термогравиметрические данные процесса термического разложения иминодисукцинатов РЗЭ ( $L = C_8H_7O_8N^{4-}$ )

Соединение	I стадия – дегидратация			II стадия – разложение			Расчет на конечный продукт, %	
	Температурный интервал, °С	Максимум по ДТА, °С	Максимум по ДТГ, °С	Температурный интервал, °С	Максимум по ДТА, °С	Максимум по ДТГ, °С	Теоретический	По ТГ
LaHL · 3H <sub>2</sub> O	60–210	130	120	210–790	290, 460, 700	360	35,6	36,0
CeHL · 2H <sub>2</sub> O	40–240	140	120	240–700	380	340	40,8	40,0
PrHL · 5H <sub>2</sub> O	40–220	120	110	220–700	380, 590	370, 410	35,7	35,0
NdHL · 4H <sub>2</sub> O	60–240	150	140	240–790	300, 470, 720	290, 420	36,4	36,0
SmHL · 2H <sub>2</sub> O	70–240	140	130	240–720	370, 470, 670	370	40,3	39,5
GdHL · 2H <sub>2</sub> O	100–220	150	140	220–750	400, 510	400	35,8	36,0
TbHL · 4H <sub>2</sub> O	70–220	150	140	220–780	400, 430	390	39,3	40,0
DyHL · 3H <sub>2</sub> O	100–250	170	160	250–760	390, 510	390	40,3	40,5
HoHL · 2H <sub>2</sub> O	100–220	170	140	220–700	230, 380, 520	380	42,0	42,0
ErHL · H <sub>2</sub> O	100–220	180	170	220–790	280, 410, 500	400	44,4	45,0

Как видно из табл. 3, разложение иминодисукцинатов РЗЭ протекает однотипно. На кривых ТГ нет четких площадок, а лишь небольшие перегибы, отвечающие существованию безводных солей. Очевидно, это связано с тем, что дегидратация происходит одновременно с разложением соли. Дегидратация солей происходит в области температур 40–100 °С. Интенсивное разложение солей наблюдается в области температур 210–790 °С. В этой области наблюдаются эндотермические эффекты, переходящие в сложные экзотермические, вызванные наложением двух процессов – разложения (эндотермический процесс) и окисления продуктов разложения (экзотермический процесс), причем последний является преобладающим.

Для подтверждения состава конечных продуктов разложения иминодисукцинатов РЗЭ было проведено изотермическое прокалывание при 900 °С. Полученные продукты подвергли рентгенофазовому анализу. Идентификация с помощью электронной базы данных ASTM показала, что конечные продукты разложения представляют собой оксиды состава Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где Me = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er; а также CeO<sub>2</sub>,

Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> и Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Расчет на конечный продукт подтвердил состав полученных кристаллогидратов.

Определена величина растворимости иминодисукцинатов РЗЭ в воде при температурах 25, 40 и 60 °С. Результаты по изучению температурной растворимости солей в воде представлены в табл. 4.

Таблица 4

Температурная зависимость растворимости иминодисукцинатов РЗЭ в воде (г безводной соли в 100 г воды)

Иминодисукцинат	Температура, °С		
	25	40	60
La	0,13	0,13	0,13
Ce	0,08	0,07	0,08
Pr	0,14	0,14	0,14
Nd	0,27	0,27	0,27
Sm	0,15	0,15	0,15
Gd	0,03	0,03	0,04
Tb	0,02	0,03	0,03
Dy	0,15	0,17	0,27
Ho	0,16	0,16	0,23
Er	0,14	0,16	0,30



Как видно из табл. 4, иминодисукцинаты РЗЭ относятся к малорастворимым соединениям. Величина растворимости в зависимости от температуры и РЗЭ носит немонотонный характер.

Таким образом, синтезированные иминодисукцинаты РЗЭ представляют большой интерес как для развития собственно координационной химии, так и для решения чисто прикладных задач, так как они могут найти применение в нефтегазовой промышленности, сельском хозяйстве, пищевой промышленности и медицине.

### Список литературы

1. Sawai H., Rahman I. M. M., Tsukagoshi Y., Wasabayashi T., Maki T., Mizutani S., Hasegawa H. Selective recovery of indium from lead-smelting dust // *Chemical Engineering Journal*. 2015. Vol. 277. P. 219–228. DOI: 10.1016/j.cej.2015.04.112
2. Hasegawa H., Rahman M. A., Saitou K., Kobayashi M., Oku-

mura C. Influence of chelating ligands on bioavailability and mobility of iron in plant growth media and their effect on radish growth // *Environmental and Experimental Botany*. 2011. Vol. 71. P. 345–351. DOI: 10.1016/j.envexpbot.2011.01.004

3. Kołodyńska D. Iminodisuccinic acid as a new complexing agent for removal of heavy metal ions from industrial effluents // *Chemical Engineering Journal*. 2009. Vol. 152. P. 277–288.
4. Sawai H., Rahman I. M. M., Lu C., Begum Z. A., Saito M., Hasegawa H. Extractive decontamination of cesium-containing soil using a biodegradable aminopolycarboxylate chelator // *Microchemical Journal*. 2017. Vol. 134. P. 230–236. DOI: 10.1016/j.cej.2009.05.002
5. Муратова Н. Н., Мартыненко Л. И. Изучение комплексообразования редкоземельных элементов с этилендиаминдигидратной кислотой методом pH-метрического титрования // *Журнал неорганической химии*. 1979. Т. 24, № 6. С. 1543–1545.
6. Гиллер Я. Л. Таблицы межплоскостных расстояний : в 2 т. Т. 2 : Никелевый, медный, молибденовый и серебряный аноды. М. : Недра, 1966. 362 с.

### Образец для цитирования:

Макушова Г. Н. Иминодисукцинаты редкоземельных элементов // *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2019. Т. 19, вып. 1. С. 18–21. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-1-18-21>

### Rare Earth Metal Iminodisuccinates

#### G. N. Makushova

Galina N. Makushova, <https://orcid.org/0000-0002-5768-5595>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya Str., Saratov 410012, Russia, gmakushova@mail.ru

Iminodisuccinates of several rare earth metals (REM) have been synthesized as a result of reaction between freshly prepared ammonia iminodisuccinate and REM chloride solutions at pH 3. According to element analysis data, the chemical composition of synthesized salts is  $\text{MeHC}_8\text{H}_7\text{O}_8\text{N} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , where Me = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er,  $n = 1-5$ . Synthesized compounds were further analyzed via X-ray diffraction and thermogravimetric analysis. According to X-ray data, REM iminodisuccinates form well-defined crystals in two distinct isostructural groups. Thermal decomposition of such compounds have two stages – dehydration and decomposition of anhydrous to corresponding REM oxides. The composition of final production of thermal decomposition is proved by X-ray crystallographic data. Solubility of synthesized compounds in water within the temperature range of 25–60 °C has also been studied. Iminodisuccinates have low water solubility that may vary depending on the nature of REM ion and temperature.

**Keywords:** iminodisuccinates, REM complexes, thermogravimetric analysis, X-ray diffraction analysis, water solubility.

### References

1. Sawai H., Rahman I. M. M., Tsukagoshi Y., Wasabayashi T., Maki T., Mizutani S., Hasegawa H. Selective

recovery of indium from lead-smelting dust. *Chemical Engineering Journal*, 2015, vol. 277, pp. 219–228. DOI: 10.1016/j.cej.2015.04.112

2. Hasegawa H., Rahman M. A., Saitou K., Kobayashi M., Okumura C. Influence of chelating ligands on bioavailability and mobility of iron in plant growth media and their effect on radish growth. *Environmental and Experimental Botany*, 2011, vol. 71, pp. 345–351. DOI: 10.1016/j.envexpbot.2011.01.004
3. Kołodyńska D. Iminodisuccinic acid as a new complexing agent for removal of heavy metal ions from industrial effluents. *Chemical Engineering Journal*, 2009, vol. 152, pp. 277–288.
4. Sawai H., Rahman I. M. M., Lu C., Begum Z. A., Saito M., Hasegawa H. Extractive decontamination of cesium-containing soil using a biodegradable aminopolycarboxylate chelator. *Microchemical Journal*, 2017, vol. 134, pp. 230–236. DOI: 10.1016/j.cej.2009.05.002
5. Muratova N. N., Martynenko L. I. Izuchenie kompleksobrazovaniya redkozemel'nykh ehlementov s ehtilendiamindiyantarnoj kislotoj metodom pH-metricheskogo titrovaniya [Study of complexing of rare earths with ethylenediaminedisuccinic acid by the method of pH-metric titration]. *Zhurnal Neorganicheskoy Khimii*, 1979, vol. 24 (6), pp. 1543–1545 (in Russian).
6. Giller Ya. L. *Tablitsy mezhploskostnykh rasstoyaniy : v 2 t. T. 2: Nikeleviy, medniy, molibdenoviy i serebryaniy anody* [Interplanar spacing tables: in 2 vol. Vol. 2. Nickel, copper, molybdenum and silver anodes]. Moscow, Nedra Publ., 1996. 362 p. (in Russian).

### Cite this article as:

Makushova G. N. Rare Earth Metal Iminodisuccinates. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2019, vol. 19, iss. 1, pp. 18–21 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-1-18-21>