



УДК 546.65+546.470

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ РЗЭ С О-ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Г.Н. Макушова, Е.Е. Воронщикова

Саратовский государственный университет,
кафедра общей и неорганической химии
E-mail: MakushovaGN@mail.ru

Потенциометрическим методом исследовано комплексообразование редкоземельных элементов (РЗЭ) La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm и Yb с о-фталевой кислотой при температуре 298 К и ионной силе $\mu = 0,2$ (KCl). Обнаружено существование комплексных частиц состава MHA^{2+} и MA^+ , где М – РЗЭ; $A = C_8H_4O_4^{2-}$. Определены области pH существования комплексов и константы их устойчивости.

Complexation of Rare-Earth Elements with O-Phthalic Acid in Aqueous Solutions

G.N. Makushova, E.E. Voronshchikova

Complexation of the rare-earth elements (REE) La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb with o-phthalic acid was studied potentiometrically at 298 K and an ionic strength of 0.2 (KCl). Complex species MHA^{2+} and MA^+ , M being REE and $A = C_8H_4O_4^{2-}$, were detected. The pH range and stability constants of the complexes were established.

Важнейшее место в современной химии РЗЭ занимает исследование комплексных соединений РЗЭ с органическими кислотами. Соединения РЗЭ, обладая биологической активностью, находят применение в медицине. Особое место они занимают среди антикоагулянтов [1]. Эти вещества снижают свертывание крови при прямом контакте с кровью и при внутривенном введении. За последнее время интерес к соединениям РЗЭ как антикоагулянтам получил новое развитие. Установлено, что введение различных соединений РЗЭ в полимерные материалы придает последним противотромбические свойства при контакте с кровью. Это открывает новые возможности при изготовлении зондов, катеторов, трубок и других деталей аппаратов так называемого экстракорпорального кровообращения. В связи с этим изучение поведения соединений РЗЭ в водной среде является актуальным.



Для исследования процесса комплексообразования было проведено pH-метрическое титрование систем хлоридов РЗЭ с о-фталевой кислотой при соотношении металл – лиганд 1:1 раствором щелочи КОН и ионной силе раствора $\mu = 0,2$ (KCl). Исходные концентрации компонентов равны $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

На рис. 1 в качестве примера приведены кривые титрования кислоты и смесей раствора кислоты и хлорида иттербия.

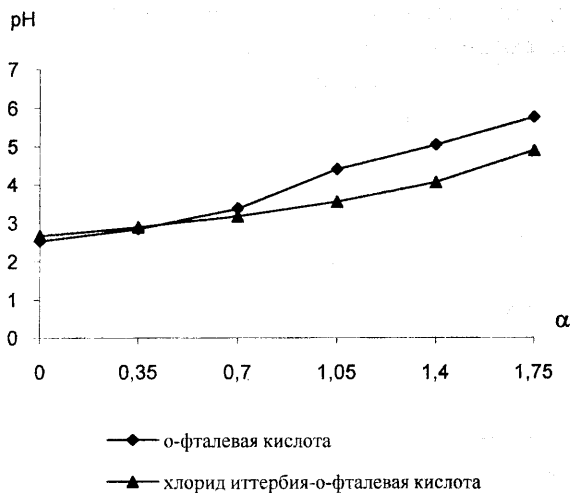
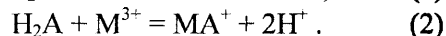


Рис. 1. Кривые титрования систем

Как видно, кривая титрования системы хлорид иттербия – о-фталевая кислота лежит ниже кривой титрования самой кислоты, что свидетельствует о протекании процесса комплексообразования. Такая закономерность была обнаружена для всех 13 элементов.

Процесс комплексообразования фталевой кислоты и иона РЗЭ может быть описан следующими уравнениями:





Константы устойчивости образующихся комплексов характеризуются уравнениями:

$$K_{\text{MHA}} = \frac{[\text{MHA}^{2+}]}{[\text{M}^{3+}][\text{HA}^{-}]},$$

$$K_{\text{MA}} = \frac{[\text{MA}^{+}]}{[\text{M}^{3+}][\text{A}^{2-}]}.$$

Для расчета констант устойчивости использовался алгебраический метод Чаберека и Мартелла [2].

Для определения $K_{\text{уст}}$ находят концентрацию свободного лиганда, зная общую концентрацию лиганда в растворе C_A и концентрацию свободного лиганда, связанного в комплексе.

При титровании смеси растворов хлорида металла и кислоты гидроксидом калия в растворе могут находиться в равновесии следующие частицы: H_2A , HA^{-} , M^{3+} , MA^{+} , OH^{-} , H^{+} , Cl^{-} , A^{2-} . Тогда уравнения материального баланса и электронейтральности будут иметь следующий вид:

$$C_A = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^{-}] + [\text{A}^{2-}] + [\text{MA}^{+}], \quad (3)$$

$$C_M = [\text{M}^{3+}] + [\text{MA}^{+}], \quad (4)$$

$$[\text{HA}^{-}] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^{-}] + 3C_M = 3[\text{M}^{3+}] + [\text{MA}^{+}] + [\text{H}^{+}] + \alpha C_A, \quad (5)$$

где α – число эквивалентов основания, приходящихся на 1 моль кислоты; C_A – общая концентрация лиганда в растворе; αC_A – концентрация катионов прибавленного основания.

Произведем алгебраические преобразования. Умножим каждый член уравнения (3) на 2 и сложим это уравнение с уравнением (5), получим

$$2[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^{-}] + [\text{OH}^{-}] + [\text{H}^{+}] = C_A[2 - \alpha]. \quad (6)$$

Выразим $[\text{H}_2\text{A}]$ и $[\text{HA}^{-}]$ через $[\text{A}^{2-}]$:

$$[\text{HA}^{-}] = \frac{[\text{H}^{+}][\text{A}^{2-}]}{K_2},$$

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{[\text{H}^{+}]^2[\text{A}^{2-}]}{K_1K_2}$$

и подставим в уравнение (6):

$$2 \frac{[\text{H}^{+}]^2[\text{A}^{2-}]}{K_1K_2} + \frac{[\text{H}^{+}][\text{A}^{2-}]}{K_2} =$$

$$= [\text{OH}^{-}] - [\text{H}^{+}] + C_A(2 - \alpha),$$

$$[\text{A}^{2-}] \left(2 \frac{[\text{H}^{+}]^2}{K_1K_2} + \frac{[\text{H}^{+}]}{K_2} \right) =$$

$$= [\text{OH}^{-}] - [\text{H}^{+}] + C_A(2 - \alpha). \quad (7)$$

Решим уравнение (7) относительно $[\text{A}^{2-}]$:

$$[\text{A}^{2-}] = \frac{(2 - \alpha)C_A + [\text{H}^{+}] - [\text{OH}^{-}]}{2 \frac{[\text{H}^{+}]^2}{K_1K_2} + \frac{[\text{H}^{+}]}{K_2}}. \quad (8)$$

Подставим значение $[\text{H}_2\text{A}]$ и $[\text{HA}^{-}]$ в уравнение (3) и решим его относительно $[\text{MA}^{+}]$:

$$[\text{MA}^{+}] = C_A - [\text{A}^{2-}] \left(\frac{[\text{H}^{+}]^2}{K_1K_2} + \frac{[\text{H}^{+}]}{K_2} + 1 \right). \quad (9)$$

Тогда, учитывая (9), получаем из уравнения (4):

$$[\text{M}^{3+}] = C_M - C_A + [\text{A}^{2-}] \left(\frac{[\text{H}^{+}]^2}{K_1K_2} + \frac{[\text{H}^{+}]}{K_2} + 1 \right),$$

таким образом, мы выразили $[\text{M}^{3+}]$, $[\text{A}^{2-}]$ и $[\text{MA}^{+}]$ через экспериментальные величины. Подставим значения этих величин в уравнение (2), рассчитаем значение $K_{\text{уст}}$ комплексной частицы $[\text{MA}^{+}]$:

$$K_{\text{MA}^{+}} = \frac{C_A - X[\text{A}^{2-}]}{[\text{A}^{2-}](C_M - X[\text{A}^{2-}] - C_A)},$$

где

$$X = \frac{[\text{H}^{+}]^2}{K_1K_2} + \frac{[\text{H}^{+}]}{K_2} + 1.$$

В табл. 1 приведены значения $\lg K_{\text{уст}}$ фталатных комплексов РЗЭ состава MA^{+} .



Таблица 1

 $\lg K_{\text{уст}}$ фталатных комплексов состава MA^+ ($C_A = C_M = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\mu = 0,2$ (KCl) моль/л) $T = 298$ К

α \ PЗЭ	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
0,00	3,98	3,99	3,99	4,12	4,30	4,19	4,08	4,38	4,10	4,09	4,18	3,90	4,08
0,07	3,80	3,98	3,96	4,10	4,27	4,11	4,01	4,36	4,08	4,05	4,15	3,89	4,07
0,14	3,74	3,95	3,87	4,03	4,19	4,05	3,96	4,24	4,06	3,98	4,13	3,87	4,05
0,21	3,56	3,87	3,83	4,07	4,20	4,02	3,85	4,20	4,05	3,97	4,10	3,85	4,03
0,28	3,59	3,86	3,81	4,03	4,16	4,01	3,86	4,20	3,99	3,96	4,07	3,90	4,01
0,35	3,63	3,79	3,81	3,95	3,95	4,00	3,81	4,19	3,93	3,97	4,07	3,87	4,00
0,42	3,59	3,69	3,75	4,00	3,95	4,01	3,76	4,16	3,95	3,98	4,06	3,85	4,01
0,49	3,58	3,68	3,72	3,95	3,96	3,97	3,77	4,15	3,95	3,97	3,99	3,83	3,98
0,56	3,49	3,64	3,70	3,86	3,96	3,91	3,72	4,13	3,92	3,97	3,99	3,81	3,95
0,63	3,48	3,63	3,71	3,78	3,95	3,94	3,70	4,11	3,90	3,96	3,98	3,81	3,92
0,70	3,49	3,62	3,58	3,76	3,97	3,87	3,65	4,09	3,89	3,96	3,94	3,80	3,91
0,77	3,36	3,61	3,45	3,78	3,96	3,89	3,63	4,05	3,87	3,95	3,93	3,80	3,91
0,84	3,37	3,58	3,50	3,72	3,95	3,85	3,63	4,00	3,86	3,93	3,93	3,75	3,91
0,91	3,35	3,56	3,49	3,70	3,94	3,81	3,58	4,01	3,87	3,91	3,90	3,75	3,87
0,98	3,35	3,53	3,52	3,68	3,93	3,80	3,56	3,99	3,85	3,89	3,87	3,73	3,85
1,05	3,34	3,50	3,50	3,65	3,91	3,79	3,54	3,91	3,82	3,88	3,85	3,73	3,82
1,12	3,35	3,49	3,47	3,64	3,89	3,74	3,51	3,89	3,82	3,89	3,83	3,71	3,81
1,19	3,30	3,48	3,47	3,60	3,87	3,72	3,48	3,88	3,80	3,90	3,83	3,71	3,81
1,26	3,27	3,45	3,47	3,56	3,86	3,69	3,42	3,87	3,79	3,90	3,80	3,70	3,80
1,33	3,26	3,42	3,45	3,53	3,83	3,69	3,39	3,85	3,78	3,89	3,78	3,68	3,75
1,40	3,20	3,35	3,38	3,50	3,80	3,59	3,26	3,83	3,75	3,89	3,72	3,68	3,71
1,47	3,20	3,28	3,30	3,41	3,77	3,49	3,10	3,75	3,71	3,90	3,77	3,70	3,74
1,54	3,12	3,12	3,17	3,30	3,76	3,29	2,83	3,68	3,76	3,87	3,76	3,62	3,77
1,61	2,67	2,53	2,98	3,15	3,67	3,01	2,43	3,63	3,75	3,86	3,76	3,60	3,76
1,68	1,68	1,72	2,64	2,82	3,60	2,51	2,28	3,60	3,73	3,85	3,73	3,56	3,70

Как видно из данных табл. 1, для каждого из элементов наблюдается уменьшение $\lg K_{\text{уст}}$ с ростом pH в процессе титрования. Такой ход констант устойчивости позволяет сделать предположение о существовании в системе MCl_3 – фталевая кислота неучтенной частицы. Можно предположить существование в системе протонированного комплекса MHA^{2+} . Для проверки данного предположения нами была рассчитана вспомогательная величина γ :

$$\gamma = \frac{[\text{MA}^+] + [\text{MHA}^{2+}]}{[\text{M}^{3+}][\text{A}^{2-}]}$$

Здесь $[\text{M}^{3+}] = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$;

$$[\text{M}^{3+}] + [\text{MHA}^{2+}] = C_M - [\text{H}_2\text{A}] - [\text{HA}^-] - [\text{A}^{2-}];$$

$$[\text{A}^{2-}] = \frac{(2-\alpha)C - [\text{H}^+]}{2[\text{H}^+]^2 - K_2[\text{H}^+]} \cdot K_1 K_2$$

$$[\text{HA}^-] = \frac{(2-\alpha)C - [\text{H}^+]}{1 + \frac{2[\text{H}^+]}{K_1}}$$

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{(2-\alpha)C - [\text{H}^+]}{2 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]}}$$

где C_A – исходная концентрация лиганда; C_M – исходная концентрация металла – комплексообразователя; α – число эквивалентов щелочи, приходящихся на 1 моль кислоты; K_1 и K_2 – константы диссоциации фталевой кислоты.



Если величина $\lg \gamma$ постоянна, значит $[MHA^{2+}] = 0$ и $\lg \gamma = \lg K_{уст}$, если же $\lg \gamma$ не является постоянной величиной, то в системе существует протонированный комплекс MHA^{2+} и

$$K_{MHA} = \frac{[MHA^{2+}]}{[M^{3+}][HA^{-}]} = \frac{K_2(\gamma - K_{MA})}{[H^{+}]}$$

Расчет величины γ был выполнен для всех элементов. Обнаружено, что комплекс-

ные частицы MHA^{2+} существуют в области pH 2,7 – 3,8, а MA^{+} в области pH 3,8 – 5,0.

Расчет $K_{уст}$ обнаруженных частиц проводился по программе на ПК. Обработка результатов проводилась по методу средней квадратичной ошибки при коэффициенте надежности 0,95.

В табл. 2 представлены $\lg K_{уст}$ комплексов состава MHA^{2+} и MA^{+} .

Таблица 2

$\lg K_{уст}$ фталатных комплексов состава MHA^{2+} и MA^{+} ($C_A = C_M = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\mu = 0,2$ (KCl) моль/л) $T = 298$ К

РЗЭ $K_{уст}$	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
MHA^{2+}	0,87±0,02	0,91±0,03	1,06±0,03	1,16±0,03	1,37±0,03	1,12±0,04	1,05±0,03
MA^{+}	3,35±0,05	3,62±0,04	3,47±0,05	3,72±0,03	3,68±0,08	3,69±0,05	3,53±0,06
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	
MHA^{2+}	1,38±0,03	0,95±0,03	0,84±0,02	1,23±0,03	1,06±0,03	1,12±0,03	
MA^{+}	3,87±0,03	3,77±0,05	3,88±0,04	3,81±0,02	3,85±0,09	3,76±0,05	

Как видно из данных табл. 2, устойчивость обеих комплексных частиц по ряду РЗЭ изменяется немонотонно. $\lg K_{уст} MeA^{+}$ на две единицы больше $\lg K_{уст} MHA^{+}$.

На рис. 2 в качестве примера приведена зависимость $\lg K_{уст} MeA^{+}$ от величины обратного радиуса элемента.

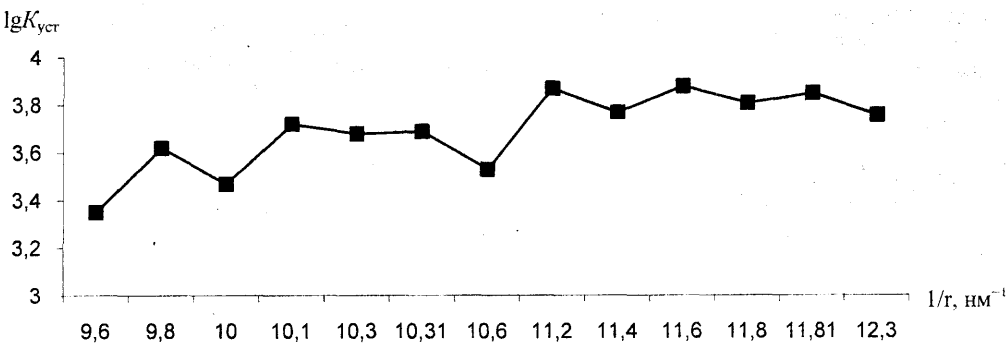


Рис. 2. Зависимость $\lg K_{уст} MeA^{+}$ от обратного радиуса элемента

Наблюдается немонотонное возрастание $\lg K_{уст}$. Такой характер изменения можно объяснить следующим образом. Поскольку энергия электростатического притяжения иона РЗЭ и отрицательно заряженного лиганда прямо пропорциональна величине, обратной радиусу элемента, то можно предположить, что в комплексах с чисто ионным типом связи, зависимость была бы линейной. В связи с этим в нашем случае все отклоне-

ния от линейности косвенно указывают на изменение типа связи в комплексах и на изменения в их структуре.

Библиографический список

1. Чазов Е.Н., Лакин К.М. Антикоагулянты и фибринолитические средства. М.: Медицина, 1977. 312 с.
2. Chaberek S., Martell A.E. Stability of Metal chelates chmindiacetic and chmindipropionic acids // J. Amer. Chem. Soc. 1952. Vol.74, №20. P.5052–5056.