

И. П. АЛИМАРИН, И. В. ПУЗДРЕНКОВА

О ПЕРИОДАТНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ *

Изучению комплексных соединений редкоземельных элементов уделяется в настоящее время большое внимание. Различия в свойствах неорганических и органических комплексных соединений редкоземельных элементов используется для их разделения [1]. Файгль [2] указывает на существование периодатных комплексных соединений трехвалентных редкоземельных элементов. Периодат калия был применен для осаждения церия в кислой среде и отделения его от редкоземельных элементов [3—6]. Известно также, что в щелочной среде периодат-ион образует комплексные соединения с некоторыми другими элементами. Описаны комплексные соединения с ионами Fe^{+3} [2, 7—10], Cu^{+3} [2, 10—13], Ag^{+2} [12, 14], Ni^{+4} [15—17]. Некоторые из них нашли применение в аналитической химии.

Проведенное недавно исследование периодатных комплексных соединений некоторых элементов показало, что этот класс соединений изучен еще очень мало [10, 18].

Нами было установлено, что при добавлении к раствору соли редкоземельного элемента, или тория, периодата калия и едкого кали вначале образуется осадок, который затем растворяется с образованием прозрачного раствора, бесцветного для лантана, празеодима, эрбия, тория и желтого для четырехвалентного церия. Трехвалентный церий окисляется периодатом калия до четырехвалентного и образует комплексное соединение, которое в щелочной среде имеет максимум поглощения в области 300 м μ . Спектры поглощения были сняты на спектрофотометре СФ-4 в области длин волн 250—500 м μ с толщиной слоя 10 мм. Растворы содержали $1 \cdot 10^{-4}$ М/л соли церия, $2 \cdot 10^{-3}$ М/л периодата калия, $5 \cdot 10^{-2}$ М/л едкого кали. В качестве нулевого раствора для комплексного соединения церия был использован щелочной раствор периодата калия указанной выше концентрации, а для периодата калия — вода (см. рисунок).

* В работе принимали участие С. В. Данильцева и В. Н. Томчишина. Авторы приносят глубокую благодарность Т. А. Беляевской за помощь в работе.

Для получения комплексных соединений редкоземельных элементов и тория с периодатом калия необходим довольно большой избыток реактива, различный для разных элементов и различной концентрации щелочи. Для характеристики относительной устойчивости комплексных соединений с периодатом калия был определен его избыток, необходимый для образования прозрачного щелочного раствора.

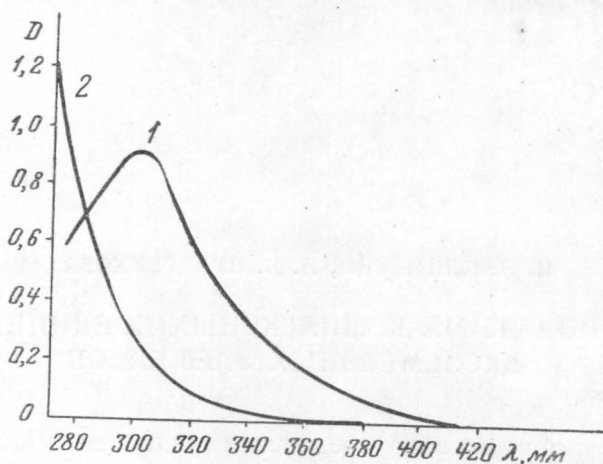
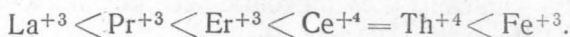


Рис. Зависимость оптической плотности от длины волны: 1 — раствор периодатного комплексного соединения церия, 2 — раствор периодата калия.

Концентрация едкого кали была равна 0,1—0,4 н. Установлено, что по устойчивости периодатных комплексных соединений элементы располагаются в ряд:



Для образования комплексного соединения лантана требуется примерно 90-кратный молярный избыток периодата калия, а для железа — примерно 7-кратный.

Согласно литературным данным, периодатные комплексные соединения имеют состав $[\text{Fe}(\text{JO}_6)]^{-2}$, $[\text{Cu}(\text{JO}_6)_2]^{-7}$, $[\text{Cu}(\text{JO}_4)]^{+2}$ и могут быть как отрицательно, так и положительно заряженными.

Нами была сделана попытка установить заряд периодатных комплексных ионов церия методом ионного обмена, для чего были определены коэффициенты распределения церия между ионообменными смолами и раствором периодата калия. Определение производилось встряхиванием точной навески ионообменной смолы с определенным объемом исследуемого раствора до установления равновесия с последующим определением в аликвотной части раствора церия, не поглощенного смолой [19]. Коэффициент распределения φ рассчитывали по формуле [20]

$$\varphi = \frac{M_1}{M - M_1} \cdot \frac{v}{m},$$

где M — общее количество элемента, содержащегося в первоначальном растворе (г); M_1 — количество элемента в смоле (г); v — объем раствора (мл); m — навеска смолы (г).

В работе были использованы катионообменная смола КУ-2 и анионообменная смола ЭДЭ-10. Перед употреблением смолы были отмыты от примесей. Смола КУ-2 переведена в K^+ форму, смола ЭДЭ-10 в OH^- форму. Во всех опытах объем раствора равнялся 60 мл, массы катионообменной и анионообменной смолы — 0,5 и 1 г. Размеры частиц смол КУ-2 и ЭДЭ-10 соответственно равны 0,3—2,0 и 0,25—0,7 мм. Раствор содержал $2,8 \cdot 10^{-5}$ М/л соли церия $8,7 \cdot 10^{-4}$ М/л периодата калия. Концентрация едкого кали равнялась 0,01—0,2 н. В этом интервале наблюдается сорбция церия только анионообменной смолы ЭДЭ-10, причем максимальная сорбция наблюдается при концентрации едкого кали 0,05 н. ($\varphi = 57,6$). Для сравнения был определен коэффициент распределения железа между анионообменной смолой ЭДЭ-10 и раствором периодата калия в 0,05 н. едком кали. Он оказался равным 89,4.

Итак, методом ионного обмена установлено, что в щелочном растворе периодата калия часть церия, а также празеодима находится в виде отрицательно заряженных комплексных ионов.

Для определения состава отрицательно заряженных периодатных комплексных ионов церия и празеодима были выделены из раствора их литиевые соли.

В полученных соединениях после тщательного промывания, высушивания при 120° и растворения в серной кислоте было определено процентное содержание составляющих ионов. Йод во всех растворах был определен йодометрически, восстановлением периодат-иона йодистым калием и титрованием выделившегося йода раствором тиосульфата натрия.

Церий был определен колориметрически оксихинолиновым методом. Празеодим был определен весовым методом осаждением щавелевой кислотой. Для определения церия и празеодима периодат-ион был разрушен действием перекиси водорода в кислой среде и выделившийся йод был удален кипячением.

В осадке церипериодата лития было определено также процентное содержание лития в виде сульфата после удаления церия и периодат-иона. Калий в церийпериодате лития обнаружен не был. Данные этих определений приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1
Содержание Рг и J в празеодим-периодате лития

Найдено в осадке		
Рг, %	J, %	отношение Рг:J
2,1	46,8	1:24
2,7	46,0	1:19

Как видно из данных табл. 1 и 2, комплексные периодатные соединения церия и празеодима не удалось выделить в индивидуальном состоянии в виде литиевых солей. В этом случае одновременно выделяется периодат лития, чего не наблюдается для комплексного соединения железа.

Таблица 2

Содержание Се, J, Li в церийпериодате лития

Найдено в осадке			
Се, %	J, %	Li, %	отношение Се:J:Li
3,77	43,0	9,0	1:13:49
3,8	43,9	8,7	1:13:46
3,6	44,1	8,4	1:13:47

Выводы

1. Получены периодатные комплексные соединения лантана, церия, празеодима, эрбия и тория в среде едкого кали.

2. Установлено, что церий образует одно комплексное соединение, будучи четырехвалентным. Трехвалентный церий окисляется до четырехвалентного периодатом калия.

3. Методом ионного обмена установлено, что церий и другие редкоземельные элементы образуют комплексные анионы.

4. Литиевые соли периодатных комплексных соединений церия и празеодима не имеют определенного состава, так как одновременно выделяется периодат лития.

ЛИТЕРАТУРА

1. Терентьева Е. А. Усп. хим., **26**, 1007, 1957.
2. Feigl F. Chemistry of specific, selective and sensitive Reactions, 1949, p. 94.
3. Venugopalan M. Naturwissenschaften, **43**, 315, 349, 1956.
4. Vekkataramaniam M., Raghavarao Bh. Current Sci., **18**, 248, 1949.
5. Александров Г. П., Тихонова В. С. Укр. хим. журн., **22**, 379, 1956.
6. Пуздренкова И. В., Алимарин И. П., Фролкина В. А. Вестн. МГУ, сер. мат., мех., астроном., физ., химии, № 2, 183, 1958.
7. Procke O., Uzel K. Mikrochim. acta, **3**, 105, 1938.
8. Procke O., Slout A. Chem. Abstrs, **34**, 1271, 1940.
9. Назаренко В. А., Филатова В. Я. ЖАХ, **5**, 234, 1950.
10. Цзен Юнь-э. Диссертация. МГУ, 1957.
11. Malaprade L. Compt. rend., **204**, 979, 1937.
12. Malaprade L., Coulombeau J. Compt. rend., **238**, 2322, 1954.
13. Lister M. Canad. J. Chem., **31**, 638, 1953.
14. Malaprade L. Compt. rend., **210**, 504, 1940.
15. Ray R., Sarma B. Nature, **157**, 627, 1946.
16. Ray R., Sarma B. J. Indian chem. Soc., **25**, 205, 1948.
17. Ньюхольм Р. С. Усп. хим., **3**, 339, 1956.
18. Алимарин И. П., Цзен Юнь-э, Пуздренкова И. В. Вестн. МГУ, сер. мат., мех., астроном., физ., химии, № 6, 201, 1958.
19. Алимарин И. П., [Пржевальский Е. С.], Пуздренкова И. В., Головина А. П. Труды комиссии по анал. химии, VIII (XI), 153—160, 1958.
20. Tompkins E., Meyer S. J. Amer. Chem. Soc., **69**, 2859, 1947.

Поступила в редакцию
20. 11 1958 г.

Кафедра
аналитической химии