

Д. И. РЯБЧИКОВ и Е. А. ТЕРЕНТЬЕВА

ЛИМОННОКИСЛЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЦЕРИЕВОЙ ГРУППЫ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 15 V 1947)

Раньше было показано ⁽¹⁾, что элементы редких земель при известных условиях могут образовывать типичные комплексные соединения. В литературе также имеются отдельные указания в отношении этой их способности, так, в частности, широко известны ацетилацетонаты ⁽²⁾, ферро- и феррицианиды ⁽³⁾ этих элементов, соединения церия с пирокатехином и пирогаллолом ⁽⁴⁾. Чрезвычайно интересны полученные в последнее время соединения элементов редких земель с нитрилтриацетатом ⁽⁵⁾.

Предпринятые нами исследования касаются вопроса образования этими металлами комплексных соединений с солями некоторых органических кислот, прежде всего с лимонной кислотой.

Рядом авторов ^(6, 7, 8) уже отмечалось аномальное явление растворения ряда органических солей элементов редкоземельной группы в избытке осадителя. Но этот вопрос до последнего времени не находил объяснения.

Нами установлено, что при взаимодействии лимоннокислого калия с солями редкоземельных элементов цериевой группы в первый момент выделяются трудно растворимые соединения, представляющие собой простую соль этой группы металлов с остатком лимонной кислоты: $MeCl_3 + K_3C_6H_5O_7 \rightarrow MeC_6H_5O_7 + 3KCl$, где $Me = La, Ce, Pr, Nd, Sm$. Например, в результате анализа подобной лантановой соли:

Найдено %: La_2O_3 41,50; 41,80
Для $2LaC_6H_5O_7 \cdot 7H_2O$ вычислено %: La_2O_3 41,66

Было замечено, что при дальнейшем добавлении осадителя происходит постепенное растворение соли вследствие образования комплексного соединения. Реакция в этом случае проходит по уравнению: $MeC_6H_5O_7 + K_3C_6H_5O_7 \rightarrow K_3[Me(C_6H_5O_7)_2]$.

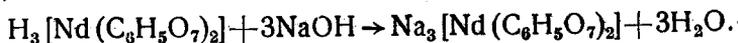
Калийная комплексная соль для неодимия получалась при взаимодействии рассчитанного количества хлорида неодимия и лимоннокислого калия, взятых в отношении 1:2. При добавлении первой половины раствора цитрата калия происходит образование обильного хлопьевидного осадка розового цвета, который при добавлении второй части раствора нацело растворяется.

Из концентрированного водного раствора этиловый спирт выделяет комплексное соединение в виде тяжелой маслянистой жидкости, которая после сушки над серной кислотой и в сушильном шкафу при 105° превращается в твердую стекловидную массу. Калийная комп-

лексная соль неодимия по данным анализа содержала окись металла в количестве, близком к теоретическому.

Найдено %: Nd_2O_3 26,47
 Для $2\text{K}_3[\text{Nd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ вычислено %: Nd_2O_3 26,30

Натриевая соль неодимия получалась несколько иным способом. К раствору хлорида неодимия ($\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 0,3588 г в 3 см³ воды) постепенно присыпалась измельченная в порошок лимонная кислота из расчета две молекулы кислоты на каждую молекулу хлорида. Смесь прогревалась на водяной бане для удаления образовавшейся соляной кислоты. После охлаждения к раствору прибавлялось рассчитанное количество щелочи, при этом происходила нейтрализация образовавшейся комплексной кислоты неодимия соответствующей соли по уравнению:



Натриевое комплексное соединение неодимия также выделялось из раствора этиловым спиртом в виде густой сиропообразной массы розового цвета. После осторожного высушивания получающийся продукт по данным анализа имел такой состав:



В том случае, когда для нейтрализации брали вместо щелочи водный раствор аммиака, избыток которого удалялся нагреванием, получалась аммонийная соль. Согласно данным анализа, она имела такой состав:

Найдено %:	1	2	3	4
$\frac{\text{Nd}_2\text{O}_3}{2}$	26,89	26,62	—	—
C	—	—	24,33	—
H	—	—	—	4,04

Для $(\text{NH}_4)_3[\text{Nd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ вычислено %:

$\frac{\text{Nd}_2\text{O}_3}{2}$	26,70;	C	22,83;	H	4,44
-----------------------------------	--------	---	--------	---	------

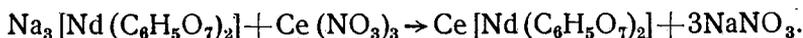
Такого же состава кальциевая соль получалась в результате добавления рассчитанного количества нитрата кальция, в виде концентрированного раствора, к раствору одной из указанных выше неодимиевых комплексных солей. В этом случае при добавлении к раствору этилового спирта выделяется порошкообразное вещество бледнорозового цвета.

Были получены аналогичные соли празеодимия и лантана. Интересно отметить, что соль лантана ведет себя несколько отлично от других комплексных солей элементов цериевой группы. Основная ее масса выделяется прямо из водного раствора без добавления спирта, т. е. она значительно менее растворима, чем соли всех других элементов этой группы.

По данным анализа, состав такой кальциевой соли для различных элементов этой группы можно выразить общей формулой — $\text{Ca}_3[\text{Me}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]_2$. Например, для соли лантана

Найдено %: La_2O_3 42,54
 Для $\text{Ca}_3[\text{La}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]_2$ вычислено %: La_2O_3 42,80

В наружной сфере полученных комплексных соединений могут быть произведены самые разнообразные замещения, в частности, ионы щелочных металлов и аммония легко замещаются ионами редкоземельных элементов, например для натриевой комплексной соли неодимия реакция замещения пойдет по такому уравнению:



В этом случае при добавлении раствора соответствующей соли редкоземельного элемента сразу же выделяется трудно растворимый мелкокристаллический осадок. По данным анализа, цериево-неодимиевая комплексная соль имеет такой состав:

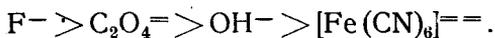
Найдено %: $(\text{CeO}_2 + \frac{1}{2} \text{Nd}_2\text{O}_3)$ 47,47; CeO_2 24,70

Для $\text{Ce}[\text{Nd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]3\text{H}_2\text{O}$ вычислено %: $(\text{CeO}_2 + \frac{1}{2} \text{Nd}_2\text{O}_3)$ 47,52; CeO_2 24,09

Соли такого состава, будучи трудно растворимыми в воде, легко растворяются в растворе лимонной кислоты или ее солей. В последнем случае это связано с тем, что ион редкоземельного металла наружной сферы взаимодействует с остатками органической кислоты с образованием также комплексного соединения. В результате такого процесса в растворе оказывается смесь щелочных солей соответствующих комплексных кислот церия и неодимия.

В описанных выше комплексных соединениях металлов редкоземельной группы с остатками лимонной кислоты, так же как и в случае ранее выделенных нами соединений со сложными органическими аминами, редкоземельные элементы обнаруживают координационную емкость равную шести. Остаток лимонной кислоты присоединяется к центральному атому посредством атомов кислорода карбоксильных групп. Каждый такой остаток может занимать одновременно три координационных места, следовательно, во внутренней сфере комплекса располагаются два таких остатка. Такого рода комплексные соединения являются чрезвычайно прочными. В нейтральных растворах ион редкоземельных металлов не может быть обнаружен действием щелочей, ферро- и феррицианидов, или разбавленным раствором оксалатов. Подщелачивание же раствора еще более упрочняет комплекс, и в этом случае ион редкоземельного элемента не обнаруживается насыщенными растворами солей щавелевой кислоты и даже растворами фтористых солей.

По силе действия на комплексные соединения редкоземельных элементов ионы-осадители располагаются в следующий ряд:



Вместе с этим нами было обнаружено, что прочность этих комплексных соединений в сильной степени зависит от pH среды. Подкисление таких растворов приводит к столь сильному ослаблению комплексной связи, что при определенных значениях pH ион редкоземельного элемента может быть осажден не только ионом фтора или остатком щавелевой кислоты, но даже ферро- и феррицианид-ионами.

При осаждении из подкисленных растворов наблюдаются некоторые особенности в поведении отдельных элементов цериевой группы, которые в настоящее время изучаются.

Выводы: 1. Получены устойчивые комплексные соединения редкоземельных элементов с солями лимонной кислоты общего состава

$\text{Me}_3^I[\text{Me}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Остаток лимонной кислоты в таких соединениях занимает три координационных места.

2. Прочность комплексной связи между атомом редкоземельного элемента и остатком лимонной кислоты сильно зависит от характера среды. С повышением кислотности прочность связи резко уменьшается.

3. В щелочной среде комплексные цитраты редкоземельных элементов делаются настолько устойчивыми, что из их водных растворов соответствующие ионы металлов не осаждаются растворами солей щавелевой кислоты и даже растворами фтористых солей.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского Академии Наук СССР

Поступило
15 VI 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. И. Рябчиков и Е. А. Терентьева, ДАН, **51**, 297 (1946). ² G. Urbain, Bull. Soc. Chim., **15**, 347 (1896). ³ Prandtl, Z. anorg. allgem. Chem., **236**, 243 (1938). ⁴ L. Fernandes, Gazz. Chim. Ital., **56**, 682 (1926). ⁵ L. Beck, Helv. chim. acta, **29**, 357 (1946). ⁶ R. Fresenius u. E. Hintz, Z. anal. Chem., **35**, 531 (1896). ⁷ N. J. Berlin, Svenska akad. Handl., 212 (1835). ⁸ J. P. Bonardi and C. James, J. Am. Chem. Soc., **37**, 2642 (1915).