

УДК 541.49:546.681+547.477.1

**ЦИТРАТЫ ГАЛЛИЯ(III)**

*В.В. Чевела, В.Ю. Иванова, Ю.И. Сальников, С.Г. Безрядин,  
В.Э. Семенов, Г.А. Шамо*

**Аннотация**

Методом рН-метрического титрования в сочетании с математическим моделированием изучено комплексообразование галлия (III) с лимонной кислотой. Впервые в данной системе обнаружено образование гексаядерных частиц.

**Ключевые слова:** цитраты галлия (III), математическое моделирование, рН-метрия.

**Введение**

Многими исследователями неоднократно подчеркивалась важность исследований комплексообразования IIIA ионов с лимонной кислотой ( $H_4C$ ) для био- и геохимии [1–6]. Однако до сих пор не выяснено, как протекают процессы полиядерного образования в цитратных растворах, содержащих ион галлия(III). Ряд авторов интерпретируют данные физико-химических методов с позиции существования простой модели, включающей только моноядерные формы стехиометрии 1 : 1 –  $GaH_3C^{2+}$  [7, 8],  $GaH_2C^+$  [7],  $GaHC^0$  (рН ~ 3) [7–9],  $GaC^-$  (рН ~ 4) [8–10],  $Ga(OH)C^{2-}$  (рН ~ 7) [9],  $Ga(OH)_2C^{3-}$  (рН > 8) [8],  $Ga(OH)_3C^{4-}$  (рН > 8.5) [8], – как при описании растворов с эквимольным соотношением реагентов, так и в избытке цитрато-лиганда; другие упоминают о полиядерных цитратах галлия(III), образующихся уже в кислых растворах. Так, Кульба и др. соавторы [11] в интервале рН 1.3–3.0 выявили комплексы общего состава  $Ga(OH)_i(HC)^{i-}$  ( $i = 0, 1, 2, 3$ ), а при мольном отношении  $C_{H_4C} : V_{Ga}$  1 : 1 и рН 2–2.6 – процессы полимеризации иона  $Ga(OH)_2(HC)^{2-}$  с образованием трехъядерного гидроксоцитрата  $Ga_3(OH)_6(HC)_3^{6-}$ . Харрис и Мартелл [12] отмечают, что при рН 5 степень полимеризации максимальна; по мнению авторов, в диапазоне рН 4–6.5 образуются гидроксоцитраты галлия(III) общей формулы  $(Ga_3(OH)C_3)_n^{4n-}$ . В кислой области рН также найден комплекс  $GaHC$ , а в щелочной предположено образование тетрагидроксогаллат аниона  $Ga(OH)_4^-$  и лиганда  $HC^{3-}$  [12]. Мацапетакис с соавторами [6] синтезировали аммонийные и калиевые комплексы цитратов галлия(III) различной степени протонизации:  $(NH_4)_5[GaC_2] \cdot 2H_2O$  (I) при рН ~ 8 и комплексы общего состава  $(Cat)_4[Ga(HC)C] \cdot nH_2O$  (II) (где  $Cat^+ = NH_4^+$ ,  $n = 3$ ;  $Cat^+ = K^+$ ,  $n = 4$ ) при рН ~ 4.5–6. Анализируя спектры ЯМР водных растворов этих солей, авторы отмечали изменения спектров со временем, а при рН = 4.5 наблюдали оптимальные условия образования олигомера. Однако здесь, как и в предыдущей работе, не приводят никаких доказательств по установлению конкретной ядерности образующегося олигомера [6, 12].

В целом информация по комплексообразованию галлия(III) с лимонной кислотой противоречива и фрагментарна. Мацапетакис с соавторами [6] (аналогично [13]) отмечают, что изучение цитратных растворов галлия(III) спектральными методами осложнено отсутствием на сегодняшний день систематических и адекватных исследований равновесий в указанных системах, в особенности рН-метрических. Возникают трудности в интерпретации структурных характеристик цитратов галлия(III). Данное обстоятельство явилось побудительным мотивом для проведения более детального исследования цитратных комплексов методами рН-метрического титрования и математического моделирования.

### 1. Методика эксперимента

В статье использованы следующие обозначения: лимонная кислота –  $H_4C$ , общая концентрация  $Ga^{3+}$  –  $V_{Ga}$ , лиганда  $H_nC^{k-}$  –  $C_{HnC}$ . Активность протонов измеряли на высокоомном потенциометре рН-673 с использованием цифрового вольтметра с точностью  $\pm 0.005$  ед. рН. Температуру рабочих растворов поддерживали с помощью термостата на уровне  $t = 25$  °С с точностью  $\pm 0.1$  °С. В работе использовали нитрат галлия(III) «осч», лимонная кислота  $H_4C$  «осч», стандартизированный раствор гидроксида натрия, не содержащий карбонатов. Концентрацию ионов галлия(III) определяли трилонометрически обратным титрованием раствором сульфата цинка с дитизоном [14]. Концентрацию лимонной кислоты устанавливали титрованием стандартным раствором NaOH в присутствии тимолового синего. Изменение основности среды в рабочих растворах галлий(III) – лимонная кислота проводили с использованием стандартизированных растворов NaOH. Для защиты от влияния двуокси углерода через растворы при титровании пропускали непрерывный ток аргона.

По данным кислотно-основного титрования рассчитывали функцию Бьерума  $\tilde{n}$ . В нашей работе  $\tilde{n}$  имеет смысл средней степени оттитрованности лиганда. При титровании растворов с соотношением  $V_{Al} : C_{H_4C}$  1 : 1 использовалась особая методика. В этом случае растворы с варьируемым  $\tilde{n}$  готовили путем сливания двух растворов с фиксированными значениями  $\tilde{n}$ . Для достижения равновесия рН измеряли через 1 сутки после приготовления. При этом выражение для расчета  $\tilde{n}$  в каждой точке выглядит следующим образом:

$$\tilde{n} = [10^{-pH} (V(I) + V(II)) + (V_{OH}(I) \cdot V(I) + V_{OH}(II) \cdot V(II)) \cdot C_{OH} - 10^{pH-14} (V(I) + V(II))] / [C_{HnL} (V(I) + V(II))], \quad (1)$$

где  $V(I)$  и  $V(II)$  – объемы сливаемых растворов,  $V_{OH}(I)$  и  $V_{OH}(II)$  – удельные объемы щелочи-титранта, приходящиеся на 1 мл растворов (I) и (II);  $C_{OH}$  – концентрация щелочи-титранта;  $C_{HnL}$  – концентрация лиганда. Комплексообразование при соотношениях 1 : 2, 1 : 3 изучалось с применением непрерывного титрования; при этом  $\tilde{n}$  определяется соотношением:

$$\tilde{n} = (10^{-pH} V + C_{OH} \cdot V_{OH} - 10^{(pH-14)} V) / (C_{HnL} \cdot V). \quad (2)$$

Здесь  $V_{OH}$  – объем добавленной щелочи,  $V$  – общий объем системы с учетом добавленной щелочи.

Математическое моделирование равновесий проводили аналогично [15–17] с использованием программ CPES С.Н. Матвеева и CPESP Ю.И. Сальникова.

При решении обратной задачи для оценки согласия полученных результатов с экспериментом в данных программах минимизируется целевая функция  $F_{\min}$ :

$$F_{\min} = \sum_{k=1}^N \left[ (Q_{k,\text{эксп}} - Q_{k,\text{теор}}) \omega_k \right]^2, \quad (3)$$

где  $Q_{k,\text{эксп}}$  – экспериментально измеряемое свойство раствора в  $k$ -м эксперименте,  $Q_{k,\text{теор}}$  – его теоретический аналог,  $N$  – число экспериментов,  $\omega_k$  – вес  $k$ -й точки. Вес призван компенсировать потерю точности конкретного метода в определенных диапазонах измерений.

Оценка достоверности полученных результатов проводилась по критерию Фишера:

$$F_{\text{пр}} = \sigma^2 / \sigma_{\text{эксп}}^2 \leq F_{\nu_1, \nu_2, p}, \quad \sigma_{\text{эксп}} = 0.05, \quad (4)$$

где  $\sigma$  и  $\sigma_{\text{эксп}}$  – дисперсии расчета и эксперимента соответственно;  $\nu_1$  и  $\nu_2$  – число степеней свободы числителя и знаменателя;  $p$  – заданный уровень значимости критерия. С использованием (4) и учетом того, что:

$$\sigma^2 = F_{\min} / (N - 2n), \quad (5)$$

где  $n$  – число определяемых параметров, можно записать условие достоверности найденных результатов:

$$F_{\text{пр}} = \frac{F_{\min}}{F_{\nu_1, \nu_2, p} \sigma_{\text{эксп}}^2 (N - 2n)} \leq 1. \quad (6)$$

Выполнение неравенства (6) означает, что найденное решение соответствует истинному решению с вероятностью, близкой к  $(1 - p)$ , где  $p$  – выбранный уровень значимости. В таблицах, характеризующих модели комплексообразования, использованы критерии  $F_{\text{пр}}$  и  $R$ -фактор (среднее отклонение теоретически рассчитанных значений  $\tilde{n}$  от экспериментальных).

## 2. Обсуждение результатов

На рис. 1–3 приведены экспериментальные зависимости функции Бьеррума  $\tilde{n}$ , полученные для системы галлий(III) – лимонная кислота и соответствующие соотношению металл: лиганд 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3. Для оценки возможного образования полиядерных форм рассматривали широкий концентрационный диапазон: по иону галлия(III) – от 0.001 до 0.02 моль/л, в том числе по лимонной кислоте – от 0.001 до 0.06 моль/л.

Как можно видеть из рис. 1–3, функция Бьеррума зависит от концентрации галлия(III): практически во всем диапазоне pH в кислой области увеличивается с возрастанием концентрации галлия(III), а в щелочной области – уменьшается. Такое поведение кривых оттитрованности объясняется одновременным образованием комплексных форм различной ядерности. На этих рисунках можно выявить также области некоторого постоянства  $\tilde{n}$ , что может служить указанием на существование комплексов с такими же мольными свойствами.

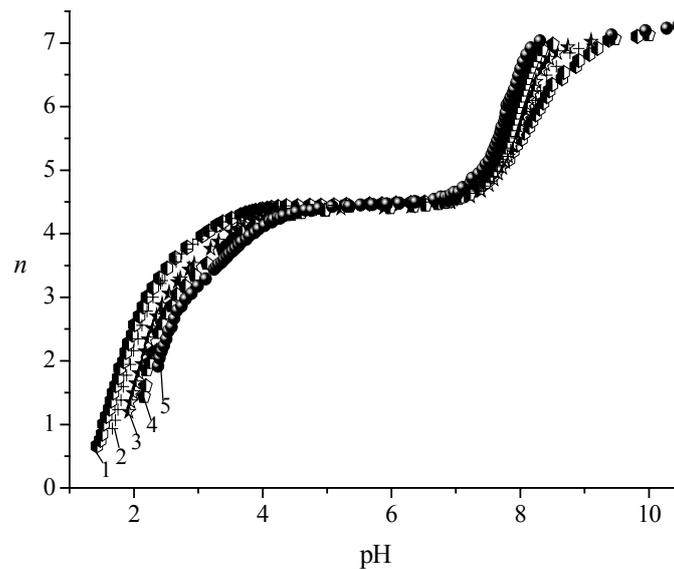


Рис. 1. Зависимость функции Бьеррума от рН в системе галлий(III) – лимонная кислота при соотношении  $V_{Ga} : C_{H4C} = 1 : 1$ :

- 1 –  $V_{Ga} = 0.0203$  моль/л,  $C_{H4C} = 0.0213$  моль/л;
- 2 –  $V_{Ga} = 0.0102$  моль/л,  $C_{H4C} = 0.0106$  моль/л;
- 3 –  $V_{Ga} = 0.0050$  моль/л,  $C_{H4C} = 0.0052$  моль/л;
- 4 –  $V_{Ga} = 0.0026$  моль/л,  $C_{H4C} = 0.0028$  моль/л;
- 5 –  $V_{Ga} = 0.0013$  моль/л,  $C_{H4C} = 0.0014$  моль/л

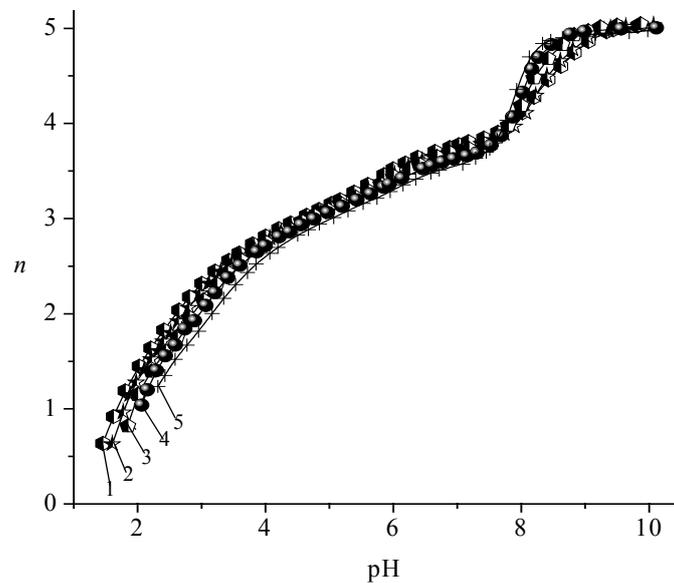


Рис. 2. Зависимость функции Бьеррума от рН в системе галлий(III) – лимонная кислота при соотношении  $V_{Ga} : C_{H4C} = 1 : 2$ :

- 1 –  $V_{Ga} = 0.0203$  моль/л,  $C_{H4C} = 0.0415$  моль/л;
- 2 –  $V_{Ga} = 0.0102$  моль/л,  $C_{H4C} = 0.0208$  моль/л;
- 3 –  $V_{Ga} = 0.0050$  моль/л,  $C_{H4C} = 0.0102$  моль/л;
- 4 –  $V_{Ga} = 0.0026$  моль/л,  $C_{H4C} = 0.0054$  моль/л;
- 5 –  $V_{Ga} = 0.0013$  моль/л,  $C_{H4C} = 0.0027$  моль/л

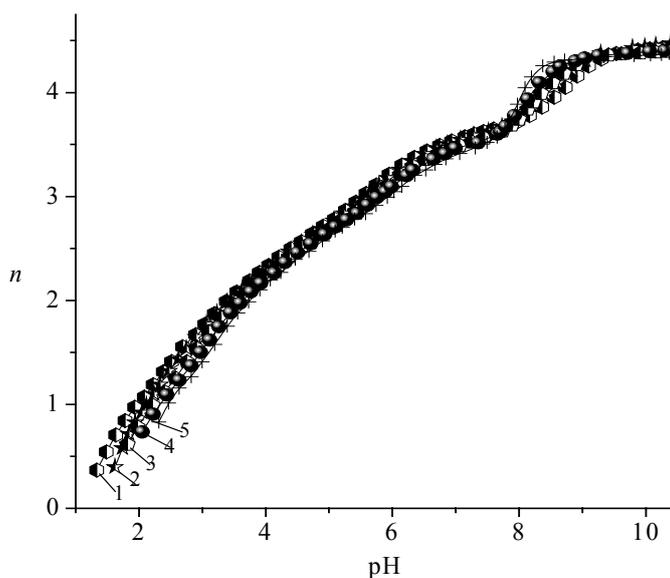


Рис. 3. Зависимость функции Бьеррума от рН в системе галлий(III) – лимонная кислота при соотношении  $V_{Ga} : C_{H_4C} = 1 : 3$ :

- 1 –  $V_{Ga} = 0.0203$  моль/л,  $C_{H_4C} = 0.0619$  моль/л.
- 2 –  $V_{Ga} = 0.0102$  моль/л,  $C_{H_4C} = 0.0309$  моль/л;
- 3 –  $V_{Ga} = 0.0050$  моль/л,  $C_{H_4C} = 0.0153$  моль/л;
- 4 –  $V_{Ga} = 0.0026$  моль/л,  $C_{H_4C} = 0.0080$  моль/л;
- 5 –  $V_{Ga} = 0.0013$  моль/л,  $C_{H_4C} = 0.0040$  моль/л

Остановимся на некоторых особенностях системы галлий(III) – лимонная кислота при мольном соотношении реагентов 1 : 1 (рис. 1). В кислой области рН наблюдается точка перегиба функции Бьеррума –  $\tilde{n} = 3.0$ , которая для малых концентраций реагентов ( $V_{Ga} = 0.0013$  моль/л) определяется при рН 2.5 (кривая 1), а для больших концентраций ( $V_{Ga} = 0.0203$  моль/л) смещена в кислую область рН 2.0 (кривая 5).

В области рН 3.5–7.0 функция Бьеррума принимает постоянное значение  $\tilde{n} = 4.5$ . В области рН 7–8 рассматриваемая система работает как буфер (данное свойство характерно и для цитратных растворов всех поливалентных ионов в аналогичных концентрационных условиях). В щелочной области при рН 8 для  $V_{Ga} = 0.0013$  моль/л и при рН 9 для  $V_{Ga} = 0.0203$  моль/л функция Бьеррума достигает постоянного значения  $\tilde{n} = 7$ , а при рН 9  $\tilde{n}$  уже не зависит от концентрации металла.

При описании соотношений 1 : 1 равновесия мономер – мономер, предложенные в литературе, не дают адекватного описания эксперименту (модель 1 табл. 1). В связи с этим предложена иная модель – модель 3, включающая мономеры, димеры и гексамеры различной протонизации.

Для мольных отношений 1 : 2 и 1 : 3 также предложена новая схема равновесий (табл. 2).

Математическое моделирование равновесий в данной системе отражено в табл. 1 и 2. При моделировании учитывался и гидролиз иона галлия(III), и образование протонированных комплексов.

Табл. 1

Результаты математического моделирования системы галлий(III) – лимонная кислота при эквимолярном соотношении реагентов ( $N = 241$ )

№	Модель	$F_{пр}$	$R, \%$
1	$\{Ga_p(OH)_q^{-(q-3p)}\} + GaH_3C^{2+}$ ( $\alpha_{max} \approx 0\%$ ) + $GaH_2C^+ + GaHC^0 + GaC^-$ + $Ga(OH)C^{2-} + Ga(OH)_2C^{3-}$ ( $\alpha_{max} \approx 0\%$ ) + $Ga(OH)_3C^{4-}$ [9]	2.06	7.09
2	$Ga_p(OH)_q^{-(q-3p)} + GaH_2C^+ + GaHC^0 + Ga_2(HC)_2 + Ga_2(HC)C^- + Ga_2C_2^-$ + $Ga_2(OH)C_2^{2-} + Ga_2(OH)_2C_2^{3-} + Ga_2(OH)_4C_2^{5-} + Ga(OH)_3C^{4-}$	0.54	3.66
3	$Ga_p(OH)_q^{-(q-3p)} + GaH_2C^+ + GaHC^0 + Ga_2(HC)C^- + Ga_2C_2^- +$ $Ga_6(OH)_3C_6^{9-} + Ga_6(OH)_4C_6^{10-} + Ga_6(OH)_7C_6^{13-} + Ga_6(OH)_{10}C_6^{16-}$	0.44	3.24

$Ga_p(OH)_q^{-(q-3p)}$  – массив гидроксокомплексов галлия(III):  $Ga(OH)_x^{3-x}$  и  $Ga_2(OH)_x^{6-x}$  (где  $x = 1 \div 6$ ) [18–24]. Значения констант гидролиза для гидроксокомплексов  $Ga(OH)^{2+}$  и  $Ga(OH)_2^+$  были фиксированы при моделировании и приняты равными:  $\lg \beta_{11} = -2.60$  и  $\lg \beta_{12} = -5.90$  [18].

Табл. 2

Результаты математического моделирования равновесий в системе галлий(III) – лимонная кислота при мольном соотношении реагентов  $V_{Ga} : C_{H_4C} 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3$  ( $N = 647$ )

№	Модель	$F_{пр}$	$R, \%$
4	Модель 3	0.57	3.79
5	Модель 4 + $Ga(H_2C)_2^- + Ga_2(HC)_4^{6-} + Ga_2(HC)_3C^{7-} + Ga_2(HC)C_3^{9-} +$ $Ga_2C_4^{10-} + Ga(H_3C)_3^0$	0.35	2.91
6	Модель 5 + $Ga_2(H_2C)(HC)_3^{5-}$	0.34	2.89
	$GaH_2C^+ + GaHC^0 + Ga_2C_2^- + Ga_6(OH)_3C_6^{9-} + Ga_6(OH)_4C_6^{10-} +$ $Ga_6(OH)_7C_6^{13-} + Ga_6(OH)_{10}C_6^{16-} + Ga(OH)_3C^{4-} + Ga(H_2C)_2^- +$ $Ga_2(H_2C)(HC)_3^{5-} + Ga_2(HC)_4^{6-} + Ga_2(HC)_3C^{7-} + Ga_2(HC)C_3^{9-} +$ $Ga_2(HC)_2C_2^{10-} + Ga(H_3C)_3^0$		

Модель 6 наилучшим образом согласуется с экспериментом. Отклонение экспериментальных значений функции Бьеррума от теоретически рассчитанных, по данным табл. 2, не превышает  $R = 3\%$ .

Оптимизированные константы образования цитратов галлия(III)  $\lg \beta_{pqr}$  приведены в табл. 3. Для их расчета были взяты следующие значения  $pK$ :  $pK_1 = 3.13$ ,  $pK_2 = 4.74$ ,  $pK_3 = 6.08$ , определенные нами для диапазона концентраций  $H_4C - 0.001-0.02$  моль/л.

Распределение долей накопления форм, образующихся в системе галлий(III) – лимонная кислота, в зависимости от  $pH$  при различных соотношениях реагентов приведено на рис. 4, 5.

Распределение цитратов галлия(III) позволяет логично объяснить особенности поведения экспериментальных кривых во всем изученном концентрационном диапазоне (рис. 1–3).

Во-первых, наличие точки перегиба  $\tilde{n} = 3$  на функции образования в кислой области  $pH$  для систем с эквимолярным соотношением реагентов объясняется процессами димеризации моноцитратов галлия(III):

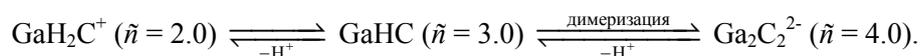


Табл. 3

Состав и устойчивость цитратов галлия(III), образующихся при соотношениях реагентов 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3 (модель 6, табл. 2); сравнение с литературными данными

№	Стехиометрическая матрица			lg $\beta_{pqr}$	
	Ga <sup>3+</sup> (p)	H <sub>4</sub> C(q)	H <sup>+</sup> (r)		
1	1	1	2	-1.29 ± 0.05 -2.59 [7]	
2	1	1	3	-3.50 ± 0.05 -3.61 [9] -5.00 [7] -5.575 [11] -5.89 [12]	
				3	-9.16 ± 0.06
				4	-32.53 ± 0.35
				5	-38.78 ± 0.35
6	6	6	31	-62.01 ± 0.50	
7	6	6	34	-86.29 ± 0.77	
8	1	1	7	-27.35 ± 0.08 -29.22 [9]	
9	1	2	4	-3.79 ± 0.11	
10	2	4	11	-13.77 ± 0.17	
11	2	4	12	-18.00 ± 0.42	
12	2	4	13	-22.32 ± 0.17	
13	2	4	15	-34.42 ± 0.20	
14	2	4	16	-42.34 ± 0.36	
15	1	3	3	-0.09 ± 0.20	

$\beta_{pqr} = [\text{Ga}_p\text{H}_{4q-r}\text{C}_q][\text{H}]^r[\text{Ga}]^p[\text{H}_4\text{C}]^q$ . [7] – ионообменный метод,  $I = 1$  моль/л NaClO<sub>4</sub>. [9] – потенциометрическое титрование (ПТ),  $I = 0.1$  моль/л NaNO<sub>3</sub>. [11] – ПТ, ионную силу не поддерживали. [12] – ПТ,  $t = 25$  °C,  $I = 0.1$  моль/л KNO<sub>3</sub>, pK<sub>1</sub> = 2.91, pK<sub>2</sub> = 4.36 и pK<sub>3</sub> = 5.74.

Во-вторых, широкая область практического постоянства функции Бьеррума  $\tilde{n} = 4.5$ , наблюдаемая для тех же соотношений при pH 3.5–7.0, объясняется образованием относительно устойчивого гексаядерного гидроксоцитрата Ga<sub>6</sub>(OH)<sub>3</sub>C<sub>6</sub><sup>9-</sup> {6, 6, 27}, который с повышением щелочности среды далее гидролизуются. В слабощелочной среде также обнаружены гексамеры большей степени оттитрованности Ga<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub>C<sub>6</sub><sup>10-</sup> {6, 6, 28}, Ga<sub>6</sub>(OH)<sub>7</sub>C<sub>6</sub><sup>13-</sup> {6, 6, 31}, Ga<sub>6</sub>(OH)<sub>10</sub>C<sub>6</sub><sup>16-</sup> {6, 6, 34} (здесь и далее для характеристики комплексов в фигурных скобках приведены значения коэффициентов  $p, q, r$  из табл. 1, 2).

В-третьих, в щелочной области при pH 8 для V<sub>Ga</sub> = 0.0013 моль/л и при pH 9 для V<sub>Ga</sub> = 0.0203 моль/л для всех изученных соотношений функция Бьеррума достигает постоянного значения, а при pH 9 уже не зависит от концентрации галлия(III). По результатам моделирования в сильно щелочной среде происходит полное гидролитическое разрушение полиядерных гидроксоцитратов, сопровождающееся высвобождением цитрато-лиганда HC<sup>3-</sup> ( $\tilde{n} = 3.0$ ) и гидроксокомплексов галлия(III) – тетра- и пентагаллат ионов (Ga(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> ( $\tilde{n} = 4.0$ ) и Ga(OH)<sub>5</sub><sup>2-</sup> ( $\tilde{n} = 5.0$ )), а также образованием гидроксоцитрата галлия(III) Ga(OH)<sub>3</sub>C<sup>4-</sup> {1, 1, 7} ( $\tilde{n} = 7.0$ ).

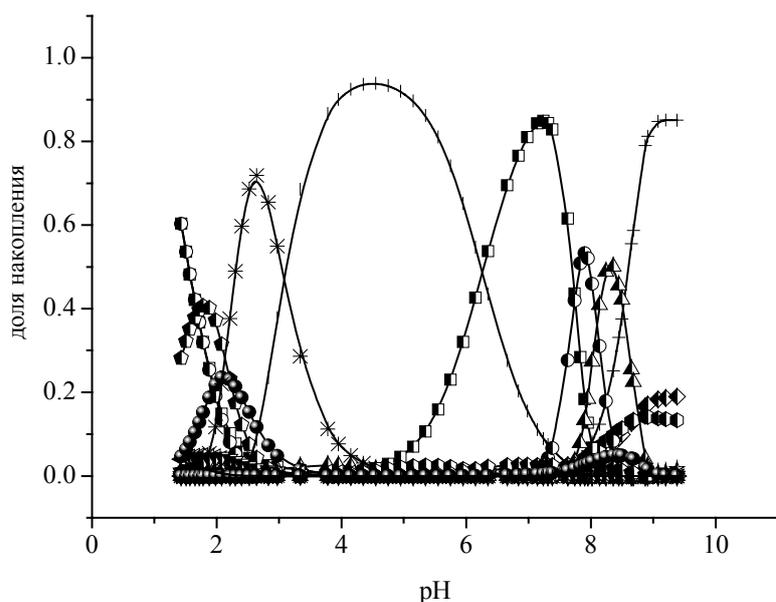


Рис. 4. Распределение комплексных форм в системе  $\text{Ga}^{3+}$  – лимонная кислота;  $V_{\text{Ga}} = 0.0200$  моль/л,  $C_{\text{H}_3\text{C}} = 0.0210$  моль/л:  $\square$  –  $\text{H}_4\text{C}$ ;  $\bullet$  –  $\text{Ga}^{3+}$ ;  $\blacktriangle$  –  $\text{H}_3\text{C}^-$ ;  $\blacktriangledown$  –  $\text{H}_2\text{C}^{2-}$ ;  $\blacklozenge$  –  $\text{HC}^{3-}$ ;  $\blacklozenge$  –  $\text{GaH}_2\text{C}^+$ ;  $\bullet$  –  $\text{GaHC}$ ;  $+$  –  $\text{Ga}(\text{OH})_3\text{C}^{4-}$ ;  $*$  –  $\text{Ga}_2\text{C}_2^{2-}$ ;  $l$  –  $\text{Ga}_6(\text{OH})_3\text{C}_6^{9-}$ ;  $1X$  –  $\text{Ga}_6(\text{OH})_4\text{C}_6^{10-}$ ;  $AX$  –  $\text{Ga}_6(\text{OH})_7\text{C}_6^{13-}$ ;  $aX$  –  $\text{Ga}_6(\text{OH})_{10}\text{C}_6^{16-}$ ;  $\blacksquare$  –  $\text{Ga}(\text{H}_2\text{C})_2^-$ ;  $\blacktriangle$  –  $\text{Ga}_2(\text{H}_2\text{C})(\text{HC})_3^{5-}$ ;  $\blacktriangledown$  –  $\text{Ga}_2(\text{HC})_4^{6-}$ ;  $\blacklozenge$  –  $\text{Ga}_2(\text{HC})_3\text{C}^{7-}$ ;  $\blacktriangleright$  –  $\text{Ga}_2(\text{HC})\text{C}_3^{9-}$ ;  $\bullet$  –  $\text{Ga}_2\text{C}_4^{10-}$ ;  $\star$  –  $\text{Ga}(\text{H}_3\text{C})_3^0$ ;  $\bullet$  –  $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ ;  $\star$  –  $\text{Ga}(\text{OH})_5^{2-}$

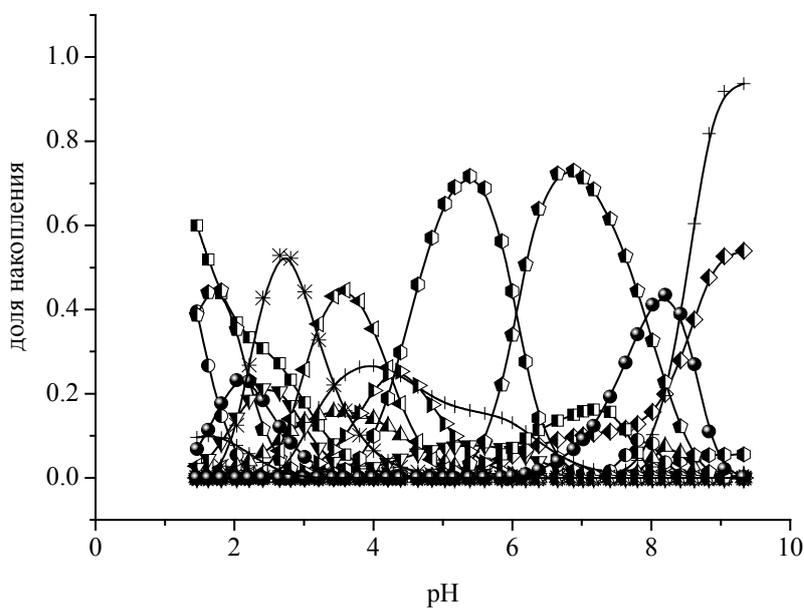
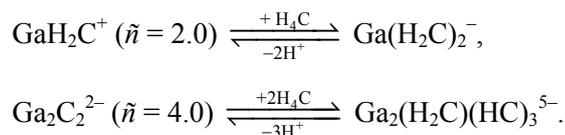


Рис. 5. Распределение комплексных форм в системе  $\text{Ga}^{3+}$  – лимонная кислота;  $V_{\text{Ga}} = 0.0203$  моль/л,  $C_{\text{H}_3\text{C}} = 0.0416$  моль/л:  $\square$  –  $\text{H}_4\text{C}$ ;  $\bullet$  –  $\text{Ga}^{3+}$ ;  $\blacktriangle$  –  $\text{H}_3\text{C}^-$ ;  $\blacktriangledown$  –  $\text{H}_2\text{C}^{2-}$ ;  $\blacklozenge$  –  $\text{HC}^{3-}$ ;  $\blacklozenge$  –  $\text{GaH}_2\text{C}^+$ ;  $\bullet$  –  $\text{GaHC}$ ;  $+$  –  $\text{Ga}(\text{OH})_3\text{C}^{4-}$ ;  $*$  –  $\text{Ga}_2\text{C}_2^{2-}$ ;  $l$  –  $\text{Ga}_6(\text{OH})_3\text{C}_6^{9-}$ ;  $1X$  –  $\text{Ga}_6(\text{OH})_4\text{C}_6^{10-}$ ;  $AX$  –  $\text{Ga}_6(\text{OH})_7\text{C}_6^{13-}$ ;  $aX$  –  $\text{Ga}_6(\text{OH})_{10}\text{C}_6^{16-}$ ;  $\blacksquare$  –  $\text{Ga}(\text{H}_2\text{C})_2^-$ ;  $\blacktriangle$  –  $\text{Ga}_2(\text{H}_2\text{C})(\text{HC})_3^{5-}$ ;  $\blacktriangledown$  –  $\text{Ga}_2(\text{HC})_4^{6-}$ ;  $\blacklozenge$  –  $\text{Ga}_2(\text{HC})_3\text{C}^{7-}$ ;  $\blacktriangleright$  –  $\text{Ga}_2(\text{HC})\text{C}_3^{9-}$ ;  $\bullet$  –  $\text{Ga}_2\text{C}_4^{10-}$ ;  $\star$  –  $\text{Ga}(\text{H}_3\text{C})_3^0$ ;  $\bullet$  –  $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ ;  $\star$  –  $\text{Ga}(\text{OH})_5^{2-}$

В избытке лиганда протекают процессы присоединения:



Присоединение дополнительных молекул цитрато-лиганда к гексамерам, по-видимому, сопровождается образованием нестабильных промежуточных полимерных форм, которые, разрушаясь, приводят к образованию димеров.

Состав большинства цитратов галлия(III) и их устойчивость выявлены нами впервые.

В табл. 3 также приведены для сравнения литературные данные по константам образования цитратов галлия. Как следует из таблицы, данные по константам образования комплексов далеко неоднозначны и трудно сопоставимы, поскольку зачастую получены в различных экспериментальных условиях. Значительные различия в устойчивости могут быть связаны и с использованием различных значений констант диссоциации лимонной кислоты и с кинетической инертностью реакций образования полиядерных и смешанных гидроксокомплексов галлия(III) (что было установлено по аналогии с [11]). В последнем случае истинное термодинамическое распределение форм не достигается. Неоднозначное описание комплексообразования в растворах галлия(III) также связано с тем, что большая часть исследований [7–9] не включает полиядерных гидроксокомплексов. Зачастую многие авторы описывают и объясняют эксперимент исходя из простейшего набора моноядерных форм.

### Summary

*V.V. Chevela, V.Yu. Ivanova, Yu.I. Salnikov, S.G. Bezryadin, V.E. Semyonov, G.A. Shamov.*  
Gallium(III) Citrates.

The complex formation of gallium(III) with citric acid was investigated by pH-metric and mathematical simulation methods. For the first time a hexanuclear complexes formation was discovered in this system.

**Key words:** gallium(III) citrates, mathematical simulation.

### Литература

1. *Barker J., Evans L.G., Day J.P., Lilley J.S., Drumm P.V., Newton G.W.A.* Aluminium transferrin binding in human blood demonstrated using aluminium-26 isotopic tracer *in vivo* in a human experiment // *J. Inorg. Biochem.* – 1991. – V. 43, No 2–3. – P. 486–489.
2. *Desroches S., Daydé S., Berthon G.* Aluminum speciation studies in biological fluids. Part 6. Quantitative investigation of aluminum(III) – tartrate complex equilibria and their potential implications for aluminum metabolism and toxicity // *J. Inorg. Biochem.* – 2000. – V. 81, No 4. – P. 301–313.
3. *Öhman L.O., Sjöberg S.* Equilibrium and structural studies of silicon(IV) and aluminium(III) in aqueous solutions. Part 9. A potentiometric study of mono- and polynuclear aluminium(III) citrates // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1983. – No 11. – P. 2513–2517.
4. *Yokel R.A.* Aluminium chelation principles and recent advances // *Coord. Chem. Rev.* – 2002. – V. 228, No 2. – P. 97–113.

5. *Rubini P., Lakatos A., Champmartin D., Kiss T.* Speciation and structural aspects of interactions of aluminium(III) with small biomolecules // *Coord. Chem. Rev.* – 2002. – V. 228, No 2. – P. 137–152.
6. *Matzapetakis M., Kourgiantakis M., Dakanali M. et al.* Synthesis, pH-dependent structural characterization, and solution behavior of aqueous aluminium and gallium citrate complexes // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40, No 8. – P. 1734–1743.
7. *Додова Л.* Исследование комплексообразования галлия(III) с лимонной кислотой методом ионного обмена // *Год. висш. химико-технол. инст.* – София, 1988. – Т. 30, № 1. – С. 140–148.
8. *Дымов А.М., Савостин А.П.* Аналитическая химия галлия. – М.: Наука, 1968. – 256 с.
9. *Виноградов А.Г., Расковалкина Т.Н., Тарасов О.Ю., Глебов А.Н.* Цитратные комплексы галлия(III) в растворах // *Журн. неорган. химии.* – 1999. – Т. 43, № 1 – С. 104–105.
10. *Скорик Н.А., Артиш А.С.* Устойчивость комплексов скандия, галлия, индия и тория с анионами некоторых органических кислот // *Журн. неорган. химии.* – 1985. – Т. 30, № 8. – С. 1994–1997.
11. *Кульба Ф.Я., Бабкина Н.А., Жарков А.П.* Потенциометрическое исследование комплексообразования галлия(III) с лимонной кислотой // *Журн. неорган. химии.* – 1975. – Т. 20, № 10. – С. 2640–2644.
12. *Harris W.R., Martell A.E.* Aqueous complexes of gallium(III) // *Inorg. Chem.* – 1976. – V. 15, No 3. – P. 713–720.
13. *Karlik S.J., Tarien E., Eigavish G.A., Eichhorn G.L.* Aluminium-27 nuclear magnetic resonance study of aluminium(III) interactions with carboxylate ligands // *Inorg. Chem.* – 1983. – V. 22, No 3. – P. 525–529.
14. *Шарло Г.* Методы аналитической химии: Количественный анализ неорганических соединений. – М.: Химия, 1965. – 975 с.
15. *Матвеев С.Н.* Структура гомо- и гетероядерных тартратов железа(III) и диспрозия(III) в водном растворе: связь со стереоэффектами образования: Дис. ... канд. хим. наук. – Казань, 1992. – 144 с.
16. *Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятов Ф.В.* Полиядерные комплексы в растворах. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1989. – 288 с.
17. *Иванова В.Ю., Чевела В.В., Безрядин С.Г., Сальников Ю.И., Нигмадзянова Л.И., Альметкина Л.А.* Взаимодействие галлия(III) с d-винной кислотой // *Вестн. Оренбург. гос. ун-та.* – 2006. – № 5. – С. 4–9.
18. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
19. *Bjerrum J., Schwarzenbach G., Sillen L.G.* Stability constants of metal-ion complexes, with solubility products of inorganic substances: Part II: Inorganic ligands. – London: The Chemical Society, Burlington House, 1958. – 131 p.
20. *Мюнд Л.А., Султанова Л.Ф., Бурков К.А., Лилич Л.С.* Состояние ионов галлия в щелочных растворах по данным спектроскопии комбинационного рассеяния // *Проблемы современной химии координационных соединений.* – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1989. – Вып. 9. – С. 23–30.
21. *Волохов Ю.А., Довбыш Н.Г., Лебедев В.Б., Миронов В.Е.* Спектральные исследования гидроксокомплексов алюминия(III) и галлия(III) в щелочных растворах // *Материалы III Всесоюз. совещ. «Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах».* – Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1983. – С. 130–138.
22. *Пятницкий И.В.* Комплексные соединения металлов с оксикислотами // *Усп. химии.* – 1963. – Т. 32, № 1. – С. 93–119.
23. *Костромина Н.А.* Исследование гидролиза и полимеризации в водных растворах методами ядерного магнитного резонанса и релаксации // *Материалы III Всесоюз. совещ. «Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах».* – Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1983. – С. 57–34.

24. Бурков К.А. Гидролитическая полимеризация ионов металлов в растворах // Материалы III Всесоюз. совещ. «Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах». – Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1983. – С. 18–34.

Поступила в редакцию  
22.10.09

---

**Чевела Владимир Всеволодович** – доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: *Vladimir.Chevela@ksu.ru*

**Иванова Валентина Юрьевна** – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

**Сальников Юрий Иванович** – доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

**Безрядин Сергей Геннадьевич** – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии Оренбургского государственного аграрного университета.

**Семенов Вячеслав Энгельсович** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

**Шамов Григорий Александрович** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.