УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ КАЗАНСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
Том 152, кн. 4 Естественные науки *2010*

УДК 541.49:546.681+547.477.1

ЦИТРАТЫ ЦИРКОНИЯ(IV) В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

В.В. Чевела, С.Г. Безрядин, В.Ю. Иванова, Л.И. Мухамедьярова, Н.А. Григорьева, В.С. Залымов, Л.Г. Смирнова

Аннотация

Методом pH-метрического титрования в сочетании с математическим моделированием изучено комплексообразование циркония(IV) с лимонной кислотой. Обнаружено образование тетраядерных частиц.

Ключевые слова: цитраты циркония(IV), математическое моделирование, pH-метрия.

Введение

Для технологии и аналитической химии соединений циркония большое значение имеет знание о процессах, происходящих в растворе с образованием различных химических форм, в виде которых этот элемент может существовать в растворах.

Поведение циркония(IV) в водных растворах характеризуется реакциями гидролиза, полимеризации и комплексообразования [1–3]. Данные, полученные разными авторами для оксикислотных комплексов циркония(IV), описывают образование только моноядерных соединений в сильнокислых растворах. В частности, в цитратных растворах авторы полагают присутствие форм ZrH_2C^{2+}, $Zr(OH)_2H_2C$ [4] (H_4C – лимонная кислота). При меньшей кислотности раствора цирконий может образовывать с оксикислотами комплексы с соотношением компонентов 1 : 1 и 1 : 2 [5]. Однако на примере работ [5–7] можно полагать также присутствие полиядерных соединений.

Необходимо проведение исследований возможных схем равновесий в такой сложной системе, как цирконий(IV) – цитрат.

В настоящей работе методом pH-метрии и математического моделирования изучено комплексообразование циркония(IV) с лимонной кислотой с целью оценки устойчивости образующихся комплексов и состояния равновесий в зависимости от концентрации лиганда и pH раствора.

1. Методика эксперимента

В статье использованы следующие обозначения: лимонная кислота – H_4C, общая концентрация Zr^{4+} – B_{Zr}, лиганда H_nC^{k-} – C_{HnC}. Активность протонов измеряли на высокоомном потенциометре pH-673 с использованием цифрового вольтметра с точностью ± 0.005 ед. pH. Температуру рабочих растворов поддерживали с помощью термостата на уровне $t = 25$ °C с точностью ±0.1 °C. В работе

использовали октагидрат цирконилхлорида «х.ч.», перекристаллизованный по методике [8], лимонная кислота H_4C «о.с.ч.», стандартизированный раствор гидроксида натрия, не содержащий карбонатов. Концентрацию циркония(IV) определяли обратным комплексонометрическим титрованием хлоридом железа(III) по методике [9]. Концентрацию лимонной кислоты устанавливали титрованием стандартным раствором NaOH в присутствии тимолового синего.

Изменение основности среды в исследуемых растворах цирконий(IV) – лимонная кислота проводили с использованием стандартизированных растворов NaOH. Для защиты от влияния двуокиси углерода через растворы при титровании пропускали непрерывный ток аргона.

По данным кислотно-основного титрования рассчитывали функцию Бьеррума $\tilde{n}$ (среднюю степень оттитрованности лиганда) следующим образом:

$$\tilde{n} = (10^{-pH} V + C_{OH} V_{OH} + 2B_{Zr} V - 10^{pH-14} V) / C_{H4C} V,$$

где C_{OH} – концентрация щелочи – титранта, C_{H4C} – концентрация лимонной кислоты, V_{OH} – объем добавленной щелочи, V – общий объем системы с учетом добавленной щелочи. Вклад $2B_{Zr}V$ отражает тот факт, что в исходном растворе цирконий(IV) существует полностью в виде формы $Zr_4(OH)_8^{8+}$ с мольным $\tilde{n} = 2$. Методика титрования аналогична [10]. Математическое моделирование равновесий проводили аналогично [11, 12] с использованием программ CPES Матвеева и CPESSP Сальникова. Оценку достоверности полученных результатов проводили по критерию Фишера F_{pr}, как в [10].

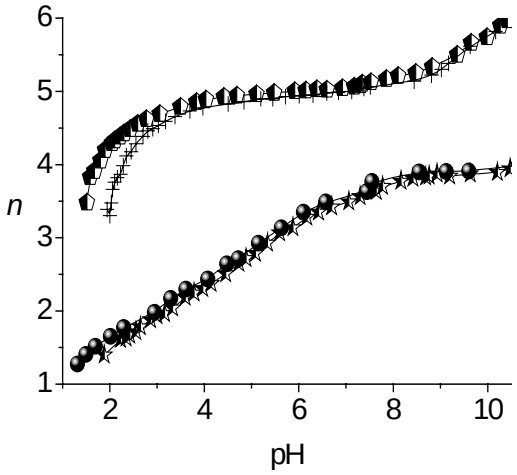

Рис. 1. Зависимость функции Бьеррума от pH в системе $ZrOCl_2$ – лимонная кислота при соотношении реагентов 1 : 1 и 1 : 3

-+- – B_{Zr} = 0.0026 моль/л, C_{H4C} = 0.00264 моль/л
-⬟- – B_{Zr} = 0.0100 моль/л, C_{H4C} = 0.0104 моль/л
-●- – B_{Zr} = 0.0026 моль/л, C_{H4C} = 0.0078 моль/л
-★- – B_{Zr} = 0.0100 моль/л, C_{H4C} = 0.0305 моль/л

2. Обсуждение результатов

На рис. 1 приведены экспериментальные зависимости функции Бьеррума $\tilde{n}$, полученные для системы цирконий(IV) – лимонная кислота, соответствующие соотношению металл: лиганд 1 : 1 и 1 : 3.

Рассматривая комплексообразование циркония (IV) – лимонная кислота при соотношении 1 : 1, на кривых можно выявить отдельные области постоянства функции Бьеррума – $\tilde{n} = 5$, $\tilde{n} = 5.25$, которые, по всей видимости, связаны с образованием устойчивых комплексных форм с такими же мольными свойствами, то есть $Zr_4(OH)_4C_4^{4-}$ ($\tilde{n} = 5$), $Zr_4(OH)_5C_4^{5-}$ ($\tilde{n} = 5.25$), $Zr_4(OH)_8C_4^{8-}$ ($\tilde{n} = 6$).

Моделирование равновесного состава в системе цирконий(IV) – лимонная кислота при эквимолярном соотношении представлено в табл. 1. В моделях 1 и 2 была сделана попытка описать массив для соотношения цирконий: цитрат 1 : 1 комплексами. Расчет показал достаточно высокое значение целевой функции $F_{\min}$ и приведенного критерия $F_{\text{пр}}$. Учет существования тетраядерных частиц наряду с моноядерными в модели 3 позволил существенно улучшить сходимость расчетных и экспериментальных данных. Исключив формы, имеющие незначительные доли накопления, получили модель 4, хорошо передающую особенности кривых.

На данном этапе моделирования комплексообразование в системе Zr^{4+} – H_4C при соотношении 1 : 1 можно представить набором следующих равновесных форм, представленных в табл. 1. Можно сказать, что комплексообразование начинается в кислой области (pH 1.3–2.0), сопровождается выделением трех протонов и приводит к образованию моноцитрата $ZrHC^+$, а затем ZrC:

$$Zr^{4+} + H_4C \rightleftarrows ZrHC^+ + 3H^+ \ (\tilde{n} = 3),$$

$$ZrHC^+ \rightleftarrows ZrC + H^+ \ (\tilde{n} = 4).$$

Эти формы затем тетрамеризуются:

$$4ZrC + 3H_2O \rightleftarrows Zr_4(OH)_3C_4^{3-} + 3H^+ \ (\tilde{n} = 4.75).$$

При pH 2.24 функция образования принимает значение больше четырех, что указывает на появление гидроксоцитратов, и процессы комплексообразования сопровождаются установлением следующих равновесий:

$$Zr_4(OH)_3C_4^{3-} \ (\tilde{n} = 4.75) \rightleftarrows Zr_4(OH)_4C_4^{4-} \ (\tilde{n} = 5) \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows Zr_4(OH)_5C_4^{5-} \ (\tilde{n} = 5.25) \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows Zr_4(OH)_6C_4^{6-} \ (\tilde{n} = 5.5) \rightleftarrows Zr_4(OH)_8C_4^{8-} \ (\tilde{n} = 6).$$

В области pH 3.78–5.49 доминирует комплекс $Zr_4(OH)_4C_4^{4-}$, доля максимального накопления $\alpha_{\max}$ в изученном концентрационном диапазоне достигает 0.96. При pH > 5.49 происходит увеличение доли комплекса состава $Zr_4(OH)_5C_4^{5-}$ и при pH 7.91 $\alpha_{\max}$ достигает значения 0.79.

Комплексные формы состава $Zr_4(OH)_6C_4^{6-}$ и $Zr_4(OH)_8C_4^{8-}$ вполне адекватно описывают сильнощелочную область, в которой функция образования тем выше, чем меньше концентрация металла, при фиксированном значении pH.

Фиксируя константы устойчивости для комплексов состава 1 : 1, в процесс моделирования были включены все изученные соотношения – 1 : 1 и 1 : 3.

Табл. 1

Результаты математического моделирования системы $ZrOCl_2$ – лимонная кислота. Фигурными скобками отмечены незначимые формы

№	Модель	F_{pr}
1	$\{Zr_4H_6C_4^{6+}\} + \{Zr_4H_5C_4^{5+}\} + \{Zr_4H_4C_4^{4+}\} + \{Zr_4H_2C_4^{2+}\}$ $+ Zr_4C_4 + \{Zr_4(OH)_2C_4^{2}\} + Zr_4(OH)_3C_4^{3-} + Zr_4(OH)_4C_4^{4-} +$ $+ Zr_4(OH)_5C_4^{5-} + + Zr_4(OH)_6C_4^{6-} + Zr_4(OH)_8C_4^{8-}$	0.62
2	$\{Zr_4HC_4^{+}\} + Zr_4C_4 + \{Zr_4(OH)C_4^{-}\} + Zr_4(OH)_3C_4^{3-} +$ $+ Zr_4(OH)_4C_4^{4-} + Zr_4(OH)_5C_4^{5-} + Zr_4(OH)_6C_4^{6-} + Zr_4(OH)_8C_4^{8-}$	0.62
3	$\{Zr_4HC_4^{+}\} + \{Zr_4C_4\} + \{Zr_4(OH)C_4^{-}\} + Zr_4(OH)_3C_4^{3-} +$ $+ Zr_4(OH)_4C_4^{4-} + Zr_4(OH)_5C_4^{5-} + Zr_4(OH)_6C_4^{6-} +$ $+ Zr_4(OH)_8C_4^{8-} + ZrHC^{+} + ZrC$	0.31
4	$Zr_4(OH)_3C_4^{3-} + Zr_4(OH)_4C_4^{4-} + Zr_4(OH)_5C_4^{5-} + Zr_4(OH)_6C_4^{6-} +$ $+ Zr_4(OH)_8C_4^{8-} + ZrHC^{+} + ZrC$	0.31
5	Модель 4 + $\{ZrH_2C_2^{2-}\} + \{ZrC_2^{4-}\}$	0.90
6	Модель 4 + $Zr_4(H_3C)_4(H_2C)_4^{4+} + Zr_4(H_2C)_8 + Zr_4(H_2C)_4(HC)_4^{4-} +$ $+ Zr_4(HC)_8^{8-} + Zr_4(HC)_4C_4^{12-} + Zr_4(HC)_2C_6^{14-} + Zr_4C_8^{16-}$	0.31
7	Модель 4 + $Zr_4(H_3C)_4(H_2C)_4^{4+} + \{Zr_4(H_3C)_2(H_2C)_6^{2+}\} +$ $+ Zr_4(H_2C)_8 + Zr_4(H_2C)_6(HC)_2^{2-} + Zr_4(H_2C)_4(HC)_4^{4-} +$ $+ Zr_4(H_2C)_2(HC)_6^{6-} + Zr_4(HC)_8^{8-} + Zr_4(HC)_6C_2^{10-} +$ $+ Zr_4(HC)_4C_4^{12-} + Zr_4(HC)_2C_6^{14-} + Zr_4C_8^{16-}$	0.15
8	Модель 4 + $Zr_4(H_2C)_8 + Zr_4(H_2C)_4(HC)_4^{4-} +$ $+ Zr_4(H_2C)_2(HC)_6^{6-} + Zr_4(HC)_8^{8-} + Zr_4(HC)_6C_2^{10-} +$ $+ Zr_4(HC)_4C_4^{12-} + Zr_4(HC)_2C_6^{14-} + Zr_4C_8^{16-}$	0.15 (1 : 1) 0.22 (1 : 1)+(1 : 3)

Постоянство функции Бьеррума при соотношении $B_{Zr} : C_{H4Cit}$, равном 1 : 3, $\tilde{n} = 3.75$ позволяет предположить возможное образование тетраядерных комплексов следующего состава: $Zr_4(H_2C)_8$ ($\tilde{n} = 2$), $Zr_4(H_2C)_4(HC)_4^{4-}$ ($\tilde{n} = 2.5$), $Zr_4(H_2C)_2(HC)_6^{6-}$ ($\tilde{n} = 2.75$), $Zr_4(HC)_8^{8-}$ ($\tilde{n} = 3$), $Zr_4(HC)_6C_2^{10-}$ ($\tilde{n} = 3.25$), $Zr_4(HC)_4C_4^{12-}$ ($\tilde{n} = 3.25$), $Zr_4(HC)_2C_6^{14-}$ ($\tilde{n} = 3.75$), $Zr_4C_8^{16-}$ ($\tilde{n} = 4$).

Учет в матрице стехиометрии моноядерных форм (модель 5) показал, что они не могут иметь реальных долей накопления. Было предположено, что отсутствие зависимости $\tilde{n}$ от B_{Zr} является следствием сохранения ядра Zr_4. Исходя из этого были опробованы модели 6 и 7. Пренебрежение незначимыми долями комплексов позволяет получить модель 8, которая наилучшим образом описывает объединенный массив данных для всех изученных соотношений.

Формализованные константы равновесий образования цитратов циркония(IV), соответствующих модели 8, приведены в табл. 2.

По полученным константам равновесий для оптимальной модели 8 были рассчитаны доли накопления цитратов циркония(IV) для различных концентраций реагентов. С использованием этих данных были определены максимальные доли накопления комплексов и pH, соответствующие максимуму их накопления (табл. 2). Можно видеть, что при pH > 4 доминируют тетраядерные комплексы для всех изученных концентраций центрального иона.

Табл. 2

Состав и устойчивость цитратов циркония(IV) (модель 8)

№	Комплекс	Стехиометрическая матрица			pH_{max}	α_{max}	$\lg \beta_{pqr}^{*}$
		Zr^{4+} (p)	H_4C (q)	H^+ (r)			
1	$ZrHC^+$	1	1	3	1.29	0.15	2.45 ± 0.11
2	ZrC	1	1	4	1.43	0.18	1.24 ± 0.08
3	$Zr_4(OH)_3C_4^{3-}$	4	4	19	2.24	0.32	5.21 ± 0.13
4	$Zr_4(OH)_4C_4^{4-}$	4	4	20	4.50	0.96	2.97 ± 0.26
5	$Zr_4(OH)_5C_4^{5-}$	4	4	21	7.91	0.79	–4.00 ± 0.24
6	$Zr_4(OH)_6C_4^{6-}$	4	4	22	9.23	0.55	–12.83 ± 0.30
7	$Zr_4(OH)_8C_4^{8-}$	4	4	24	10.20	0.98	–31.97 ± 0.33
8	$Zr_4(H_2C)_8$	4	8	16	1.30	0.59	20.55 ± 0.15
9	$Zr_4(H_2C)_4(HC)_4^{4-}$	4	8	20	1.97	0.67	14.42 ± 0.22
10	$Zr_4(H_2C)_2(HC)_6^{6-}$	4	8	22	2.95	0.81	9.72 ± 0.11
11	$Zr_4(HC)_8^{8-}$	4	8	24	3.80	0.72	3.01 ± 0.12
12	$Zr_4(HC)_6C_2^{10-}$	4	8	26	4.69	0.76	–5.62 ± 0.21
13	$Zr_4(HC)_4C_4^{12-}$	4	8	28	5.50	0.63	–15.91 ± 0.17
14	$Zr_4(HC)_2C_6^{14-}$	4	8	30	6.56	0.91	–27.56 ± 0.16
15	$Zr_4C_8^{16-}$	4	8	32	8.05	0.8	–41.96 ± 0.26

* $\beta_{pqr} = [Zr_pH_{4q-r}C_q^{4p-r}]\,[H^+]^r\,[Zr^{4+}]^{-p}\,[H_4C]^{-q}$.

Таким образом, как показали расчеты, комплексообразование циркония(IV) в водных растворах лимонной кислоты сопровождается образование тетрамерных комплексов в интервале pH 1.3–10.2.

Summary

V.V. Chevela, S.G. Bezryadin, V.Yu. Ivanova, L.I. Mukhamediarova, N.A. Grigorieva, V.S. Zalymov, L.G. Smirnova. Zirconium(IV) Citrates in Aqueous Solutions.

Complex formation of zirconium(IV) with citric acid was investigated using pH-metric titration and mathematical simulation methods. Tetranuclear complexes were discovered.

Key words: zirconium(IV) citrates, mathematical simulation, pH-metry.

Литература

1. *Zielen A.J., Connick R.E.* The hydrolytic polymeryzation of zirconium in perchloric acid solutions // J. Am. Chem. Soc. – 1956. – V. 78, No 22. – P. 5785–5792.
2. *Пешкова В.М., Мельчакова Н.В., Жемчужин С.Г.* Гидролиз циркония(IV) в водных растворах // Журн. неорган. химии. – 1961. – Т. 6, № 3. – С. 1233–1246.
3. *Соловкин А.С., Цветкова З.Н.* Химия водных растворов солей циркония // Усп. химии. – 1962. – Т. 31, № 11. – С. 1394–1416.
4. *Конунова Ц.Б.* Координационные соединения циркония и гафния с органическими лигандами. – Кишенев: Штиинца, 1975. – 224 с.
5. *Елинсон С.В., Петров К.И.* Аналитическая химия циркония и гафния. – М.: Наука, 1965. – 240 с.

6. *Блюменталь В.Б.* Химия циркония. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – 341 с.
7. *Intorre B.I., Martell A.E.* Zirconium complexes in aqueous solution. I. Reaction with multidentate ligands // J. Am. Chem. Soc. – 1960. – V. 82, No 2. – P. 358–364.
8. Руководство по препаративной неорганической химии / Ред. Г. Брауэр. – М.: Изд-во иностр. лит., 1956. – 896 с.
9. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. – М.: Мир, 1965. – 950 с.
10. *Иванова В.Ю., Чевела В.В., Сальников Ю.И., Безрядин С.Г., Семенов В.Э., Шамов Г.А.* Комплексообразование алюминия(III) с d-винной кислотой // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2009. – Т. 151, кн. 3. – С. 62–73.
11. *Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятов Ф.В.* Полиядерные комплексы в растворах. – Казань: Изд-во Казан. университета, 1989. – 287 с.
12. *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.

Поступила в редакцию
18.04.10

Чевела Владимир Всеволодович – доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.
E-mail: *Vladimir.Chevela@ksu.ru*

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

Иванова Валентина Юрьевна – кандидат химических наук, старший лаборант кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

Мухамедьярова Лилия Ильдаровна – аспирант кафедры химии Оренбургского государственного аграрного университета.

Григорьева Наталья Александровна – аспирант кафедры химии Оренбургского государственного аграрного университета.

Залымов Василий Сергеевич – аспирант кафедры химии Оренбургского государственного аграрного университета.

Смирнова Лариса Георгиевна – кандидат химических наук, доцент кафедры общей химии Марийского государственного университета.