

Т.Л.ЗАЛЕВСКАЯ, Л.А.МАТУСЕВИЧ,  
канд-ты хим. наук,  
Р.С.ШПАКОВСКАЯ (БТИ)

## СОСТОЯНИЕ ИОНОВ СКАНДИЯ (III) В ВОДНЫХ ЩАВЕЛЕВО-КИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Поведение ионов скандия (III) в водных растворах изучено в ряде работ [1-4]. Однако в литературе отсутствуют данные о состоянии этих ионов в широком интервале значений pH в присутствии комплексообразующих оксалат-ионов. Сведения такого рода важны как в теоретическом, так и в практическом плане, ибо могут быть использованы при решении вопросов концентрирования и извлечения ионов скандия (III). Эффективность разработки методов извлечения его из растворов с помощью оксалат-ионов, несомненно, зависит от данных о формах существования ионов скандия в щавелево-кислых растворах.

Нами изучено поведение ионов скандия (III) при концентрации  $5 \cdot 10^{-3}$  М в водных растворах щавелевой кислоты (концентрация  $5 \cdot 10^{-3}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$  и  $5 \cdot 10^{-5}$  М). Значения pH изменялись от 2,0 до 8,0 с интервалом в единицу. Исследования осуществлялись в перхлоратных средах при постоянной ионной силе 0,1.

Раствор перхлората скандия получали растворением металлического скандия в 3 н хлорной кислоте. Титр его устанавливался методом трилонометрического титрования [5]. Значения pH контролировались в растворе с помощью pH-метра (pH-340). Оксалатные растворы исследовались после выдерживания их в термостате при температуре  $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$  до установления равновесия (20 сут). В работе использованы методы спектрофотометрии, диализа и электромиграции.

Прямое спектрофотометрическое изучение оксалатных растворов скандия (III) невозможно, так как максимумы поглощения скандия и хлорной кислоты лежат в одной и той же области. В связи с этим нами для спектрофотометрического исследования оксалатных растворов скандия в качестве вспомогательного лиганда использован органический краситель арсеназо III. Известно, что внутрикомплексные соединения с арсеназо III образуют лишь ионы  $\text{Sc}^{3+}$  [6]. Гидроксо- и оксалатные комплексы скандия с арсеназо III не взаимодействуют. Сняты спектры поглощения раствора скандия (III) (без щавелевой кислоты) при pH-2,0, а также щавелево-кислых растворов скандия  $\text{C}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \text{C}_{\text{Sc}^{3+}} = 5 \cdot 10^{-3}$  М при pH = 2,0-7,0 (рис. 1). Использован спектрофотометр СФ-16.

Опыты по диализу выполнены в изготовленных из плексигласа камерах, состоящих из 6 ячеек, разделенных попарно целлофановыми мембранами (диаметр пор 1-2 мкм). Установлено, что коэффициент диализа достигает 1 через 4 сут. Равновесные растворы выдерживались в диализаторах в течение этого времени. В качестве фонового использовался такой же раствор, но без скандия (III). Результаты опытов по диализу представлены в табл. 1



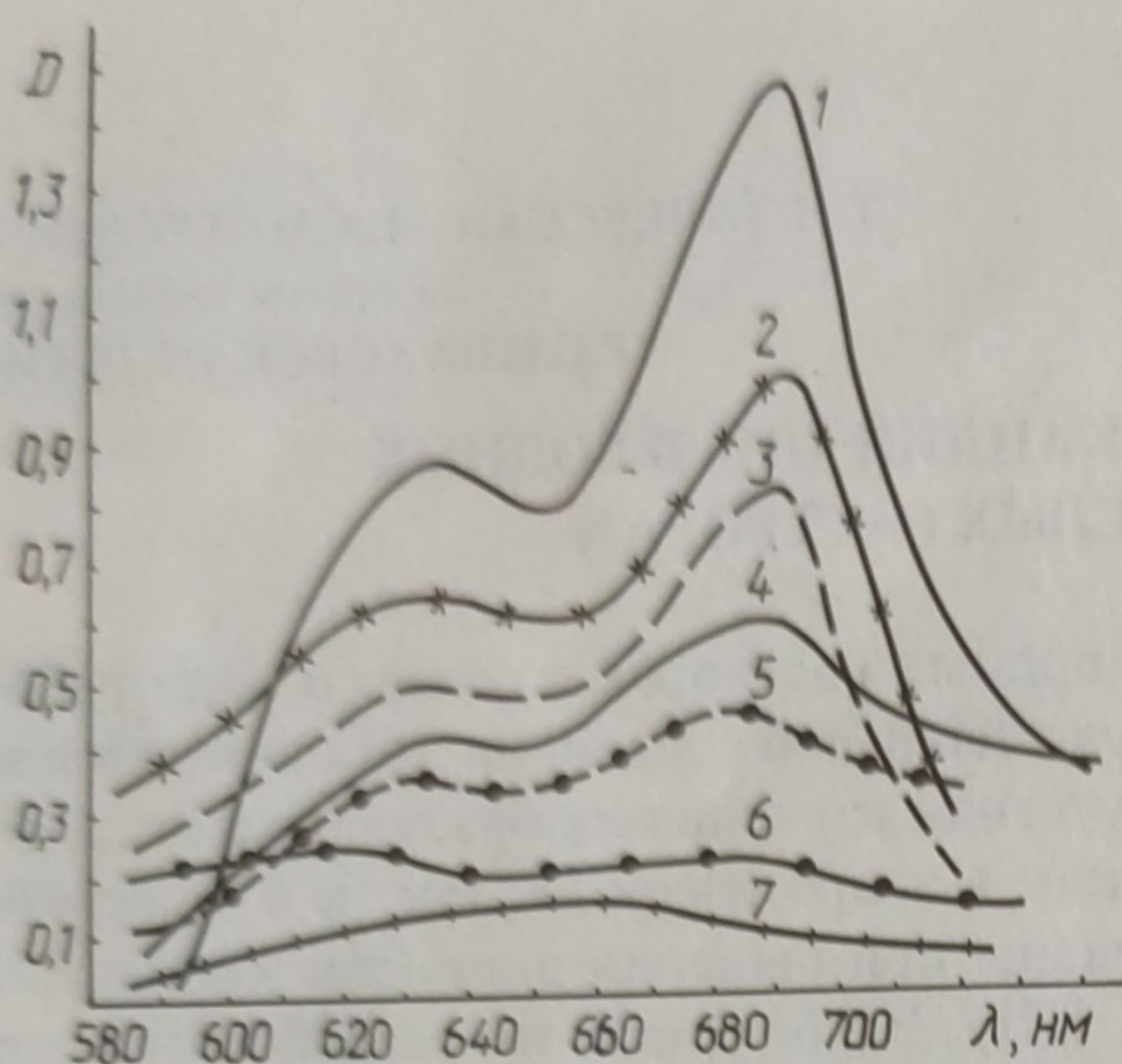


Рис. 1. Спектры поглощения щавелево-кислых растворов скандия (III) с арсеназо III:  $C_{Sc^{3+}} = C_{H_2C_2O_4} = 5 \cdot 10^{-3}$  М; pH: 1—2,0, (без щавелевой кислоты), 2—2,0, 3—3,0, 4—4,0, 5—5,0, 6—6,0, 7—7,0.

оксида скандия отделялись от фазы раствора центрифугированием, промывались перхлоратом натрия до отрицательной реакции на оксалат-ион, затем растворялись в минимальном объеме 3 н хлорной кислоты. В полученных растворах определялось содержание скандия (III) методом трилометрического титрования с использованием мурексида в качестве индикатора.

Результаты спектрофотометрических исследований (см. рис. 1) позволяют заключить, что в растворе имеет место образование щавелево-кислых комплексов скандия. Снятые в абсолютно аналогичных условиях, кривые 1 и 2 свидетельствуют о том, что при появлении в растворе щавелевой кислоты

Опыты по электромиграции проведены в Ш-образном приборе, разделенном на отсеки краями. Центральный отсек заполнялся исследуемым раствором, а боковые — растворами такого же состава, но без Sc(III). В фоновые растворы были опущены платиновые электроды, к которым подключен постоянный ток ( $u = 35$  В,  $I = 3$  мА,  $t = 24$  ч). По окончании эксперимента в каждом из колен растворы анализировались на содержание скандия (III).

Методика определения скандия (III) в оксалатных растворах заключалась в следующем, Оксалатные комплексы скандия разрушались действием  $NH_4OH$  при нагревании. Осадки гидроксида скандия отделялись от фазы раствора центрифугированием, промывались перхлоратом натрия до отрицательной реакции на оксалат-ион, затем растворялись в минимальном объеме 3 н хлорной кислоты. В полученных растворах определялось содержание скандия (III) методом трилометрического титрования с использованием мурексида в качестве индикатора.

Таблица 1

Значения коэффициентов диализа скандия (III) в присутствии щавелевой кислоты

$C_{H_2C_2O_4} = 5 \cdot 10^{-3}$ М		$C_{H_2C_2O_4} = 5 \cdot 10^{-4}$ М		$C_{H_2C_2O_4} = 5 \cdot 10^{-5}$ М	
$C_{Sc^{3+}} \cdot 10^{-3}$ , М	$K_D$	$C_{Sc^{3+}} \cdot 10^{-3}$ , М	$K_D$	$C_{Sc^{3+}} \cdot 10^{-3}$ , М	$K_D$
2,0	4,30	1,00	4,75	1,00	4,60
3,0	4,40	1,00	4,75	1,00	4,70
4,0	4,30	1,00	4,70	1,00	4,70
5,0	3,60	1,00	4,70	1,00	4,60
6,0	0,45	0,94	0,60	0,76	2,90
7,0	0,40	0,93	0,30	0,63	1,00
8,0	0,35	0,93	—	—	—

\*С — равновесная концентрация. \*\*  $K_D$  — средний.



доля несвязанных ионов скандия (III) резко снижается: оптическая плотность раствора, содержащего щавелевую кислоту (кривая 2), значительно ниже, чем раствора чистого скандия (кривая 1). Сопоставляя кривые 2–7, можно заключить, что с повышением pH растворов доля несвязанных ионов скандия уменьшается. Этот факт мы объясняем усилением гидроксильного комплекссообразования скандия (III).

Известно, что при концентрации скандия (III), превышающей  $10^{-4}$  М, и значении  $\text{pH} = 5,0$  в водных растворах его ионы гидролизуют с образованием достаточно прочных двухъядерных комплексов состава  $\text{Sc}_2(\text{OH})_2^{4+}$  [4]. Вероятно, этот факт и отличает ход кривых 6 и 7 от остальных кривых полученного семейства. С уменьшением концентрации щавелевой кислоты процесс гидроксильного комплекссообразования становится преобладающим.

Для выяснения состояния комплексных ионов скандия (III) и их состава оксалатные растворы скандия (III) исследовались методом диализа (см. табл. 1).

Следует отметить, что с выдерживанием растворов в термостате до установления равновесия во всех без исключения растворах при  $C_{\text{Sc}^{3+}} = C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 5 \cdot 10^{-3}$  М имело место образование твердой фазы. Титриметрическим анализом (трилометрия и перманганатометрия) установлено, что при значениях  $\text{pH} = 2,0-5,0$  твердая фаза представляет кристаллический осадок  $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ; при  $\text{pH} = 6,0-8,0$  – наряду с кристаллическим оксалатом скандия образуется его гидроксид. С уменьшением концентрации оксалат-ионов до  $5 \cdot 10^{-4}$  и  $5 \cdot 10^{-5}$  М образования кристаллических осадков не происходит. В случае  $\text{pH} = 6,0-8,0$  в системах с  $C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 5 \cdot 10^{-4}$  М имеет место образование аморфного гидроксида скандия (III); при  $\text{pH} = 6,0$  и  $C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 5 \cdot 10^{-5}$  М система находится в коллоидном состоянии.

Осадки отделялись от фазы раствора фильтрованием. Растворы исследовались методом диализа.

Полученные результаты показывают, что в системах с  $C_{\text{Sc}^{3+}} = C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 5 \cdot 10^{-3}$  М при  $\text{pH} = 2,0-5,0$  преобладают моноядерные формы комплексных ионов; при  $\text{pH} = 6,0-8,0$  – образуются полиядерные комплексные ионы. В случае  $C_{\text{Sc}^{3+}} = 5 \cdot 10^{-3}$  и  $C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 5 \cdot 10^{-4}$  М полиядерное комплексооб-

разование начинается с  $\text{pH} = 6,0$ , при  $C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 5 \cdot 10^{-5}$  М – с  $\text{pH} =$

$5,0$ . Если концентрации щавелевой кислоты равнялись  $5 \cdot 10^{-4}$  и  $5 \cdot 10^{-5}$  М, и  $\text{pH} = 8,0$ , все ионы скандия (III) связывались в труднорастворимый гидроксид скандия.

Прослеженная закономерность позволяет заключить, что полиядерные формы ионов являются гидрокомплексами скандия и оксалат-ионы не входят в их состав.

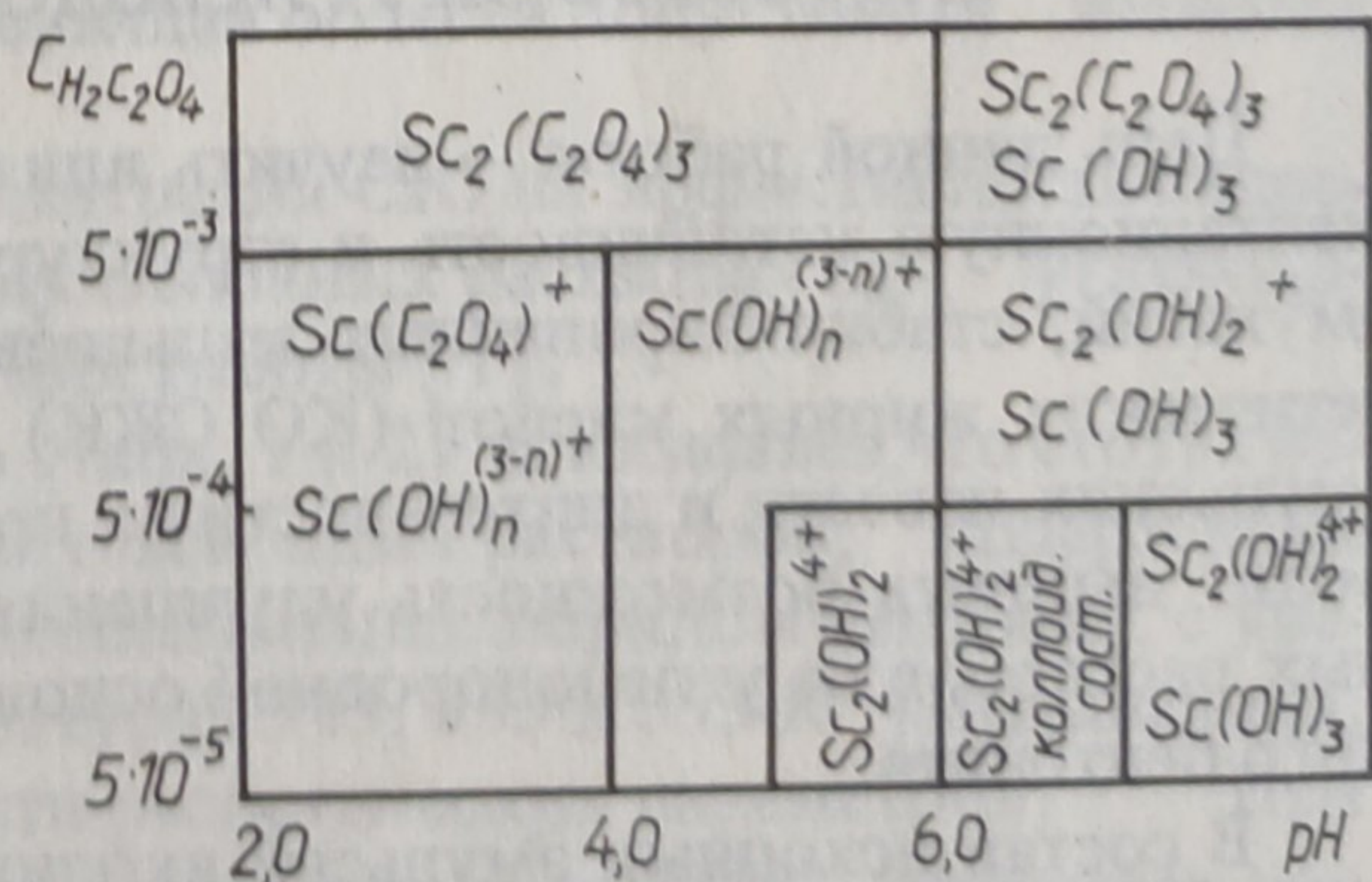


Рис. 2. Диаграмма состояния Sc (III) в щавелево-кислых растворах.



Для выяснения знака заряда образующихся комплексных ионов проведены опыты по электромиграции, которые показали, что, независимо от pH раствора в интервале концентраций  $5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-4}$  М и до pH = 6,0 при концентрации  $5 \cdot 10^{-5}$  М щавелевой кислоты, скандий (III) образует комплексные ионы преимущественно положительного заряда (90–100%). Такими ионами могут быть монооксалат скандия  $\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$  и мооядерные гидроксоформы скандия  $\text{Sc}(\text{OH})_n^{(3-n)+}$ . При концентрации щавелевой кислоты  $5 \cdot 10^{-5}$  М Sc(III) в области pH = 6,0–7,0 дает коллоидные растворы, в случае pH >7,0 снова образуются положительно заряженные комплексы.

Совокупность полученных данных позволяет определить области преобладания различных форм ионов и соединений скандия в зависимости от pH раствора и концентрации щавелевой кислоты (рис. 2).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Антонович В.П. Спектрофотометрическое определение констант гидролиза ионов скандия. – ЖНХ, 1968, 13, № 7, с. 1805.
2. Ушеренко Л.Н., Скорик И.А. Изучение гидролиза ионов редкоземельных элементов, иттрия, скандия и тория в воде и водно-этанольных смесях. – ЖНХ, 1972, 17, № 11, с. 2918.
3. Комиссарова Л.Н., Пруткова Н.М., Пушкина Г.Я. Изучение устойчивости гидроксоионов скандия в водных растворах. – ЖНХ, 1971, 16, № 7, с. 1798.
4. Давыдов Ю.П. Состояние радионуклидов в растворах. – Минск, 1978. – 224 с.
5. Шарло Г. Методы аналитической химии, т. 2. – М., 1969, с. 1013.
6. Саввин С.Б., Арсеназо III. – М., 1966, с.25.