

研究快报

Pr(IV)在丙二酸水溶液中的稳定性研究

吴大庆 冯殿忠

(兰州大学化学系)

Pr(Ⅳ)碱式碳酸盐能溶于一定 pH 值和浓度的丙二酸水溶液中, 形成黄色丙二酸镨(Ⅳ)配合物。该配合物溶液在 265nm 附近有一特征宽带吸收峰。测得配合物组成比 Pr(Ⅳ): CH₂(COO)²⁻ = 1:2。Pr(Ⅳ)的自还原动力学研究表明为拟一级反应。

关键词: 镨(Ⅳ) 丙二酸 配合物 拟一级反应

由于 $E_{Pr(Ⅳ)/Pr(Ⅲ)}^0 = \pm 3.2V^{(1)}$, 故 Pr(Ⅳ)一般不易在水溶液中稳定存在。为了研究 Pr(Ⅳ)的性质, 用无机配位剂稳定水溶液中的 Pr(Ⅳ)有过一些研究^[2,3,4]。用有机配位剂稳定 Pr(Ⅳ)的工作, 国内外未见报导。我们首次研究了 Pr(Ⅳ)在丙二酸水溶液中的行为和稳定情况。

在 [KOH] = 0.39 M, [K₂CO₃] = 1.05 M, [Pr(ClO₄)₃] = 0.0193 M 的水溶液中, 加入 2.18 g K₂S₂O 固体, 搅拌下加热至 92℃, 保持 3 分钟停止反应, 静置冷却, 离心分离出固体, 水洗后干燥, 得产量 0.2150 g。称取一定量的固体产物溶于一定体积 pH = 4.62, 浓度为 4.42 M 的丙二酸中, 呈黄色透明溶液。该溶液在 265nm 附近有一宽带特征吸收。用平衡移动法测得配合物的组成比 Pr(Ⅳ): CH₂(COO)₂²⁻ = 1:2。电泳实验表明该配合物溶液呈中性。

用分光光度法研究丙二酸镨(Ⅳ)配合物在水溶液中的自还原反动力学, $2Pr(Ⅳ) + H_2O \rightarrow 2Pr(Ⅲ) + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+$ 为拟一级反应。当 pH = 4.76, 丙二酸总浓度为 4.42 M 时, 16.30℃ 下测得自还原反应速率常数 $K = 0.1108 min^{-1}$, 还原反应半衰期 $t_{1/2} = 9.03 min$, 见图 1。

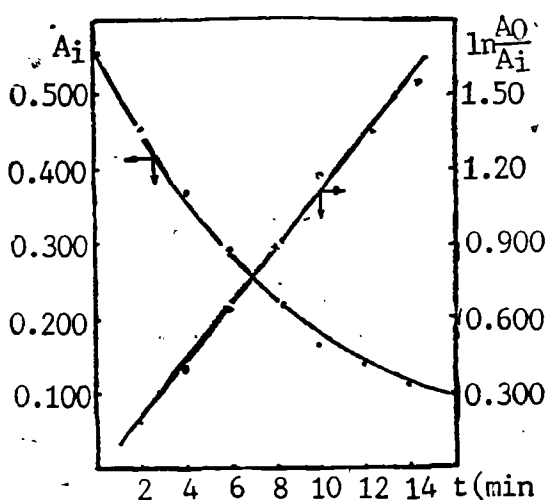


图1 Pr(V) 配合物吸光度与时间的关系

Fig.1 Relation of Pr(V) complex absorption value and time

$[\text{Pr(V)}]_0 = 7.58 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 4.76$, $t = 16.30^\circ\text{C}$, $\lambda = 265 \text{ nm}$, $l = 1 \text{ cm}$,

在影响丙二酸锗(V)配合物稳定性的诸因素中, 丙二酸溶液的 pH 大小是主要影响因素, 见表 1。低温有利于 Pr(V) 的稳定, 见表 2。

表1 pH对丙二酸锗(V)自还原反应的影响

Table1 Influence of pH Value on Pr(V) Complex Autoreduction Reaction

($\lambda = 265 \text{ nm}$, $l = 1 \text{ cm}$ quartz)

$[\text{Pr(V)}]_0$ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	pH	$t (^\circ\text{C})$	$[\text{CH}_2(\text{COOH})]$ $(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$	K (min^{-1})	$t_{1/2}(\text{min})$	related constant
4.61×10^{-4}	7.36	16.30	1.926	7.23×10^{-3}	95.85	0.993
4.61×10^{-4}	5.52	16.30	1.926	3.01×10^{-2}	23.01	0.991
4.61×10^{-4}	4.98	16.30	1.926	4.98×10^{-2}	13.93	0.998
4.61×10^{-4}	4.50	16.30	1.926	0.1174	5.90	0.981
4.61×10^{-4}	4.30	16.30	1.926	0.2099	3.30	0.991

表2 温度对丙二酸锗(V)自还原反应的影响

Table2 Influence of Temperature on Pr(V) Complex Autoreduction Reaction

($\lambda = 265 \text{ nm}$, $l = 1 \text{ cm}$ quartz)

$t (^\circ\text{C})$	pH	$[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]$ (M)	$[\text{Pr(V)}]_0$ (M)	$K(\text{min}^{-1})$	$t_{1/2}(\text{min})$	related constant
16.30	5.94	1.43	3.19×10^{-4}	8.09×10^{-3}	85.65	0.994
15.40	5.94	1.43	3.19×10^{-4}	7.23×10^{-3}	95.85	0.993
13.50	5.94	1.43	3.19×10^{-4}	6.11×10^{-3}	113.5	0.992
5.40	5.94	1.43	3.19×10^{-4}	6.05×10^{-3}	114.5	0.992
-4.50	5.94	1.43	3.19×10^{-4}	3.47×10^{-3}	199.7	0.985

参 考 文 献

- [1] Nugent, L.J., Baybarz, R.D., Burnett, J.L., and Ryan, J.L., *J. Inorg.Nucl.Chem.*, 33, 2593(1971).
- [2] Сапрыкин, А.С., и др., ДАН СССР 1, 150, 4, 853(1976).
- [3] Мясоедов, Б.Ф., и др., Радиохимия 19(1), 87(1977).
- [4] Hobart, D.E. et al., *Inorg. Nucl.Chem.Letters*, 16(5) 321(1980).

STUDY ON STABILITY OF Pr(IV) IN
MALONIC ACID AQUEOUS SOLUTION

Wu Daqing Feng Dianzhong

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou)

Pr(IV) basic carbonate is dissolvable in aqueous solution of malonic acid to yield an yellow $\text{Pr(IV)}\text{-CH}_2(\text{COO})_2^{2-}$ complex which shows abroad characteristic absorption band at 265 nm. The complex composition ratio of $\text{Pr(IV)}\text{-CH}_2(\text{COO})_2^{2-}$ determined by equilibrium shift method is 1:2. It has been found that the reduction kinetics of $\text{Pr(IV)}\text{-CH}_2(\text{COO})_2^{2-}$ complex in aqueous solution is pseudo first order reaction for Pr(IV)

Keywords Pr(IV) malonic acid complex pseudo first order reaction