

ГИДРОЛИЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЦЕРИЯ(IV)
С ДИОКСИЯНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ В СУЛЬФАТНЫХ СРЕДАХ

© 2022 г. О. О. Воскресенская*

Томский государственный университет, пр-т Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

*e-mail: voskr@jinr.ru

Поступила в редакцию 25.11.2021 г.

После доработки 10.01.2022 г.

Принята к публикации 27.01.2022 г.

Спектрофото- и фотометрически, рН-метрически и потенциометрически при ионной силе $I = 2$ в области рН $-0.2-3.0$ при температуре 294.95 К изучен гидролиз церия(IV) в сульфатном растворе. Рассчитаны константы равновесий гидролиза сульфатных комплексов церия(IV), построены диаграммы выхода его гидролитических форм, присутствующих в сульфатных средах. Выполнен расчет констант устойчивости биядерных гидроксокомплексов церия(IV) с диоксиантарной (винной) карбоновой кислотой на основе предложенной модели гидролиза.

Ключевые слова: лантаноиды, химия растворов, константы равновесий, комплексообразование, окислительно-восстановительные реакции

DOI: 10.31857/S0044457X22070236

ВВЕДЕНИЕ

Изучение состояния четырехвалентного церия в водных растворах имеет существенное значение в связи с его широким применением в химии и технологии как комплексообразователя, окислителя [1–12], (фото)катализатора химических процессов [9, 13–24], определенного аналога четырехвалентных актинидов (An) [25], а также с использованием его систем в процессах радикальной полимеризации, разделении редкоземельных элементов (РЗЭ) [1, 8, 26], синтезе органических и неорганических соединений, аналитической практике [1, 7, 8, 10–12, 14], технике, медицине, фармакологии [1, 8, 27–32], нано- и биотехнологиях [33–48]. В частности, большое практическое значение имеет нанотехнология получения диоксида церия(IV) через промежуточное образование комплексных соединений церия(IV) с многоосновными кислотами (янтарной, диоксиантарной и др.) [42, 45]. Процесс его гидролиза рассматривают как, возможно, наиболее простой и перспективный путь получения нанокристаллического диоксида церия(IV) [48].

В связи с растущим промышленным использованием церия(IV) и его выбросом в окружающую среду церий(IV) стали относить к категории новых загрязняющих веществ, что потребовало предсказания и контроля его поведения в условиях окружающей среды, изучения геохимии водных растворов данного иона [25]. Широкое применение церия(IV) во многих областях науки и

технологии обуславливает актуальность прогнозирования его состояния в водных растворах, проверки и уточнения термодинамических баз данных для моделирования процессов с участием данного иона с учетом разных форм его существования в растворах (комплексов с анионами ионного фона, моно-, полиядерных гидролитических форм и др.) [25].

Важное значение представляет собой информация о состоянии церия(IV) в сульфатных растворах, в которых четырехвалентный церий наиболее устойчив. Однако она достаточно противоречива [49–53]. Так, в [49] при ионной силе $I = 2$ М, концентрации церия(IV) 1×10^{-3} моль/л, $[\text{H}^+] = 1$ моль/л и 298.15 К оценены константы равновесий образования сульфатных комплексов церия $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_n]^{4-2n}$, где $n = 1-3$: $\lg K_{11} = 3.54$, $\lg K_{12} = 5.84$, $\lg K_{13} = 7.14$, соответствующие при $\lg B_1 = 1.00$, $B_1 = \frac{[\text{HSO}_4^-]}{([\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]^2)}$ константам устойчивости $\lg \beta_{11} = 4.54$, $\lg \beta_{12} = 6.84$, $\lg \beta_{13} = 8.14$), и отмечено, что указанные комплексы не содержат ионов H^+ или OH^- . В [50] представлены результаты расчета $\lg \beta_{1n}$, где $n = 1-3$, со значением $\lg B_1 = 1.15$ ($\lg \beta_{11} = 4.78$, $\lg \beta_{12} = 8.33$, $\lg \beta_{13} = 10.20$). Авторами [51] при $I = 1.5$ М, $[\text{H}^+] = 1$ моль/л и 292.15 К получены значения $\lg \beta_{1n}$ ($n = 1-2$), которые на два и более порядков мень-

ше по сравнению со значениями из [49]; так, величина $\lg \beta_{11}$ из [51] принадлежит интервалу 2.55–2.88. При высоких концентрациях серной кислоты (~17.6 моль/л) в [52] установлено образование комплексов $[\text{HCe}(\text{SO}_4)_3]^-$, $[\text{H}_3\text{Ce}(\text{SO}_4)_4]^-$ и определены их ступенчатые константы устойчивости: $\kappa_{2/3} = [\text{HCe}(\text{SO}_4)_3^-] / ([\text{Ce}(\text{SO}_4)_2][\text{HSO}_4^-]) = (0.6 \pm 0.1) \text{ л/моль}$, $\kappa_{3/4} = [\text{H}_3\text{Ce}(\text{SO}_4)_4^-] / ([\text{HCe}(\text{SO}_4)_3^-][\text{H}_2\text{SO}_4]) = (2.0 \pm 1.0) \text{ л/моль}$. Обзор соответствующих работ представлен, в частности, в [53].

Гидролиз четырехвалентного церия изучен преимущественно в перхлоратных средах. Гидратированный, но не гидролизованный ион Ce^{4+} не обнаружен в заметных количествах даже в 2–4 моль/л растворах хлорной кислоты. Основными гидролитическими формами Ce^{4+} в перхлоратных средах принято считать CeOH^{3+} , его димеризованную форму, предположительно $(\text{Ce}-\text{O}-\text{Ce})^{6+}$ [54], а также $\text{Ce}(\text{OH})_2$ (см. [55] и ссылки в ней). При увеличении концентрации церия(IV) в ранних работах, например в [56], постулировалось также образование димеров $(\text{Ce}-\text{O}-\text{Ce}-\text{OH})^{5+}$ и $(\text{HO}-\text{Ce}-\text{O}-\text{Ce}-\text{OH})^{4+}$, которые не были численно охарактеризованы. Поскольку ионы $\text{Ce}^{4+} \cdot \text{aq}$ могут окислять воду [9], в растворах HClO_4 возможно также постепенное накопление ионов Ce^{3+} . Представленные в [55, 57] значения ступенчатых констант гидролиза церия(IV) по первой (K_{h1}) и второй (K_{h2}) ступеням, оцененные в разных работах, лежат в пределах 0.21–6.40 и 0.15–1.10 (298.15 К) соответственно. Известны также значения $K_{h3} = 0.03$ и $K_{h4} = 0.00007$ (298.15 К) для нейтральной и щелочной перхлоратных сред [57]. Димеризация моногидроксоформы церия(IV) с образованием частицы $(\text{Ce}-\text{O}-\text{Ce})^{6+}$ в перхлоратной среде при температуре 298.15 К охарактеризована величиной логарифма константы равновесия со значением 1.22 [54]–2.82 [58].

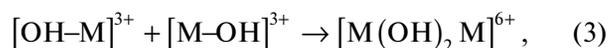
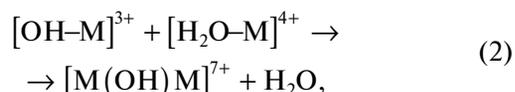
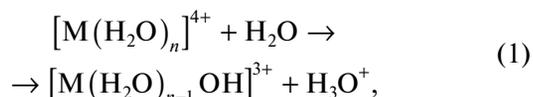
В сульфатном растворе гидролиз церия(IV) количественно исследован лишь в работе [59]. Базируясь на данных [53] о том, что в 0.5–2.0 М растворах серной кислоты церий(IV) присутствует в виде анионных комплексов $\text{CeOH}(\text{SO}_4)_3^{3-}$, авторы [59] спектрофотометрически и полярографически определили константу устойчивости данного комплексного иона ($\lg \beta_{113} = 13.9 \pm 0.05$), рассчитали по формуле $pK_{h1} = pK_w - \lg \beta_{113} = 0.13$ константу гидролиза по первой ступени сульфатного комплекса $\text{Ce}(\text{SO}_4)_3^{2-}$ ($K_{h1} = 0.745 \pm 0.025$) и оценили константу равновесия димеризации комплекса

$\text{CeOH}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ ($K_{226} = (1.89 \pm 0.025) \times 10^{-2}$) с образованием димера, по-видимому, имеющего вид $[\text{Ce}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)_6]^{8-}$. Однако результаты, полученные авторами для димеризации, требуют подтверждения.

В связи с упомянутым сходством свойств четырехвалентного церия и четырехвалентных актинидов (Th^{4+} , U^{4+} , Np^{4+} , Pu^{4+}) [25], а также переходных элементов Zr^{4+} и Hf^{4+} [25, 60] химию его водных растворов можно лучше понять путем ее сопоставления с химией их водных растворов. Наибольшее сходство проявляется в процессах гидролиза и последующей конденсации гидролитических форм указанных катионов.

Так, значения констант гидролиза Ce^{4+} по первой и второй ступеням очень близки к значениям K_{hn} , $n = 1-2$, для Np^{4+} и Pu^{4+} , это подтверждает идею о том, что данные катионы можно рассматривать как аналоги [25]. Сходство подтверждается также значениями $\lg K_{ln}$ сульфатных комплексов An^{4+} , Zr^{4+} и Hf^{4+} . Если для Ce^{4+} ступенчатые константы равновесий их образования имеют значения $\lg \kappa_{11} = 3.45$, $\lg \kappa_{12} = 2.30$, $\lg \kappa_{13} = 1.30$, то для Zr^{4+} их наивысшие значения $\lg \kappa_{11} = 3.74$, $\lg \kappa_{12} = 2.80$, $\lg \kappa_{13} = 1.10$, для Hf^{4+} $\lg \kappa_{11} = 3.32$, $\lg \kappa_{12} = 2.32$, для U^{4+} $\lg \kappa_{11} = 3.24$, $\lg \kappa_{12} = 2.18$ и для Pu^{4+} $\lg \kappa_{11} = 3.66$ ($I = 2 \text{ М}$, $T = 298.15 \text{ К}$) [61].

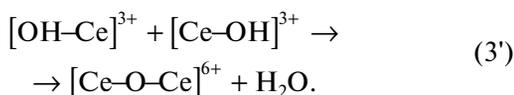
Известно, что гидролиз и конденсация всех вышеуказанных катионов в сульфатной [60] и нитратной [62] среде подчиняются следующим фундаментальным стадиям:



где $n = 8-10$ [25, 60]. Дальнейшая конденсация приводит к полиядерным кластерам, типичным образцом которых является строительный блок гексамера $[\text{M}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$. Указанный гексамер является основным строительным элементом для диоксида MO_2 с топологией флюорита.

Те же три фундаментальные реакции протекают в процессе гидролиза и конденсации Ce^{4+} в нитратной среде [48]. Различие заключается в том, что, согласно структурным исследованиям, на стадии (3) димеры An^{4+} , Zr^{4+} и Hf^{4+} формиру-

ются с образованием двойной гидроксильной мостиковой связи, тогда как димер церия(IV) в нитратной и перхлоратной среде – с образованием одинарного оксомостика [62]:



Известно, что синтез оксидов металлов может осуществляться путем гидролиза и конденсации катионов металлов в водных растворах. Этот путь обеспечивает дешевый и надежный способ их промышленного получения. Однако исходные водные растворы катионов могут также содержать и другие гидролизованные прекурсоры оксидов, к тому же имеется недостаточно данных о конденсации гидролизованных форм катионов. В то время как проведено большое число структурных исследований указанных конденсированных частиц, их термодинамические характеристики практически не изучены.

В настоящей работе предприняты шаги к тому, чтобы восполнить этот пробел в отношении гидролиза и димеризации церия(IV) в сульфатных средах. При значениях концентрации церия(IV) 2×10^{-4} – 1.5×10^{-2} моль/л, pH –0.2–3.0, $I = 2$ М и температуре 294.95 К спектрофото-, pH-, потенциометрически и методом математического моделирования изучена стехиометрия гидролитических форм церия(IV) в сернокислой среде, рассчитаны константы равновесия их образования и построены диаграммы выхода. В связи с важностью практического применения системы церий(IV)–диоксиянтарная кислота¹ на основе разработанной модели гидролиза проведен также расчет величин констант устойчивости биядерных церетартратных комплексов, так как в литературе имеются указания на их образование в данной системе [63].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали тетрагидрат сульфата церия(IV) $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ квалификации “ч. д. а”. Содержание церия(IV) в свежеприготовленном растворе сульфата церия(IV) ($C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.20$ моль/л) определяли обратным титрованием солью Мора в присутствии ферроина перед началом эксперимента и по его окончании. Определенную величину ионной силы ($I = 2$ М) растворов

¹ Винная кислота используется в технологии разделении смеси РЗЭ (присутствует в составе смешанного элюанта при их ионообменном разделении), в нанотехнологии получения диоксида церия(IV); церий(IV) является реагентом для количественного определения винной кислоты фотометрическим методом, однако комплексообразование церия(IV) с винной кислотой в данной системе изучено недостаточно.

($C_{\text{SO}_4} = 0.67$ моль/л) создавали сульфатом и перхлоратом натрия или сульфатом аммония (ч. д. а.). Нормальность соли Мора устанавливали перманганатометрически. Концентрацию раствора винной кислоты уточняли pH-метрическим титрованием раствором NaOH, не содержащим иона CO_3^{2-} .

Регистрацию оптической плотности (D) осуществляли с помощью спектрофотометра Specord UV VIS, оснащенного термостатируемым кюветным держателем для прямоугольных кварцевых кювет с длиной оптического пути $l = 1$ см, и фотоэлектроколориметра типа KF-5 с регистрирующим устройством МЭА-4 и термостатируемой ячейкой для стандартных кювет с $l = 1$ см. Потенциометрические измерения при изучении гидролиза проводили с использованием платинового электрода. Э.д.с. (E) цепи и pH реакционной смеси измеряли с помощью прецизионного pH-метра DATA METER, калиброванного по напряжению, подаваемому с потенциометра Р-307. Стеклоэлектрод калибровали по растворам HCl известной концентрации с $I = 2$ М. Объемы растворов и кислотность в обоих полуэлементах поддерживали постоянными. Полуэлементы соединяли агар-агаровым мостиком. Начальные концентрации ионов Ce^{4+} и Ce^{3+} в обоих полуэлементах имели значение 3.9×10^{-4} и 4.8×10^{-4} моль/л соответственно. Предварительно было установлено, что для установления равновесий в растворах необходимо 3–4 ч.

При изучении комплексообразования в растворах временем начала реакции $\tau = 0$ считали момент переворачивания сосуда-смесителя, в который помещали исходные компоненты реакционной смеси. Измерения проводили на длине волны 400 нм, где наблюдалось наибольшее увеличение разности $\Delta D^0 = D^0 - D_M$ (D^0 – оптическая плотность реакционной смеси в момент $\tau = 0$, D_M – оптическая плотность иона металла) с ростом pH. Начальную величину оптической плотности находили путем линейной экстраполяции кинетических кривых в координатах $\lg D - \tau$ к началу времени $\tau = 0$.

Соотношение металл : лиганд = $m : n$ в комплексе, образующемся в начальный момент $\tau = 0$, устанавливали спектрофотометрически методом молярных отношений $D^0 - C_L/C_M$ [63], где C_M и C_L – концентрации исследуемых растворов церия(IV) и винной кислоты. Форму присутствия органического лиганда в комплексе определяли методом $D^0 - \text{pH}$ [63]. Начальные равновесные концентрации комплексов состава $m : n$ определяли по формуле

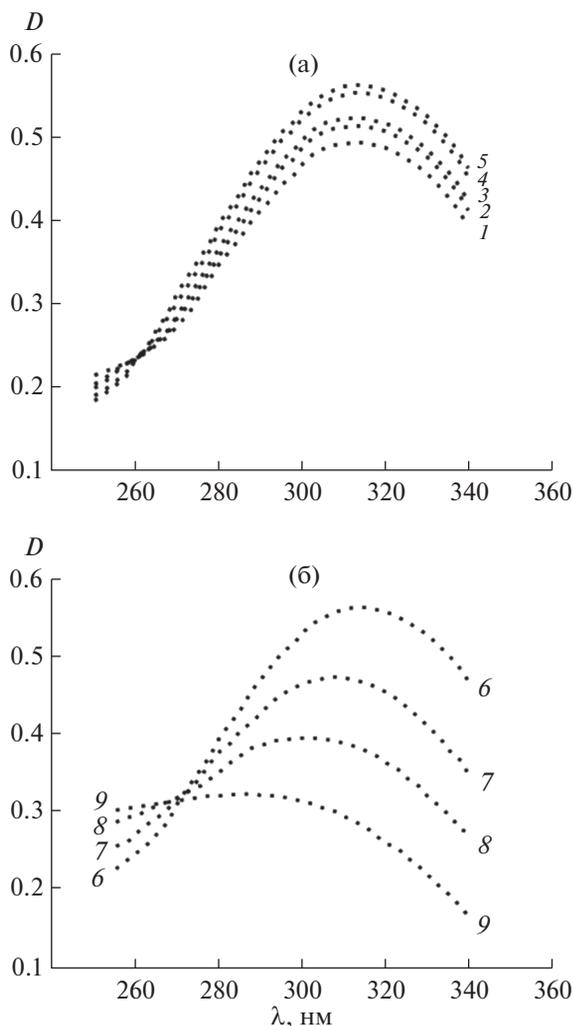
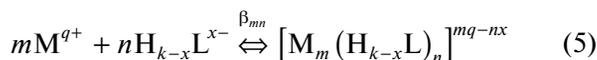
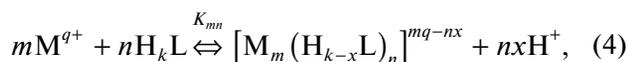


Рис. 1. Зависимость спектра поглощения 9.0×10^{-5} М раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ в 0.67 М растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ от рН: 1 – 0.46; 2 – 0.70; 3 – 1.05; 4 – 1.32; 5 – 1.55 (а); 6 – 2.10, 2.52; 7 – 2.73; 8 – 2.85; 9 – 3.02 (б).

$C_K^0 \equiv C_{mn}^0 = (D^0 - D_M) / (D_\infty^0 - D_M) = \alpha_{mn}^0 C_L$
 $(C_L \leq C_M)$, где D_M – оптическая плотность раствора иона металла, α_{mn}^0 – выход комплекса в момент времени $\tau = 0$. Максимальные значения оптической плотности реакционной смеси (D_∞^0) находили из графиков зависимостей $D^0 - C_L / C_M$ и $D^0 - \text{pH}$. Константы устойчивости комплексов рассчитывали по данным серий $D^0 - \text{pH}$ и восходящим частям кривых насыщения $D^0 - C_L / C_M$. Для равновесий вида



расчеты констант равновесий проводили в соответствии с формулами (заряды для простоты опущены):

$$\beta_{mn} = \frac{[\text{M}_m(\text{H}_{k-x}\text{L})_n]}{[\text{M}]^m [\text{H}_{k-x}\text{L}]^n} = \beta_{mn}^{\text{эф}} f_x^n, \quad K_{mn} = \beta_{mn}^{\text{эф}} [\text{H}^+]^{nx},$$

$$\beta_{mn}^{\text{эф}} = \frac{c_{mn}^0}{(c_M - c_{mn}^0)^m (c_L - nc_{mn}^0)^n}, \quad f_x = 1 + \sum_{i=1}^x B_i [\text{H}]^i.$$

Число протонов (x), вытесненных из молекулы H_kL при установлении равновесия (4), оценивали численно и графически как угловые коэффициенты зависимости $\lg \beta_{mn}^{\text{эф}} = \lg K_{mn} + nx\text{pH}$ по данным 2–4 серий $D^0 - \text{pH}$. В расчетах констант устойчивости церетартратных комплексов использовали величины логарифмов общих констант протонизации $\lg B_i$ ($i = 1-4$) винной кислоты (H_4Tart) ($I = 2$ М): $\lg B_1 = 14.60$, $\lg B_2 = 25.90$, $\lg B_3 = 30.01$, $\lg B_4 = 32.96$ для Tart^{4-} [63] и пакет программ [64].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектрофотометрическое исследование растворов сульфата церия(IV) в интервалах $0 < \text{pH} < 2$ и $2 < \text{pH} < 3$ (рис. 1) сернокислой среды указывает на наличие в спектрах поглощения церия(IV) в каждом из указанных интервалов рН изобестической точки при значениях $\lambda \sim 260$ и 270 нм соответственно, что свидетельствует о присутствии в каждом из них не менее двух форм церия(IV).

Результаты установления стехиометрии гидrolитических форм церия(IV) в сульфатном растворе (табл. 1, 2, рис. 2) подтверждают этот вывод. Так, потенциометрическое исследование системы для интервала концентраций сульфата церия(IV) $2.0 \times 10^{-4} - 1.7 \times 10^{-2}$ моль/л и значений рН 1.6–2.0, 2.1–3.0 обнаруживает при концентрации $C_{\text{Ce(IV)}} \sim 2.7 \times 10^{-3}$ моль/л излом на графике зависимости $10^3 E_{\text{Ce(IV)/Ce(III)}}$ от $\text{p}C_{\text{Ce(IV)}}$ в каждой из указанных областей рН (см., например, рис. 2, линии 1, 2), что также является признаком присутствия в этих областях двух форм существования церия(IV) с двумя различными значениями ядерности.

Величину ядерности (m) оценивали на основании анализа зависимости $E_{\text{Ce(IV)/Ce(III)}}$ от $\text{p}C_{\text{Ce(IV)}}$ (табл. 1 и рис. 2, линии 1, 2), используя соотношение $m = \Theta / \text{tg} \alpha$ (с округлением значения m до целого числа), где $\Theta = 2.303 RT / F$, R – универсальная газовая постоянная, F – число Фарадея, ко-

Таблица 1. Определение ядерности ($m_i, i = 1, 2$) гидролитических форм церия(IV) в сульфатном растворе из анализа зависимости $E_{\text{Ce(IV)/Ce(III)}}$ от $pC_{\text{Ce(IV)}}$ в системе $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2\text{--Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4$ при $I(\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{NaClO}_4) = 2 \text{ М}$, $T = 297.15 \text{ К}$, $C_{\text{Ce(III)}} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, pH 1.7 (I), pH 2.3 (II)

$E_{\text{Ce(IV)/Ce(III)}, \text{ В}}$	D	pH	$10^2 C_{\text{Ce(IV)}, \text{ моль/л}}$	$pC_{\text{Ce(IV)}}$	$E_{\text{Ce(IV)/Ce(III)}, \text{ В}}$	D	pH	$10^3 C_{\text{Ce(IV)}, \text{ моль/л}}$	$pC_{\text{Ce(IV)}}$
I					II				
1.4262	1.312	1.62	1.650	1.78	1.4461	0.801	2.31	8.001	2.10
1.4254	1.200	1.70	1.411	1.85	1.4373	0.635	2.31	5.870	2.22
1.4246	1.055	1.74	0.950	2.02	1.4342	0.486	2.30	4.000	2.40
1.4219	1.005	1.69	0.750	2.12	1.4240	0.328	2.30	2.000	2.70
1.4156	0.933	1.72	0.570	2.24	1.4001	0.186	2.32	1.300	3.00
1.4108	0.803	1.69	0.380	2.42	1.3912	0.149	2.31	0.750	3.12
1.4036	0.580	1.79	0.190	2.72	1.3810	0.109	2.31	0.500	3.30
1.3856	0.481	1.69	0.070	3.15	1.3723	0.044	2.32	0.305	3.52
1.4576	0.412	1.68	0.047	3.33	1.3541	0.010	2.30	0.200	3.70

Примечание. $m_1 = 2.05$ при $\text{tg}\alpha_1 = 28.5$; $m_2 = 0.92$ при $\text{tg}\alpha_2 = 61.3$ (I); $m_1 = 2.10$ при $\text{tg}\alpha_1 = 28.0$; $m_2 = 0.95$ при $\text{tg}\alpha_2 = 63.0$ (II).

Таблица 2. Определение мольного соотношения $\text{M} : \text{OH} = 1 : y_i$ ($i = 1, 2$) для гидролитических форм церия(IV) в сульфатном растворе из анализа зависимости $E_{\text{Ce(IV)/Ce(III)}}$ от pH в системе $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2\text{--Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4$ при значениях $I(\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{NaClO}_4) = 2 \text{ М}$, $C_{\text{SO}_4} = 0.67$ моль/л, $T = 297.15 \text{ К}$, $C_{\text{Ce(III)}} = 4.8 \times 10^{-4}$, $C_{\text{Ce(IV)}} = 3.9 \times 10^{-4}$ моль/л (I), $C_{\text{Ce(III)}} = 7.1 \times 10^{-4}$, $C_{\text{Ce(IV)}} = 8.9 \times 10^{-4}$ моль/л (II)

$10^3 E, \text{ В}$	$E_{\text{Ce(IV)/Ce(III)}, \text{ В}}$	D	pH	$10^3 E, \text{ В}$	$E_{\text{Ce(IV)/Ce(III)}, \text{ В}}$	D	pH
I				II			
1131.3	1.3989	0.192	0.77	1151.5	1.4191	0.445	0.72
1130.3	1.3979	0.192	0.91	1146.6	1.4142	0.431	0.91
1121.3	1.3889	0.191	1.16	1139.0	1.4066	0.428	1.12
1117.3	1.3849	0.190	1.17	1123.4	1.4000	0.408	1.30
1115.1	1.3827	0.190	1.38	1122.3	1.3899	0.411	1.56
1092.9	1.3605	0.110	1.96	1118.4	1.3860	0.368	1.66
1083.9	1.3515	0.089	2.10	1112.3	1.3799	0.330	1.93
1077.3	1.3449	0.088	2.30	1089.3	1.3569	0.304	2.10
1070.4	1.3380	0.071	2.50	1068.4	1.3380	0.249	2.41
1061.0	1.3286	0.069	2.56	1063.4	1.3310	0.240	2.52

Примечание. $y_1 = 0.94$ для $m = 2$ ($y_1 = 0.47$ для $m = 1$) при $\text{tg}\alpha_1 = 27$; $y_2 = 1.76$ для $m = 2$ ($y_2 = 0.88$ для $m = 1$) при $\text{tg}\alpha_2 = 51$ (I); $y_1 = 0.9$ для $m = 2$ ($y_1 = 0.45$ для $m = 1$) при $\text{tg}\alpha_1 = 26$; $y_2 = 1.8$ для $m = 2$ ($y_2 = 0.9$ для $m = 1$) при $\text{tg}\alpha_2 = 52$ (II).

эффицент $\Theta = 59.16 \times 10^{-3} \text{ В}$ при $T = 298.15 \text{ К}$, $\text{tg}\alpha$ – тангенс угла наклона графика указанной зависимости в координатах $E_{\text{Ce(IV)/Ce(III)}}\text{--}pC_{\text{Ce(IV)}}$. Табл. 1 и рис. 2 показывают, что в интервале $C_{\text{Ce(IV)}} 2.0 \times 10^{-4}\text{--}2.7 \times 10^{-3}$ моль/л значение $m \sim 1$, тогда как в интервале $C_{\text{Ce(IV)}} 2.7 \times 10^{-3}\text{--}1.7 \times 10^{-2}$ моль/л $m \sim 2$ при обоих значениях pH (1.7 и 2.3).

Анализ зависимости $10^3 E_{\text{Ce(IV)/Ce(III)}, \text{ В}}$ от pH в интервале pH 0.7–2.6 раствора серной кислоты при $C_{\text{SO}_4} = 0.67$ моль/л и значениях $C_{\text{Ce(IV)}} 3.9 \times 10^{-4}\text{--}9.2 \times 10^{-3}$ моль/л также обнаруживает излом в области pH 1.5–1.7, положение которого сдвигается вдоль оси pH в кислую область при уменьшении значения $C_{\text{Ce(IV)}, \text{ моль/л}}$

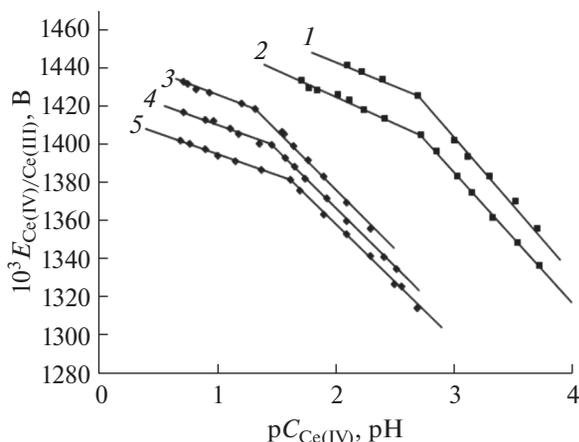


Рис. 2. Определение стехиометрии гидролитических форм церия(IV) в сульфатном растворе: 1, 2 – установление ядерности частиц из анализа зависимости $E_{\text{Ce(IV)/Ce(III)}} - pC_{\text{Ce(IV)}}$ (1 – $pH \sim 1.7$, 2 – $pH \sim 2.3$), 3, 4, 5 – установление мольного соотношения М : ОН из зависимости $E_{\text{Ce(IV)/Ce(III)}} - pH$ ($C_{\text{Ce(IV)}} = 3.90 \times 10^{-4}$ (3), 8.90×10^{-4} (4), 2.26×10^{-3} моль/л (5)).

(рис. 2, линии 3–5). Наличие данного излома свидетельствует о существовании в растворе как минимум двух гидролитических форм церия(IV) для найденных значений m и рассмотренных концентраций церия(IV).

Определение мольного соотношения М : ОН = 1 : y для гидролитических форм церия(IV) на сульфатном фоне $[M(OH)_y]_m$, М = $Ce(SO_4)_i$ (заряды для простоты опущены), на основе анализа зависимости $E_{\text{Ce(IV)/Ce(III)}}$ от pH проводили, используя соотношение $y = \text{tg}\alpha/\Theta$ (с округлением значения y до целого числа), где $\text{tg}\alpha$ – тангенс угла наклона графика указанной зависимости в координатах $E_{\text{Ce(IV)/Ce(III)}} - pH$ (рис. 2, линии 3–5, табл. 2).

Оценка значения y_i ($i = 1, 2$) для каждого отрезка графиков зависимости указывает на то, что в интервале $pH \sim 0.7 - 1.5$ для $m = 2$ значение $y_1 \sim 1$ (для $m = 1$, $y_1 \sim 0.5$), что соответствует образованию в данной области pH и интервале концентраций $C_{\text{Ce(IV)}} 3.9 \times 10^{-4} - 9.2 \times 10^{-3}$ моль/л биядерной гидролитической формы M_2OH . В интервале pH 1.5–2.6 при $m = 1$, $y_2 \sim 1$ и $y_2 \sim 2$ при $m = 2$, что отвечает моногидроксоформе МОН и ее димерной форме $(MON)_2$ (точнее, частице M_2O) соответственно.

Константы равновесий гидролиза для гидролитических форм установленной выше стехиометрии рассчитывали с использованием модифи-

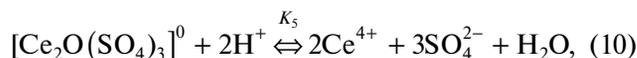
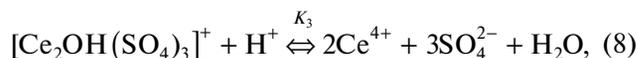
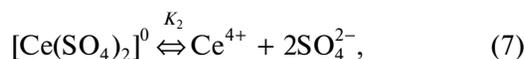
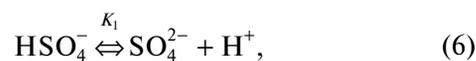
кации обобщенного метода расчета констант равновесий произвольного вида [65] в соответствии с нижеприведенной стехиометрической матрицей реакций диссоциации веществ (6)–(10) по данным зависимостей D от pH и D от C_M (см., например, табл. 3).

“Некомпоненты”

“Компоненты”

Вещество	H^+	Ce^{4+}	SO_4^{2-}
$[HSO_4]^-$	1	0	1
$[Ce(SO_4)_2]^0$	0	1	2
$[Ce_2OH(SO_4)_3]^+$	-1	2	3
$[CeOHSO_4]^+$	-1	1	1
$[Ce_2O(SO_4)_3]^0$	-2	2	3

Проводили дополнительные расчеты с учетом возможности присутствия в сульфатном растворе следующих частиц: $[CeSO_4]^{2+}$, $[Ce(SO_4)_2]^0$, $[Ce(SO_4)_3]^{2-}$, $[Ce_2OH(SO_4)_i]^{7-2i}$ ($i = 1-4$), $[CeOH(SO_4)_j]^{3-2j}$ ($j = 1-3$), $[Ce_2O(SO_4)_k]^{6-2k}$ ($k = 1-6$), $[Ce(OH)_2(SO_4)_l]^{6-2l}$ ($l = 1-3$), $[Ce_2O_2(SO_4)_p]^{4-2p}$ (pH 1–6). Отбор моделей осуществляли с помощью метода простых гипотез [66]. Наиболее адекватную модель уточняли для всей исследованной области pH в процессе численного решения обратной задачи химических равновесий с использованием программы [65]. Для отобранной модели



$pK_1 = 0.92$, $pK_2 = 7.74$, $pK_3 = 4.40$, $pK_4 = -0.12$, $pK_5 = 3.40$ рассчитывали величины констант равновесий, коэффициенты экстинкции частиц, а также строили в процессе решения прямой задачи химических равновесий диаграммы выхода гидролитических форм церия(IV), присутствующих в сульфатных растворах (рис. 3).

Области существования гидролитических форм сульфата церия(IV) на диаграмме выхода согласуются с экспериментальными данными,

Таблица 3. Расчет констант равновесий гидролиза церия(IV) в сульфатной среде численными методами по данным зависимостей D от pH (I–II) и D от C_M (III–VI) при $I = 2 \text{ M}$, $T = 294.23 \text{ K}$, $\lambda = 400 \text{ нм}$ (I – $c_M = 3.28 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$, pH 0.54–1.81; II – $c_M = 3.28 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$, pH 1.97–3.09; III – pH 2.22; IV – pH 2.35; V – pH 2.45; VI – pH 2.50)

pH	D	pH	D	$10^2 C_M$, моль/л	D						
I		II		III		IV		V		VI	
0.54	0.317	1.97	0.285	0.102	0.128	0.053	0.078	0.050	0.070	0.053	0.060
0.57	0.312	2.05	0.280	0.204	0.193	0.105	0.110	0.102	0.085	0.105	0.070
0.78	0.310	2.22	0.270	0.306	0.221	0.241	0.156	0.204	0.098	0.210	0.085
0.88	0.309	2.33	0.220	0.408	0.240	0.420	0.175	0.306	0.107	0.315	0.097
1.00	0.300	2.59	0.110	0.612	0.267	0.630	0.198	0.408	0.122	0.420	0.110
1.28	0.298	2.67	0.080	0.816	0.288	0.840	0.220	0.510	0.131	0.525	0.118
1.49	0.291	2.84	0.053	1.020	0.305	0.945	0.230	0.612	0.141	0.577	0.127
1.81	0.290	3.09	0.045	1.224	0.325	1.050	0.242	0.714	0.151	0.630	0.131

Примечание. $pK_{\text{Ce}_2\text{OH}(\text{SO}_4)_3^+} = 4.40 \pm 0.02$, $pK_{\text{CeOH}\text{SO}_4^+} = -0.12 \pm 0.02$, $pK_{\text{Ce}_2\text{O}(\text{SO}_4)_3^0} = 3.40 \pm 0.02$.

полученными при изучении стехиометрии частиц церия(IV) в настоящей работе, данными полярографического изучения системы в [59], диаграммами Eh–pH для сульфатных комплексов церия(IV) из [67] и диаграммами их выхода из [49, 50]. Увеличение числа биядерных гидролитических форм в области более высоких концентраций данного иона по сравнению, например с [59], представляется закономерным [68]. Заметим, что именно установленные в данной работе гидролитические формы типа MOH , M_2OH и M_2O , а также $(\text{MOH})_2$ рассматривают как фундаментальные формы, образующиеся в процессе гидролиза церия(IV) в нитратной среде [48], а также гидролиза катионов An^{4+} , Zr^{4+} и Hf^{4+} в сульфатной и нитратной среде [60] (см. (1)–(3')).

Отметим также сходство данной модели с моделью гидролиза железа(III) в сульфатной среде, установленной авторами [69] в серии работ. В [69] показано участие в процессе гидролиза трех основных гидролитических форм данного катиона ($\text{Fe}_2\text{OH}^{3+}$, FeOH^{2+} и $(\text{FeOH})_2^{4+}$) и отмечено, что на нитратном фоне, в отличие от перхлоратного, формирование частицы $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ происходит лишь при низких значениях ионной силы раствора, на хлоридном же и сульфатном фоне эта гидролитическая форма не образуется вовсе. Авторами [70] также отмечено отличие поведения церия(IV) на сульфатном фоне, обусловленное образованием прочных сульфатных комплексов по сравнению с его поведением в растворах азотной и хлорной кислот.

В связи с практическим значением системы церий(IV)–диоксиянтарная кислота (ее исполь-

зованием в нанотехнологии, аналитической практике, ионообменном разделении РЗЭ и в других областях), а также с недостаточной изученностью образующихся в ней биядерных цертарtratных комплексов [63] для установления типа комплекса ($[(\text{CeOH})_2 \text{Tart}]^{2+}$, $[\text{Ce}_2\text{O}_2 \text{Tart}]^0$ или $[\text{Ce}_2\text{OTart}]^{2+}$), доминирующего в системе, и определения его устойчивости были рассчитаны константы устойчивости указанных типов комплексов на основе трех моделей гидролиза: разрабо-

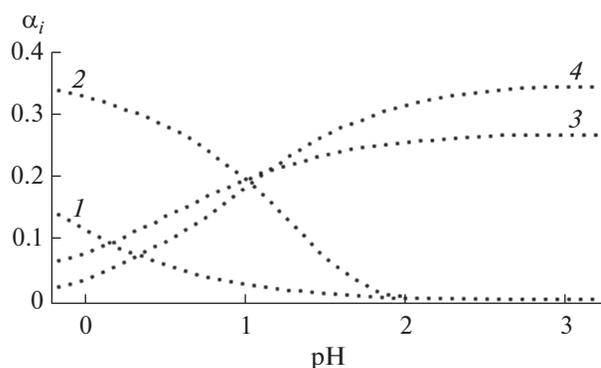


Рис. 3. Диаграмма выхода α_i ($i = 1-4$) основных форм церия(IV) в сульфатной среде в интервале pH $-0.2-3.2$ при концентрации $C_{\text{Ce(IV)}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$: 1 – $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]^0$, 2 – $[\text{Ce}_2\text{OH}(\text{SO}_4)_3]^+$, 3 – $[\text{CeOH}\text{SO}_4]^+$, 4 – $[\text{Ce}_2\text{O}(\text{SO}_4)_3]^0$. Здесь $\alpha_i = c_i/c_M$, c_i – равновесная концентрация гидролитической формы церия(IV), c_M – концентрация исследуемого раствора церия(IV).

Таблица 4. Константы устойчивости биядерных тартратных комплексов состава $[M_2L]^{(2q-4)+}$, $M_2^{2q+} = (CeOH)_2^{6+}$, $(Ce_2O_2)^{4+}$, $(Ce_2O)^{6+}$, $L^{4-} = Tart^{4-}$, оцененные в сульфатной среде по данным серии $D^0 - C_M/C_L$ при $pH = 2.37$, $I = 2 M$, $T = 294.23 K$, $\lambda = 400 nm$ и значениях $C_L = 1.50 \times 10^{-3}$ моль/л, $\Delta D_\infty^0 = 0.200$ в рамках упрощенной модели (a), модели (b) работы [23], а также модели настоящей работы (c)

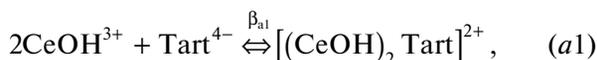
$10^3 C_M$, моль/л	ΔD^0	$lg \beta_{al}$	$10^3 [CeOH]$, моль/л	$10^3 [Ce_2O_2]$, моль/л	$lg \beta_{bl}$	$lg \beta_{bl'}$	$10^3 [CeOH]$, моль/л	$10^3 [Ce_2O]$, моль/л	$lg \beta_{cl}$	$lg \beta_{cl'}$
a			b				c			
0.41	0.03	30.52	0.139	0.021	30.74	27.71	0.114	0.033	30.91	27.51
0.79	0.07	30.52	0.213	0.047	30.81	27.79	0.161	0.073	31.01	27.62
1.20	0.09	30.21	0.326	0.111	30.80	27.90	0.237	0.155	30.91	27.49
1.61	0.12	30.28	0.387	0.155	30.81	27.77	0.276	0.211	31.01	27.67
1.99	0.14	30.14	0.483	0.243	30.80	27.73	0.351	0.309	31.01	27.63
2.40	0.15	30.04	0.568	0.335	30.81	27.79	0.393	0.423	31.02	27.70

Примечание. $lg \beta_{al} = 30.29 \pm 0.20$; $lg \beta_{bl} = 30.80 \pm 0.03$, $lg \beta_{bl'} = 27.78 \pm 0.07$; $lg \beta_{cl} = 30.98 \pm 0.05$, $lg \beta_{cl'} = 27.60 \pm 0.08$.

танной в данной работе, упрощенной модели (без учета образования биядерных гидролитических форм церия(IV) в сернокислой среде) и альтернативной модели работы [59].

В табл. 4 приведены результаты расчета констант устойчивости промежуточных биядерных церетартратных комплексов на сульфатном фоне, образующихся, согласно [63], в реакции окисления церием(IV) винной кислоты в области $pH > 2.3$, в рамках следующих трех моделей.

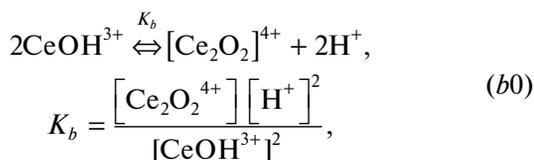
Модель (a), не учитывающая участие в комплексообразовании биядерных оксоформ церия(IV):



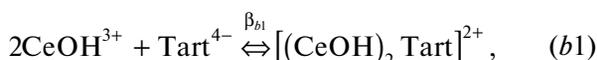
$$\beta_{al} = \frac{[(CeOH)_2 Tart]^{2+}}{[CeOH^{3+}]^2 [Tart^{4-}]} = \beta_{al}^{3\phi} f_4; \quad (a2)$$

$$[CeOH^{3+}] \approx c_M - c_K^0.$$

Модель (b), учитывающая димеризацию $CeOH^{3+}$ в области $pH > 2.3$ в соответствии с [59]:



где для образующегося биядерного гидроксотартратного комплекса



$$\beta_{bl} = \frac{[(CeOH)_2 Tart]^{2+}}{[CeOH^{3+}]^2 [Tart^{4-}]},$$

$$[CeOH^{3+}] = \left(\frac{(c_M - c_K) 8K_b}{[H^+]^2} + 1 - 1 \right) / \frac{4K_b}{[H^+]^2};$$

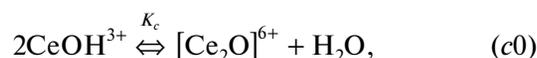
тогда как для оксотартратного комплекса



$$\beta_{bl'} = \frac{[Ce_2O_2 Tart]^{0}}{[Ce_2O_2^{4+}] [Tart^{4-}]},$$

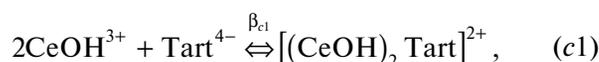
$$[Ce_2O_2]^{4+} = \left\{ (c_M - c_K^0) - [CeOH^{3+}] \right\} / 2. \quad (b2')$$

Модель (c) настоящей работы с учетом альтернативного процесса димеризации моногидроксоформы $CeOH^{3+}$:



$$K_c = \frac{[Ce_2O^{6+}]}{[CeOH^{3+}]^2},$$

С учетом этого для гидроксотартратного комплекса имеем:



² Соотношение является решением квадратного уравнения относительно $[CeOH^{3+}]$, полученного при совместном решении выражения (b0) для K_b и уравнения (b2'), являющегося следствием уравнения материального баланса.

Таблица 5. Константа устойчивости биядерного тартратного гидроксокомплекса $[(\text{CeOH})_2 \text{Tart}]^{2+}$ в сульфатной среде, рассчитанная по данным серии D^0 -рН при $I = 2 \text{ М}$, $T = 294.23 \text{ К}$, $\lambda = 400 \text{ нм}$ и значениях $C_M = C_L = 3.20 \times 10^{-3}$ моль/л, $\Delta D_\infty^0 = 0.430$ в рамках предложенной схемы (с)

D^0	D_M	рН	α_K^0	$10^3 C_K^0$, моль/л	$10^4 [\text{CeOH}]$, моль/л	$\lg \beta_{21}^{\text{эф}}$	$\lg f_4$	$\lg \beta_{201}$
0.195	0.178	2.02	0.067	0.214	6.546	5.43	25.56	31.00
0.213	0.177	2.05	0.142	0.453	6.244	5.63	25.43	31.06
0.220	0.175	2.16	0.177	0.566	6.595	5.69	25.42	31.12
0.240	0.173	2.28	0.261	0.835	5.730	6.03	24.58	30.61
0.330	0.155	2.46	0.640	2.049	3.761	7.19	23.90	31.09
0.375	0.145	2.56	0.807	2.581	2.559	7.80	23.08	30.88
0.380	0.145	2.57	0.824	2.643	2.402	7.91	23.06	30.97
0.386	0.140	2.60	0.856	2.742	2.048	8.12	22.96	31.08

Примечание. $x = 4$, $\lg \beta_{201} = 30.98 \pm 0.17$.

$$\beta_{c1} = \frac{[(\text{CeOH})_2 \text{Tart}^{2+}]}{[\text{CeOH}^{3+}]^2 [\text{Tart}^{4-}]}$$

$$[\text{CeOH}^{3+}] = \left(\sqrt{(c_M - c_K) 8K_c + 1} - 1 \right) / 4K_c^3; \quad (c2)$$

для оксотартратного комплекса получаем:



$$\beta_{c1'} = \frac{[\text{Ce}_2\text{OTart}^{2+}]}{[\text{Ce}_2\text{O}^{6+}] [\text{Tart}^{4-}]}$$

$$[\text{Ce}_2\text{O}]^{6+} = \left\{ (c_M - c_K^0) - [\text{CeOH}^{3+}] \right\} / 2. \quad (c2')$$

Табл. 4 показывает, что результаты расчета константы устойчивости гидроксотартратного комплекса $[(\text{CeOH})_2 \text{Tart}]^{2+}$, согласно упрощенной модели (а), по порядку величины совпадают с результатами расчета константы устойчивости данного комплекса в соответствии с моделями (b) и (с), и упрощенная схема может быть использована для оценочных расчетов.

Из табл. 4 также видно, что вследствие близости значений равновесных концентраций гидролитических гидроксо- и оксоформ церия(IV) в моделях (b) и (с) величины константы устойчивости комплекса $[(\text{CeOH})_2 \text{Tart}]^{2+}$, а также $\lg \beta_{b1'}$ и $\lg \beta_{c1'}$ оксотартратных комплексов $[\text{Ce}_2\text{O}_2\text{Tart}]^0$ и $[\text{Ce}_2\text{OTart}]^{2+}$ в данных моделях тоже близки.

Значения логарифма константы устойчивости гидроксотартратного комплекса $[(\text{CeOH})_2 \text{Tart}]^{2+}$

³ Получено при совместном решении уравнений (с0) и (с2').

в обеих моделях на три порядка выше констант устойчивости оксотартратных комплексов, что свидетельствует о его доминировании в системе. Образование именно этого комплекса отмечалось в работе [63]. Величина логарифма константы устойчивости указанного комплекса, рассчитанная по данным серии $D^0 - \frac{C_M}{C_L}$, $\lg \beta_{201} = 30.98 \pm 0.05$, на основе предложенной модели (с), подтверждается ее значением, полученным из серии D^0 -рН (рис. 4), $\lg \beta_{201} = 30.98 \pm 0.17$ (табл. 5).

Как известно, одни и те же экспериментальные данные могут быть описаны разными математически эквивалентными моделями, и выбор между ними в таком случае проводится на основе экспериментального определения состава участ-

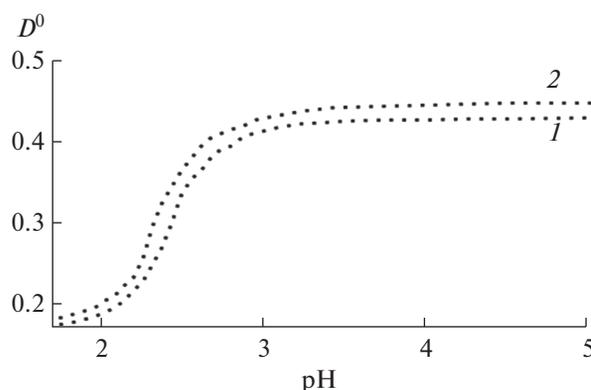


Рис. 4. Серии D^0 -рН для системы $\text{Ce}^{4+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{Tart}^{4-}$ при $I = 2 \text{ М}$, $T = 294.23 \text{ К}$, $\lambda = 400 \text{ нм}$ и значениях $C_M = C_L = 3.20 \times 10^{-3}$ (1), 3.35×10^{-3} моль/л (2).

вующих в исследуемом процессе частиц, чему, в частности, и посвящено данное исследование. Поскольку авторы [59] гидролиз церия(IV) изучали на основе лишь предположения о стехиометрии его биядерных гидролитических форм и метод математического моделирования не применяли, результаты настоящей работы можно рассматривать как следующий шаг в разработке модели гидролиза церия(IV) в сульфатной среде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами редоксметрии в интервалах pH 0.2–3.0 и концентраций церия(IV) 2×10^{-4} – 1.5×10^{-2} моль/л при ионной силе $I = 2$ М и температуре 294.95 К установлено образование в растворах серной кислоты гидролитических форм церия(IV) со стехиометрией MOH , M_2OH , M_2O ($\text{M} = \text{Ce}(\text{SO}_4)_i$, где $i = 1-3$).

Для выбранной с использованием метода простых гипотез модели гидролиза рассчитаны с применением модифицированного метода Круиза, 1-градиентного метода и 1-метода поиска по образцу равновесные концентрации форм существования церия(IV) в сульфатном растворе: $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]^0$, $[\text{Ce}_2\text{OH}(\text{SO}_4)_3]^+$, $[\text{CeOHSO}_4]^+$, $[\text{Ce}_2\text{O}(\text{SO}_4)_3]^0$ и соответствующие им константы равновесий: $\text{p}K_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2} = 7.70 \pm 0.02$, $\text{p}K_{\text{Ce}_2\text{OH}(\text{SO}_4)_3^+} = 4.40 \pm 0.02$, $\text{p}K_{\text{CeOHSO}_4^+} = -0.12 \pm 0.01$, $\text{p}K_{\text{Ce}_2\text{O}(\text{SO}_4)_3^0} = 3.40 \pm 0.02$.

Показано, что разработанная модель гидролиза церия(IV) очень близка к модели гидролиза железа(III) в сульфатной среде, а также качественной модели гидролиза четырехвалентных актинидов Th^{4+} , U^{4+} , Np^{4+} , Pu^{4+} и переходных элементов Zr^{4+} и Hf^{4+} . Результаты разработки количественной модели гидролиза церия(IV) могут быть использованы как исходные для развития соответствующих количественных моделей гидролиза четырехвалентных актинидов, Zr^{4+} и Hf^{4+} .

На основе разработанной модели гидролиза в сульфатных растворах с использованием обобщенных методов D^0 -pH и $D^0 - C_M/C_L$ определена константа устойчивости биядерного гидроксотартратного комплекса $[(\text{CeOH})_2 \text{Tart}]^{2+}$ ($\lg \beta_{201} = 30.98 \pm 0.17$), образующегося в системе церий(IV)–винная кислота в сернокислой среде.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор выражает признательность руководству кафедры неорганической химии Томского государственного университета им. В.В. Куйбышева за предостав-

ленную возможность проведения данного исследования. Особую благодарность автор приносит проф. Н.А. Скорик за организацию экспериментальной части исследования и полезные обсуждения, а также канд. хим. наук В.Н. Кумоку за содействие в проведении численных расчетов при разработке данной модели гидролиза.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cerium: Molecular Structure, Technological Applications and Health Effects / Eds. Izyumov A., Plaksin G. N.Y.: Nova Science Publ. Inc., 2013. 235 p.
2. Kozlova T.O., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1761. <https://doi.org/10.1134/S003602362112010X>
3. Zhang J., Wenzel M., Schnaars K. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 3550.
4. Voskresenskaya O.O., Skorik N.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. № 3. P. 434. [Воскресенская О.О., Скорик Н.А. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 3. С. 459.]
5. Fawzy A. // J. Solution Chem. 2016. V. 45. P. 246. <https://doi.org/10.1007/s10953-016-0438-1>
6. Voskresenskaya O.O., Skorik N.A. // Monatsh. Chem. 2020. V. 151. № 4. P. 533.
7. Levin J.R., Dorfner W.L., Carroll P.J. et al. // Chem. Sci. 2015. V. 6. № 12. P. 6925.
8. Voskresenskaya O.O., Naprienko E.N., Skorik N.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 4. P. 511. [Воскресенская О.О., Наприенко Е.Н., Скорик Н.А. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 4. С. 405.] <https://doi.org/10.1134/S003602361904020X>
9. Michnyóczki J., Kiss V., Ósz K. // J. Photochem. Photobiol. A. 2021. V. 408. P. 113110.
10. Wong W.-H., Wong K.-H., Au-Yeung K.-C. et al. // J. Organomet. Chem. 2019. V. 899. P. 120902. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2019.120902>
11. Rice N.T., Popov I.A., Russo D.R. et al. // Chem. Sci. 2020. V. 11. P. 6149.
12. Solola L.A., Zabula A.V., Dorfner W.L. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 22. P. 6928.
13. Voskresenskaya O.O. // Proc. 2nd Intern. Conf. on Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 20–22 May 2021, Budapest. P. 122–123.
14. Pat. CA2775962C(en). 2017.
15. Colliard I., Nyman M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. P. 7308. <https://doi.org/10.1002/anie.202016522>
16. Colliard I., Brown J.C., Fast D.B. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. № 25. P. 9612. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c04095>
17. Liberman E.Y., Ellert O.G., Naumkin A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 592. <https://doi.org/10.1134/S0036023620040117>

18. *Cam T.S., Petrova A.E., Ugolkov V.L. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 725.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620050046>
19. *Chen Y., Du J., Zuo Z.* // Chem. 2020. V. 6. P. 266.
<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.11.009>
20. *Phuruangrat A., Kuntalue B., Thongtem S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 3. P. 332.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621030128>
21. *Jacobsen J., Ienco A., D'Amato R. et al.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 16551.
<https://doi.org/10.1039/D0DT02813D>
22. *Volkov A.A., Boitsova T.B., Stozharov V.M. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. P. 277.
<https://doi.org/10.1134/S1070363220020188>
23. *Shirase S., Tamaki S., Shinohara K. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. P. 566.
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b12918>
24. *Wadekar K., Aswaleb S., Yatham V.R. et al.* // Org. Biomol. Chem. 2020. V. 18. P. 983.
<https://doi.org/10.1039/C9OB02676B>
25. *Marsac R., Réal F., Banik N.L. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 39. P. 13553. <https://hal-insu.archives-ouvertes.fr/insu-01588240>
26. *Voskresenskaya O.O., Skorik N.A., Yuzhakova Yu.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. № 4. P. 721. [*Воскресенская О.О., Скорик Н.А., Южакова Ю.В.* // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88. № 4. С. 640.]
<https://doi.org/10.1134/S1070363218040163>
27. *Lopatin S.I., Shugurov S.M., Kurapova O.Y.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. P. 2008.
<https://doi.org/10.1134/S1070363221100121>
28. *Nesmelov D.D., Novoselov E.S., Shabalkin I.D. et al.* // Glass Phys. Chem. 2021. V. 47. P. 253.
<https://doi.org/10.1134/S1087659621030093>
29. *Shevchenko V.Y., Blatov V.A., Ilyushin G.D.* // Glass Phys. Chem. 2021. V. 47. P. 401.
<https://doi.org/10.1134/S1087659621050138>
30. *Morozova Yu., Gribanova A., Murashova E. et al.* // J. Alloys Compd. 2018. V. 767. P. 496.
31. *Nikitina Y.O., Petrakova N.V., Demina A.Y. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1067.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621080179>
32. *Ma L., Wang Q., Man W.L. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2015. V. 54. № 17. P. 5246.
33. *Shekunova T.O., Lapkina L.A., Shcherbakov A.B. et al.* // J. Photochem. Photobiol., A: Chem. 2019. V. 382. P. 111925.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.111925>
34. *Ma K., Zhang H., Tang C. et al.* // Frontiers Environ. Chem. 2021. V. 2. P. 670431.
<https://doi.org/10.3389/fenvc.2021.670431>
35. *Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Averin A.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 638.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621050119>
36. *Kozlova T.O., Baranchikov A.E., Birichevskaya K.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1624.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621110139>
37. *Jacobsen J., Wegner L., Reinsch H. et al.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 11396.
<https://doi.org/10.1039/D0DT02455D>
38. *Prieur D., Bonani W., Popa K. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 5760.
39. *Sforzini J., Antonini A., D'Ottavi C. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 787.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620050204>
40. *Plakhova T.V., Romanchuk A.Y., Konyukhova A.D. et al.* // Nanoscale. 2019. V. 11. P. 18142.
<https://doi.org/10.1039/c9nr06032d>
41. *Sozarukova M.M., Shestakova M.A., Teplonogova M.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 597.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620040208>
42. *Shcherbakov A.B., Zhobolab N.M., Ivanov V.K.* // Cerium Oxide (CeO₂): Synthesis, Properties and Applications. Elsevier, 2020. P. 279.
43. *Kolesnik I.V., Shcherbakov A.B., Kozlova T.O. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 960.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620070128>
44. *Manteghi F., Panahi H.* // Proc. 17th Int. Electron. Conf. Synth. Org. Chem. Sciforum Electronic Conference Series. 2013. V. 17. P. a025.
<https://doi.org/10.3390/ecsoc-17-a025>
45. *Hancock M.L., Grulke E.A., Yokel R.* // Proc. 2018 AIChE Annual Meeting. Pittsburg, PA, 2018. 405a.
46. *Milenković I., Rabotić K., Matović B. et al.* // J. Serb. Chem. Soc. 2018. V. 83. № 6. P. 745.
<https://doi.org/10.2298/JSC171205031M>
47. *Padervand M., Heidarpour H., Bargahi A.J.* // Photochem. Photobiol., A: Chem. 2020. V. 395. P. 112526.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112526>
48. *Ikeda-Ohno A., Hennig C., Weiss S. et al.* // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. P. 7348.
49. *Hardwick T.G., Robertson E.* // Can. J. Chem. 1951. V. 89. № 6. P. 828.
<https://doi.org/10.1139/v51-095>
50. *Bächmann K., Lieser K.H.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1963. V. 67. № 8. P. 810.
51. *Бугаенко Л.Т., Гуань-Линь Х.* // Журн. неорганической химии. 1963. Т. 8. № 11. С. 2479.
52. *Бондарева Т.Н., Барковский В.Ф., Великанова Т.В.* // Журн. неорганической химии. 1965. Т. 10. № 1. С. 127.
53. *Binnemans K.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. V. 36. / Ed. Gschneidner K.A. North-Holland: Elsevier, 2006. P. 281.
[https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(06\)36003-5](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(06)36003-5)
54. *Hardwick T.G., Robertson E.R.* // Can. J. Chem. 1951. V. 89. № 6. P. 818.
<https://doi.org/10.1139/v51-094>
55. *Everett K.G., Skoog D.A.* // Analyt. Chem. 1971. V. 43. № 12. P. 1541.
56. *Sherill M.S., King Ch.B., Spooner R.S.* // J. Am. Chem. Soc. 1943. V. 65. № 2. P. 170.
57. *Bilal B. A., Müller E.* // Z. Naturforsch. 1992. V. 47a. P. 974.
58. *Ekberg C., Brown P.L.* Hydrolysis of Metal Ions. Wiley VCH, 2016. 945 p. <https://www.wiley-vch.de/en/areas-interest/natural-sciences/hydrolysis-of-metal-ions-978-3-527-33010-2>
59. *Трубачева Л.В., Печурова Н.И.* // Журн. неорганической химии. 1981. Т. 26. С. 3254.

60. *Colliard I., Falaise C., Nyman M.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 23. P. 17049. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c0226>
61. *Martell A.E., Smith R.M., Motekaitis R.J.* NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes. Database: Version 8.0. National Inst of Standards and Technology, Gaithersburg, 2004.
62. *Knope K.E., Skanthakumar S., Soderholm L.* // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 21. P. 10192-6. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01242>
63. *Воскресенская О.О., Скорик Н.А.* Термодинамические и кинетические аспекты образования и редокс-распада комплексов церия(IV) с рядом гидроксилсодержащих органических соединений. Томск: НТЛ, 2011. 220 с.
64. *Скорик Н.А., Чернов Е.Б.* Расчеты с использованием персональных компьютеров в химии комплексных соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 2009. 90 с.
65. Исследование химических равновесий (методы расчета, алгоритмы, программы) / Под ред. Николаева А.В., Кумока В.Н. Новосибирск: Наука, 1974. С. 96.
66. *Шлефер Г.Л.* Комплексообразование в растворах. М.-Л.: Химия, 1964. С. 154.
67. *Kim E., Osseo-Asare K.* // Hydrometallurgy. 2012. V. 113–114. P. 67.
68. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
69. *Оффенгенден Е.Я., Исмаилова М.Я., Якубов Х.М.* // Проблемы современной химии координационных соединений. Вып. 9 / Под ред. Буркова К.А. Л.: Изд-во ЛГУ, 1989. С. 110.
70. *Voskresenskaya O.O., Skorik N.A., Sokovikova N.I.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 10. P. 1288. [*Воскресенская О.О., Скорик Н.А., Соковикова Н.И.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 10. С. 1095.] <https://doi.org/10.1134/S0044457X19100179>