

Е. И. ЦЕЛИК, В. Т. МИЩЕНКО, академик АН УССР Н. С. ПОЛУЭКТОВ
РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ С ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ
И БЕНЗГИДРОКСАМОВОЙ КИСЛОТАМИ

Ионы редкоземельных элементов (р.з.э.) способны к образованию комплексов, включающих два различных электроотрицательных лиганда. Одним из них может быть этилендиаминтетрауксусная кислота (¹⁻⁶), другим же — различные соединения, например, кислоты: нитрилтриуксусная (¹), лимонная (²), винная (³), диоксивинная (⁴), ацетилацетон (⁵), тайрон (⁶) и т. д. Представляло интерес выяснить, способны ли этилендиаминтетраацетатные комплексы р.з.э. присоединять бензгидроксамовую кислоту, являющуюся бидентатным электроотрицательным лигандом. Исследование проводилось спектрофотометрическим методом на примере элемен-

Таблица 1

Значения сил осцилляторов «сверхчувствительных» переходов ионов Nd³⁺, Ho³⁺ и Er³⁺ в изучаемых комплексах

Ln	Переход	P _{аква} *	P _{ЭДТА} †	P _{Ln ЭДТА БГК}
Nd	⁴ I _{9/2} → ⁴ G _{7/2}	7,01	9,6	12,3
	⁴ I _{9/2} → ^{2,4} G _{7/2, 5/2}	9,76	20,1	32,6
Ho	⁶ I ₈ → ⁶ G ₈	6,00	9,5	30,0
Er	⁴ I _{15/2} → ² H _{11/2}	2,89	4,9	13,4

* Значения P_{аква} взяты из (⁶).

тов неодима, эрбия и гольмия, а также рН-потенциометрическим — со всеми р.з.э. (кроме Pm).

Исходными веществами служили окиси р.з.э., динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) и кислая калиевая соль бензгидроксамовой кислоты (НБГК). Окислы р.з.э. переводили в хлориды путем растворения их навесок в соляной кислоте, навески реагентов растворяли в воде.

Спектры поглощения регистрировали с помощью спектрофотометра СФ-14 в области полос, соответствующих «сверхчувствительным» переходам: Nd³⁺ (⁴I_{9/2} → ⁴G_{7/2} и ⁴I_{9/2} → ^{2,4}G_{7/2, 5/2}), Er³⁺ (⁴I_{15/2} → ²H_{11/2}), Ho³⁺ (⁶I₈ → ⁶G₈). Контроль значений рН и потенциометрическое титрование растворов осуществляли на рН-метре ЛПУ-01 со стеклянным электродом в качестве индикаторного.

При сливании растворов хлоридов р.з.э. и НБГК выпадают осадки бензгидроксаматов р.з.э. Растворы этилендиаминтетраацетатов р.з.э. при добавлении НБГК не образуют осадков, однако их спектры поглощения отличаются от спектров поглощения этилендиаминтетраацетатов соответствующих металлов как по структуре, так и по интенсивности (рис. 1). Это свидетельствует об образовании в растворах разнолигандных комплексов. Как видно из рис. 1, наиболее существенные изменения происходят при этом в полосе поглощения гольмия.

Для оценки изменения интенсивности были определены силы осцилляторов (P) соответствующих полос поглощения по методике, описанной в (7). Силы осцилляторов (табл. 1) увеличиваются в ряду акваион

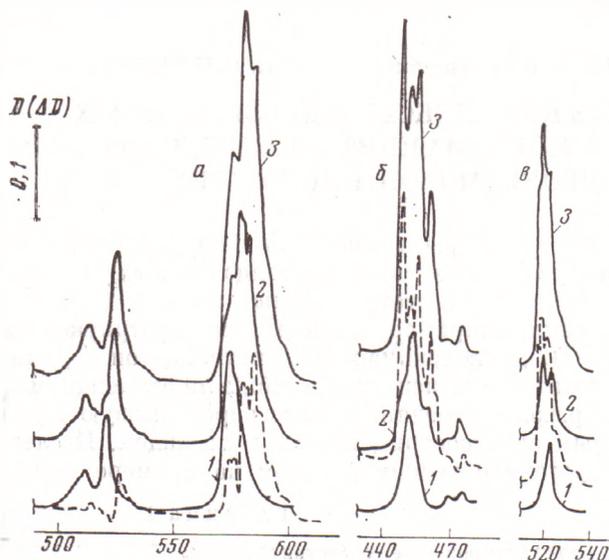


Рис. 1. Спектры поглощения растворов соединений Nd (а), Ho (б) и Er (в): 1 — акваионы Me^{3+} ; 2 — комплексы с ЭДТА; 3 — комплексы с ЭДТА и НБГК. Пунктиром показаны дифференциальные записи раствора (3) против раствора (2). $[Me^{3+}] = [ЭДТА] = 5 \cdot 10^{-3} M$; $[НБГК] = 1,5 \cdot 10^{-2} M$; pH 9,8 (а); 9,4 (б); 9,0 (в); $l = 5$ см

(Me^{3+}) — этилендиаминтетраацетат — разнолигандный комплекс. Наблюдается прямая пропорциональность между силами осцилляторов различных полос Nd, а также полос Ho и Er. Для разнолигандных комплексов Nd и Er установлены области pH их образования и определен состав.

Исследование зависимости дифференциальной оптической плотности (ΔD) разнолигандных комплексов $Me-ЭДТА-НБГК$ против двойных ($Me-ЭДТА$) комплексов от pH раствора показало, что разнолигандные комплексы существуют в широкой области pH от 4 до 14 (рис. 2).

Методы изомольярных серий и мольярных отношений использованы для определения состава образующихся разнолигандных комплексов. В качестве примера на рис. 3 приведены графики по определению соотношения компонентов в разнолигандных комплексах неодима. Здесь использовали как прямые записи спектров растворов

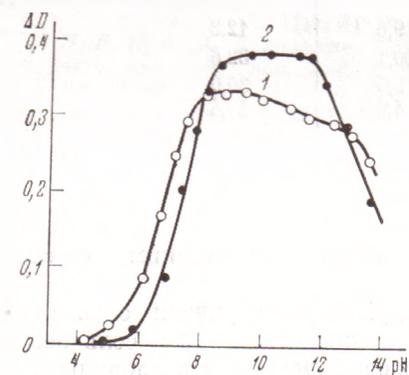


Рис. 2. Зависимость дифференциальной оптической плотности комплексов от pH раствора. 1 — Er-ЭДТА-НБГК; 2 — Nd-ЭДТА-НБГК; $[Me^{3+}] = [ЭДТА] = 1 \cdot 10^{-2} M$; $[НБГК] = 2 \cdot 10^{-2} M$; $\lambda = 519,5$ (1), 584,5 нм (2); $l = 5$ см

разнолигандных комплексов (рис. 3б), так и дифференциальные измерения (рис. 3а), при которых записи производили против контрольных растворов, отличающихся от испытуемых только отсутствием НБГК. Как видно из приведенных графиков, соотношение компонентов в исследуемом комплексе $Nd : ЭДТА : БГК = 1 : 1 : 1$. Аналогичные данные получены и о составе разнолигандного комплекса эрбия.

При определении констант устойчивости изучаемых соединений для титрования брали растворы ($V = 25$ мл), содержащие эквимольярные концентрации хлоридов р.з.э. (pH 5–6), ЭДТА и НБГК. Ионную силу раство-

ра ($\mu=0,25$) создавали прибавлением рассчитанного количества перхлората натрия. Вода, используемая для приготовления растворов, и титрант ($0,5N$ раствор NaOH) не содержали углекислоты. Титрование проводили при температуре $20 \pm 0,5^\circ$ в присутствии 2,5 эквивалентов хлорной кисло-

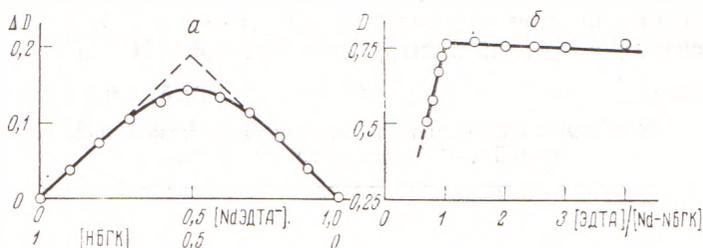


Рис. 3. Определение соотношения компонентов в системе $\text{Nd}-\text{ЭДТА}-\text{НБГК}$. *a* - соотношение $\text{НБГК}:(\text{Nd}-\text{ЭДТА})$, $[\text{NdЭДТА}^- + \text{НБГК}] = 1 \cdot 10^{-2} M$; $\lambda = 584,5 \text{ нм}$; *б* - соотношение $\text{ЭДТА}:(\text{Nd}-\text{НБГК})$, $[\text{Nd}^{3+}] = 1 \cdot 10^{-2} M$; $[\text{НБГК}] = 2 \cdot 10^{-2} M$; $\lambda = 580 \text{ нм}$; $\text{pH } 8,5-9,5$; $l = 5 \text{ см}$

ты ($0,5$ эквивалента кислоты расходовалось на нейтрализацию щелочи, содержащуюся в наполовину нейтрализованной НБГК). Перемешивание раствора при титровании производили при помощи магнитной мешалки. Контроль показаний pH -метра осуществляли по стандартным буферным растворам.

На рис. 4*a* приведены некоторые из полученных кривых потенциометрического титрования соединений р.з.э. Они оказались аналогичными кри-

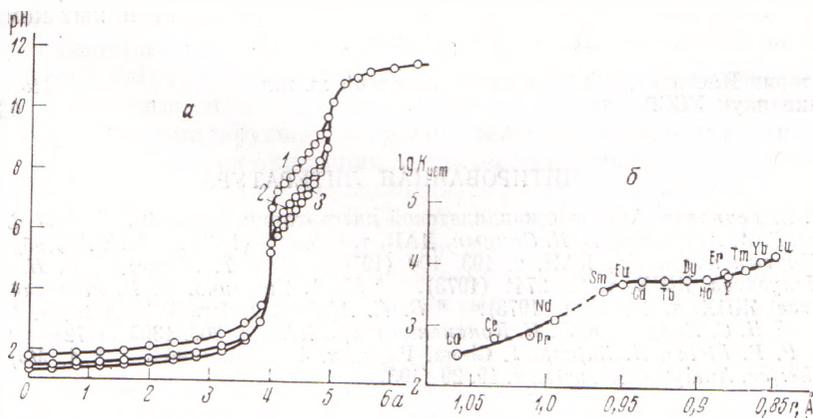
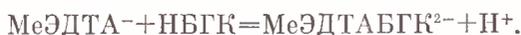


Рис. 4. *a* - кривые потенциометрического титрования щелочью растворов, содержащих ион р.з.э., ЭДТА , НБГК и HClO_4 в соотношении 1:1:1:2; $[\text{Me}^{3+}] = 1 \cdot 10^{-2} M$; $\mu = 0,25$, $t^\circ = 20 \pm 0,5^\circ \text{ C}$, $V = 25 \text{ мл}$. 1 - La , 2 - Gd , 3 - Lu . *б* - зависимость логарифма констант устойчивости разнолигандных комплексов р.з.э. с ЭДТА и НБГК от величины ионных радиусов металлов

вым, ранее описанным для разнолигандных комплексов с ЭДТА и ацетил-ацетоном⁽⁵⁾.

Процесс образования разнолигандного комплекса может быть выра-
жен уравнением



Конечное соотношение для вычисления константы устойчивости имеет вид (⁵, ⁶):

$$\frac{K_{уст}K_{дис}[НБГК]}{[H^+]} + 1 = \frac{C_{Me}}{[НБГК](1+K_{дис}/[H^+])},$$

где $K_{уст}$ — константа устойчивости разнолигандного комплекса; $K_{дис}$ — константа диссоциации присоединяемого компонента — НБГК (⁶); C_{Me} — общая концентрация металла в титруемом растворе; $[H^+]$ и $[НБГК]$ — кон-

Таблица 2

Константы устойчивости разнолигандных комплексов $MeЭДТАБГК^{2-}$ ($t=20\pm 0,5^\circ C$; $\mu=0,25$)

Металл	$lgK_{уст}$	Металл	$lgK_{уст}$
La	$2,50\pm 0,04$	Tb	$3,75\pm 0,02$
Ce	$2,75\pm 0,06$	Dy	$3,77\pm 0,04$
Pr	$2,88\pm 0,06$	Ho	$3,82\pm 0,04$
Nd	$3,12\pm 0,04$	Er	$3,91\pm 0,06$
Sm	$3,59\pm 0,01$	Tm	$3,97\pm 0,04$
Eu	$3,70\pm 0,03$	Yb	$4,08\pm 0,06$
Gd	$3,75\pm 0,01$	Lu	$4,22\pm 0,04$
		Y	$3,84\pm 0,03$

центрации ионов водорода и кислоты в соответствующих точках на кривой титрования между $a=4$ и $a=5$ (a — эквивалент щелочи).

В табл. 2 приведены значения логарифмов полученных констант устойчивости, а на рис. 4б представлена их зависимость от величины радиусов ионов р.з.э. Устойчивость изучаемых соединений возрастает в ряду La—Lu, более резко при переходе от La к Gd и менее значительно для элементов иттриевой подгруппы. Различие в значениях констант двух рядом стоящих элементов в нашем случае большее, чем в случае разнолигандных комплексов тех же металлов с ЭДТА и ацетилацетоном (⁵).

Лаборатории Института общей и неорганической химии
Академии наук УССР
Одесса

Поступило
4 II 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. В. Терновая, Автореф. кандидатской диссертации, Киев, 1972. ² Л. И. Мартыненко, Г. А. Аргюжина, В. И. Спицын, ДАН, т. 185, 600 (1969). ³ Н. А. Добрынина, Л. И. Мартыненко и др., ДАН, т. 193, 100 (1970). ⁴ В. Т. Мищенко, Е. И. Целик, Н. С. Полуэктов, ЖНХ, т. 18, 2741 (1973). ⁵ М. А. Тищенко, И. И. Желтвай, Н. С. Полуэктов, ЖНХ, т. 18, 2390 (1973). ⁶ В. К. Afghan, J. Israel. Talanta, v. 16, 1601 (1969). ⁷ Н. С. Полуэктов, Л. И. Кононенко и др., ДАН, т. 206, 1395 (1972). ⁸ W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, J. Chem. Phys., v. 49, 4412 (1968). ⁹ A. Majumdar, H. Mukherjee, Analyt. chim. acta., v. 19, 29 (1957).