

Академик АН УССР Н. С. ПОЛУЭКТОВ, С. А. ГАВА

СИЛЫ ОСЦИЛЛЯТОРОВ ПЕРЕХОДОВ ( ${}^3P_2$ ;  ${}^3P_1 + {}^1I_6$ ;  ${}^3P_0$ )  $\leftarrow$   ${}^3H_4$   
ИОНА  $\text{Pr}^{3+}$  В РАСТВОРАХ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСОВ

Как известно, под влиянием окружения лишь некоторые из полос поглощения ионов лантаноидов, соответствующие переходам 4f-электронов, претерпевают значительное увеличение интенсивности. Переходы 4f-электронов, соответствующие этим полосам, называют сверхчувствительными (с.ч.п.) (1, 2).

Спектр поглощения ионов  $\text{Pr}^{3+}$  в видимой области состоит из четырех полос, соответствующих переходам с основного уровня  ${}^3H_4$  на  ${}^3P_2$ ,  ${}^3P_1 + {}^1I_6$ ,  ${}^3P_0$  и  ${}^1D_2$ . Известно, что эти полосы при комплексообразовании значительно не изменяются по интенсивности; соответствующие им переходы не являются с.ч.п. В работах (3, 4) было показано, что в растворах комплексов  $\text{Pr}^{3+}$  с ненасыщенными гетерополианионными лигандами ( $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ )<sup>7-</sup>, ( $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$ )<sup>8-</sup> и ( $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ )<sup>10-</sup> силы осцилляторов полос  ${}^3P_2 \leftarrow {}^3H_4$  и  ${}^1D_2 \leftarrow {}^3H_4$  по сравнению со значениями для аква-иона возрастают примерно в два раза. В связи с этим представляло интерес рассмотреть изменение интенсивности полос поглощения иона празеодима в растворах различных комплексов с другими лигандами и сравнить с результатами, полученными ранее для элементов, имеющих сверхчувствительные переходы (5, 6).

В качестве комплексообразующих веществ были взяты соединения, дающие при других элементах более или менее значительное увеличение интенсивности с.ч.п., — представители дикарбоновых оксикислот — винная (вин.) и лимонная (лим.) кислоты, оксикарбоновые кислоты ароматического ряда — о-оксibenзойная (Сал) и 5-сульфосалициловая кислота (ССал), комплексоны — иминодиуксусная (ИДУ), нитрилотриуксусная (НТУ), оксизетилэтилендиаминтриуксусная (ОЭДТ) и этилендиаминтетрауксусная (ЭДТА) кислоты;  $\beta$ -дикетоны — ацетилацетон (АА), бензоилацетон (БА), дибензоилметан (ДБМ) и теноилтрифторацетон (ТТА), а также 1,2-диоксибензол-5,5-дисульфокислота (ДБСК) и карбонат калия. Растворы комплексов с ними получали при соответствующих значениях pH раствора и концентрациях лигандов (7).

Изменение характера спектра поглощения  $\text{Pr}^{3+}$  исследовали по трем наиболее интенсивным полосам, соответствующим переходам с уровня  ${}^3H_4$  на уровни  ${}^3P_2$ ,  ${}^3P_1 + {}^1I_6$  и  ${}^3P_0$ . При комплексообразовании во всех случаях

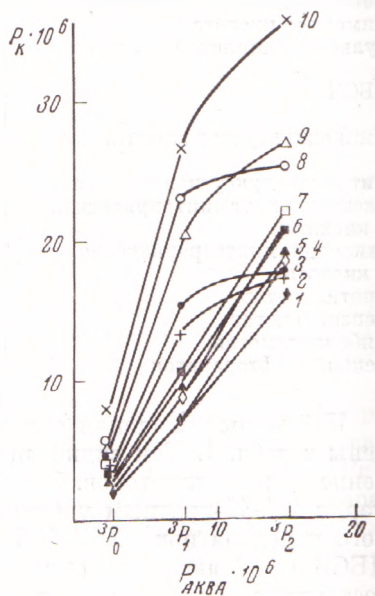


Рис. 1. График зависимости сил осцилляторов переходов ( ${}^3P_2$ ;  ${}^3P_1 + {}^1I_6$ ;  ${}^3P_0$ )  $\leftarrow$   ${}^3H_4$  в растворах комплексов с некоторыми лигандами от сил осцилляторов аква-иона: 1 —  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 2 — АА, 3 — БА, 4 — ОЭДТ, 5 — ССал (1:2), 6 — ЭДТА (1:2), 7 — НТУ, 8 — ДБМ, 9 — ТТА, 10 — ДБСК (1:4)

наблюдается уширение полос и сдвиг максимумов в длинноволновую область спектра. В большинстве случаев молярные коэффициенты погашения ( $\epsilon$ ) в максимумах полос несколько снижаются, за исключением растворов комплексов с ДБСК и ИДУ, где он увеличивается. Максимумы полос поглощения в растворах комплексов сдвинуты в сторону длинных волн на 1–5 нм. Корреляции между изменением  $\epsilon$  и сдвигом максимумов не наблюдается (например, сдвиг полосы поглощения  ${}^3P_1 + {}^4I_6 \leftarrow {}^3H_4$  в присутствии  $K_2CO_3$  составляет 4–5 нм, в то же время интенсивность ее не увеличивается).

Таблица 1

Значения сил осцилляторов  $P$  полос поглощения  $Pr^{3+}$  в растворах некоторых комплексов

Лиганд	Соотношение Me : Lig	$P \cdot 10^6$ для перехода с ${}^3H_4$		
		на ${}^3P_2$	на ${}^3P_1 + {}^4I_6$	на ${}^3P_0$
Хлорид		15,06	7,63	2,54
Карбонат	1:4	16,47	7,33	2,24
Винная кислота	1:1	19,19	9,64	2,58
Лимонная кислота	1:1	22,31	10,01	2,98
Сульфосалициловая кислота	1:1	18,01	7,98	3,22
	1:2	21,75	12,75	4,52
ДБСК	2:3	21,34	11,59	4,01
	1:4	36,60	27,09	8,09
Иминодиуксусная кислота	1:1	15,91	6,94	2,19
	1:5	23,95	8,68	2,65
Нитрилотриуксусная кислота	1:2	22,06	9,04	2,82
Оксиэтилендиаминтриуксусная кислота	1:1	18,80	7,74	2,31
Этилендиаминтетрауксусная кислота	1:1	17,62	7,72	2,73
	1:2	20,83	10,44	3,21
Ацетилацетон	1:3	17,27	13,25	4,83
Бензоилацетон	1:3	17,80	15,26	3,91
Дибензоилметан	1:3	25,52	23,39	5,08
Теноилтрифторацетон	1:3	27,38	20,58	5,08

Найденные значения сил осцилляторов полос поглощения  $Pr^{3+}$  приведены в табл. 1. Как видно, почти во всех комплексах наблюдается увеличение сил осцилляторов. Это увеличение невелико по сравнению, например, с 10–12-кратным увеличением силы осцилляторов сверхчувствительного перехода иона  $Nd^{3+} {}^{2,4}G_{7/2, 5/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$  в комплексах с  $\beta$ -дикетонами и ДБСК (<sup>6</sup>). Максимальное увеличение сил осцилляторов перехода  ${}^3P_2 \leftarrow {}^3H_4$  составляет 2,4 раза, переходов  ${}^3P_1 + {}^4I_6 \leftarrow {}^3H_4$  3,6 и  ${}^3P_0 \leftarrow {}^3H_4$  3,2.

На рис. 1 показана зависимость сил осцилляторов полос поглощения  $Pr^{3+}$  в растворах некоторых комплексов от сил осцилляторов акванона. Как видно из рис. 1, по характеру изменения интенсивности полос поглощения комплексы можно подразделить на два типа: комплексы, в которых наблюдается пропорциональное, в общем небольшое, увеличение интенсивности всех трех полос поглощения (лиганды НТУ, ЭДТА, ССал) и комплексы, в которых интенсивность полосы перехода  ${}^3P_1 + {}^4I_6 \leftarrow {}^3H_4$  возрастает в большей степени, чем остальных полос (лиганды ДБСК,  $\beta$ -дикетоны).

Как было показано в (<sup>6</sup>), существует пропорциональность в изменении интенсивности с.ч.п. в комплексах различных элементов. Это не наблюдается в случае комплексов празеодима. На рис. 2 для примера показан график зависимости  $P_{\text{компл}}/P_{\text{аква}} Pr^{3+} ({}^3P_2 \leftarrow {}^3H_4)$  от  $P_{\text{компл}}/P_{\text{аква}} \text{ с.ч.п. } Nd^{3+} {}^{2,4}G_{7/2, 5/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$ . В карбонатном комплексе  $P_{\text{компл}}/P_{\text{аква}}$  неодима больше соответствующей величины для комплекса с ЭДТА, для  $Pr^{3+}$  зависимость обратная. То же самое наблюдается для комплексов с ДБСК и ТТА.

С увеличением числа координированных лигандов интенсивность с.ч.п. ионов  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  возрастает. То же справедливо в известной степени и для комплексов празеодима, как это можно видеть из рис. 3, на котором приведены зависимости  $P_{\text{компл.}}/P_{\text{аква}}$  от числа лигандов в молекуле комплексов.

Таким образом, из проведенного изучения следует, что все три полосы поглощения света иона  $\text{Pr}^{3+}$  проявляют сверхчувствительность не только

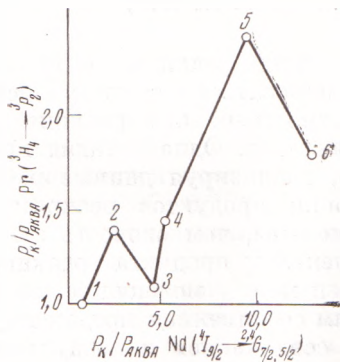


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $P_{\text{компл.}}/P_{\text{аква}}$   $\text{Pr}^{3+} ({}^3P_2 \leftarrow {}^3H_4)$  от  $P_{\text{компл.}}/P_{\text{аква}}$  ( $2. {}^4G_{7/2}, {}^6F_{7/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$ ) в растворах некоторых комплексов с  $\text{Pr}$ -аква (1), с ЭДТА (1:2) (2), с  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (3), с ССал (1:2) (4), с ДБСК (1:4) (5), с ТТА (6)

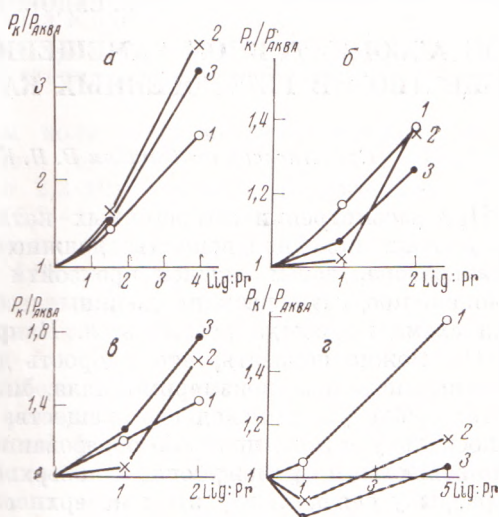


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость  $P_{\text{компл.}}/P_{\text{аква}}$  для растворов комплексов празеодима с различным числом лигандов: а — ДБСК, б — ЭДТА, в — ССал, г — ИДУ; 1 —  ${}^3P_2$ , 2 —  ${}^3P_1 + {}^1I_6$ ; 3 —  ${}^3P_0$

в комплексах с гетерополивольфрамовыми кислотами, но и с рядом других кислородсодержащих лигандов, оказывающих влияние на с.ч.п. других элементов. Однако степень воздействия их на интенсивность полос  $\text{Pr}^{3+}$  иная, чем в случае других элементов, вместе с тем общим является возрастание сил осцилляторов с увеличением числа координированных лигандов.

Лаборатории Института общей и неорганической химии  
Академии наук УССР  
Одесса

Поступило  
2 IV 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> B. R. Judd, Phys. Rev., v. 127, 750 (1962). <sup>2</sup> G. S. Ofelt, J. Chem. Phys., v. 37, 511 (1962). <sup>3</sup> R. D. Peacock, Chem. Phys. Letters, v. 7, 187 (1970). <sup>4</sup> R. D. Peacock, J. Chem. Soc. A, 1971, 2028. <sup>5</sup> Н. С. Полуэктов, Л. И. Кононенко и др., ДАН, т. 206, № 6, 1395 (1972). <sup>6</sup> Н. С. Полуэктов, Л. А. Алакаева, М. А. Тищенко, Журн. прикл. спектроскопии, т. 17, 819 (1972). <sup>7</sup> К. Б. Яцимирский, Н. А. Костромина и др., Химия комплексных соединений редкоземельных элементов, Киев, 1966.