

УДК: 541.49+546.65+535.34

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. А. КОСТРОМИНА, Н. Н. ТАНАНАЕВА

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Nd — Er — EDTA — NTA ПО СПЕКТРАЛЬНЫМ ПОЛОСАМ НЕОДИМА И ЭРБИЯ

(Представлено академиком В. И. Спицыным 12 IV 1974)

В настоящее время в литературе имеется значительное число работ по исследованию смешанных комплексов р.з.э., включающих два полидентатных комплексона (<sup>1, 2</sup>). Большинство исследований проводится по изменению суммарного свойства (рН раствора) при связывании второго лиганда. Применение для исследования таких систем спектрографического метода (<sup>3, 4</sup>) и метода я.м.р. (<sup>4, 5</sup>) позволило установить, что часто наряду с образованием смешанного комплекса МАВ происходит образование комплексов МА<sub>2</sub> или МВ<sub>2</sub>. Это приводит к значительным ошибкам в расчете концентраций комплексов, а следовательно, и констант устойчивости по суммарному свойству.

Если же в системе, включающей два лиганда, имеется больше одного металла, то ни метод потенциометрического рН-титрования, ни существующие спектральные методы не могут дать точных сведений о распределении металлов между комплексными формами и об их устойчивости. Для исследования системы, включающей два иона р.з.э. (Nd, Er) и два лиганда (EDTA и NTA) мы использовали спектры высокого разрешения каждого иона в различных спектральных областях: для неодима ~4300 Å (переход <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> → <sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>), для эрбия 5400 Å (переход <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> → <sup>2</sup>S<sub>1/2</sub>).

Спектры снимали на спектрографе ДФС-8-2, записывали на микрофотометре МФ=4. Положение полос определяли по спектру железа, снятому на спектр исследуемого раствора. Методика спектрографического исследования иона неодима описана в работе (<sup>6</sup>).

Исследованные концентрации иона р.з.э. 0,05 мол/л, длина кюветы  $l=8$  см, соотношение компонентов в системе Nd : Er : EDTA : NTA равно 1 : 1 : 1 : 4.

Способ приготовления растворов сводился к следующему: к смеси солей металлов добавлялись растворы солей комплексонов, доводили до нужного значения рН путем добавления HCl или КОН.

Спектры неодима в системе Nd—Er—EDTA—NTA в зависимости от рН раствора приведены на рис. 1а. При рН 3,0—5,0 в спектрах обнаруживаются только две полосы, соответствующие комплексам Nd(EDTA)<sup>-</sup> (4292 Å) и Nd(NTA)<sub>2</sub><sup>3-</sup> (4297 Å), при более высоких рН возникает полоса комплекса Nd(EDTA)(NTA)<sup>4-</sup> (4303 Å) \*.

По интенсивности полос (почернение полосы в максимуме —  $\gamma D$ ) с использованием уравнения (<sup>6</sup>):

$$\gamma D_i = l \varepsilon_i C_i, \quad (1)$$

\* Отнесение полос производилось на основании данных предыдущих исследований (<sup>3, 7, 8</sup>).

где  $\epsilon_i$  — коэффициент молярного погашения, а  $C_i$  — концентрация каждого комплекса, можно рассчитать концентрации комплексов, если известны их коэффициенты молярного погашения.

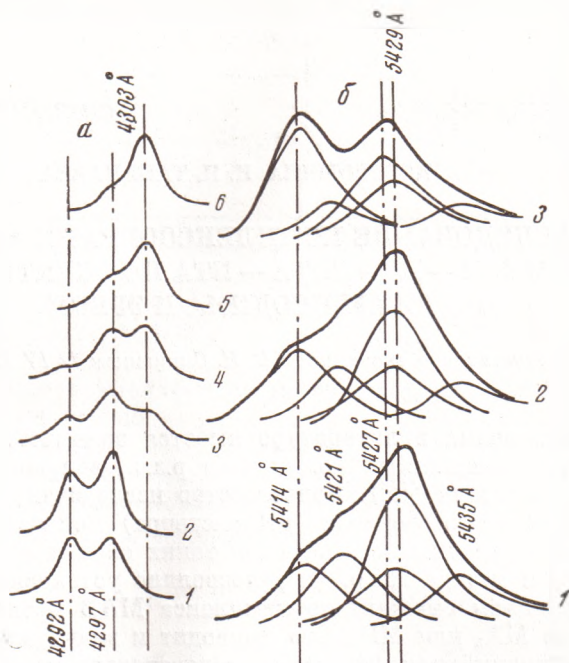


Рис. 1. Характерные спектры поглощения в зависимости от pH раствора. а — неодиима (переход  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ ), pH 3,0 (1), 4,25 (2), 6,0 (4), 6,7–9,0 (5), 10,3 (6); б — эрбия (переход  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$ ), pH 3,0 (1), 4,21 (2), 5,0 (3)

Отношение коэффициентов молярного погашения комплексов было рассчитано при снятии спектров 0,05 M растворов в условиях, когда образуется только один комплекс. Найдены отношения  $\epsilon_1/\epsilon_2=1,3$ ;

$\epsilon_2/\epsilon_3=1,2$  (индексы 1, 2, 3 относятся к комплексам  $\text{LnEDTA}^-$ ,  $\text{Ln(NTA)}_2^{3-}$  и  $\text{Ln(EDTA)(NTA)}^{4-}$  соответственно), которые были использованы для расчета долей комплексов.

Диаграмма распределения неодиима между комплексами приведена на рис. 2а.

Некоторые спектры эрбия для тех же растворов, для которых приводились спектры неодиима, приведены на рис. 1б. Поскольку в спектрах эрбия содержится большее количество полос и они перекрываются, для

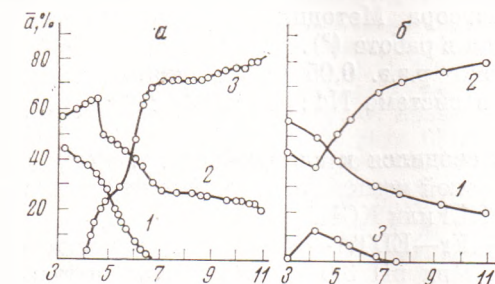


Рис. 2. Диаграмма распределения комплексов  $\text{Ln(EDTA)}^-$  (1);  $\text{Ln(NTA)}_2^{3-}$  (2);  $\text{Ln(EDTA)(NTA)}^{4-}$  (3) неодиима (а) и эрбия в системе  $\text{Nd-Er-EDTA-NTA}=1:1:1:4$  (б)

расшифровки спектров проводилось их разложение на гауссовские компоненты по методике (9).

При pH 3,0 в спектре обнаруживается пять полос, которые можно отнести к комплексам  $\text{Er(EDTA)}^-$  (5421, 5429, 5435 Å (10)) и  $\text{Er(NTA)}_2^{3-}$

(5414 и 5427,5 Å<sup>(11)</sup>). По их относительным интенсивностям с учетом коэффициентов молярного погашения определены концентрации соответствующих комплексов. Наличие при  $pH > 3$  разнолигандного комплекса, положение полосы которого в спектре совпадает с таковой для  $Er(NTA)_2^{3-}$  <sup>(11)</sup>, и его количество определяем по количеству EDTA, не связанного в комплекс Nd EDTA<sup>-</sup>.

Эти данные позволили построить диаграмму распределения эрбия между комплексами (рис. 26).

Приведенные данные дают полную картину комплексообразования в сложной системе Nd—Er—EDTA—NTA и не требуют предварительного расчета констант устойчивости.

Институт общей и неорганической химии  
Академии наук УССР  
Киев

Поступило  
8 IV 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> L. C. Thompson, J. A. Loraas, Inorg. Chim., v. 2, 89 (1963). <sup>2</sup> G. Geier, U. Karlen, Helv. chim. acta, v. 54, 135 (1971). <sup>3</sup> Т. В. Терновая, Н. А. Костромина, Укр. хим. журн., т. 36, 1203 (1970). <sup>4</sup> Н. Н. Тананаева, Н. А. Костромина, ЖНХ, т. 17, 9, 2382 (1972). <sup>5</sup> Н. А. Костромина, Н. Н. Тананаева, Теоретич. и эксп. хим., 7, 67 (1971). <sup>6</sup> Н. А. Костромина, К. Б. Яцимирский и др., там же, т. 2, 673 (1966). <sup>7</sup> Н. А. Костромина, Э. М. Словачевская, ЖНХ, т. 13, 1105 (1968). <sup>8</sup> Н. А. Костромина, Л. Б. Новикова, Н. Н. Тананаева, Прикл. спектроскоп., Деп., т. 16, 160 (1972). <sup>9</sup> Н. А. Костромина, Н. Н. Тананаева, Журн. прикл. спектроскоп., т. 14, 2, 301 (1971). <sup>10</sup> Т. В. Терновая, Н. А. Костромина, Укр. хим. журн., 38, 1211 (1972). <sup>11</sup> Н. А. Костромина, Т. В. Терновая, Журн. прикл. спектроскоп., т. 8, 128 (1968).