

Академик АН УССР Н. С. ПОЛУЭКТОВ, М. А. ТИЩЕНКО,
И. И. ЖЕЛТВАЙ

**ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ДИБЕНЗОИЛМЕТАНОМ
И ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ
ИЛИ ОКСИЭТИЛЭТИЛЕНДИАМИНТРИУКСУСНОЙ КИСЛОТАМИ
В ВОДНО-АЦЕТОНОВЫХ РАСТВОРАХ**

Ранее было показано, что ионы р.з.э. в присутствии этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) в водных растворах способны к присоединению молекулы β -дикетона с образованием разнолигандных комплексов. Изучено комплексообразование р.з.э. с ЭДТА и ацетилацетоном или бензоилацетоном (¹⁻³), определены константы устойчивости комплексов (⁴). Комплексы р.з.э. в растворах с аналогом ЭДТА — оксиэтилэтилендиаминтриуксусной кислотой (ОЭЭДТА) — также взаимодействуют с β -дикетонами. Люминесценция иона европия в комплексе с теноилтрифторацетоном

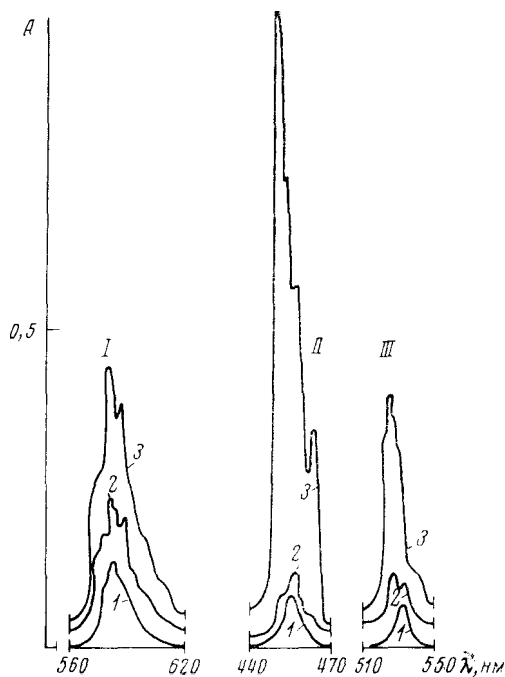


Рис. 1

Рис. 1. Спектры поглощения хлоридов Nd (I), Ho (II) и Er (III) в отсутствие (1) и в присутствии ЭДТА (2) и ЭДТА+ДБМ (3). [р.з.э.] = [ЭДТА] = $1 \cdot 10^{-2}$ M; [ДБМ] = $2 \cdot 10^{-2}$ M; $l = 3$ см

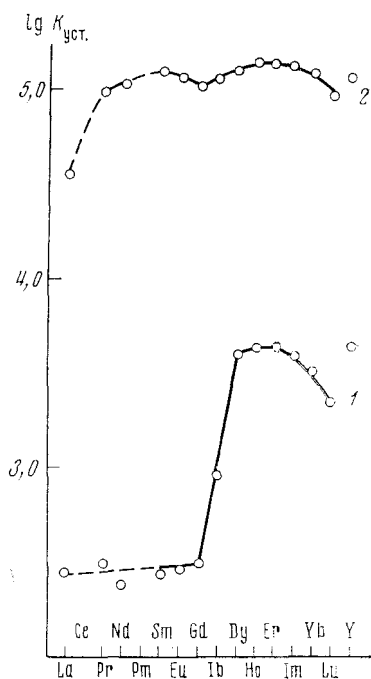


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость логарифмов констант устойчивости разнолигандных комплексов р.з.э. с ЭДТА и ДБМ (1) и ОЭЭДТА и ДБМ (2) от порядкового номера р.з.э.

использована для его высокочувствительного определения в окислах р.з.э. (5).

Нами установлено, что подобные же комплексы образуются с дибензоилметаном (ДБМ), о чем можно судить по изменению 4f-спектров элементов, обладающих полосами поглощения, соответствующих сверхчувствительным переходам (с.ч.п.). На рис. 1 представлены записи спектров поглощения растворов хлоридов неодима, гольмия и эрбия и их комплексов с ЭДТА и ЭДТА+ДБМ в области нахождения полос с.ч.п. ионов неодима ($^4I_9 \rightarrow ^2,4G_{7/2, 5/2}$, участок спектра 560–620 нм), гольмия ($^5I_8 \rightarrow ^5G_6$, участок спектра 440–480 нм) и эрбия ($^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2} + ^4S_{3/2}$, участок спектра 510–540 нм). Аналогичное изменение интенсивности полос поглощения наблюдается для комплексов, содержащих ОЭЭДТА.

Спектрофотометрическим методом найдено соотношение компонентов в комплексе р.з.э.: ЭДТА(ОЭЭДТА) : ДБМ=1 : 1 : 1.

В настоящем сообщении приводятся результаты определения констант устойчивости этих комплексных соединений с использованием рН-потенциометрического метода и значения сил осцилляторов некоторых сверхчувствительных переходов комплексов ионов неодима, гольмия и эрбия.

Растворы хлоридов р.з.э. получали растворением Ln_2O_3 высокой чистоты в соляной кислоте и удалением избытка ее выпариванием. Концентрацию р.з.э. определяли объемным комплексонометрическим методом с индикатором арсеназо I. Раствор динатриевой соли ЭДТА готовили растворением ее точной навески в воде. $1 \cdot 10^{-4}$ мол раствор оксиэтилэтилендиаминтриуксусной кислоты был приготовлен разбавлением исходного концентрированного раствора ее тринатриевой соли и определением концентрации ОЭЭДТА титрованием раствором хлорида лантана с известным его содержанием в присутствии индикатора арсеназо I. Раствор дибензоилметана необходимой концентрации получали растворением точной навески в ацетоне. Вода, используемая для приготовления растворов, была свободна от углекислоты. Исходные растворы для титрования ($V=25$ мл) содержали по 0,25 ммоль хлорида р.з.э., комплексона и дибензоилметана. Ионную силу раствора (μ) создавали равной 0,1 прибавлением рассчитанного количества перхлората натрия. Титрование проводили при температуре 22° С. рН исходных растворов хлоридов р.з.э. был около 5. Титрантом служил 0,5 N раствор едкого натра, не содержащий CO_2 . Перемешивание раствора производили с помощью магнитной мешалки.

Разнолигандные комплексы, содержащие дибензоилметан, нерастворимы в воде, поэтому в качестве растворителя использовали водно-ацетоновую смесь, с содержащем ацетона 60% по объему. Измерения производили на рН-метре рН-673 со стеклянным и хлорсеребряным электродами. Возможность применения стеклянного электрода для определения рН в водно-ацетоновых растворах была показана в (6). Это связано с одинаковым характером зависимости потенциала стеклянного электрода от концентрации ионов водорода в воде и водно-ацетоновом растворе. Мы использовали стеклянный электрод типа ЭСЛ-43-07, имеющий прямолинейный характер зависимости потенциала от логарифма концентрации ионов водорода в интервале рН 2–10,5, для водно-ацетоновых растворов, содержащих 60% ацетона. Границу прямолинейной части зависимости в щелочной области мы определяли по изменению кажущейся величины константы кислотной диссоциации дибензоилметана в 60% ацетоне.

Расчет константы диссоциации ДБМ проводили по методу Бьеррума по формуле:

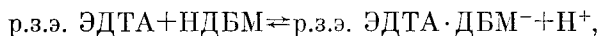
$$\text{p}K_a = -\lg[\text{H}^+] + \lg \frac{[\text{HA}] + [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-] - [\text{OH}^-]},$$

где $[\text{A}^-] = C_{\text{HA}} - C_{\text{NaOH}}$ — равновесная концентрация дибензоилметана, C_{HA} — суммарная его концентрация.

Найденная таким образом константа кислотной диссоциации ДБМ при выбранных нами условиях ($\mu=0,1$, $t=22^\circ$) имеет постоянное значение до $pH \approx 10,5$ и составляет $3,16 \cdot 10^{-11}$.

Постоянство величины константы кислотной диссоциации дибензоилметана до значений $pH \approx 10,5$ мы считаем указанием на линейность зависимости между потенциалом электрода и величиной pH .

Для определения констант устойчивости комплексов применяли метод, описанный в работе (4). Используя выражение для константы равновесия (K_p) реакции



вычисляли константы устойчивости комплексов с помощью соотношения:

$$K_{\text{уст}} = \frac{K_p}{K_{\text{иониз}} \cdot \text{НДБМ}} = \frac{[\text{р.з.э. ЭДТА} \cdot \text{ДБМ}^-]}{[\text{р.з.э. ЭДТА}][\text{ДБМ}^-]}.$$

Интервальные значения логарифмов констант устойчивости оценивали при помощи критерия Стьюдента $t_7^{0,95} = 2,365$. Значения $\lg K_{\text{уст}}$ комплексных соединений р.з.э. с ДБМ и ЭДТА или ОЭЭДТА приведены в табл. 1. Данные для комплексов церия не могли быть получены вследствие разложения соединений при титровании.

На рис. 2 представлены графическая зависимость $\lg K_{\text{уст}}$ комплексных соединений от рода р.з.э. Для комплексов с ОЭЭДТА и ДБМ эта зависимость характеризуется двугорбой кривой с минимумом у гадолиния. Разнолигандные комплексы, содержащие оксиэтилэтилендиаминтриуксусную кислоту, на 1,5–2 порядка более устойчивы, чем комплексы, содержащие ЭДТА.

В связи с этим, представляло интерес выяснить, имеет ли место корреляция между устойчивостью комплексов и значениями сил осцилляторов с.ч.п. Если степень воздействия поля лигандов, определяющая интенсивность с.ч.п., зависит от устойчивости комплекса, то приращение величины $P(\Delta P)$, вызываемое вхождением в молекулу разнолигандного комплекса одной молекулы дибензоилметана, должно быть различным для комплексов с ЭДТА и ОЭЭДТА. Как видно из табл. 2, приращение величины P приблизительно соответствует $1/3$ прироста при переходе от акваиона

Таблица 1

Значения $\lg K_{\text{уст}}$ комплексов
р.з.э. [р.з.э.] — $1 \cdot 10^{-2}$ мол,
[NaOH] — 0,5 N; $V = 25$ мл,
 $t = 22^\circ \text{C}$, $\mu = 0,1$;
NaClO₄ 60% ацетона

Р.з.э.	Р.з.э. ·ЭДТА· ·ДБМ	Р.з.э. ·ОЭЭДТА· ·ДБМ
La	3,22 ± 0,06	4,56 ± 0,04
Pr	3,45 ± 0,05	4,99 ± 0,05
Nd	3,53 ± 0,04	5,03 ± 0,04
Sm	3,64 ± 0,05	5,09 ± 0,05
Eu	3,66 ± 0,04	5,07 ± 0,05
Gd	3,70 ± 0,04	5,03 ± 0,06
Tb	3,72 ± 0,04	5,06 ± 0,06
Dy	3,76 ± 0,04	5,14 ± 0,04
Ho	3,80 ± 0,03	5,16 ± 0,03
Er	3,81 ± 0,05	5,15 ± 0,04
Tm	3,81 ± 0,04	5,14 ± 0,04
Yb	3,81 ± 0,03	5,10 ± 0,05
Lu	3,78 ± 0,02	4,99 ± 0,03
Y	3,74 ± 0,04	5,09 ± 0,05

Таблица 2

Комплексе	Силы осцилляторов ($P \cdot 10^6$) для переходов		
	Nd ³⁺ $^4I_{9/2} \rightarrow$ $\rightarrow 3, ^4G_{7/2}, ^3F_2$	Ho ³⁺ $^5I_8 \rightarrow ^5G_6$	Er ³⁺ $^4I_{15/2} \rightarrow$ $\rightarrow 2H_{11/2}$ $+ ^4S_{3/2}$
Акваион	9,8	6,0	2,9
Р.з.э.·ЭДТА	18,3	9,4	5,6
Р.з.э.·ОЭЭДТА	16,6	18,2	7,0
Р.з.э.·ДБМ ₃	146,9	315,0	85,7
Р.з.э.·ЭДТА·ДБМ	63,6	108,4	33,3
Р.з.э.·ОЭЭДТА·ДБМ	60,2	120,0	34,4
Приращение			
($P_{\text{р.з.э. ЭДТА} \cdot \text{ДБМ}} -$ $- P_{\text{р.з.э. ЭДТА}}) \cdot 10^6$	45,31	99,0	27,9
($P_{\text{р.з.э. ОЭЭДТА} \cdot \text{ДБМ}} -$ $- P_{\text{р.з.э. ОЭЭДТА}}) \cdot 10^6$	43,6	101,8	27,4
$1/3 (P_{\text{р.з.э. ДБМ}_3} -$ $- P_{\text{аква}}) \cdot 10^6$	45,7	103,0	27,6

к соединению р.з.э. ДБМз, как для комплекса с ЭДТА, так и для комплекса с ОЭЭДТА.

Таким образом, вхождение молекулы дибензоилметана в разнолигандные комплексы с ЭДТА и ОЭЭДТА в одинаковой степени принимает состояния противоположной четности, ответственные за снятие запретов для $4f$ -переходов (⁶), и при этом силы осцилляторов с.ч.п. не зависят от устойчивости комплексов.

Лаборатория Института общей и неорганической химии
Академии наук УССР
Одесса

Поступило
9 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Я. Д. Фридман, С. Д. Горохов и др., ЖНХ, т. 17, 1268 (1972). ² М. А. Тищенко, И. И. Желгвай, Н. С. Полуэктов, ЖФХ, т. 47, 2504 (1973). ³ М. А. Тищенко, И. И. Желгвай, Н. С. Полуэктов, ЖНХ, т. 19, 1793 (1974). ⁴ М. А. Тищенко, И. И. Желгвай, Н. С. Полуэктов, ЖНХ, т. 18, 2390 (1973). ⁵ М. А. Тищенко, И. И. Желгвай и др., ЖАХ, т. 28, 1956 (1973). ⁶ Н. А. Измайлов, Т. В. Францевич-Заблудовская, ЖОХ, т. 15, 283 (1945). ⁷ В. R. Judd, Phys. Rev., v. 127, 750 (1962).