

УДК 546.688+541.49+543.42

ХИМИЯ

В. М. ПЕНКОВА, М. И. ГРОМОВА, Т. В. НЕПОСТАЕВА

О СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Yb(II) С РЯДОМ КОМПЛЕКСОНОВ

(Представлено академиком И. П. Алимариным 18 XII 1974)

В литературе отсутствуют какие-либо сведения о спектрах поглощения растворов комплексных соединений Yb(I) с органическими лигандами. Известно, что для спектров поглощения аква-иона Yb(II) в растворах характерно наличие двух широких полос поглощения с максимумами при λ 245 и 350 нм [1-3]. Экспериментальные трудности при исследовании свойств иона Yb(II) в растворах связаны с малой устойчивостью двухзарядных ионов ($E_0 = -1,15$) (4). Имеющиеся литературные данные указывают на плохую воспроизводимость результатов восстановления иттербия (5, 6).

Для получения Yb(II) в настоящей работе использовали метод электролитического восстановления Yb(III) на ртутном катоде. При электролизе происходит понижение кислотности раствора (на катоде разряжаются ионы водорода), что приводит к выпадению гидроксида Yb(III) до того, как он успевает полностью восстановиться. Проведение электролиза до значения pH, предшествующего выпадению осадка, не представлялось возможным ввиду того, что нельзя измерить pH в процессе электролиза. В дальнейшем была использована следующая методика эксперимента. Восстановление иттербия проводили в герметичной двухкамерной ячейке (7), снабженной краном для слива ртути и отбора аликвотной части анализируемого раствора (падение напряжения между электродами 65 в, сила тока $-0,07$ а, катодная плотность тока $0,004$ а/см², фон $-0,17$ М КСl). Электролиз вели в течение определенного промежутка времени, заведомо меньшего, чем необходимо для выпадения гидроксида Yb(III). Аликвотную часть восстановленного раствора использовали для спектрофотометрического изучения, в оставшейся части восстановленного раствора определяли концентрацию Yb(II) бихроматометрически (8) или подометрически (6). «Нулевой» момент времени, соответствующий моменту определения концентрации Yb(II), отмечали с помощью секундомера. Выход Yb(II) колебался от 13 до 60%.

В работе использовали регистрирующий спектрофотометр «Uniscam SP-700C» с герметично закрытыми кварцевыми кюветами ($l=1$ и 5 см) и потенциометр pH 340 со стеклянным электродом. Исходный раствор YbCl₃ готовили из окиси Yb₂O₃ (99,96%), растворением ее в соляной кислоте (о.ч.). Двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) имела квалификацию (ч.д.а.), препараты оксиэтилэтилендиаминтриуксусной (ОЭДТА) и диэтилтриаминпентауксусной (ДТПА) кислот были синтезированы и идентифицированы в Институте чистых химических реактивов (ИРЕА). Определенные pH создавали раствором NaOH. Все эксперименты проводили в инертной атмосфере, создаваемой током очищенного азота.

Прибавление к раствору Yb(II) ЭДТА приводит к быстрому окислению Yb(II), так как при этом повышается кислотность раствора. Впервые нами было установлено, что прибавление раствора комплексона, в котором нейтрализованы все протоны, приводит к появлению ярко-оранжевой окраски. В спектре поглощения этих растворов наблюдается появ-

ление нового максимума поглощения при λ 407 нм (рис. 1), который отсутствует в спектре раствора аквакомплекса Yb(II) . Кроме того, можно заметить некоторое изменение в области 290 нм. На рис. 1 показано изменение в спектре поглощения раствора Yb(II) с ЭДТА во времени. По истечении примерно четырех часов максимум при 407 нм исчезает, спектр

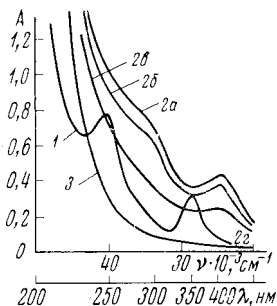


Рис. 1. Спектры поглощения Yb(II) в присутствии ЭДТА. 1 — Yb(II) , 2 — Yb(II) + ЭДТА (pH 11,17), $C^0_{\text{Yb(II)}} = 1,27 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $C_{\text{ЭДТА}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; через 18 мин. (а), 27 мин. (б), 118 мин. (в); 3 — Yb(III) + ЭДТА (pH 11,57, $C_{\text{Yb(III)}} = C_{\text{ЭДТА}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$)

поглощения раствора становится аналогичным спектру поглощения раствора комплексоната Yb(III) . Это подтверждает, что полоса поглощения при λ 407 нм соответствует комплексонату Yb(II) . Зависимость среднего молярного коэффициента погашения от pH (рис. 2) и вид спектров поглощения при различных pH раствора показывают, что комплексное соединение образуется при pH 10,5—11,5.

Представляло интерес выяснить, как меняются спектральные свойства комплексонатов Yb(II) в зависимости от строения комплексона и устойчивости комплексного соединения. Поэтому были изучены спектры поглощения комплексных соединений Yb(II) с оксиэтилэтилендиаминтриуксусной (ОЭДТА) кислотой, которая образует менее устойчивые, и с диэтилентриаминпентауксусной (ДТПА) кислотой, которая образует более устойчивые комплексные соединения с редкоземельными и щелочноземельными катионами, чем ЭДТА. В присутствии ОЭДТА и ДТПА, в молекулах которых все протоны отнейтрализованы, также происходит батохромное смещение длинноволнового максимума Yb(II) (табл. 1). Комплексонаты Yb(II) с этими комплексонами существуют также в щелочной области (pH 10—12) (рис. 2).

Малая стабильность изучаемых систем не позволила нам определить состав и количественно оценить устойчивость образующихся комплексов. Однако на основании полученных данных можно сделать некоторые выводы о составе и сравнительной устойчивости комплексных соединений Yb(II) с данными комплексонами. Учитывая, что проведенные на рис. 3 спектры поглощения были получены при взаимодействии Yb(II) с полностью депротонированными молекулами комплексона, можно предположить, что в данной области pH существуют средние комплексонаты, аналогично комплексам Eu(II) с ЭДТА⁽⁹⁾.

Наличие значительного смещения полос в спектрах поглощения комплексонатов Yb(II) относительно их положения в аква-комплексе (табл. 1) свидетельствует о возрастании ковалентного характера связи в комплексонатах⁽¹⁰⁾.

По величине длинноволнового сдвига $\Delta\lambda = \lambda_{\text{компл.}} - \lambda_{\text{аква}}$ лиганды располагаются в следующий ряд: ДТПА > ЭДТА > ОЭДТА. Доля ковалентности

Таблица 1

Спектральные характеристики растворов комплексонатов Yb(II)

Комплексон	λ_{max} , нм	$\bar{\epsilon}$, $\text{см}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$	$\Delta\lambda$
$\text{Yb(II)}/\text{H}_2\text{O}$	351	$4,70 \cdot 10^2$	
ОЭДТА	403	$0,50 \cdot 10^2$	52
ЭДТА	407	$4,30 \cdot 10^2$	56
ДТПА	410	$0,40 \cdot 10^2$	59

Таблица 2

Логарифмы констант устойчивости комплексных соединений эквимолекулярного состава Yb(III) и Ca^{2+} с рядом комплексонов⁽¹¹⁾

Катион	ОЭДТА	ЭДТА	ДТПА
Yb(III)	15,64	18,70	22,60
Ca^{2+}	8,00	10,70	10,89
$\Delta \lg K$	7,64	8,00	11,71

связи в комплексонатах Yb(II) с изученными комплексонами, по-видимому, увеличивается в такой же последовательности. Следовательно, можно сказать, что наибольшей устойчивостью обладает соединение Yb(II) с ДТПА. Однако в этом случае наблюдаемая скорость окисления Yb(II) очень велика. Вероятно, скорость окисления Yb(II) в комплексном сое-

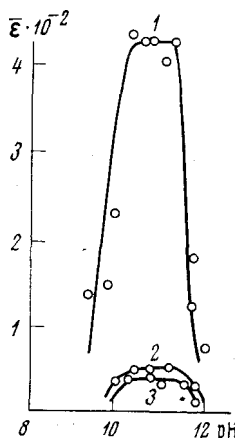


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость полноты образования комплексонатов Yb(II) от pH: 1 — Yb(II) + ЭДТА, λ 407 нм; 2 — Yb(II) + ОЭДТА, λ 403 нм; 3 — Yb(II) + ДТПА, λ 410 нм

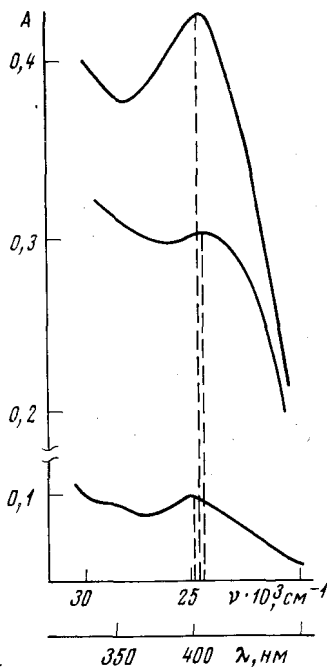


Рис. 3

Рис. 3. Спектры поглощения комплексонатов Yb(II). Сверху вниз: Yb(II) + ЭДТА, $C^0_{Yb(II)} = 1,27 \cdot 10^{-3}$ M; Yb(II) + ДТПА, $C^0_{Yb(II)} = 2,55 \cdot 10^{-3}$ M; Yb(II) + ОЭДТА, $C^0_{Yb(II)} = 2,07 \cdot 10^{-3}$ M

динении зависит не от абсолютной устойчивости, а от относительной устойчивости комплексонатов Yb(III) и Yb(II).

Это предположение подтверждается сравнением $K_{уст}$ комплексонатов Yb(II) и Ca^{2+} , близких по свойствам: двухзарядный ион Yb(II) имеет внешнюю электронную оболочку благородного газа, а по величине ионного радиуса близок к Ca^{2+} . Разность в константах устойчивости (табл. 2) комплексных соединений с ЭДТА ($\Delta \lg K = 8,00$) меньше, чем соединений с ДТПА ($\Delta \lg K = 11,71$), что, вероятно, и обуславливает большую легкость окисления Yb(II) в комплексе с ДТПА.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
18 XII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. D. S. Butement, Trans. Farad. Soc., v. 44, 667 (1948).
- ² M. Faraggi, J. Tendler, J. Chem. Phys., v. 56, 7, 3287 (1972).
- ³ А. К. Пикаев, Г. К. Сибирская, В. И. Спицын, ДАН, т. 209, № 5, 1154 (1973).
- ⁴ K. E. Johnson, J. N. Sandoe, J. Chem. Soc. A, 1969, 1694.
- ⁵ Б. Н. Рыбаков, В. А. Страшнова, Электрохимия, т. 8, 442 (1972).
- ⁶ C. Walters, D. W. Pearce, J. Am. Chem. Soc., v. 62, 3330 (1940).
- ⁷ М. И. Громова, М. Н. Лутвина, В. М. Пешкова, ЖАХ, т. 27, 2, 270 (1972).
- ⁸ R. J. Christeussen, J. H. Esperson, A. B. Batcher, Inorg. Chem., v. 12, 3, 564 (1943).
- ⁹ D. Eckard, L. Holleck, Zs. Electrochim., B. 59, 202 (1955).
- ¹⁰ К. Б. Яцимирский, Н. К. Давиденко и др., Теоретич. и эксп. хим., т. 1, 1, 100 (1965).
- ¹¹ Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина, И. Д. Колпакова, Комплексоны, 1970, стр. 371.