

Академик АН УССР Н. С. ПОЛУЭКТОВ, Р. С. ЛАУЭР, С. Ф. ПОТАПОВА,
Л. А. ОВЧАР

**ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СИЛЫ ОСЦИЛЛЯТОРОВ
СВЕРХЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ ИОНОВ НЕОДИМА,
ГОЛЬМИЯ И ЭРБИЯ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСОВ
С *N*-БЕНЗОИЛ-*N*-ФЕНИЛГИДРОКСИЛАМИНОМ**

Известно, что электрическое поле вокруг молекулы, определяющее ее оптические свойства, зависит как от свойств самой молекулы, так и от диэлектрических свойств растворителя ⁽¹⁾. Изменение спектров поглощения ионов редкоземельных элементов (р.з.э.) в различных растворителях было изучено в растворах простых солей ⁽²⁾, β-дикетонатов ⁽³⁻⁶⁾ и смешанных комплексов р.з.э. с купфероном и дифенилгуанидином (ДФГ) ⁽⁷⁾. В аналитической химии нашел широкое применение *N*-бензоил-*N*-фенилгидроксиламин (БФГА). Этот реагент образует с ионами многих металлов, в том числе и с р.з.э., экстрагируемые хелатные соединения ⁽⁸⁾. Как показали наши опыты, бензоилфенилгидроксиламинаты р.з.э. хорошо экстрагируются бензолом, хлороформом, дихлорэтаном, *n*-бутиловым, *n*-амиловым, изобутиловым и изоамиловым спиртами, циклогексаном.

Представляло интерес выяснение влияния растворителей на интенсивность полос поглощения, соответствующих сверхчувствительным переходам (с.ч.п.) ⁽⁹⁾ ионов Nd, Ho и Er в растворах комплексов с БФГА. Условия экстракции комплексов ионов р.з.э. с БФГА и хлороформом описаны в ⁽⁸⁾. Смешаннолигандные комплексные соединения ионов р.з.э. с БФГА и основаниями — 1,10-фенантролином и ДФГ — были изучены в ⁽¹⁰⁾.

Для получения растворов комплексов в делительную воронку помещали растворы хлоридов р.з.э. (0,1 *M*) и NH₄Cl (2 *M*) по 0,5 мл, разбавляли водой до 10 мл и экстрагировали 10 мл 0,05 *M* раствора БФГА в исследуемом растворителе. После 2–3 встряхиваний к растворам добавляли 2–3 капли NH₄OH (концентрированного) и продолжали экстракцию в течение 1–2 мин. Разделяли слой, измеряли pH водного слоя, которое во всех случаях должно быть 8,0–8,8. Прозрачный экстракт помещали в кювету (*l*=5 см) и регистрировали с помощью спектрофотометра СФ-10 спектры поглощения в области нахождения полос, соответствующих с.ч.п. Nd³⁺ ⁴I_{3/2}→^{2,4}G_{7/2, 5/2} (область спектра 16 700–18 200 см⁻¹, максимум для водного раствора хлорида — 575,2 нм), Ho³⁺ ⁵I₈→⁵G₆ (область спектра 21 500–23 250 см⁻¹, максимум для водного раствора хлорида — 452,0 нм) и Er³⁺ ⁴I_{13/2}→^{2H}_{11/2} (область спектра 18 500–20 000 см⁻¹, максимум для водного раствора хлорида 522,8 нм).

По записям спектров поглощения растворов комплексов в изучаемых растворителях (см. табл. 1), с учетом концентрации р.з.э. в органическом слое, определяли силы осцилляторов (*P*), характеризующие интенсивность полос поглощения с.ч.п. Nd³⁺, Ho³⁺, Er³⁺ ⁽⁷⁾ и величины диэлектрической проницаемости (ε_{DN}), а также вычисленные значения *P* для с.ч.п. Nd³⁺, Ho³⁺ и Er³⁺. Как и в случае комплексов с ацетилацетоном ⁽⁸⁾, купфероном и ДФГ ⁽⁷⁾, значения *P* возрастают с увеличением ε_{DN}. Относительное увеличение *P* при переходе от бензола к изобутанолу составляет для Nd — 7,7%, Ho — 6,4% и Er — 9,6%.

На рис. 1 представлены графики зависимости сил осцилляторов полос

поглощения с.ч.п. от величины, характеризующей электрическое поле вокруг растворенной молекулы комплексного соединения $\epsilon_{Dn} - 1/2\epsilon_{Dn} + 1$ (1). Как видно из графиков, между этими величинами существует прямолинейная зависимость.

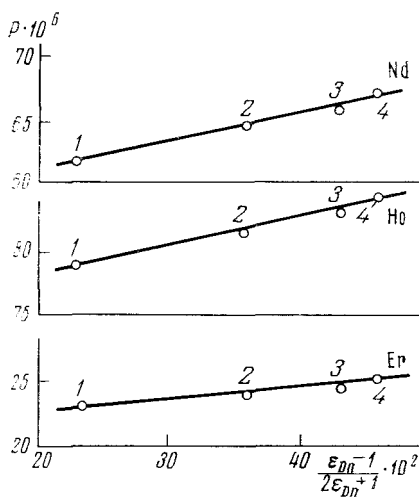


Рис. 1

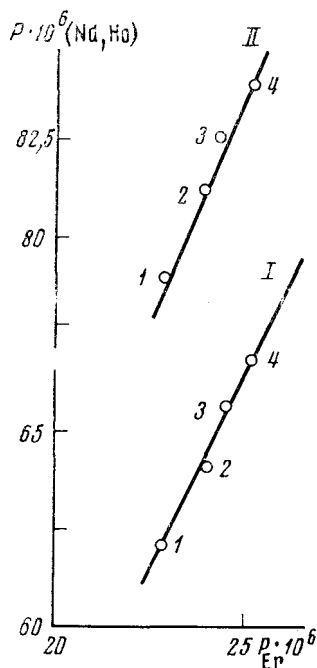


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость P с.ч.п. Nd, Ho и Er в растворах комплексов с БФГА от $(\epsilon_{Dn} - 1)/(2\epsilon_{Dn} + 1)$. $C_{Me} = 5 \cdot 10^{-3}$ мол/л, $C_{БФГА} = 5 \cdot 10^{-2}$ мол/л. Здесь и на рис. 2 цифры у точек соответствуют номерам растворителей в табл. 1

Рис. 2. Зависимость $P_{Nd^{3+}}$ (I) и $P_{Ho^{3+}}$ (II) от $P_{Er^{3+}}$ в растворах комплексов с БФГА. $C_{Me} = 5 \cdot 10^{-3}$ мол/л, $C_{БФГА} = 5 \cdot 10^{-2}$ мол/л

В работах (6, 7) было показано, что при переходе от одного растворителя к другому с увеличением силы осциллятора с.ч.п. одного элемента наблюдается пропорциональное увеличение силы осциллятора другого.

Таблица 1

Изменение P с.ч.п. Nd, Ho, Er в растворах комплексов с БФГА в различных растворителях

№№ п.п.	Растворитель	$\epsilon_{Dn}^{(1)}$	Силы осцилляторов $P \cdot 10^6$		
			Nd	Ho	Er
1	Бензол	2,283	62,0	78,9	22,9
2	Хлороформ	4,796	64,2	81,3	24,0
3	Дихлорэтан	10,42	65,7	82,7	24,3
4	Изобутанол	18,08	66,7	84,0	25,1

Это же имеет место в случае рассматриваемых комплексов (рис. 2). С увеличением P_{Er} пропорционально увеличиваются P_{Nd} и P_{Ho} . Точки для различных растворителей удовлетворительно укладываются на прямую.

Лаборатории Института
общей и неорганической химии
Академии наук УССР
Одесса

Поступило
30 IX 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Линтэй, В сб. Современная квантовая химия, М., 1968, стр. 179. ² Р. И. Славкина, В. И. Данилова, В. В. Серебrenников, Тр. Томск. гос. ун-та, т. 185, 63 (1965).
³ Shyama P. Sinha, Mol. Phys., v. 23, 807 (1972). ⁴ P. C. Mehta, S. P. Tandon, J. Chem. Phys., v. 53, 414 (1970). ⁵ T. Taketatsu, N. Toriumi, J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 31, 2235 (1972). ⁶ Н. С. Полуэктов, С. В. Бельтюкова, Док. АН УРСР, сер. Б, № 5, 451 (1974). ⁷ Н. С. Полуэктов, Л. А. Овчар и др., Журн. прикл. спектроскоп., т. 19, 1060 (1973). ⁸ И. Стары, Экстракция хелатов, М., 1966, стр. 179. ⁹ Н. С. Полуэктов, Л. И. Коноенко, Спектрофотометрические методы определения индивидуальных РЗЭ, Киев, 1968, стр. 18. ¹⁰ Н. С. Полуэктов, Р. С. Лауэр, В. Т. Мищенко, ЖАХ, т. 24, 1665 (1969). ¹¹ Справочник. Диэлектрические свойства чистых жидкостей, под ред. Я. Ю. Ахадова, М., 1972.