

М. А. ТИЩЕНКО, Г. И. ГЕРАСИМЕНКО,
академик АН УССР Н. С. ПОЛУЭКТОВ

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ НЕОДИМА, ГОЛЬМИЯ
И ЭРБИЯ С ДИАНТИПИРИЛМЕТАНОМ И ЕГО НЕКОТОРЫМИ
ГОМОЛОГАМИ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ**

Комплексообразование ионов металлов с производными пиразолона — 5-диантипирилметаном (ДАМ) и его гомологами (Д) — изучено в ряде работ (¹). Реагенты этой группы используются для определения более 50 элементов переподписочной системы с применением различных физико-химических методов. Однако сведения о взаимодействии ионов редкоземельных элементов (р.з.э.) с этими соединениями в водных или в водно-этанольных растворах отсутствуют.

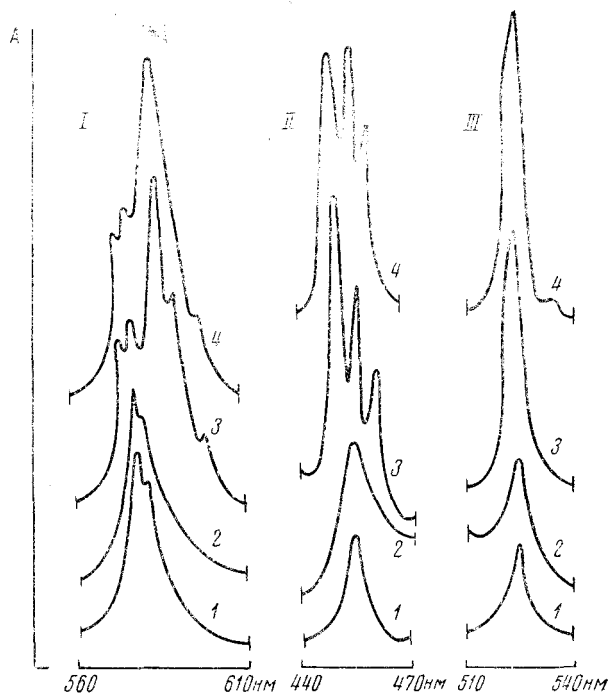


Рис. 1. Спектры светопоглощения водно-этанольных растворов хлоридов Nd (I), Ho (II) и Er (III) в отсутствие (1) и в присутствии ДАФМ (2), ДАПМ (3), ДАМ (4). $C_{\text{р.з.э.}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $C_{\text{Д}} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $l = 5 \text{ см}$

Целью настоящей работы было спектрофотометрическое изучение комплексообразования ионов неодима, гольмия и эрбия с диантипирилметаном, диантипирилпропилметаном (ДАПМ) и диантипирилфенилметаном (ДАФМ), выяснение состава образующихся соединений и их констант устойчивости. Спектры поглощения регистрировали с помощью спектрофотометра СФ-14. Изучали полосы поглощения, соответствующие сверхчувст-

вительным переходам (с.ч.п.) в области спектра неодима 560—620 нм (с.ч.п. $\text{Nd}^{3+} \ ^4I_{9/2} \rightarrow \ ^2,4G_{7/2,5/2}$), гольмия 440—470 нм (с.ч.п. $\text{Ho}^{3+} \ ^5I_8 \rightarrow \ ^5G_6$) и эрбия 510—550 нм (с.ч.п. $\text{Er}^{3+} \ ^4I_{15/2} \rightarrow \ ^2H_{11/2} + \ ^4S_{3/2}$).

Исходные $1 \cdot 10^{-1}$ М растворы хлоридов р. з. э. готовили как описано в работе (2). $2 \cdot 10^{-1}$ М растворы реагентов готовили растворением их точных навесок в этаноле. Изучение комплексообразования проводилось при значении рН растворов 5,0—6,0. При увеличении рН до 6,5—7,5 оптическая плотность в максимуме снижается вследствие разрушения комплексов. Бы-

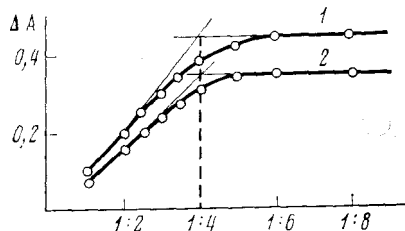


Рис. 2

Рис. 2. Определение соотношения компонентов Д: р.з.э. в комплексах методом молярных отношений: 1 — Nd — ДАФМ, 2 — Ho — ДАМ. $C_{\text{р.з.э.}} = 1 \cdot 10^{-2}$ М, $C_{\text{Д}} = 0,5-8 \cdot 10^{-2}$ М, $l = 5$ см

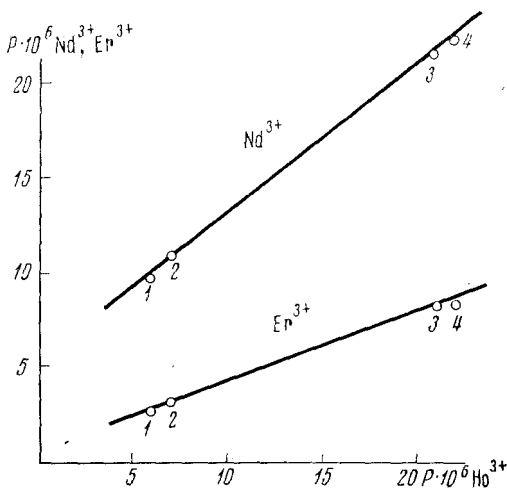


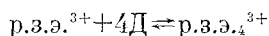
Рис. 3

Рис. 3. Зависимость сил осцилляторов ионов неодима и эрбия от сил осцилляторов гольмия в растворах комплексов с гомологами диантипирилметана: 1 — акваон; 2 — р.з.э.: ДАФМ; 3 — р.з.э.: ДАПМ; 4 — р.з.э.: ДАМ соотношение р.з.э.: Д = 1 : 6

ло выяснено, что при добавлении к растворам хлоридов неодима, гольмия и эрбия растворов реагентов наблюдается значительное увеличение интенсивности светопоглощения в случае с ДАМ и ДАПМ и меньшее при реагенте ДАФМ (рис. 1). Концентрация этанола в растворах комплексов с ДАМ и ДАПМ была 50% и 70% для комплексов с ДАФМ.

Определение соотношения компонентов в образующихся соединениях производили с помощью метода молярных отношений при применении дифференциальной спектрофотометрии. На рис. 2 в качестве примера приведены графики серий молярных отношений для комплексов неодима с ДАПМ (1) и гольмия с ДАМ (2). Опыты показывают, что ионы Nd^{3+} , Ho^{3+} и Er^{3+} образуют с ДАМ, ДАПМ, ДАФМ соединения с соотношением компонентов р.з.э.: реагент = 1 : 4.

Нами определены константы устойчивости ($K_{\text{уст}}$) комплексов неодима и гольмия с диантипирилметаном и диантипирилпропилметаном с использованием уравнения



и соотношения

$$K_{\text{уст}} = [\text{р.з.э.}_4^{3+}] / [\text{р.з.э.}^{3+}] [\text{Д}]^4.$$

Данные для расчета $K_{\text{уст}}$ были взяты из табл. 1.

Для соединений р.з.э. с ДАФМ $K_{\text{уст}}$ не определялись из-за незначительного увеличения оптической плотности в максимумах при комплексообразовании с этим реагентом. Найденные значения $K_{\text{уст}}$ комплексов неодима с

Расчет констант устойчивости комплексов Nd и Ho с ДАМ и ДАПМ
 $C_{Nd^{3+}} = C_{Ho^{3+}} = C_{Д} = 1 \cdot 10^{-2} M$

$C_{Д}$	ДА	Степень об- разования комплекса α	$[p.z.z. D_4^{3+}] \times$ $\times 10^3$	$[p.z.z. ^{3+}] \times$ $\times 10^3$	$[Д] \times 10^3$	$K_{уст}$
Nd ДАМ ₄ ³⁺						
0,020	0,215	0,478	4,78	5,22	0,9	$1,41 \cdot 10^{12}$
0,025	0,270	0,600	6,00	4,00	1,0	$1,5 \cdot 10^{12}$
0,0285	0,305	0,680	6,80	3,20	1,1	$1,43 \cdot 10^{12}$
0,030	0,325	0,720	7,20	2,80	1,1	$1,72 \cdot 10^{12}$
						Ср. $(1,56 \pm 0,15) \cdot 10^{12}$
Ho ДАМ ₄ ³⁺						
0,020	0,15	0,435	4,35	5,65	2,65	$1,58 \cdot 10^{10}$
0,023	0,175	0,580	5,08	4,92	2,70	$1,91 \cdot 10^{10}$
0,025	0,19	0,550	5,50	4,50	3,00	$1,51 \cdot 10^{10}$
0,0285	0,22	0,637	6,31	3,63	3,20	$1,71 \cdot 10^{10}$
0,030	0,23	0,6666	6,66	3,34	3,30	$1,50 \cdot 10^{10}$
						Ср. $(1,71 \pm 0,2) \cdot 10^{10}$
Nd ДАПМ ₄ ³⁺						
0,020	0,205	0,455	4,55	5,45	1,8	$8,4 \cdot 10^{10}$
0,023	0,24	0,532	5,32	4,68	1,9	$8,45 \cdot 10^{10}$
0,025	0,26	0,578	5,78	4,22	2,0	$8,55 \cdot 10^{10}$
0,027	0,28	0,620	6,20	3,80	2,1	$8,2 \cdot 10^{10}$
						Ср. $(8,35 \pm 0,25) \cdot 10^{10}$
Ho ДАПМ ₄ ³⁺						
0,025	0,345	0,395	3,95	6,05	9,2	$9,05 \cdot 10^7$
0,028	0,40	0,455	4,55	5,45	9,8	$9,00 \cdot 10^7$
0,030	0,43	0,49	4,90	5,10	10,4	$9,25 \cdot 10^7$
0,035	0,52	0,59	5,90	4,10	11,3	$8,80 \cdot 10^7$
						Ср. $(9,0 \pm 0,2) \cdot 10^7$

ДАМ и ДАПМ выше соответствующих значений $K_{уст}$ комплексов гольмия. Следовательно, элементы цериевой подгруппы образуют более прочные соединения с ДАМ и ДАПМ, чем элементы иттриевой подгруппы.

Представляло интерес рассмотреть изменение интенсивности светопоглощения в области нахождения с.ч.п., измеряемой силой осциллятора при образовании комплексов. Силы осцилляторов (P) вычислялись по методу, описанному в работе (3). Значение $P_{аква}$ взяты из (4). Полученные величины сил осцилляторов исследуемых соединений приведены в табл. 2.

Таблица 2

Силы осцилляторов в растворах комплексов
 $(P \cdot 10^6)$ для переходов

Реагент	Nd ³⁺ $^4I_{9/2} \rightarrow$ $\rightarrow ^2, ^4G_{7/2}, ^5I_2$	Ho ³⁺ $^5I_8 \rightarrow ^5G_6$	Er ³⁺ $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2} +$ $+ ^4S_{3/2}$
Акванон	9,76	6,0	2,89
ДАФМ	11,0	7,0	3,47
ДАПМ	21,5	21,5	8,65
ДАМ	22,8	22,0	8,20

Как видно из данных табл. 1, в растворах комплексов неодима, гольмия и эрбия с ДАМ, ДАПМ и ДАФМ силы осцилляторов полос поглощения с.ч.п. возрастают по сравнению с таковыми для акваионов.

При построении графика зависимости сил осцилляторов Nd³⁺ и Er³⁺ от сил осцилляторов Ho³⁺ в растворах комплексов с ДАМ, ДАПМ и ДАФМ

наблюдается прямо пропорциональная зависимость между значениями P разных элементов (рис. 3). Таким образом, при образовании комплексов с диантипирилметаном и его производными одновременно с увеличением силы осцилляторов с.ч.п. одного элемента соответственно увеличиваются силы осцилляторов другого элемента, что подтверждает ранее сделанные выводы (³).

Лаборатории Института общей и неорганической химии
Академии наук УССР
Одесса

Поступило
3 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты. Уч. зап. № 324, Пермь, 1974. ² Н. С. Полуэктов, М. А. Тищенко, Г. И. Герасименко, ДАН, т. 213, № 6, 1334 (1973). ³ Н. С. Полуэктов, Л. И. Кононенко и др., ДАН, т. 206, № 6, 1395 (1972).
⁴ W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, J. Chem. Phys., v. 49, № 10, 4412 (1968).
⁵ Н. С. Полуэктов, Л. А. Алакаева, М. А. Тищенко, Журн. прикл. спектроскоп., т. 17, № 5, 820 (1972).