

УДК546.65; 541.49

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С АНТРОЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Гурбанов А.Н., Юсифова С.С.

Азербайджанский Государственный Педагогический Университет, Баку, e-mail: sevda.kimya@mail.ru

В данной статье приведены результаты спектрофотометрического изучения комплексообразования ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), с антроловой кислотой ( $H_2Ant$ ), где  $-H_2Ant-C_{14}H_8(OH)(COOH)$ , а также показана возможность разделения спектрофотометрическим методом прочности комплексов, образованных неокрашенными лигандами. Предложен метод расчета величин констант неустойчивости комплексов, образованных ионами РЗЭ, не обладающими собственными светопоглощением, на основании спектрофотометрических данных. Проведен расчет величин констант равновесия неустойчивости иттриевого комплекса  $H_2Ant$ .

**Ключевые слова:** спектр, антроловая кислота, ионы РЗЭ, комплекс, оптический плотность, констант равновесия, неустойчивость, состав, поглощения

## THE STUDY OF RARE EARTH ELEMENTS COMPLEXATION WITH ACID ANTROLOVOY

Gurbanov A.N., Yusifova S.S.

This article shows the results of spectrophotometric study of complexation ions of rare earth elements (REE) with antrolov acid ( $H_2Ant$ ) where  $-H_2Ant-C_{14}H_8(OH)(COOH)$ , as well as the possibility of separation spectrophotometry strength complexes formed unpainted ligandas. Was proposed a method of calculation values instability constants of complexes formed by ions REE, have no intrinsic light absorption, based on spectrophotometric basics. Made calculation values of equilibrium constants instability yttrium complex  $H_2Ant$ .

**Keywords:** spectrum, antrolov acid ions REE complex optics density, equilibrium constants, the instability, the composition of the absorption

Ранее [1–3] нами была показана возможность использования методов спектрофотометрии для количественного изучения процессов комплексообразования ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) в растворах. Позднее методы спектрофотометрии были успешно применены [4–5] для изучения комплексообразования ионами празеодима, неодима, европия, гадолия и тербия с антроловой кислотой ( $H_2Ant$ ).

### Материалы и методы исследования

**Растворы и реагенты.** Раствор с концентрацией 0,1 мг/мл празеодима, неодима, эрбия, гадолия и тербия приготовлен из нитратов:  $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O(x.r)$ ,  $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O(x.r)$ ,  $Er(NO_3)_3 \cdot 6H_2O(x.r)$ ,  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O(x.r)$ ,  $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O(x.r)$ . Более разбавленные растворы готовят разбавлением. Концентрацию раствора установили комплексонометрически [6].

Использовали 2,3-антрациловой кислоты ( $H_2Ant$ ) очищенной двукратным переосаждением из насыщенного щелочного раствора соляной кислотой и высушена при 90 °С. В качестве исходного раствора 2,3- $Ant$  использован в виде  $2,5 \cdot 10^{-2}$  М растворе в водных растворах щелочей. Все остальные использованные реагенты и растворители имели квалификацию «х.ч.» не подвергались дополнительной очистке. Ионная сила растворов в большинстве случаев создавалась за счет соли редкоземельного элемента и комплексообразующего вещества.

**Аппаратура** измерения величин оптических плотностей проводились с помощью спектрофотометра СФ-26 в кюветках  $l = 1$  см. Определение величин рН растворов производили на лабораторном

рН-метре рН-673 со стеклянным электродом. Опыты были проведены при температуре 18–20 °С.

### Результаты исследования и их обсуждения

В изучении комплексообразования были проведены произношения рН растворов, равных 5,5–9,80. При первом из них доминирующей формой лиганда является анион  $HAnt^-$ , при втором – в растворах содержится  $HAnt^-$  и  $HAnt^{2-}$  [7].

Таблица 1

Длины волн выбранные для изучения комплексообразования

Ионы РЗЭ	Длина волны, λ нм
$Pr^{3+}$	560, 580, 590
$Nd^{3+}$	540, 580, 625
$Eu^{3+}$	500, 510, 540
$Gd^{3+}$	Бесцветный
$Tb^{3+}$	490, 500, 520

На основании предварительных опытов были выбраны длины волн, при которых имело место наибольшее различие в величинах оптических плотностей растворов нитрата, РЗЭ и этих же растворов, но с добавкой  $H_2Ant$ . С этой целью после измерения величин оптических плотностей строили кривые светопоглощения растворов и находили по ним зависимость разностей величин оптических плотностей  $\Delta A$  от длины волны  $\lambda$ .

Для дальнейших опытов выбирали длины волн, соответствующих максимумам или минимумам на последних кривых, либо близкие к ним значения (табл. 1).

Некоторые кривые, построенные по данным предварительных опытов, представлены на рис. 2.

Определение состава комплексов, образуемых ионами, выбранных нами РЗЭ с  $H_2Ant$ , проводили при pH 4-9 методами

молярных отношений и относительного выхода [6] постоянных значений pH для  $Pr^{3+}$  (8-9) неодима (6,6-7,5)  $Eu^{3+}$  (6,2-6,5),  $Gd^{3+}$  (5,1-5,8),  $Tb^{3+}$  (4,4-5,2). Концентрация ионов РЗЭ в растворах не превышала  $1 \cdot 10^{-2} M$ , ввиду того, что при больших ее значениях в некоторых случаях имело место выпадения гидрооксидов.

Результаты опытов приведены в табл. 2. Кроме того, часть из них показано на рис. 2.

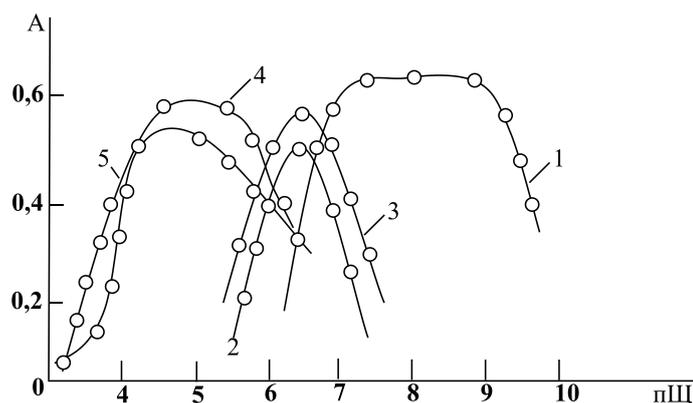


Рис. 1. Зависимость оптической плотности растворов комплексов РЗЭ с  $H_2Ant$  от pH: 1 –  $C_{Pr} = 7 \cdot 10^{-4} M$  (pH 7-8);  $\lambda = 580 \text{ nm}$ , 2 –  $C_{Nd} = 6,9 \cdot 10^{-4} M$  (pH 6,6-7,5);  $\lambda = 560 \text{ nm}$ , 3 –  $C_{Eu} = 6,5 \cdot 10^{-4} M$  (pH 6,4-6,6);  $\lambda = 510 \text{ nm}$ , 4 –  $C_{Gd} = 6,4 \cdot 10^{-4} M$  (pH 5,0-5,8);  $\lambda = 310 \text{ nm}$ , 5 –  $C_{Tb} = 6,4 \cdot 10^{-4} M$  (pH 4,4-5,1);  $\lambda = 520 \text{ nm}$

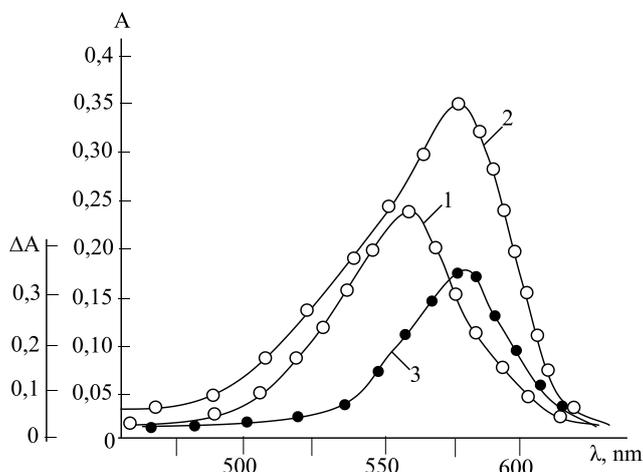


Рис. 2. Спектр поглощения: 1 – раствор  $Pr(NO_3)_3$ ; 2 – раствор  $Pr(NO_3)_3 + H_2Ant$  ( $C_{Pr(NO_3)_3} : C_{H_2Ant} = 1:6$ ); 3 –  $\Delta A = f(\lambda)$

Таблица 2

Определение состава комплексов (отношение ион РЗЭ: $H_2Ant$ ) методом молярных отношений

Ионы РЗЭ	pH-раствора	РЗЭ: $H_2Ant$
$Pr^{3+}$	7,0 – 8,0	1:3; 1:2,98; 1:3,08
$Nd^{3+}$	6,6 – 7,5	1:3,05; 1:3,0; 1:3,10
$Eu^{3+}$	6,4 – 6,6	1:2,96; 1:2,98; 1:3,05
$Gd^{3+}$	5,0 – 5,80	1:3,0; 1:3,0; 1:2,94
$Tb^{3+}$	4,4 – 5,1	1:3,0; 1:3,15; 1:2,96

Таким образом, было установлено, что ионы РЗЭ ( $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ), с анионами  $\text{H}_2\text{Ant}$  при значениях рН 4,4-9,0 образуют комплексы с соотношением  $\text{РЗЭ}:\text{H}_2\text{Ant} = 1:3$  (для всех указанных ранее длин волн и рН раствора).

Было также проведено изучение серий растворов с постоянным содержанием лиганды и переменным центральным иона-празеодима при постоянном значении рН 8,0; неодима (6,6-7,5), европия рН 6-6,5; гадолиния рН 5-5,5; тербия рН 4-5.

Изучение данной серии было выполнено для выяснения возможности образования поля ядерных комплексов. В результате установлено, что полиядерных комплексов в условиях данного опыта не образуется.

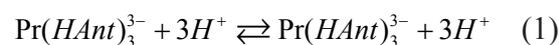
Как уже упоминалось, в данной работе показана также возможность расчета константы нестойкости комплексов, образуемых ионами РЗЭ, не обладающими собственным светоплощением.

Метод расчета предполагает исследование серии растворов с постоянным содержанием двух центральных ионов (окрашенного и неокрашенного) и переменным лиганды при постоянном значении рН (рис. 3). Константа нестойкости комплексного соединения окрашенного иона должна быть известна. Предполагаются известными также механизм комплексообразования и состав образующихся комплексов. Кроме того, окрашенный комплекс должен быть менее прочен, чем неокрашенный (рис. 3).

При увеличении концентрации комплексообразующего вещества в первую очередь связываются ионы РЗЭ, образующие более

прочный комплекс. Постоянное значение оптической плотности достигается при полном связывании в комплекс ионов обоих РЗЭ. Как видно по графику на рис. 3 полученному нами для смеси нитратов празеодима и иттрия, на кривой  $A = f(\Sigma \text{РЗЭ}:\text{H}_2\text{Ant})$  наблюдаются два излома. Первый из них отвечает связыванию в комплекс иттрия, второй – неодима.

В качестве примера была рассчитана константа нестойкости неокрашенного иттриевого комплекса. При рН, близком к 4,0  $\text{H}_2\text{Ant}$  практически всецело диссоциирована на однозарядные анионы  $\text{HAnt}^-$ , и мы можем воспользоваться схемой комплексообразования, предложенной В.А. Назаренко [8].



Константы равновесия реакций (1) и (2) будут иметь следующий вид:

$$K_p \text{Pr} = \frac{[\text{Pr}(\text{HAnt})_3]^{-3} [\text{H}^+]^3}{[\text{Pr}^{3+}] [\text{HAnt}^-]^3} \quad (3)$$

$$K_p \text{Y} = \frac{[\text{Y}(\text{HAnt})_3]^{-3} [\text{H}^+]^3}{[\text{Y}^{3+}] [\text{HAnt}^-]^3} \quad (4)$$

Запишем также уравнения материального баланса для иттрия, празеодима и комплексообразующего лиганда:

$$C_Y = [\text{Y}^{3+}] + [\text{Y}(\text{HAnt})_3]^{3-} \quad (5)$$

$$C_{\text{Pr}} = [\text{Pr}^{3+}] + [\text{Pr}(\text{HAnt})_3]^{3-} \quad (6)$$

$$C_{\text{H}_2\text{Ant}} = [\text{HAnt}^-] + [\text{Y}(\text{HAnt})_3]^{3-} + [\text{Pr}(\text{HAnt})_3]^{3-} \quad (7)$$

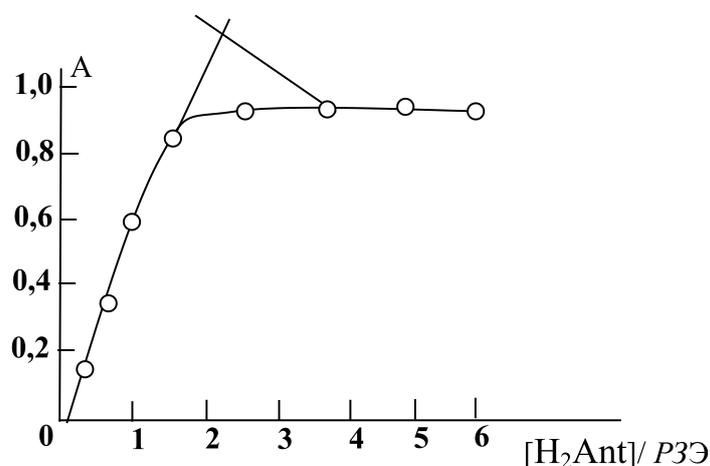


Рис. 3. Определение [PЗЭ] состава антролата PЗЭ методом молярных отношений.  
 $C_{\text{PЗЭ}} = 6,4 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ; рН 9-9;  $\lambda = 520-590 \text{ nm}$ ;  $l = 5 \text{ cm}$

Из уравнений (5) и (7) находим.

$$[Y^{3+}] = C_Y - [Y(HAnt)_2]^- \quad (8)$$

$$[Y(HAnt)_2]^- = C_{H_2Ant} - [HAnt]^- - [Pr(HAnt)_3]^{3-} \quad (9)$$

Подставим в выражение для константы равновесия (4) величины равновесных концентраций:

$[Y^{3+}]$  и  $[Y(HAnt)_2]^-$  из (8) и (9)

$$K_p Y = \frac{\{C_{H_2Ant} - [HAnt]^- - [Pr(HAnt)_3]^{3-}\} [H^+]^3}{\{C_Y - C_{H_2Ant} + [HAnt]^- + [Pr(HAnt)_3]^{3-}\} [HAnt]} \quad (10)$$

Найдя равновесную концентрацию анионов  $[HAnt]^-$  из выражения для  $K_p Pr$  (3):

$$[HAnt]^- = \frac{[Pr(HAnt)_3]^{3-} [H^+]^3}{[Pr^{3+}] \cdot K_p Pr}$$

И подставив ее значение в выражение для  $K_p Y$  (10) получим:

$$K_p Y = \frac{\left\{ C_{H_2Ant} - \frac{[Pr(HAnt)_3]^{3-} [H^+]^3}{[Pr^{3+}] K_p Pr} - [Pr(HAnt)_3]^{3-} \right\} (H^+)^3}{\left\{ C_Y - (H_2Ant + \frac{[Pr(HAnt)_3]^{3-} [H^+]^3}{[Pr^{3+}] K_p Pr} + [Pr(HAnt)_3]^{3-}) \right\} \cdot \left\{ \frac{[Pr(HAnt)_3]^{3-} [H^+]^3}{[Pr^{3+}] K_p Pr} \right\}} \quad (11)$$

Величины равновесных концентраций  $[Pr(HAnt)_3]^{3-}$  и  $[Pr^{3+}]$  могут быть выражены (1, 2) через оптические плотности:

$$[Pr(HAnt)_3]^{3-} = \frac{A_x - a_0}{\epsilon_k \cdot \ell} \quad (12)$$

$$[Pr^{3+}] = \frac{A_x - a_0}{\epsilon_k \cdot \ell} - \frac{A_x - a_0}{\epsilon_k \cdot \ell} = \frac{A_0 - A_x}{\epsilon_k \cdot \ell} \quad (13)$$

где  $a_0$  – оптическая плотность раствора нитрата РЗЭ без добавления комплексообразующего вещества;

$A_0$  – максимальное значение оптической плотности, достигаемое при полном связывании РЗЭ в комплексе;  $A_x$  – текущее значение оптической плотности;  $\epsilon_k$  – молярный коэффициент погашения комплексного соединения;  $\ell$  – длина кюветы в см.

Величина молярного коэффициента погашения комплекса  $\epsilon_k$  может быть найдена по величине оптической плотности ( $A_0 - a_0$ ), отвечающей полному связыванию ионов празеодима в комплекс, имея в виду, что концентрация комплекса в этом случае будет равна известной общей концентрации празеодима  $C_{Pr}$ :

$$\epsilon_k = \frac{A_0 - a_0}{C_{Pr} \cdot \ell} \quad (14)$$

Нетрудно показать, что константа равновесия, константа нестойкости комплекса и константы диссоциации  $H_2Ant$  на двойных ступенях ( $K_2$ ) связаны между собой следующим соотношением:

$$K_p \cdot K_H = K_1 \cdot K_2 \quad (15)$$

$$K_p = \frac{K_1 \cdot K_2}{K_H} \quad (16)$$

Использував литературные данные относительно величины константы нестойкости празеодимового комплекса (4) и констант диссоциации  $H_2Ant$  (5) найдем величину константы равновесия ( $K_p$ ):

$$K_1 = 1,51 \cdot 10^{-3}; \quad K_2 = 2,04 \cdot 10^{-12} \quad (17)$$

$$P_K Pr = 16,48;$$

$$K_p \text{Pr} = \frac{K_1 \cdot K_2}{K_H \text{Pr}} = \frac{1,51 \cdot 10^{-3} \cdot 2,04 \cdot 10^{-12}}{7,16 \cdot 10^{-17}} = 43,0$$

Подставив выражения для равновесных концентраций  $[\text{Pr}(\text{HAnt})_3^{3-}]$  и  $[\text{Pr}^{3+}]$  (12) и (13), молярного коэффициента погашения  $\varepsilon_K$  (14), а также найденное нами (17) численное значение  $K_p \text{Pr}$  в выражении для  $K_p Y$  (11), произведя несложные преобразования, получим:

$$K_p Y = \frac{\{C_{\text{H}_2\text{Ant}} \cdot \varepsilon_K \cdot \ell(A_x - a_0)\} \cdot 56,2(A_0 - A_x) - \varepsilon_K \cdot \ell[H^+]^3 (A_x - a_0) \cdot 56,2(A_0 - A_x)}{\{C_Y - (\text{H}_2\text{Ant})\varepsilon_K \cdot \ell + (A_x - a_0) \cdot 56,2(A_0 - A_x) + \varepsilon_K \cdot \ell[H^+]^3 (A_x - a_0)\} (A_x - A_0)}$$

Данные произведенного нами опыта и результаты расчета величин, констант равновесия и нестойкости иттриевого комплекса представлены в табл. 3.

**Таблица 3**

Данные опыта по определению величин констант равновесия и нестойкости иттриевого комплекса: рН 4,3;  $\mu = 0,1$ ;  $t^\circ = 20^\circ\text{C}$ ;  $C_Y = C_{\text{Pr}} = 3 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ;  $\lambda = 580 \text{ nm}$

$C_{\text{H}_2\text{Ant}} \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$(C_Y + C_{\text{Pr}}) : C_{\text{H}_2\text{Ant}}$	$A_x$	$A_x - a_0$	$A_0 - A_x$	$K_p Y$	$K_H Y$	$PK_{H Y}$	примечание
0	1:0,0	0,091	0,000	0,164	—	—	—	$A_x = 0,254$
1,2	1:0,2	0,107	0,017	0,077	1,64	$2,4 \cdot 10^{-18}$	6,63	$a_0 = 0,090$
2,4	1:0,4	0,118	0,022	0,136	3,52	$5 \cdot 10^{-12}$	5,92	$\ell = 10,0 \text{ см}$
3,60	1:0,6	0,162	0,072	0,092	1,64	$22,6 \cdot 10^{-18}$	16,65	$\varepsilon_K = 5,46 \cdot 10^3$
4,80	1:0,8	0,245	0,155	0,009	0,117	$32,2 \cdot 10^{-18}$	15,49	
6,0	1:1,0	0,253	0,263	0,000	0,000	—	—	
7,2	1:1,2	0,260	—	—	—	—	—	
8,4	1:1,4	0,253	—	—	—	—	—	
9,6	1:1,6	0,255	—	—	—	—	—	
10,80	1:1,8	0,246	—	—	—	—	—	
12,0	1:2,0	0,264	—	—	—	—	—	
14,40	1:2,6	0,251	—	—	—	—	—	
18,0	1:3,0	0,270	—	—	—	—	—	

Как видно, величина константы нестойкости иттриевого комплекса близко совпадает с литературными данными (4), при соотношении  $(C_Y + C_{\text{Pr}}) : C_{\text{H}_2\text{Ant}} = 1,5$ , т.е. когда  $C_Y : C_{\text{H}_2\text{Ant}} = 1:3$  ( $PK_H = 17,48$ ).

**Список литературы**

1. Алиева Р.А., Гурбанова В.А. Некоторые закономерности стабилизации Ce(III) и Ce(IV) в соединениях с оксианфторной кислотами // *Азерб.хим.журн.* – 2004. – № 3. – С. 126–130.  
 2. Qurbanova V.Ə. Prazeodium və neodimumun 2-hidroksi-3-naftoy turşusu və 2,2'-dipiridil ilə müxtəlifliqandlı kompleksinin tətbiqi//*Azərbay.Kimya jurn.* – 2008. – № 3. – P. 201–206.  
 3. Əliyeva R.Ə., Qurbanova V.Ə. Seriumun (IV) 3-oksi-2-naftoy turşusu və aminlərlə müxtəlifliqandlı komplekslərinin

spektrofotometrik tədqiqi// *Azərbay.Kimya jurn.* – 2006. – № 1. – P. 142–147.

4. Гурбанов А.Н., Салахова Ф.И. Комплексообразование в системе металл-оксианфторной кислота и её производными-органические основания // *Азерб.хим.журн.* – 2008. – № 3. – С. 132–141.

5. Мищенко В.Т., Целик Е.И., Полуэктов Н.С. Экстракция комплексов неодима и эрбия с 2,3-оксианфторной кислотой // *Журн.Неорг.химии.* – 1974. – Т. 19, № 8. – С. 2028–2032.

6. Булатов М.И., Калинин М.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1976, С. 224.

7. Qurbanov Ə.N. Qurbanova V.Ə., Salahova F.İ. Yeni analitik reagent 2-hidroksi-3-antrasil turşusunun məhlulda vəziyyəti və Co(II), Co(III) fotometrik tədqiqi//*AMEA-nın məruzələri.* 2009, T.65, № 3, P. 68–77.

8. Назаренко В.А., Антонович Б.П. Триоксифлуораны. – М.: Наука, 1973. – С. 182.