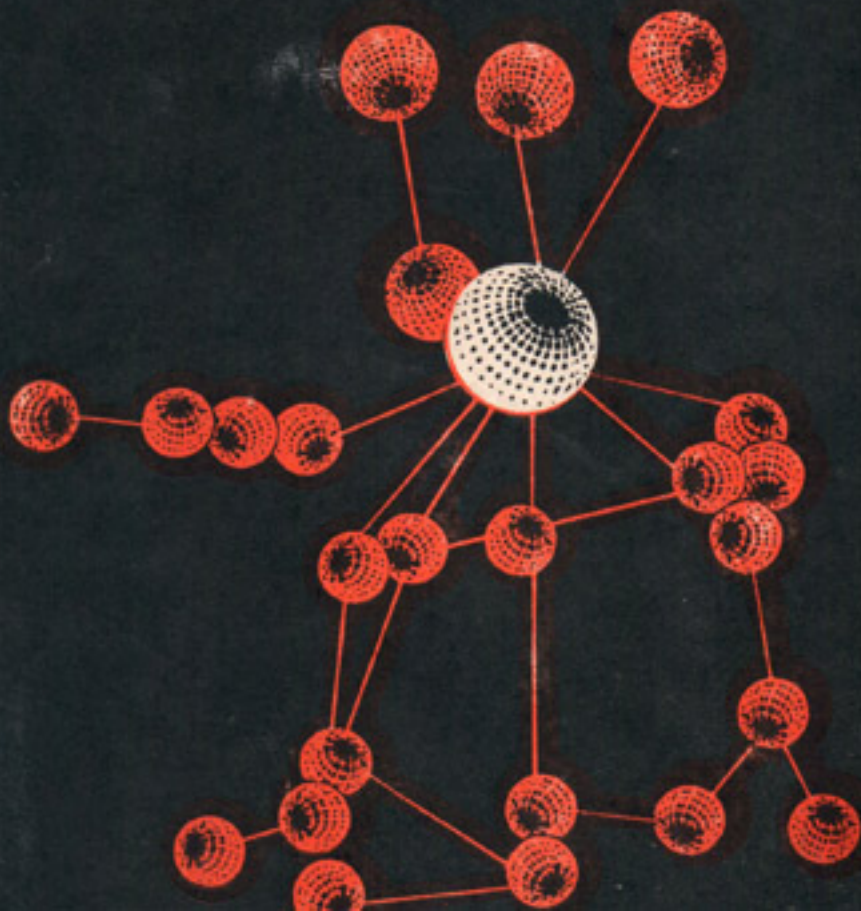


# КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ



# КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Под редакцией  
В. И. Спицына, Л. И. Мартыненко

Допущено Министерством высшего и среднего  
специального образования СССР в качестве  
учебного пособия для студентов химических  
специальностей университетов

ИЗДАТЕЛЬСТВО  
МОСКОВСКОГО  
УНИВЕРСИТЕТА  
1979

Рецензенты:  
кафедра неорг. химии Кншиневского госуниверситета;  
проф. *Н. А. Костромина*

**Координационная химия редкоземельных элементов.** М., Изд-во Моск. ун-та, 1979. 254 с. с ил. Библиография.

В учебном пособии рассматриваются методы исследования преимущественно к комплексным соединениям РЗЭ (методы ЯМР, кинетические и др.), обсуждаются термодинамические характеристики комплексов РЗЭ, методы стабилизации аномальных степеней окисления, закономерности смешанного комплексообразования, процессы гидролиза комплексонатов РЗЭ, свойства гидроксилсодержащих комплексонатов, рассматривается проблема амфотерности РЗЭ. Аналогичное пособие в зарубежной и отечественной литературе отсутствует.

К  $\frac{20502-090}{077(02)-79}$  92-79      3508010511

© Издательство Московского университета, 1979 г.

В современной химии редкоземельных элементов главное место занимают комплексные соединения. Координационные соединения редкоземельных элементов имеют свои специфические особенности, которые могут быть с успехом использованы при различных методах разделения смесей РЗЭ.

Ионы РЗЭ являются комплексообразователями средней силы, но их способность проявлять высокие координационные числа, отсутствие строгой избирательности к донорным атомам лигандов обуславливают разнообразие комплексов. Изучить различия в свойствах комплексов: в растворимости, устойчивости, летучести, а затем наиболее полно реализовать эти различия при разделении смесей РЗЭ — вот задача современного химика, работающего с редкоземельными элементами.

Предлагаемое пособие представляет собой обобщение литературы и материалов исследований, опубликованных авторами пособия в области координационной химии редкоземельных элементов. В пособии сделана попытка установить, какие из современных физико-химических методов исследования дают наиболее полную и достоверную информацию о строении, составе и устойчивости координационных соединений редкоземельных элементов.

Главы 1, 3, 11, 12, 16 пособия составлены профессором Л. И. Мартыненко; главы 6, 7, 13 — кандидатом химических наук Н. Д. Митрофановой; главы 8, 10 — кандидатом химических наук Н. И. Печуровой; главы 2, 4, 14 — кандидатом химических наук Н. А. Добрыниной; главы 5, 9, 11, 15 — кандидатами химических наук Г. Н. Куприяновой, К. И. Поповым, И. А. Муравьевой, Ю. М. Киселевым.



## Список условных обозначений для лигандов

Лиганд	Формула	Условное обозначение	
		лиганд	анион
Этилендиаминтетрауксусная кислота	${}_2(\text{HOOCCH}_2\text{C})\text{NC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$	$\text{H}_4\text{A}$ , ЭДТК	$\text{A}^{4-}$ —ЭДТА $^{4-}$
Нитрилотриуксусная кислота	$\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$	$\text{H}_3\text{X}$ , НТК	$\text{X}^{3-}$ —НТА $^{3-}$
Иминодиуксусная кислота	$\text{NH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$	$\text{H}_2\text{Z}$ , ИМДК	$\text{Z}^{2-}$ —ИМДА $^{2-}$
Гидроксиэтилендиаминтриуксусная кислота	$(\text{HOC}_2\text{H}_4)_1(\text{HOOCCH}_2\text{C})\text{NC}_2\text{H}_4(\text{CH}_2\text{COOH})_2$	ГЭЭДТК	ГЭЭДТА $^{3-}$
Гидроксиэтилиминодиуксусная кислота	$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$	ГЭИМДК	ГЭИМДА $^{2-}$
Этилендиаминдиуксусная кислота	$\text{HOOCCH}_2\text{CNHC}_2\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{COOH}$	ЭДДК	ЭДДА $^{2-}$
Циклогександиаминтетрауксусная кислота	$\text{C}_6\text{H}_{10}[\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2]_2$	ЦДТК	ЦДТА $^{4-}$
Диэтилентриаминпентауксусная кислота	$\text{HOOCCH}_2\text{CN}[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2]_2$	$\text{H}_5\text{L}$ , ДТПК	$\text{L}^{5-}$ —ДТПА $^{5-}$
Гексаметилендиаминтетрауксусная кислота	${}_2(\text{HOOCCH}_2\text{C})\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$	ГМТК	ГМТА $^{4-}$
Аминоуксусная кислота, глицин	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	НГЛ	ГЛ $^-$
Этилендиамин	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	En	
Диэтилентриамин	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2$	dien	
Лимонная кислота	$\text{HOC}(\text{CH}_2\text{COOH})_2(\text{COOH})$	$\text{H}_3\text{Cit}$	$\text{Cit}^{3-}$
Винная кислота	$\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	$\text{H}_2\text{tart}$	$\text{tart}^{2-}$
Ацетилацетон	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	НАА	АА $^-$

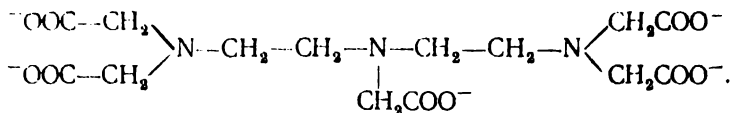
Глава 1  
ОСОБЕННОСТИ  
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Химия комплексных соединений редкоземельных элементов (Лп, РЗЭ) претерпела за последние два десятилетия бурное развитие, связанное главным образом с практическим применением и изучением комплексов РЗЭ, образованных полидентатными органическими лигандами. До этого времени способность к комплексообразованию считалась для РЗЭ нехарактерной. Действительно, обладая 8-электронной «подкладкой» и большим ионным радиусом ( $r_{La^{3+}} = 1,06\text{Å}$ ;  $r_{Lu^{3+}} = 0,88\text{Å}$ ) РЗЭ очень похожи на кальций, а у последнего, как известно, способность образовывать комплексы почти так же слабо выражена, как у щелочных металлов.

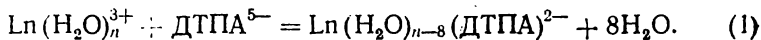
Первым описанным в литературе внутрикомплексным клешневидным соединением РЗЭ был ацетилацетонат лантана, полученный Урбеном в начале XX в. Однако его комплексная природа тогда не была вскрыта и сведения о комплексах РЗЭ ограничивались данными о двойных солях — нитратах, сульфатах и др. Двойные соли, как известно, применялись для разделения смесей РЗЭ путем дробного осаждения и дробной перекристаллизации.

В настоящее время известно большое число устойчивых комплексов РЗЭ, образованных полидентатными лигандами. Например, устойчивость в водных растворах диэтилентриаминпентаацетатов РЗЭ описывается константой устойчивости порядка  $10^{22}$ — $10^{23}$ , этилсидиаминотетраацетатов РЗЭ — порядка  $10^{15}$ — $10^{19}$ . Комплексы очень высокой устойчивости можно найти среди  $\beta$ -дикетонатов РЗЭ, производных оксикислот и других органических лигандов.

Спецификой образования комплексов с полидентатными лигандами является так называемый «хелатный эффект», имеющий энтропийную природу. Действительно, пусть, например, образуется комплекс РЗЭ с ДТПК. Дентатность ДТПК равна 8, даже если каждая группа  $COO^-$  координирует только один, а не два атома кислорода (5 атомов кислорода и 3 атома азота)

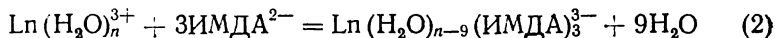


Ион ДТПА<sup>5-</sup> может вытеснить из координационной сферы акваиона РЗЭ 8 молекул воды

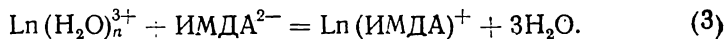


Следовательно, система заметным образом разупорядочится — энтропия возрастет.

Если координационная сфера иона РЗЭ заполняется одним или несколькими лигандами более низкой дентатности, естественно, хелатный эффект оказывается меньше, так как число частиц в системе в результате комплексообразования изменяется мало. Например, при образовании триминодиацетата РЗЭ



высвобождается даже большее количество молекул воды из координационной сферы акваиона РЗЭ, чем это было при образовании комплекса с ДТПА<sup>5-</sup> (ИМДК тридентатна). Однако изменение числа частиц в случае комплексообразования с ИМДК несколько меньше; число частиц в уравнении (1) увеличилось с 2 до 9, а в уравнении (2) — с 4 до 10. Еще меньший хелатный эффект наблюдается при образовании монокомплексов РЗЭ с низкодентатными лигандами. Например, получение монокомплекса РЗЭ с ИМДК сопровождается увеличением числа частиц только на 2



Второе обстоятельство, которое способствует образованию прочных комплексов РЗЭ с полидентатными лигандами, — это их высокий заряд. Так, ион ЭДТА имеет заряд (—4), ион ДТПА — (—5) и т. д. Полидентатные высокозаряженные анионы полиаминополикарбоновых кислот (комплексонов), оксикислот и других лигандов так располагаются вокруг трехзарядного иона РЗЭ (в виде сферы или полусферы), что электростатическое взаимодействие лиганда и центрального иона оказывается очень значительным. Напротив, малодентатные лиганды, например неорганические лиганды  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  и т. д., как правило, имеют низкий заряд и слабо притягиваются центральным ионом.

Таким образом, существование устойчивых комплексов РЗЭ теперь доказано с несомненностью. Они интенсивно изучаются, и число соответствующих публикаций быстро растет.

В лабораториях редких элементов МГУ изучение комплексонатов<sup>1</sup>, β-дикетонатов и РЗЭ-производных оксикислот проводится уже

<sup>1</sup> Под комплексонатами понимают соли комплексов с любыми катионами металлов (т. е. комплексоны — полиаминополикарбоновые кислоты в протонированной форме).

25 лет. Исследования начинались с освоения загадочного тогда хроматографического метода, мы первыми в СССР успешно применили ЭДТК в смеси с лимонной кислотой для ионообменного разделения смесей РЗЭ (так называемый смешанный элюант), хроматографически выделили чистые препараты почти всех РЗЭ. Принимали участие в промышленном освоении хроматографического метода. Работы сотрудников нашей лаборатории по физико-химическому исследованию комплексов РЗЭ, выполненные при постоянных консультациях академика Викт. И. Спицына, внесли определенный вклад в химию РЗЭ. В частности, мы одними из первых и, по-видимому, наиболее подробно изучили ИК-спектры комплексов РЗЭ (совместно с Григорьевым), широко поставили препаративные исследования твердых комплексов, термогравиметрический и рентгенофазовый анализ, а также синтезировали ряд монокристаллических образцов комплексов РЗЭ и инициировали их рентгеноструктурное исследование. Кроме того, мы подробно изучили механизм ионообменного разделения смесей РЗЭ.

Опыт работы в области комплексов РЗЭ позволяет нарисовать общую картину состояния химии комплексов РЗЭ и попытаться выделить в ней основные проблемы.

1. Какие особенности должны быть присущи комплексам РЗЭ (строение, свойства), чтобы разница в свойствах комплексов (летучести, степени диссоциации растворов и т. д.) в ряду РЗЭ была максимальной?

2. Каков должен быть процесс разделения смесей РЗЭ, его механизм, чтобы разница в свойствах комплексов реализовалась в максимальной степени?

Предлагаемое пособие и ставит перед собой задачу ответить на эти два вопроса. Курс содержит обзор методов, наиболее часто применяемых для изучения строения комплексов РЗЭ, с характеристикой их возможностей, а также достигнутых с помощью того или иного метода результатов. Отдельные главы посвящены рН-метрии, ИК- и электронной спектроскопии комплексов РЗЭ с органическими лигандами, термодинамике и кинетике комплексов РЗЭ, приложению методов ЯМР-спектроскопии к изучению соединений РЗЭ. Здесь описаны приемы, позволяющие стабилизировать РЗЭ в аномальных степенях окисления, а также тонкий механизм процессов разделения смесей РЗЭ, летучие, амфотерные соединения РЗЭ и т. д. Таким образом, будет нарисована достаточно полная картина современного состояния химии комплексных соединений РЗЭ. Каковы основные особенности строения комплексов РЗЭ?

Только совсем недавно установлено, что координационное число (КЧ) в комплексах РЗЭ в подавляющем большинстве случаев больше шести. Еще до 1966 г. все работающие в этой области исследователи предполагали по аналогии с другими трехзарядными ионами (например  $Al^{3+}$ ), что КЧ ионов РЗЭ всегда 6. Сейчас доказано, что КЧ может быть 7, 8, 9, 10 и даже 12. Как видно из

табл. 1.1, тип координационного полиэдра комплекса зависит от величины КЧ.

Наряду с островными структурами типа  $\text{HLA}(\text{ЭДТА}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaLa}(\text{ЭДТА}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{GdNd}(\text{ЭДТА}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (рис. 1.1, 1.2, 1.3), где один ион  $\text{ЭДТА}^{4-}$  насыщает координационную сферу только одного иона  $\text{Ln}^{3+}$ , образуя 5 пятичленных циклов, очень часто встречаются мостиковые структуры, где одна молекула лиганда принадлежит одновременно двум или более ионам РЗЭ. Примерами

Таблица 1.1

Координационное число и тип координационного полиэдра в комплексах РЗЭ

КЧ иона $\text{Ln}^{3+}$	Координационный полиэдр	Пример комплексов с данным типом координаций
7	искаженный октаэдр с одной центрированной гранью	$\text{Yb}(\text{AA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
8	искаженная квадратная антипризма двухшапочная тригональная призма	$\text{La}(\text{AA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Eu}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
9	трехшапочная тригональная призма	$\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_4\text{Y}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Nd}(\text{HTA}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
10	додекаэдр с двумя раздвоенными вершинами	$[\text{HLA}(\text{ЭДТА})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{O})_3$ $\text{M}^{\text{I}}\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

таких структур могут быть изображенные на рис. 1.4 и 1.5 структуры нитрилтриацетата и кислого глицината неодима. Так, в  $\text{Nd}(\text{HTA}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  неодим заполняет свою координационную сферу, координируя кроме атома азота и трех атомов кислорода одной молекулы НТК еще кислород (2 атома) двух внутрисферных молекул воды и 2 атома кислорода ацетогрупп соседних молекул НТК. Таким образом, каждый кислотный остаток НТК в  $\text{Nd}(\text{HTA}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  содержит монодентатную, бидентатную и тридентатную ацетогруппы. Тридентатность одной из них достигается благодаря координации одного из атомов кислорода группы  $\text{COO}^-$  одновременно двумя ионами соседних молекул  $\text{Nd}(\text{HTA}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Таким образом, возникают полимерные твердые комплексы РЗЭ, как правило, обладающие низкой растворимостью (высокая степень «сшивки»). Чаще всего комплексы имеют полимерную структуру тогда, когда число донорных атомов лиганда недостаточно велико для насыщения координационной сферы иона РЗЭ. Поэтому мостиковую структуру предпочтительно имеют твердые низшие комплексы, образованные малодентатными лигандами. Например, это относится к моноцитратам  $\text{LnCit} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и монотартратам  $\text{Ln tart Cl} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , низкая растворимость которых, несомненно,

связана с их мостиковой структурой. Напротив, дицитраты  $M_3^I Ln Cit_2 \cdot x H_2O$  и дитартраты  $M^I Ln tart \cdot y H_2O$  имеют неограниченно высокую растворимость. Можно предполагать, что они обладают не мостиковой структурой, а островной, поскольку координируемые каждым ионом РЗЭ два лиганда имеют дентатность, достаточную для заполнения координационной сферы иона РЗЭ без координации свободных атомов лиганда соседней молекулы комплексов.

Из табл. 1.1 видно, что КЧ ионов РЗЭ в комплексах с органическими полидентатными лигандами, как правило, высокое и переменное. Предполагавшиеся ранее для всех комплексов РЗЭ КЧ 6 и октаэдрическая координация осуществляются очень редко. Гипотеза о КЧ РЗЭ, равном 6, сыграла отрицательную роль в развитии химии комплексов РЗЭ.

Долгое время специфика комплексов РЗЭ не могла быть разгадана. Например, вопрос о том, меняется ли строение комплексов РЗЭ в их ряду, многие авторы пытались решить, определяя число молекул внутрисферной воды в твердых соединениях. Если оказывалось, что это число различно для разных РЗЭ, делался вывод о неодинаковой дентатности лиганда в этих соединениях. Например, в работе Колата и Пауэлла было установлено, что протонированные комплексы цериевых РЗЭ с ЭДТК состава  $HLn(ЭДТА) \cdot H_2O$  прочно удерживают одну молекулу  $H_2O$ , тогда как для таких же соединений иттриевых РЗЭ это нехарактерно. Полагая, что КЧ РЗЭ равно 6, они сделали вывод о гексадентатности ЭДТК в производных РЗЭ иттриевой подгруппы и пентадентатности в производных цериевой подгруппы. Этот вывод был ошибочным. Сейчас мы знаем, что ЭДТК гексадентатна во всех соединениях с РЗЭ, даже в протонированных. Мы видели (рис. 1.1), что гексадентатная ЭДТК заполняет лишь половину координационной сферы РЗЭ, а вторая половина сферы занята несколькими молекулами воды. Поэтому подход к решению структуры, примененный Колатом и Пауэллом (1964 г.) и многими их предшественниками, был в принципе неверен.

Почему РЗЭ проявляет в комплексах высокое и переменное координационное число?

Одна из основных причин — большой ионный радиус  $Ln^{3+}$  ( $1,06 \text{ \AA} — La^{3+}$  и  $0,88 \text{ \AA} — Lu^{3+}$ ). Если для ионов с меньшим радиусом (например,  $Al^{3+} — 0,63 \text{ \AA}$ ;  $Sr^{2+} — 0,84 \text{ \AA}$ ) ЭДТК<sup>4-</sup> — гексадентатна и образует октаэдрический полиэдр, октаэдрическая координация гексадентатного ЭДТК<sup>4-</sup> вокруг больших по размеру ионов  $Ln^{3+}$  должна сопровождаться сильным изменением «створа» этилендиаминового цикла. По-видимому, это энергетически невыгодно, и симметрия координационного полиэдра, образуемого ЭДТК<sup>4-</sup>, здесь ниже октаэдрической. Поэтому гексадентатная ЭДТК заполняет только часть координационной сферы таких крупных ионов, как РЗЭ. Незаполненный участок координацион-

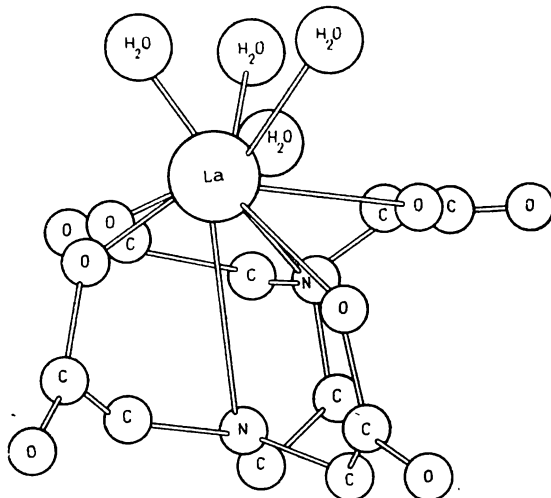


Рис. 1.1. Структура  $[La(ЭДТА)(H_2O)_4] \cdot 3H_2O$

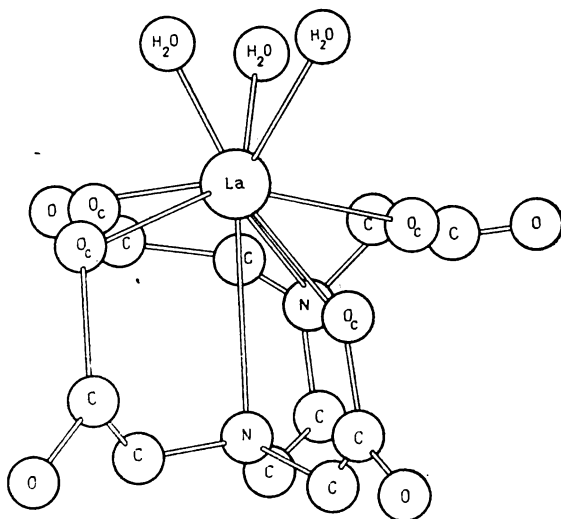


Рис. 1.2. Структура  $[La(ЭДТА)(H_2O)_5] \cdot 5H_2O$

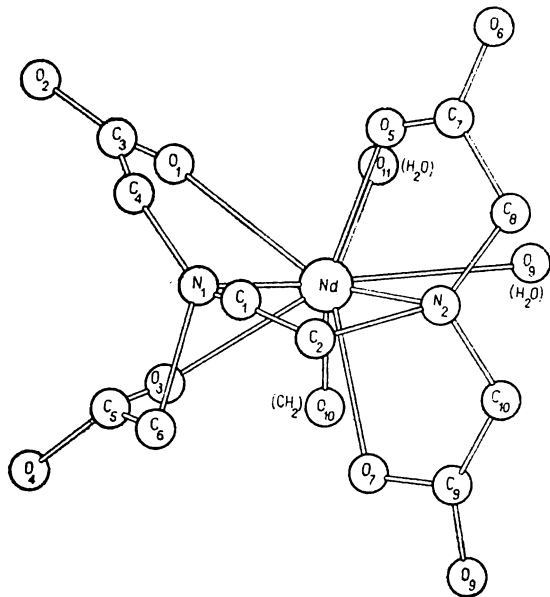


Рис. 1.3. Структура  $[Nd(\text{ЭДТА})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$

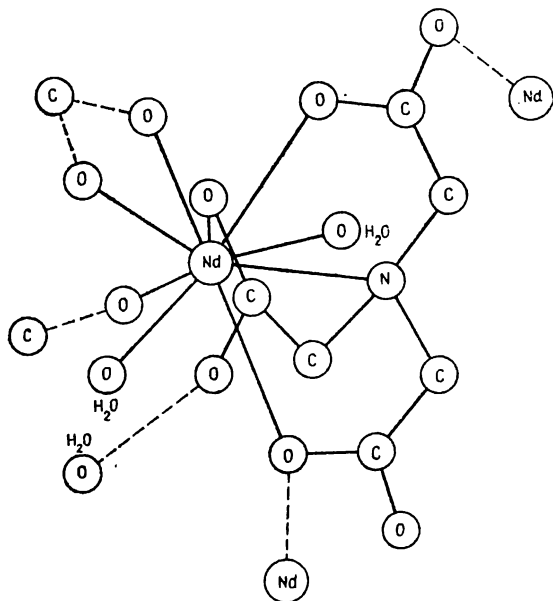


Рис. 1.4. Структура  $Nd(\text{НТА}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



ной сферы могут занимать другие лиганды — вода, гидроксильные ионы и др. В частности, нами обнаружены смешанные комплексы РЗЭ, включающие в координационную сферу наряду с ЭДТК остатки лимонной и винной кислот, перекись водорода.

Проявление того или иного конкретного КЧ связано чаще всего с геометрическими особенностями органических лигандов. Однако несомненно, что влияние этого фактора и размера радиу-

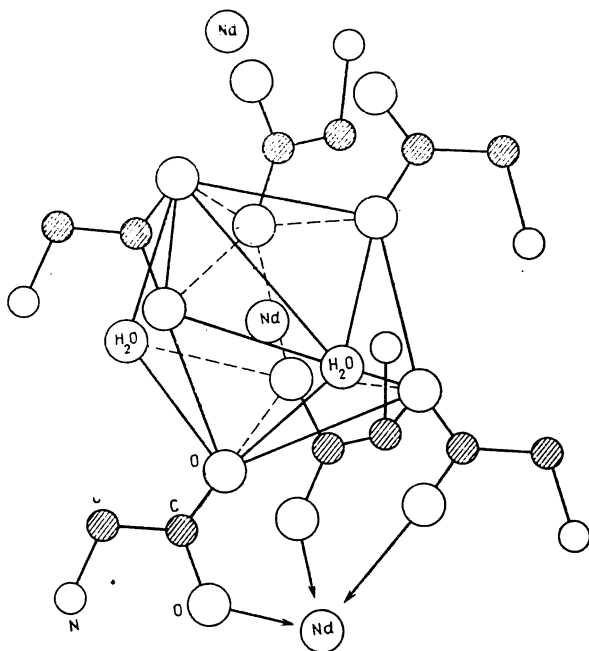


Рис. 1.5. Структура  $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{I} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

са иона не было бы столь значительным, если бы комплексы РЗЭ не имели в основном ионной природы. Только присущие ионным соединениям ненаправленность и ненасыщаемость химической связи согласуются с такими особенностями комплексов РЗЭ, как переменное и очень большое значение КЧ в них.

В основном ионная природа связи в комплексах РЗЭ объясняется тем, что незаполненные  $4f$ -орбитали в атомах и ионах РЗЭ в значительной мере экранируются электронами на более высоко расположенных подуровнях  $5s$  и  $5p$ . Электронные пары лиганда не могут поэтому размещаться на свободных  $4f$ -орбиталях РЗЭ. Установлено, однако, что определенный вклад в образование комплексов РЗЭ ковалентная связь все же вносит. Так, ИК-спек-

троскопическое исследование комплексов РЗЭ с комплексонами привело к выводу о смещении электронной плотности в молекуле лиганда к центральному иону РЗЭ (рост  $\nu^{CM}$  и понижение  $\nu^{CN}$  по сравнению со спектром соли лиганда со щелочным металлом), что может быть связано только с образованием ковалентной связи N—Lп.

Йоргенсен показал, что фактический заряд на ионе  $Nd^{3+}$  в его хлориде равен не (+3), а (+2,7). Это было объяснено некоторым перекрыванием  $f$ -орбиталей  $Nd^{3+}$  и орбиталей ионов  $Cl^-$ , т. е. определенной долей ковалентности связи Nd—Cl. Таким образом, хотя диффузность  $4f$ -орбиталей мала, экранировка их не является полной и перекрывание орбиталей металла и лиганда, хотя и слабое, все же возможно.

Полагают, что при образовании ковалентных связей в редкоземельных комплексах главное значение имеют эффекты антисвязывания, поскольку связывающие орбитали локализуются в основном на лигандах, а разрыхляющие — на центральном атоме. Действительно, именно разрыхляющие, а не связывающие орбитали (как более высоко лежащие в энергетическом отношении) перекрываются с  $4f$ -орбиталями ионов РЗЭ. Поэтому специфика строения комплексов различных РЗЭ, обусловленная неодинаковым числом  $4f$ -электронов, проявляется именно в немонотонности изменения эффектов антисвязывания.

Для ионов РЗЭ с электронной конфигурацией  $f^0$ ,  $f^7$  и  $f^{14}$  эффекты антисвязывания не влияют на симметрию комплекса, и она зависит только от электростатического взаимодействия металл — лиганд.

Для остальных ионов РЗЭ симметрия координационной сферы иногда существенно отклоняется от предсказанной для чисто электростатической модели. Правда, кроме эффектов антисвязывания здесь важную роль играют особенности геометрии лиганда и неоднородность координационной сферы (например, если кроме органического лиганда одновременно координируется вода или другой какой-либо неорганический или органический лиганд).

Для РЗЭ с конфигурацией  $f^0$ ,  $f^7$  и  $f^{14}$  симметрия комплекса зависит только от ион-дипольного электростатического взаимодействия. Для остальных РЗЭ комплексы типа  $L_nX_6$ , очень редко образующиеся, предпочтительно построены по типу октаэдра, а не тригональной призмы (наименьшая сумма эффектов антисвязывания).

Для комплексов типа  $L_nX_7$  с электростатической точки зрения предпочтительна пентагональная бипирамида ( $D_{5h}$ ). На деле лантаниды дают комплексы с симметрией монокапированного октаэдра ( $C_{3v}$ ) или моноцентрированной по прямоугольной грани тригональной призмы ( $C_{2v}$ )<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>  $\sigma$  и  $\pi$ -эффекты антисвязывания, минимальные для  $C_{3v}$ .

Для комплексов типа  $L_nX_8$  минимальный эффект антисвязывания характерен для куба ( $O_h$ ) и гексагональной бипирамиды ( $D_{3h}$ ). Но реализуется чаще всего тетрагональная антипризма ( $D_{3d}$ ) и додекаэдр ( $D_{2d}$ ). В случае  $Eu^{3+}$  и  $Yb^{3+}$  (конфигурация  $f^6$  и  $f^{13}$ ) эффекты антисвязывания несколько меньше для додекаэдра, чем для тетрагональной антипризмы. Предполагают, что именно это является причиной часто наблюдающегося изменения симметрии координационного полиэдра в ряду РЗЭ у трехвалентных  $Eu$  и  $Yb$ .

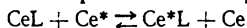
По-видимому, и для комплексов с КЧ 9 эффекты антисвязывания могут определять тонкую структуру их координационного полиэдра.

Есть ли другие доказательства частично ковалентного характера связи в комплексах РЗЭ? Таких данных очень мало. Кроме упомянутых выше ИК-спектроскопических данных и фиксируемых рентгеноструктурным анализом отклонений симметрии комплексов от предсказаний электростатической модели, пожалуй, можно упомянуть только длинноволновый сдвиг в электронных спектрах поглощения и кинетические особенности комплексов РЗЭ (см. гл. 3).

Хотя обменные реакции в растворах комплексов РЗЭ протекают очень быстро, все же скорость обмена лигандами и центральными ионами имеет конечную величину. Для примера в табл. 1.2 охарактеризованы константы скорости, определенные

Таблица 1.2

Константы скорости обменной реакции



Лиганд L	Кинетическое уравнение	Константа скорости
ГЭЭДТА <sup>3-</sup>	$v_1 = K_1 [H^+] [CeГЭЭДТА]$	$K_1 = 4 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{мол}^{-1} \text{ мин}^{-1}$
ЭДТА <sup>4-</sup>	$v_2 = K_2 [H^+] [CeЭДТА^-]$	$K_2 = 2 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{мол}^{-1} \text{ мин}^{-1}$
ЦДТА <sup>4-</sup>	$v_3 = K_3 [H^+] [CeЦДТА^-] +$	$K_3 = 4 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{мол}^{-1} \text{ мин}^{-1}$
	$+ K_4 [CeЦДТА^-] +$	$K_4 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$
	$+ K_5 [CeЦДТА^-] [Ce^{3+}]$	$K_5 = 5,6 \text{ л} \cdot \text{мол}^{-1} \text{ мин}^{-1}$
ДТПА <sup>3-</sup>	$v_4 = K_6 [H^+]^2 [CeДТПА^{2-}] +$	$K_6 = 3 \cdot 10^{-8} \text{ л}^2 \cdot \text{мол}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$
	$+ K_7 [Ce^{3+}] [CeДТПА^{2-}]$	$K_7 = 1,6 \text{ л} \cdot \text{мол}^{-1} \text{ мин}^{-1}$

Гленвортом с сотрудниками методом изотопного обмена для различных комплексонов церия.

Величина длинноволнового сдвига в электронных спектрах поглощения даже для наиболее устойчивых комплексов не превышает 20--30 Å.

Доля ковалентной связи в комплексах РЗЭ очень мала, о чем говорит, в частности, обнаруженное в нашей лаборатории явление закомплексовывания одним лигандом (ДТПК, ЭДТК) больше чем одного иона РЗЭ при сохранении структуры исходного комплекса (1 : 1). Как видно из рис. 1.6, в спектрах *разбавленных* растворов комплексов неодима с ЭДТА<sup>4-</sup> и ДТПА<sup>5-</sup> проявляются наряду с полосами поглощения комплексонов Nd (ЭДТА)– (4294 Å) и Nd (ДТПА)<sup>2-</sup> (4297 Å), если соотношение неодим : комплексон больше единицы. В спектрах *концентрированных* растворов того же состава полосы поглощения Nd<sup>3+</sup>·aq отсутствуют, хотя погло-

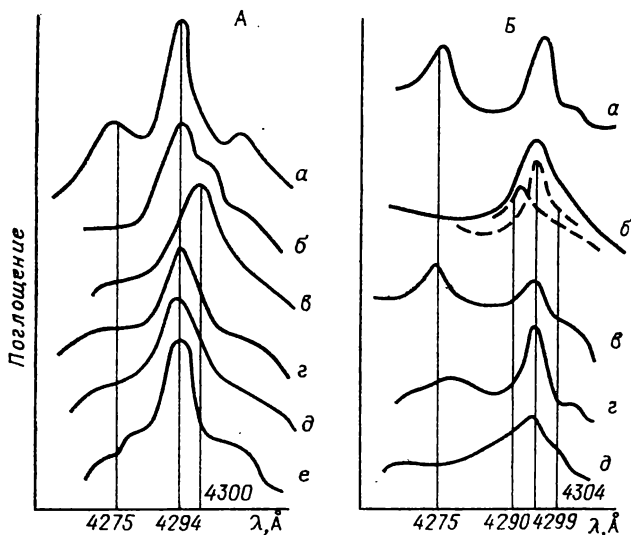


Рис. 1.6. Спектры поглощения растворов, содержащих NdCl<sub>3</sub> и ЭДТК (А) или ДТПК (Б) в молярном соотношении 4 : 3 (А) и 2 : 1 (Б, а, б); 5 : 3 (Б, в, г, д). Кислые среды (А, а, г, д) и (Б, а, в, г). Щелочные растворы (А, б, в) и (Б, б)

шение комплексонов состава 1 : 1 сохраняется. При этом интенсивность и положение полос поглощения комплексов (1 : 1) изменяется мало, но появляются новые полосы поглощения, свидетельствующие о закомплексовывании ранее «свободного» иона неодима (4292 и 4304 Å для Nd<sub>2</sub> (ДТПА)<sup>+</sup> и 4302 Å для Nd<sub>2</sub> (ЭДТА)<sup>2+</sup>).

Это объясняется тем, что один высокодентатный лиганд в концентрированных растворах может оказывать воздействие более чем на 1 ион РЗЭ. Равноценная или близкая к ней координация двух атомов РЗЭ может быть достигнута, лишь если в комплексе 1 : 1 часть донорных возможностей лиганда не использована или

связь  $\text{Ln}^{3+}$  — лиганд имеет ненаправленный и ненасыщаемый характер, т. е. если это ионная связь. Так как первое предположение неверно (имеются рентгеноструктурные доказательства гексаденатности ЭДГК в монокомплексах РЗЭ с ЭДТА), кроме того, электронные спектры поглощения твердых и растворенных Nd (ЭДТА) — (1 : 1 сходны), верно второе предположение.

Таким образом, несмотря на несомненный вклад ковалентной связи в образовании комплексов РЗЭ, их природа в основном ионная, и комплексы РЗЭ относятся к лабильным, а не к инертным комплексам.

Лабильность комплексов РЗЭ и способность ионов РЗЭ образовывать комплексы с переменным и высоким значением КЧ вызывают серьезные затруднения в исследовании комплексных соединений РЗЭ. Как правило, в растворах существует несколько комплексов РЗЭ различного состава и строения. Иденти-

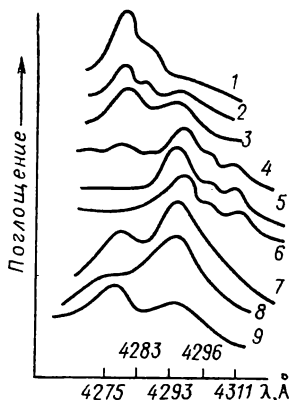


Рис. 1.7. Спектры поглощения  $\alpha$ -аланинов неодиима. Растворы с соотношением  $[\text{NdCl}_3] : [\text{Hal}] = 1 : 3$  (7—9);  $1 : 5$  (1—6, 8);  $\text{pH} = 7,4$  (1, 7); 7,5 (2); 7,7 (3); 7,9 (4); 8,2 (5); 8,5 (6);  $[\text{NdCl}_3] = 0,025$  моль/л (1—6); 0,044 (9); 0,088 моль/л (7, 8)

фикация их очень сложна. В твердом состоянии в очень многих случаях из растворов выделяется трудноразделяемая и трудноидентифицируемая смесь: различное соотношение металл — лиганд, смеси гидратных изомеров (разные соотношения между количествами внешнесферной и внутрисферной воды), различных гидратов. Часто в растворах сосуществуют кислые, средние комплексы и гидросокомплексы.

Иллюстрацией может служить разнообразный состав выделенных (табл. 1.3) комплексов неодиима с ИМДК и сложный спектр поглощения  $\alpha$ -аланинов неодиима, содержащий (рис. 1.7) большое число полос поглощения примерно равной интенсивности, из которого следует, что в растворе сосуществует более пяти различных комплексов.

Все это усложняет исследование комплексов РЗЭ и делает необходимым одновременное использование максимально большего числа методов выделения, анализа и исследования.

В настоящее время можно подвести некоторые итоги определения состава комплексов РЗЭ, образованных различными комплексонами, а также определения их устойчивости в водных растворах и условий существования. Данные литературы и результаты наших исследований на примере комплексонатов неодиима обобщены в табл. 1.3, из которой следует, что наиболее широкую область

Таблица 1.3

## Условия существования комплексонов неодима

Тип комплекса	Интервал pH					
	ДТПК	ЭДТК	ЭДДК	НТК	ИМДК	HGI; NaI
Протонированные комплексы	$H_3LnL$ $pH \leq 3$	$HLnL$ $pH \leq 3$	—	—	$Ln(HL)_3$ ; $LnL(HL)$ $pH \leq 4$	$LnCl_3 \cdot nHL$ $pH \leq 7$
Средний монокомплекс	$M_2^I LnL$ $2 < pH < 13$	$M^I LnL$ $2 < pH < 12$	$LnLCl$ $5 < pH < 8$	$LnL$ $3 < pH < 7$	$LnLCl$ $4 < pH < 6,5$	$LnLCl_2$ $pH > 6$
Средний высший комплекс	—	$M_5^I LnL_2$ $pH \geq 7$	$M^I LnL_2$ $pH > 7$	$M_3^I LnL_2$ $pH > 4,5$	$M^I LnL_2$ $pH > 5$	$LnL_2Cl$ $pH > 7$
Гидрохсокомплекс	—	$M_2^I LnL(OH)$ $pH > 12$	$LnL(OH)$ $pH > 8$	$M^I LnL(OH)$ $pH \geq 7$	$LnL(OH)$ $pH > 6$	$M LnL(OH)$ $pH \geq 6$
Полиядерный комплекс	$Ln_2L(OH)$ $pH > 8,5$	$Ln_2L(OH)_2$ $pH > 6$	—	$Ln_2L(OH)_3$ $pH > 6$	—	—
	$Ln_2L_3$ $pH 2-8$	$Ln_2L_3$ $pH 2-6$	—	—	—	—

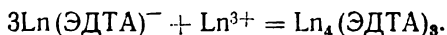
существования имеют средние комплексы с ДТПК и ЭДТК, т. е. наиболее устойчивые монокомплексы, образованные высокодентатными лигандами. Гидроосокомплексы для ДТПК не найдены, для ЭДТК они образуются выше рН 12. Для комплексов, образованных лигандами средней дентатности (НТК, ЭДДК, ИМДК), гидроосокомплексы образуются в мягких условиях — в нейтральных или слабощелочных средах. Для низкодентатных лигандов ( $\alpha$ -аминокислоты, оксикарбоновые кислоты) образование средних, гидроосо- и кислых комплексов происходит почти в одинаковых условиях.

Протонированные (или кислые) комплексы, образованные низкодентатными лигандами (комплексонами), имеют характер кислых солей. Связь  $Ln-N$  в них отсутствует, азот образует так называемую бетаиновую группировку, (ковалентная связь азота с протоном). Протонированные комплексы, образованные высокодентатными лигандами (ДТПК, ЭДТК), представляют собой комплексные кислоты, в которых часто протон «делокализован», но иногда находится на карбоксиле<sup>1</sup>. Присутствие протона не разрушает в этих комплексах прочной комплексной связи  $Ln-N$ , при этом зачастую протонированная ацетогруппа все же координируется металлом.

Комплексоны средней дентатности (НТК, ЭДДК) протонированных комплексов с РЗЭ вообще не образуют: неизвестны ни кислые соли, ни комплексные кислоты.

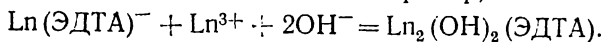
Высшие комплексы характерны для комплексонов средней дентатности. Для лигандов малой дентатности они неустойчивы из-за гидролиза (образование гидроосокомплексов), так как присоединение второго, третьего и т. д. лиганда всегда осуществляется только при повышении рН. Для лигандов высокой дентатности они неустойчивы по другой причине: вхождение второго лиганда в координационную сферу уже закомплексованного РЗЭ должно сопровождаться частичным разрушением монокомплекса, чтобы второй лиганд получил возможность координироваться (высвобождение части мест в координационной сфере от донорных атомов первого лиганда). Поэтому, например, высшие комплексы с ЭДТК образуются только в жестких условиях — при высоких значениях рН и избытке лиганда, а высшие комплексы с ДТПК не обнаружены.

Полиядерные средние комплексы, как мы установили, образуются лигандами с дентатностью  $> 3$  в слабокислых средах (т. е. в условиях, при которых могут существовать средние комплексы). Однако концентрация лиганда и центрального иона должна быть при этом очень высокая (для ДТПК и ЭДТК это сиропообразные растворы)



<sup>1</sup> «Делокализация» протона в системе водородных связей проявляется, в частности, в том, что он не фиксируется ИК-спектроскопически.

Полиядерные гидроксокомплексы образуются в разбавленных растворах в нейтральных и слабощелочных средах. По-видимому, вхождение гидроксильного иона в координационную сферу среднего комплекса  $\text{Ln}^{3+}$  ослабляет координационное взаимодействие металл — лиганд и способствует размыканию части хелатных циклов монокомплекса с координацией освободившихся донорных атомов лиганда вторым ионом РЗЭ. Например,



Очень трудно получить надежные сведения о составе, свойствах и особенно о строении комплексов РЗЭ в растворе. Методы такого исследования пока, к сожалению, разработаны недостаточно. Поэтому зачастую химики распространяют на растворенные комплексы данные о строении твердых комплексов, полученные, например, методом рентгеноструктурного анализа.

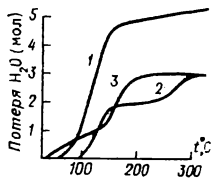


Рис. 1.8. Термогравиметрические кривые  $\text{NdX} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (1),  $\text{NdX} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  «высокотемпературного» (2),  $\text{NdX} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  «низкотемпературного» (3)

Совершенно очевидно, что допустимость отождествления строения твердых и растворенных комплексов должна быть специально доказана. В общем случае перенесение рентгеноструктурных данных на растворы приводит к грубым ошибкам.

На самом деле, очень часто из одного и того же раствора можно выделить комплексы разного состава и строения. В качестве примера можно привести состав кристаллогидратов  $\text{Ln}(\text{НТА}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , выделенных из раствора с соотношением РЗЭ: НТК = 1 : 1 при данном рН. Из рис. 1.8 видно, что строение различных гидратов  $\text{Nd}(\text{НТА}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  различно. Существенная разница в температуре и характере дегидратации, несомненно, говорит и о неодинаковом строении комплексов в целом.

О разработанных в нашей лаборатории критериях допустимости перенесения рентгеноструктурных и других данных о строении твердого вещества на растворенные соединения речь идет в гл. 5—9.

Следует отметить, что, как правило, отождествление структуры растворенного и твердого соединения справедливо в том случае, когда твердый комплекс не участвует в прочных межмолекулярных контактах и имеет столь же «свободное» строение, как и в растворе. Это подразумевает и отсутствие сильного воздействия через водородные связи, например, внешнесферного катиона на комплексный анион и внешнесферного аниона на комплексный катион.

Очень важен в химии комплексных соединений вопрос о том, меняется ли КЧ и строение в целом комплексов данного состава по ряду РЗЭ. Даже для твердых комплексов изменение строения



в ряду РЗЭ прослежено для очень небольшого числа соединений: такие данные получены нами для комплексонов РЗЭ, β-дикетонатов и производных оксикислот. Известны также работы в этом направлении группы Хорда (незавершенные, к сожалению) и работы Асланова с сотрудниками.

В связи с этим важное значение имело определение структуры комплекса  $\text{NH}_4[\text{Er}(\text{ЭДТА})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ , выполненное в совместной работе нашей лаборатории и лаборатории кристаллохимии МГУ. Оказалось, что КЧ эрбия в этом комплексе равно 8, а ЭДТК гексадентатна. Таким образом, строение средних комплексов с ЭДТК в ряду РЗЭ в общем одинаково, лишь несколько уменьшается степень внутрисферной гидратации.

Попытка выяснения причин изменения КЧ в ряду комплексов РЗЭ с ЭДТК описана в гл. 9.

Очень сложен вопрос о постоянстве строения растворенных комплексов в ряду РЗЭ. Здесь можно отметить в основном две точки зрения. Полагают, что установленное во многих работах изменение ряда свойств растворов комплексов в ряду РЗЭ: вязкости, удельной теплоемкости, энтальпии и энтропии — связано с изменением КЧ не самих комплексов, а исходных акваионов. Дру-

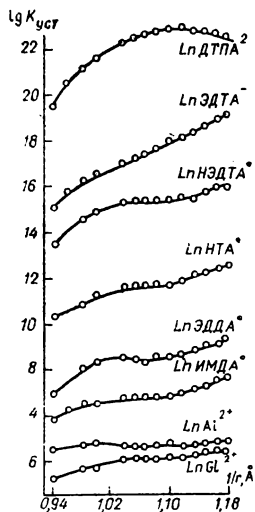


Рис. 1.9. Зависимость  $\lg K_{уст}$  от  $1/r(\text{Å}^{-1})$

гие считают, что, напротив, КЧ в акваионах постоянно, но меняется КЧ и, соответственно, строение самих комплексов (на основании результатов кинетических и термодинамических исследований). Экспериментальные факты, говорящие в пользу обеих гипотез, будут рассмотрены в последующих главах.

Основной характеристикой комплексов в растворе, несомненно, является экспериментально определяемая величина  $K_{уст}$ . Именно ход изменения этой величины, характеризующей распад комплекса в растворе на составляющие ионы, в зависимости от значения некоторого реального физического параметра указывает на постоянство или перестройку структуры комплексов в растворе.

На самом деле, как видно из рис. 1.9, ход  $K_{уст}$  с изменением величины обратного ионного радиуса ( $1/r$ ) для различных комплексов существенно неодинаков<sup>1</sup>. Можно выделить три группы соединений: наименее устойчивые комплексы меняют свою устой-

<sup>1</sup> Чаще рассматривается зависимость  $\lg K$  от атомного номера, что определенно физического смысла не имеет, поскольку величина  $K$  не находится в простой зависимости от заряда атомного ядра РЗЭ.

чивость немонотонно (НТК, ИМДК); комплексы более устойчивые (ЭДТК, ЭДДК) характеризуются прямолинейной зависимостью  $\lg K_{уст}$  от  $1/r$ ; высокоустойчивые комплексы вновь немонотонно изменяют свою устойчивость (ДТПК).

Каждую из кривых зависимости  $\lg K_{уст}$  от  $1/r$  можно составить из прямолинейных участков и участков с той или иной кривизной. Очевидно, что если бы строение растворенных комплексов в ряду РЗЭ не изменялось (т. е. комплексы имели бы одно и то же КЧ и тот же набор одинаково расположенных донорных атомов в координационном полиэдре данного типа), то  $\lg K_{уст}$  всех комплексов РЗЭ изменялись бы однотипно: либо прямолинейно, либо криволинейно. В этом случае ход  $K_{уст}$  зависел бы от строения акваионов, которые должны иметь в аналогичных условиях одно и то же строение независимо от природы лиганда.

Зависимость  $\lg K_{уст}$  от  $1/r$  обычно носит сложный характер. Следовательно, строение комплексов данного состава в общем случае в ряду РЗЭ неодинаково. Строение лиганда в различной степени влияет на строение комплексов отдельных элементов ряда РЗЭ.

Во многих случаях наблюдается симбатность в изменении свойств твердых и растворенных комплексов РЗЭ, в частности в изменении  $\lg K_{уст}$  и состава кристаллогидратов.

В случае комплексов РЗЭ с ЭДТК, для которых зависимость  $\lg K_{уст}$  от  $1/r$  близка к прямолинейной, есть основания предполагать неизменность строения растворенных средних комплексов с ЭДТК в ряду РЗЭ. Вероятно, с ростом  $1/r$  наблюдается усиление электростатического взаимодействия лиганда и центрального иона вследствие сближения  $Ln^{3+}$  и полусферы  $ЭДТА^{4-}$ .

Очень важные результаты принесло проведенное в МГУ исследование строения комплексов РЗЭ с ДТПК, которые характеризуются прямолинейным ростом  $\lg K_{уст}$  у легких РЗЭ и постоянством  $\lg K_{уст}$  у тяжелых РЗЭ. Ни одним из методов, препаративных и физико-химических, мы не смогли обнаружить изменение строения ни твердых, ни растворенных комплексов с ДТПК в ряду РЗЭ. Поэтому следует принять, что производные ДТПК, как и производные ЭДТК, не меняют своего строения (типа координации, КЧ и т. д.) в ряду РЗЭ. Как же тогда объяснить немонотонный ход  $\lg K_{уст}$  комплексов РЗЭ с ДТПК?

Вероятно, можно предложить следующее объяснение этой аномалии. При сферическом расположении  $ДТПА^{5-}$  вокруг иона  $Ln^{3+}$  в случае наиболее легких РЗЭ ( $La^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ) происходит постепенное<sup>1</sup> сближение лиганда и центрального иона по мере роста  $1/r$ , аналогичное тому, что было у производных ЭДТК.

Однако начиная с  $Sm^{3+}$  сфера уже замкнута, поэтому уменьшение размера  $Ln^{3+}$  не может привести к дальнейшему сближе-

<sup>1</sup> По-видимому, у  $La(ДТПА)^2$  оболочка лиганда еще не замкнута полностью и имеется зазор, который постепенно уменьшается у комплексов  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ .

нию  $Lp^{3+}$  и лиганда, в результате чего  $K_{уст}$  практически не меняют своего значения. Замыкание сферы ДТПК вполне возможно, потому что вдвое меньшая по длине углеводородная цепь ЭДТК образует полусферу вокруг  $Lp^{3+}$ .

Таким образом, если лиганд не слишком велик, расстояние между ним и ионом  $Lp^{3+}$  с ростом атомного номера РЗЭ постепенно уменьшается, и поэтому наблюдается прямолинейная зависимость  $\lg K_{уст}$  от  $1/r$  для ЭДТК, ЭДДК. Если же лиганд имеет низкую дентатность, его притяжение к иону  $Lp^{3+}$  быстро приводит к изменению структуры, например к изменению КЧ комплекса или состава координационной сферы. Этому изменению предшествует участок кривой с постоянным значением  $\lg K_{уст}$  в некотором интервале  $1/r$ . Когда структура изменилась и еще имеется возможность притяжения центрального атома и лиганда,  $\lg K_{уст}$  изменяются прямолинейно.

Лиганды с очень низкой и очень высокой дентатностью имеют только ограниченную возможность притягиваться к  $Lp^{3+}$ ; это приводит к постоянной  $\lg K_{уст}$ , а в конечном счете к изменению структуры комплекса. Только промежуточная дентатность (4—6) благоприятна для прямолинейного изменения  $\lg K_{уст}$  на всем участке  $1/r$  для всего ряда РЗЭ.

Для химии комплексов РЗЭ очень важен вывод, который следует из рис. 1.9: чем выше заряд иона лиганда, тем больше (по закону Кулона) изменяется устойчивость комплексов в ряду РЗЭ.

Таким образом, наиболее благоприятна для разделения смесей РЗЭ (наибольшая и постоянная разница в величинах  $\lg K_{уст}$  для соседних РЗЭ) система с линейным лигандом средней дентатности, образующим анионы с высоким зарядом.

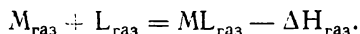
По-видимому, дальнейшие поиски новых возможностей практической и теоретической координационной химии РЗЭ надо принимать именно в этой области — среди комплексов, образованных органическими лигандами с дентатностью 4—6. Заряд лиганда должен быть по возможности более высоким.

Несмотря на то что многие важнейшие проблемы координационной химии РЗЭ до конца не решены, имеющиеся в настоящее время успехи в этой области способствуют их разрешению.

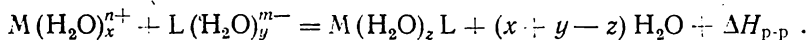
Глава 2  
**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ  
 ХАРАКТЕРИСТИКИ  
 КОМПЛЕКСОВ РЭЭ**

Термодинамические функции (ТДФ) являются важными характеристиками любых химических реакций. Знание их позволяет сделать выводы о направлении течения реакции, о прочности образующихся соединений, о происходящих структурных изменениях и т. д.

При образовании комплексного соединения типа  $ML$  абсолютная энергия координационной связи в газовой фазе равна ( $\Delta H_{\text{газ}}$ )



В водном растворе необходимо учесть гидратацию всех возможных частиц, а также теплоты гидратации



Константа устойчивости образующегося комплекса ( $K_{\text{уст}}$ ) связана с изменением свободной энергии системы  $\Delta G$  соотношением  $\Delta G^0 = -2,303 RT \lg K$ . Из термодинамики известно, что свободная энергия системы, в свою очередь, определяется энтальпийным ( $\Delta H$ ) и энтропийным ( $\Delta S$ ) вкладами

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0,$$

или

$$-2,303 \lg K = \frac{\Delta H^0 - T \Delta S^0}{2,303R}.$$

При изучении ТДФ комплексообразования в растворе стандартным состоянием считается раствор, содержащий 1 моль металла и 1 моль лиганда при постоянной ионной силе.

Термодинамическая устойчивость комплексов определяется энергией связи металл — лиганд и описывается константами устойчивости или окислительно-восстановительными потенциалами, относящимися к данному валентному состоянию ионов. При рассмотрении кинетической устойчивости учитывают скорости и ме-

ханизмы реакций комплексообразования. Устойчивые комплексы могут быть инертными в кинетическом смысле; неустойчивые комплексы, обычно лабильные, иногда могут быть и инертными.

### Изменение устойчивости комплексов в ряду PЗЭ

В ряду PЗЭ особый интерес представляет изучение зависимости  $\lg K_{уст}$  от атомного номера PЗЭ или, что более верно, от величины  $1/r$ , где  $r$  — радиус иона PЗЭ в Å. Так как энергия электростатического притяжения иона PЗЭ и отрицательно заряженного лиганда прямо пропорциональна  $1/r$ , то можно предположить, что в случае комплексов с чисто ионным типом связи зависимость  $\lg K_{уст}$  от  $1/r$  была бы линейной. В связи с этим становятся значимыми все отклонения от линейности в этой зависимости, так как они косвенно указывают на изменение типа связи в комплексах или на изменение в их структуре.

Если рассмотреть многочисленные данные литературы об устойчивости комплексов в ряду PЗЭ, то можно отметить в основном три типа зависимости  $\lg K_{уст}$  от  $1/r$  (рис. 1.9).

1. Монотонное повышение  $\lg K_{уст}$ .
2. Монотонное понижение устойчивости комплексов в иттриевой группе или постоянство  $\lg K_{уст}$ .
3. Сложный, часто  $s$ -образный ход кривой  $\lg K_{уст}$ .

Поскольку по ряду PЗЭ от La к Lu происходит регулярное уменьшение радиуса и предполагается преимущественно ионный тип связи в комплексах, то следовало бы ожидать линейную зависимость между величиной  $\lg K_{уст}$  и  $1/r$ . Почти для всех изученных лигандов такое соотношение наблюдается в комплексах легких PЗЭ (цериевая группа). Однако для ионов PЗЭ иттриевой группы монотонность в изменении  $\lg K_{уст}$  часто нарушается.

Надо отметить, что лиганды, попавшие по характеру изменения  $\lg K_{уст}$  в ту или иную группу, нельзя объединить каким-либо общим признаком, кроме образования по крайней мере одного хелатного цикла. Систематизировать лиганды по типу изменения констант устойчивости высших комплексов значительно труднее, чем по типу изменения  $\lg K_{уст}$  монокомплексов, так как при образовании высших комплексов большую роль начинают играть стерические факторы. Однако лиганды, как правило, остаются в своих прежних группах. Надо отметить, что для малоустойчивых комплексов характерен немонотонный ход зависимости  $\lg K_{уст}$  от  $1/r$ . Комплексы средней устойчивости, например с ЭДДК, имеют линейную зависимость  $\lg K_{уст}$  от  $1/r$ . Комплексам высокой устойчивости, например с ДТПК, отвечает немонотонный ход указанной зависимости.

Для низкодентатных лигандов притяжение иона  $Ln^{3+}$  к лиганду вызывает изменение координационного числа иона PЗЭ или изменение состава координационной сферы. Лиганды с очень

низкой или с высокой дентатностью имеют ограниченную возможность притягиваться к  $\text{Ln}^{3+}$ . Это приводит к постоянству констант устойчивости, а затем к изменению структуры комплекса. Замечено, что только промежуточная дентатность (4—6) благоприятна для прямолинейного изменения констант устойчивости комплексов.

Иттрий занимает необычное положение в различных группах лигандов. На основании простой электростатической модели иттрий должен помещаться между гольмием и туллем. Однако известны случаи, когда комплексы иттрия по устойчивости располагаются среди элементов цериевой группы.

Таким образом, при рассмотрении экспериментальных данных о константах устойчивости комплексов РЗЭ возникают три основные проблемы:

а) объяснение причины гадолиниевого излома; б) объяснение хода констант устойчивости в иттриевой группе; в) объяснение «миграции» иттрия в ряду РЗЭ.

Поскольку на устойчивость комплексов в ряду РЗЭ влияют в основном такие факторы, как изменение координационного числа, типа координации донорных атомов, стерических препятствий, которые, в свою очередь, обуславливают величины  $\Delta H$  и  $\Delta S$  комплексообразования, то выяснить истинный характер изменения констант устойчивости можно, лишь рассматривая энтальпийный и энтропийный вклады в  $\Delta G$ .

Из литературы известны константы устойчивости многих комплексов РЗЭ, но данные о ТДФ комплексообразования ионов РЗЭ немногочисленны. Это связано в первую очередь с тем, что прямое определение величин  $\Delta H$  часто затруднено, а  $\Delta S$  определить непосредственно, как известно, вообще невозможно. Поэтому часто выводы о величинах энтальпийного и энтропийного вкладов делают на основании расчета их по более доступным значениям  $\lg K$ . Значения  $\Delta H$  определяют экспериментально методом микрокалориметрии или косвенно рассчитывают по уравнению

$$2,303R \lg K = \Delta S^0 - \Delta H^0/T;$$

$$\Delta H^0 = [2,303RT_1T_2(\lg K_2 - \lg K_1)]/(T_2 - T_1).$$

При прямом определении  $\Delta H$  с помощью калориметра ошибка определения составляет  $\pm 5$  ккал/моль, что сопоставимо по порядку с самой определяемой величиной  $\Delta H$ . Поэтому прямой метод дает неточные результаты. При расчете  $\Delta H$  по данным зависимости  $\lg K_{\text{уст}}$  от  $1/T$  необходимо допущение, что сама величина  $\Delta H$  в данном интервале температур не зависит от  $T$ . Тогда интервал температур не должен быть очень большим, а сужение его вызывает дополнительные ошибки в определении  $\Delta H$ . Кроме того, для водных растворов интервал температур ограничен замерзанием и кипением раствора и не превышает  $100^\circ$ . Величину энтропийного вклада либо рассчитывают по указанному уравнению, либо, если предварительно найти  $\Delta G^0$ , находят из соотношения

$$\Delta S^0 = (\Delta H^0 - \Delta G^0)/T.$$

Изменения энтальпии  $\Delta H$  при комплексообразовании зависят главным образом от разницы в энергиях связи  $M-H_2O$  и  $M-L$ . Вода, окружающая ион металла, рассматривается в широком смысле, т. е. учитываются изменения не только в первичной гидратной оболочке, но и в последующих слоях растворителя. Это означает, что на изменении энтальпии сказывается нарушение структуры водородных связей, окружающих частицы растворенного вещества. Увеличению энтальпии способствует образование в значительной степени ковалентных и двойных связей металл — лиганд, а также стабилизация образовавшегося комплекса полем лигандов.

В реакциях комплексообразования изменения энтальпии обычно имеют порядок  $\sim 10$  ккал/моль. РЗЭ образуют комплексы средней устойчивости с логарифмами констант устойчивости 7—12, поэтому для комплексов РЗЭ величины  $\Delta H$  несколько ниже и составляют от +5 до —5 ккал/моль. Эти величины невелики, и определить их прямым калориметрическим методом трудно, так как ошибка калориметрических измерений лежит обычно в тех же пределах.

Известно, что при взаимодействии ионов металлов с монодентатными лигандами (как с ионными, так и нейтральными) величины  $\Delta H$  комплексообразования лежат в пределах от +5 до —5 ккал/моль, а для полидентатных лигандов они достигают —22 ккал/моль.

Изменение энтропии  $\Delta S$  отражает термодинамическую вероятность данного состояния системы (степень «неупорядоченности» в системе и связано с различными типами движения атомов и молекул, ограничениями их движения, а также изменением числа частиц в системе и их дегидратацией, сопровождающейся высвобождением молекул гидратной воды. Уменьшение числа частиц в системе всегда вызывает отрицательные изменения  $\Delta S$ , а выделение большого числа молекул воды связано с положительным изменением энтропии.

Оба этих процесса определяются силами, действующими между ионами металла и молекулами воды в гидратной оболочке, а также силами связи металл — лиганд, т. е. теми же причинами, которые обуславливают изменение энтальпии при комплексообразовании. Общее увеличение  $\Delta S$  обусловлено полной или частичной нейтрализацией заряда и освобождением молекул воды или какого-либо другого растворителя из сольватационной (гидратационной) сферы каждого из реагентов. Поэтому значения  $\Delta S$  при комплексообразовании с нейтральными лигандами часто бывают неблагоприятными ( $\Delta S < 0$ ).

При участии в комплексообразовании полидентатных лигандов уменьшение колебательной, вращательной, поступательной и

конфигурационной энтропии будет достаточно большим, но оно будет компенсироваться увеличением энтропии при вытеснении лигандами большого числа молекул воды из гидратных оболочек реагентов ( $\Delta S > 0$ ). Изменения  $\Delta S$  при комплексообразовании находятся в пределах от  $-2$  до  $+60$  э. е. Было отмечено, что при вытеснении одной молекулы воды из первичной гидратной оболочки иона металла выделяется около  $5,3$  э. е. на 1 моль воды, а образование каждого хелатного цикла сопровождается положительным изменением энтропии в  $16$  э. е. на каждый цикл.

Итак, изменение энтропии в ряду комплексов может быть обусловлено:

а) изменением состава комплекса; б) изменением конфигурационной энтропии без изменения состава комплекса; в) изменением упорядоченной структуры воды вокруг комплекса и иона металла; г) образованием хелатных циклов. В табл. 2.1 приведены ТДФ комплексообразования некоторых металлов с ЭДТК.

Как видно из табл. 2.1, ионы РЗЭ образуют комплексы с ЭДТК с наименьшим экзотермическим эффектом, но с наибольшим изменением энтропии, за счет чего константа устойчивости комплекса  $LaA^-$  достаточно велика (16 логарифмических единиц).

### Некоторые закономерности изменения ТДФ при комплексообразовании РЗЭ

На рис. 2.1 и 2.2 приведены некоторые данные о  $\Delta H$  и  $\Delta S$  комплексов РЗЭ, на основании которых можно сделать некоторые замечания.

#### Изменения энтальпии

- Комплексоны РЗЭ, как правило, экзотермичны;
- кривая зависимости  $\Delta H$  от  $1/r$  обычно имеет минимум, который для монокомплексов чаще всего находится в области неодима — самария, а для высших комплексов смещается в сторону тяжелых РЗЭ;
- на кривой зависимости  $\Delta H$  от  $1/r$  часто в иттриевой группе наблюдается максимум или постоянство.

#### Изменения энтропии

- В области легких РЗЭ изменения энтропии приблизительно постоянны;
- в середине ряда РЗЭ происходит резкое увеличение (реже уменьшение) величины  $\Delta S$ ;

Таблица 2.1

Термодинамические характеристики комплексов  $Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $La^{3+}$  с ЭДТК

Ион металла	$\Delta H^\circ$ , ккал/моль	$\Delta S^\circ$ , э. е.	$\Delta G^\circ$ , ккал/моль
$Ca^{2+}$	-6,6	+26,6	-14,4
$Cu^{2+}$	-8,2	+58,2	-25,2
$La^{3+}$	-2,8	+61,4	-20,8



в) во многих случаях в конце ряда РЗЭ наблюдается постоянство в изменении энтропии.

Как видно из рис. 2.1 и 2.2, кривые изменения  $\Delta H$  и  $\Delta S$  от  $1/r$  имеют немонотонный характер, причем наблюдается определенная симбатность изменений обеих ТДФ, если рассматривать их для одного и того же лиганда. Поскольку изменение изобарного

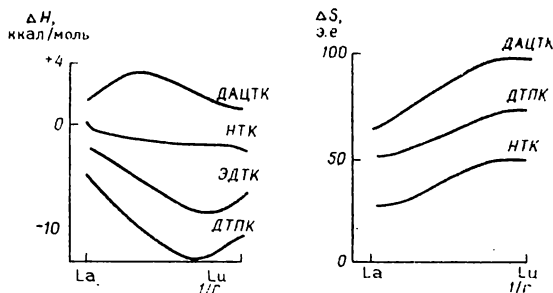


Рис. 2.1. Изменение  $\Delta H$  и  $\Delta S$  для некоторых комплексов редкоземельных элементов

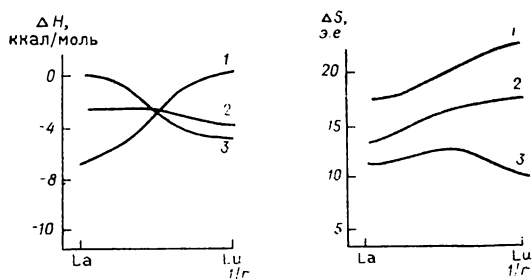


Рис. 2.2. Характер изменения  $\Delta H$  и  $\Delta S$  для моно- (1), ди- (2) и трис- (3) пиколинатов РЗЭ

потенциала или отвечающее ему изменение логарифма константы устойчивости комплекса зависит от соотношения  $\Delta H$  и  $\Delta S$ , то характер изменения  $\lg K$  по ряду РЗЭ может быть различным в зависимости от относительной доли энтропийного и энтальпийного вкладов. Так как теплоты реакций комплексообразования РЗЭ малы по абсолютной величине, а иногда даже положительны, что не способствует образованию комплекса, то следует сделать вывод, что устойчивость комплексов РЗЭ с органическими лигандами определяется главным образом энтропийным вкладом при комплексообразовании.

При изучении изменения величин  $\lg K$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$  от  $1/r$  в ряду РЗЭ для комплексов с различными лигандами было показано, что

группы зависимости различны для тяжелых и легких РЗЭ и практически не зависят от природы лиганда. Таким образом, изменения ТДФ определяются скорее свойствами центрального иона РЗЭ, чем свойствами лиганда.

При обсуждении данных об изменении ТДФ реакций комплексообразования РЗЭ в литературе нет единого мнения относительно влияния поля лигандов на устойчивость комплексов. Влияние поля лигандов сказывается в дополнительной стабилизации комплексов, обусловленной возникновением энергетических уровней с более низкой энергией в результате расщепления уровней центрального иона и образованием сигма-связывающих молекулярных орбиталей. Однако энергия стабилизации полем лигандов для ионов РЗЭ невелика и составляет около 100—250 см<sup>-1</sup>, тогда как для переходных *d*-элементов она достигает десятков тысяч см<sup>-1</sup>.

Яцимирский с сотрудниками считают, что отклонения в монотонной зависимости ТДФ от  $1/r$  можно объяснить разницей энергий экстростабилизации иона РЗЭ полем лиганда и полем воды в аквакомплексе

$$\Delta E = E_{L_n L_n} - E_{L_n(H_2O)_m}$$

Величина  $\Delta E$  может при этом иметь различный знак в зависимости от того, что больше:  $E_{L_n L_n}$  или  $E_{L_n(H_2O)_m}$ , которые для одного и того же лиганда определяются силой поля лиганда и силой поля воды.

При выяснении причин устойчивости комплексов РЗЭ важную роль играет проблема участия *f*-орбит иона РЗЭ в образовании координационной связи в комплексе. По-видимому, следует считать, что изменение доли участия *f*-орбит в образовании связей по ряду РЗЭ влияет на характер изменения ТДФ, но не является доминирующим фактором, поскольку не может объяснить *S*-образный ход кривой зависимости  $\Delta H$  от  $1/r$ . Истинный характер изменения энергии связи в результате участия *f*-орбит пока неизвестен. Тот факт, что иттрий, не имеющий *f*-орбит, по величине  $\Delta H$  комплексообразования обычно находится вблизи гольмия, можно объяснить тем, что в конце ряда РЗЭ *f*-орбит, как правило, не принимают участия в комплексообразовании.

Другой подход к объяснению хода величин  $\Delta H$  и  $\Delta S$  по ряду РЗЭ состоит в обсуждении состояния гидратации иона РЗЭ. Так. Ставлей с сотрудниками считают, что ход  $\Delta H$  определяется влиянием по крайней мере двух факторов. Во-первых, значения  $\Delta H$  становятся более отрицательными с уменьшением гидратации иона РЗЭ. Во-вторых, на ход  $\Delta H$  влияет изменение степени гидратации ионов РЗЭ в середине ряда, сопровождающееся уменьшением теплоты гидратации комплекса.

Наиболее полное обсуждение свойств трехвалентных гидратированных ионов РЗЭ дано Спеддинггом с сотрудниками. ими изучено изменение по ряду РЗЭ таких свойств, как коэффициенты

активности, числа переноса, теплоты гидратации, теплоты разведения, парциальные молярные объемы.

Во всех случаях, рассмотренных этими авторами, отсутствовало простое изменение свойств с уменьшением радиуса ионов РЗЭ. Напротив, по свойствам ряд РЗЭ четко подразделялся на две подгруппы. Причиной этого, по Спеддингу, является изменение конфигурации молекул растворителя при переходе от легких РЗЭ к тяжелым, причем Спеддинг основывается на простой электростатической модели, согласно которой по мере уменьшения радиуса РЗЭ должна увеличиваться поляризация растворителя вокруг иона металла. Облако поляризованных молекул растворителя должно изменяться регулярно с изменением ионного радиуса, если не происходит изменения пространственной конфигурации облака.

Однако с уменьшением радиуса появляется возможность изменения в упаковке или координации слоя растворителя, находящегося в контакте с ионом металла. Такое изменение через водородные связи, особо прочные в случае молекул воды, будет влиять на структуру следующих за первой гидратной оболочкой слоев растворителя. Нарушение упорядоченной структуры воды вокруг ионов металла при этом будет вызывать большие изменения энтропии при образовании комплекса. Величина энтропии при этом будет зависеть главным образом от числа молекул воды, освобожденных из упорядоченной структуры.

Полиидентатный лиганд способен вытеснить из гидратной оболочки металла несколько молекул воды, поэтому для таких лигандов энтропийный вклад будет значительным, а устойчивость комплексов — высокой. При этом потеря собственной колебательной, вращательной или поступательной энергии этим полиидентатным лигандом будет меньше увеличения энтропии молекул воды.

Затрата энергии на разрушение гидратной оболочки более или менее компенсируется энергией образования связи металл — лиганд. При введении в комплекс более одного лиганда энтропийные вклады должны уменьшаться, так как взаимодействие комплекса с растворителем меньше, чем взаимодействие иона металла с растворителем (рис. 2.2).

Структурные изменения облака растворителя в ряду РЗЭ будут влиять как на  $\Delta S$ , так и на  $\Delta H$ . Таким образом, эта простая модель объясняет не только немонотонный ход величин  $\Delta H$  и  $\Delta S$  комплексов РЗЭ в зависимости от  $1/r$ , но также и некоторые отмеченные закономерности изменения этих функций для разных стадий комплексообразования.

Один из подходов к объяснению изменения ТДФ при комплексообразовании РЗЭ был использован Беттсом, Дилингером с сотрудниками и состоит в оценке парциальных молярных энтропий комплексов по ряду РЗЭ.

Терешиным была сделана попытка объединить различные подходы к объяснению изменения ТДФ в комплексах РЗЭ. По гипотезе Терешина предполагается, что все изученные лиганды по

своим размерам больше молекулы воды и присоединение к иону РЗЭ каждого координированного атома лиганда должно вызывать отщепление более одной молекулы воды. Это особенно важно для тяжелых РЗЭ иттриевой группы, так как при уменьшении размера иона РЗЭ начинает отщепляться большое число молекул воды. Влияние увеличения степени дегидратации может быть более постепенным, поскольку удаление молекул воды происходит и из внешних гидратных оболочек комплексов. Это должно привести к сглаживанию кривых зависимости  $\Delta H$  и  $\Delta S$  от  $1/r$ .

Из гипотезы Терешина следует, что в середине ряда РЗЭ при увеличении числа освободившихся молекул воды должно произойти возрастание энтропии. Тогда увеличится и  $\Delta H$ , так как затрата энергии на отщепление воды будет больше.

Из литературы известно, что ионы тяжелых РЗЭ вторым лигандом дегидратируются полностью. Поэтому третий лиганд присоединяется с меньшей долей  $\Delta S$  и  $\Delta H$ , чем для легких РЗЭ. Отмечено, что для иттриевых РЗЭ соблюдается соотношение  $\Delta H_1 > \Delta H_2 > \Delta H_3$ . Для легких РЗЭ, где дегидратация примерно эквивалентна присоединению атомов лиганда,  $\Delta H$  должно быть постоянно для всех ступеней комплексообразования (рис. 2.2). Как указывает Терешин, для проверки правильности такого предположения интересно было бы получить полные ТДФ реакций комплексообразования РЗЭ с лигандами малого размера, близкого к размеру молекул воды, например, с ионом гидроксила.

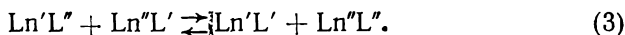
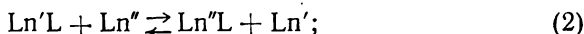
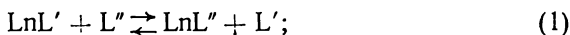
Итак, можно сделать следующие выводы.

1. Изменение устойчивости комплексов в ряду РЗЭ определяется в первую очередь энтропийным вкладом.

2. Изменения энтропии комплексов в ряду РЗЭ связаны с перестройкой гидратной оболочки иона РЗЭ, что указывает на изменение структуры комплексов по ряду РЗЭ.

**Глава 3**  
**КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**  
**КОМПЛЕКСОВ РЗЭ,**  
**ОБРАЗОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИМИ**  
**ЛИГАНДАМИ**

Кинетические свойства комплексов, в том числе образованных РЗЭ, можно оценивать, определяя механизм и константы скорости реакций обмена лигандами (1), центральными ионами (2) или так называемого двойного обмена (3):

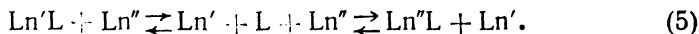
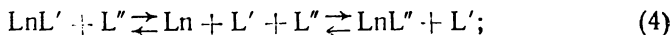


**1. Классификация механизмов**  
**обменных реакций**

Реакция обмена лигандами (1) называется реакцией нуклеофильного замещения и обозначается  $S_N$ . Реакция обмена центральными ионами называется<sup>1</sup> реакцией электрофильного замещения и обозначается  $S_E$ .

Нуклеофильность и электрофильность — кинетические, а не термодинамические характеристики. Считают, например, хорошим нуклеофильным реагентом те лиганды, которые быстро вступают в реакции замещения, а не те, которые образуют комплексы с высокой термодинамической устойчивостью.

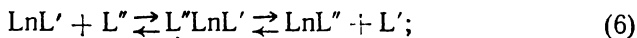
Различают диссоциативный и ассоциативный механизмы реакции нуклеофильного и электрофильного замещения. Диссоциативный механизм обозначают как  $S_{N1}$  (4) или как  $S_{E1}$  (5)



<sup>1</sup> Классификация по Ингольду.

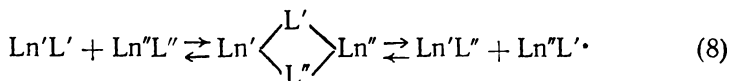
Он включает медленную стадию диссоциации (частичной или полной) исходного комплекса с высвобождением центрального иона или иона лиганда с последующим быстрым образованием нового комплекса. Таким образом, возникающее на первой стадии реакции промежуточное соединение — так называемый интермедиат — при реакциях замещения типа  $S_N1$  и  $S_E1$  имеет координационное число на единицу меньше, чем исходное соединение.

Ассоциативный механизм обозначают как  $S_N2$  (6) или как  $S_E2$  (7)



Из уравнений (6), (7) видно, что возникающий при таком замещении интермедиат  $Ln'LLn''$  или  $L'LnL''$  характеризуется большим координационным числом, чем исходный комплекс. Скорость-определяющей при ассоциативном механизме является стадия бимолекулярной реакции образования ассоциата.

Кроме описанных иногда предполагают и другой механизм замещения, например «четырёхцентровый» механизм замещения, возникающий, в частности, при реакциях «двойного» обмена (3):



При таком механизме интермедиат включает оба лиганда и оба центральных иона. По-видимому, в случае редкоземельных комплексов четырехцентровый механизм осуществляется редко, поскольку образование интермедиатов такого типа обычно отмечается для ковалентных комплексов, очень медленно диссоциирующих. Протеканию реакции (8) способствует также проведение обмена в несольватирующих растворителях, где отсутствие сольватации делает свободные ионы очень неустойчивыми, что еще более подавляет диссоциацию комплексов.

Очевидно, что для реализации реакции (8) необходимо, чтобы лиганды имели свободные донорные группы или могли часть их высвободить, а центральные ионы были координационно ненасыщены или могли высвободить координационные места, например, за счет десольватации.

Считают, что для доказательства диссоциативного механизма  $S_N1$  или  $S_E1$  необходимо экспериментально обнаружить интермедиат с пониженным координационным числом. Напротив, ассоциативный механизм  $S_N2$  или  $S_E2$  констатируют, если обнаружена зависимость скорости замещения от характера (природы) и концентрации «входящего», т. е. замещающего, нуклеофильного или электрофильного агента.

Однако необходимо учитывать, что интермедиат с пониженным координационным числом (механизм  $S_N1$  и  $S_E1$ ) может иметь

крайне малое время жизни, поэтому его экспериментальное обнаружение часто очень трудная задача. Зависимость скорости реакции от концентрации «входящего» иона при типе реакции замещения  $S_N2$  и  $S_E2$  также может не всегда проявляться, поэтому в общем случае отнесение реакций замещения к реакциям ассоциативного или диссоциативного типа может быть неоднозначным.

Часто для распознавания типа реакции замещения полезно варьировать стереохимию «входящего» иона, растворитель и т. д.

По-видимому, довольно редки реакции замещения, которые могут быть отнесены только к одному типу: ассоциативному или диссоциативному. Например, если ассоциативный интермедиат непрочен, его образование лишь мало сказывается на кинетических характеристиках процесса.

В последнее время ряд авторов выделяют среди диссоциативных мономолекулярных реакций тип  $S_N1$  (lim), для которых доказано образование интермедиата с пониженным координационным числом, и тип  $S_N1$ , к которому относят реакции, подчиняющиеся закономерностям диссоциативного механизма, но интермедиат для них не обнаруживается, хотя требованиям механизма  $S_N2$  эта реакция подчиняется не полностью.

Для обоих типов —  $S_N1$  и  $S_E1$  (lim) — скорость процесса определяется разрывом связи в исходном комплексе.

В реакциях типа  $S_N2$  (lim) скоростьюопределяющей является только стадия образования связи с «входящим» лигандом. В реакциях типа  $S_N2$  скоростьюопределяющими являются как стадия разрыва связи в исходном комплексе, так и стадия образования связи в новом комплексе.

Басоло и Пирсон в монографии «Механизмы неорганических реакций» для реакций нуклеофильного замещения приводят следующую классификацию типов реакций замещения (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Типы реакций нуклеофильного замещения

$S_N1$ (lim)	$S_N1$	$S_N2$	$S_N2$ (lim)
Степень разрыва связи в скоростьюопределяющей стадии реакции			
Большая	Большая	Заметная	Очень малая
Степень образования связи в скоростьюопределяющей стадии реакции			
Очень малая	Очень малая	Заметная	Большая
Доказательства образования диссоциата			
Определенные	Неопределенные	Отсутствуют	Отсутствуют
Доказательства образования ассоциата			
Отсутствуют	Отсутствуют	Неопределенные	Определенные

Известно, что установленная на опыте зависимость скорости замещения от концентрации реагентов может быть использована для выяснения механизма протекания реакции. Однако это не всегда так. Например, в случае, когда лигандом является молекула воды (в неводных растворах молекула растворителя) и реализуется механизм  $S_N2$ , в растворах умеренной концентрации замещение лиганда на воду будет реакцией псевдопервого порядка. Это связано с тем, что концентрация молекул воды, присутствующих в большом избытке, будет постоянной величиной.

Важные сведения о механизме замещения лигандов могут дать наблюдения за изменениями скорости реакций замещения, которые происходят при систематическом изменении какого-либо параметра, характеризующего частицу комплекса (заряд центрального иона и лиганда, их размеры и др.). Поскольку скорость реакции замещения при механизме  $S_N1$  будет определяться процессом разрыва связи металл — лиганд и разделением зарядов, а при механизме  $S_N2$  — как разрывом, так и образованием новой связи, то изменения размера и заряда частиц, образующих комплекс, а также внедряющегося лиганда будут по-разному влиять на оба указанных типа реакций. В табл. 3.2 согласно Басоло и Пирсону приведены ожидаемые изменения скорости реакции замещения лиганда для механизмов  $S_N1$  и  $S_N2$ .

Таблица 3.2

Влияние заряда и размера частицы на скорость реакции замещения

Изменяющаяся частица	Происходящие изменения	Скорость реакции $S_{N1}$	Скорость реакции $S_{N2}$
Центральный ион металла	возрастает положительный заряд	уменьшается	противоположные эффекты
	возрастает размер иона	возрастает	возрастает
Внедряющийся лиганд	возрастает отрицательный заряд	не зависит	возрастает
	возрастает размер лиганда	не зависит	уменьшается
Замещаемый лиганд	возрастает отрицательный заряд	уменьшается	уменьшается
	возрастает размер лиганда	возрастает	противоположные эффекты
Остальные лиганды	возрастает отрицательный заряд	возрастает	уменьшается
	возрастает размер лиганда	возрастает	уменьшается



Если все параметры сохраняются постоянными, а увеличится положительный заряд центрального иона металла-комплексообразователя, то разрыв связи металл — лиганд затрудняется, а образование такой связи облегчается. Вследствие этого скорость замещения будет уменьшаться при механизме  $S_N1$ , когда в медленной стадии происходит разделение зарядов. При механизме  $S_N2$  уменьшение тенденции к разрыву связи металл — замещаемый лиганд будет компенсироваться увеличением тенденции к образованию связи металл — внедряющийся лиганд.

Возрастание размера центрального иона будет независимо от механизма увеличивать скорость реакции замещения. Это обусловлено ослаблением механизма  $S_N1$  и увеличением вероятности присоединения внедряющегося лиганда к исходному комплексу, что существенно для механизма  $S_N2$ .

Увеличение отрицательного заряда и размера внедряющегося лиганда не оказывает влияния на скорость реакции при механизме  $S_N1$ , но соответственно увеличивает и уменьшает скорость при механизме  $S_N2$ .

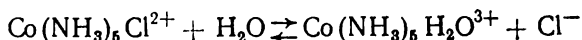
Скорость реакции замещения независимо от ее механизма уменьшается с увеличением отрицательного заряда замещаемого лиганда. Это связано с упрочнением связи металл — замещаемый лиганд, причем образование новой связи при этом будет затрудняться из-за уменьшения эффективного положительного заряда центрального иона.

Возрастание размера замещаемого лиганда облегчает разрыв связи, что должно увеличивать скорость процесса диссоциации. Однако при механизме  $S_N2$  будет одновременно понижаться вероятность вхождения внедряющегося лиганда в сферу комплекса, что будет в какой-то степени компенсировать первый эффект, и результирующее влияние на скорость реакции будет невелико.

Возрастание отрицательного заряда внутрисферных лигандов, не участвующих в реакции замещения, должно облегчать разрыв связи отрицательно заряженной группы или диполя с комплексом и, как следствие, ускорять процесс диссоциации (процесс  $S_N1$ ). Однако это будет затруднять внедрение отрицательно заряженного реагента во внутреннюю сферу комплекса, что частично компенсирует первый эффект при механизме  $S_N2$ .

Возрастание размеров внутрисферных лигандов, не участвующих в реакции замещения, при прочих равных условиях должно увеличивать скорость реакции  $S_N1$  и тормозить скорость реакции  $S_N2$ , так как в первом случае протекание медленной стадии связано с уменьшением КЧ комплекса, а во втором — с увеличением.

Приведенные в табл. 3.2 критерии могут быть использованы и для установления механизма реакций замещения лиганда. Так, известно, что скорость реакции акватации



описывается уравнением реакции первого порядка

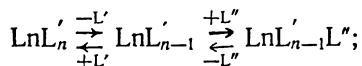
$$v = k [\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}^{2+}].$$

При переходе от монохлорпентаммина  $\text{Co}(\text{III})$  к монобромпентааммину  $\text{Co}(\text{III})$  константа скорости реакции акватации возрастает, что говорит в пользу механизма  $S_{\text{N}}1$ . Этот вывод согласуется с тем фактом, что скорость большинства реакций замещения лигандов в комплексах  $\text{Co}(\text{III})$  не зависит от природы входящей группы.

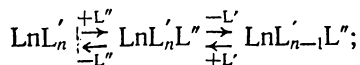
Еще Гринберг указывал на то, что классификация Ингольда, разработанная применительно к соединениям углерода, не охватывает всего разнообразия путей, по которым могут идти реакции замещения в комплексных соединениях. Чтобы понять, почему это может происходить, полезно представить бимолекулярную реакцию в растворе с точки зрения теории столкновений. Так как перенос энергии в конденсированной фазе происходит быстро, то могут встречаться случаи кажущейся бимолекулярности реакции: лиганд может вступать в контакт с комплексом, который затем получает энергию, достаточную для диссоциации. Новая молекула лиганда вступает в комплекс, не внося какого-либо значительного вклада в активацию. Он просто занимает подходящее положение в пределах сольватной оболочки. Таким образом, распространенная классификация механизмов замещения включает реакции, которые кажутся бимолекулярными в прямом стехиометрическом смысле, но их, по-видимому, следует отнести к мономолекулярным реакциям на основании их тонкого механизма.

Лэнгфорд и Грей предложили следующую классификацию механизмов замещения лигандов. Они считают, что «стехиометрически» возможно различить три простых пути обмена лигандами.

*D*-диссоциативный — когда уходящая группа теряется в первой стадии, образуя интермедиат с меньшим КЧ:



*A*-ассоциативный — когда вступающий лиганд добавляется в первой стадии, давая интермедиат с большим КЧ:



*I*-взаимный обмен — согласованный путь, так как одновременно уходящая группа перемещается из внутренней координационной сферы во внешнюю, а вступающая группа — из внешней во внутреннюю.

Определяющей характеристикой для взаимного обмена является отсутствие интермедиата, в котором изменялось бы первоначальное КЧ металла:  $\text{LnL}'_n \dots \text{L}'' \rightarrow \text{LnL}'_{n-1}\text{L}'' \dots \text{L}'$ . Авторами были найдены три возможных механизма, число которых умень-

шилось бы до двух, если бы главным критерием была выбрана молекулярность процесса.

Для классификации тонких механизмов замещения делают различие между реакциями, на энергию активации которых значительно влияет вступающая группа, и реакциями, энергия активации которых определяется требованиями диссоциации.

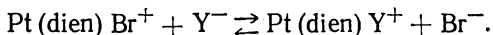
Таблица 3.3

Зависимость кинетических параметров комплексов Pt (II) от природы входящего лиганда (Y<sup>-</sup>)

Y <sup>-</sup>	$K_2 \cdot 10^4, \text{ м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	Итог наблюдений
OH	0	увеличение величин $K_2$ для комплекса Pt(dien) Br <sup>+</sup>
Cl	8,8	
Pu	33	
NO <sub>2</sub>	37	
NH <sub>3</sub>	77	
J	2300	
SCN	4300	
SC (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	8300	

Реакции будут различаться по ассоциативному и диссоциативному способам активации, а соответствующие категории механизма — обозначаться *A* и *D*. Очевидно, критерием, на основании которого можно различить механизмы *A* и *D*, является влияние входящей группы на скорость ряда родственных замещений. Одно из наиболее важных требований ассоциативного механизма — это обяза-

тельность больших различий в реакционной способности разных вступающих групп. Многочисленными исследованиями установлено, что такое явление наблюдается, например, при замещениях в квадратно-плоских соединениях Pt(II). В табл. 3.3 приведены величины констант скорости второго порядка для протекающей в водных растворах реакции



Из табл. 3.3 можно сделать вывод о том, что реакции квадратно-плоского комплекса Pt(II) чувствительны к природе вступающей группы; следовательно, здесь имеет место реакция типа *A*.

Исследования реакции замещения октаэдрических комплексов Co(III) показали, что большинство этих реакций имеет первый порядок относительно концентрации комплексов и нулевой — относительно концентрации входящего лиганда. В комплексах Co(III) входящая группа оказывается наиболее слабо связанной в переходном состоянии и не вносит значительного вклада в энергию активации. Такое переходное состояние ожидается в процессах с активацией диссоциативного типа; следовательно, здесь имеет место реакция *D*.

Реакции *I* могут иметь переходные состояния *a* и *d*. Переходное состояние *a* в процессах *I* должно обнаруживать значительное связывание как вступающей, так и уходящей группы, причем вступающая группа должна играть существенную роль в определении его энергии.

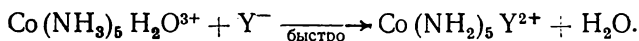
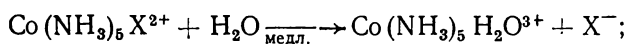
*d* — переходное состояние реакции *I* со слабым связыванием

как вступающей, так и уходящей группы (связь в действительности может быть не очень слабой). Процессы  $I$  обозначаются как  $I_a$  и  $I_d$ .

Рассмотрим более подробно процессы замещения в октаэдрических комплексах. Все октаэдрические системы характеризуются общим стерическим фактором, благодаря которому для лигандов, близких по свойствам, должно существовать лиганд-лигандное отталкивание. Возможности образования  $\sigma$ -связей в октаэдрических комплексах уже использованы. Теоретически можно предвидеть, что реакции замещения в октаэдрических комплексах должны протекать по крайней мере в большинстве случаев по диссоциативному механизму, так как оба фактора, особенно стерический, способствуют протеканию процессов  $d$ .

Действительно, многочисленными исследованиями (в частности исследованиями Басоло и Пирсона) было показано, что реакции октаэдрических комплексов кобальта протекают в соответствии с процессами  $D$  и  $I_d$ . Исследования реакций замещения комплексов типа  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}$  (где  $\text{X}^- = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$ ), показали, что эти реакции проходят в две стадии.

В первой стадии исходный анионный лиганд замещается молекулой воды, затем во второй стадии молекула воды замещается вступающим во внутреннюю сферу комплекса анионным лигандом. Первая стадия медленная и определяет скорость процесса (кислотный гидролиз)



Было обнаружено при изучении реакций замещения в октаэдрических комплексах кобальта (III), что ни в одном случае не происходит прямого замещения одного анионного лиганда другим.

Какими методами определяется принадлежность реакции гидратации к процессам  $d$ ? Ясно, что если размеры лигандов, окружающих центральный катион металла, увеличиваются, скорость процессов  $a$  должна уменьшаться, наоборот, процессы  $d$  могут значительно ускоряться.

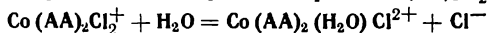
Стерические эффекты в реакциях серии комплексов транс- $\text{Co}(\text{AA})_2\text{Cl}_2^+$  (AA обозначает бидентатный лиганд, производный от этилендиамина) исследовались Пирсоном. В табл. 3.4 приводятся полученные им результаты определения скорости замещения водой первого хлорид-иона. Эти результаты легко объяснить, если предположить, что реализуется механизм  $d$ .

Было изучено также влияние общего заряда на скорость процесса замещения лигандов, которое легко предсказать для механизмов. Если в переходном состоянии разрывается большое коли-

чество связей и на уходящей группе появляется отрицательный заряд, то возрастание общего положительного заряда на комплексе будет увеличивать энергию активации и, таким образом, уменьшать скорость процесса. Сложнее предсказать влияние заряда комплекса на процесс *a*. Увеличивающийся заряд будет, вероятно, содействовать нуклеофильной атаке, но, по-видимому, влияние заряда окажется небольшим. Например, для реакций

Таблица 3.4

Скорость первой стадии гидратации *транс*-Co (AA)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> при 25°C



AA	$k \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$
H <sub>2</sub> N—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —NH <sub>2</sub>	0,32
H <sub>2</sub> N—CH <sub>2</sub> CH (CH <sub>3</sub> )—NH <sub>2</sub>	0,62
<i>d</i> , <i>l</i> -H <sub>2</sub> N—CH (CH <sub>3</sub> )—CH (CH <sub>3</sub> )—NH <sub>2</sub>	1,5
<i>мезо</i> -H <sub>2</sub> N—CH (CH <sub>3</sub> )—CH (CH <sub>3</sub> )—NH <sub>2</sub>	42
H <sub>2</sub> N—C (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —C (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —NH <sub>2</sub>	мгновенно

комплексов Pt(II), для которых установлен механизм *a*, эффект заряда незначителен.

В табл. 3.5 представлены данные, которые иллюстрируют роль заряда комплекса в некоторых реакциях кислотного гидролиза.

Таким образом, при изменении заряда комплекса константы скорости реакции гидратации изменяются в 100—1000 раз. Скорость замещения уменьшается с возрастанием общего заряда. Этот факт трудно объяснить для реакций типа *a*, но он вполне согласуется с представлениями о реакциях типа *d*. Интересно сопоставить классификационные схемы Ингольда и Ленгфорда — Грея. Механизм *A* замещения лигандов по Ингольду следовало бы назвать S<sub>X</sub>2. Это процесс, в котором стадия, определяющая скорость его, является бимолекулярной.

Механизм *D* имеет мономолекулярную стадию, определяющую скорость процесса, и соответствует процессу S<sub>N</sub>1. Однако в схему Ингольда не укладываются те случаи, когда присоединение или отщепление уходящей группы является важной чертой процесса, но при этом нет доказательств существования интермедиата с увеличенным или уменьшенным координационным числом.

В схеме же Грея это механизмы *I<sub>a</sub>* и *I<sub>d</sub>*. Кроме того, классификация Грея не связывает тип реакции с нуклеофильностью лиганда, что очень важно. Действительно, при реакциях замещения в комплексах *d*-переходных элементов может проявляться как нуклеофильность, так и электрофильность лигандов (особенно в

случае л-акцепторных лигандов —  $\text{Fe}(\text{CO})_6$ ). Тем не менее обозначения Ингольда, к которым очень привыкли химики, имеют пока что большую распространенность.

Таблица 3.5

Влияние заряда комплекса на скорость обмена лигандами

Комплекс	Замещаемый лиганд	Константа скорости, $\text{с}^{-1}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$6,7 \cdot 10^{-6}$
<i>Транс</i> - $\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)\text{Cl}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$2,2 \cdot 10^{-6}$
<i>Транс</i> - $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2^+$	$\text{Cl}^-$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
<i>Цис</i> - $\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$1,4 \cdot 10^{-6}$
<i>Транс</i> - $\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$4,0 \cdot 10^{-7}$
<i>Цис</i> - $\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+$	$\text{Cl}^-$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
<i>Транс</i> - $\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+$	$\text{Cl}^-$	$3,2 \cdot 10^{-5}$
<i>Транс</i> - $\text{Co}(\text{en})_2\text{NO}_2\text{Cl}^+$	$\text{Cl}^-$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
<i>Цис</i> - $\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)\text{Cl}^+$	$\text{Cl}^-$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}$	$\text{Br}^-$	$6,3 \cdot 10^{-6}$
<i>Транс</i> - $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}$	$\text{Br}^-$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
<i>Транс</i> - $\text{Co}(\text{en})_2(\text{Br}_2)^+$	$\text{Br}^-$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
<i>Транс</i> - $\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)\text{Br}^+$	$\text{Br}^-$	$4,0 \cdot 10^{-3}$

## 2. Классификация комплексов по скорости обменных реакций

Принято считать, что в случае лабильных комплексов, центральный ион в которых характеризуется электронной оболочкой типа инертного газа, обменные реакции протекают со скоростью, которая ограничивается лишь скоростью диффузии одного иона к другому. Она зависит от заряда иона и его размеров (электростатические характеристики). Это диффузионно-ограниченные реакции.

Если электронные оболочки не полностью сформированы, то возникают ковалентные соединения, скорость обменных реакций для которых определяется не только электростатическими характеристиками, но и особенностями электронного строения центрального иона и лиганда.

Комплексы, замещение лигандов которых происходит медленно, называются инертными. Согласно Таубе, инертными являются комплексы, у которых реакция замещения лиганда не достигает равновесия в течение 1 мин. К числу инертных комплексов отно-

сится большинство комплексов переходных металлов с незаполненными *d*-оболочками. Комплексы таких металлов, как медь, цинк, кадмий, ртуть (*d*-подуровень заполнен), обычно лабильны. Систематическое изучение констант скоростей реакций замещения молекул воды в аквакомплексах большого числа одно-, двух- и трехвалентных ионов металлов проведено Эйгеном. Эйген установил, что среди реакции ионов металлов в водных растворах можно выделить три хорошо различающиеся категории.

а) Реакции образования комплексов катионами щелочных и щелочноземельных металлов, характеризующиеся очень большими скоростями, которые зависят от природы вступающего лиганда. Константы скорости реакций больше, чем  $10^7 \text{ с}^{-1}$ , для всех лигандов и несколько отличаются для различных лигандов. У этих реакций стадией, определяющей скорость замещения лигандов, является стадия присоединения лиганда (механизм  $S_N2$ ).

б) Реакции группы катионов, включающей большинство двухвалентных металлов первого переходного ряда и  $Mg^{2+}$ , а также некоторые реакции трехзарядных ионов РЗЭ. Эти реакции имеют константы скорости меньше, чем  $10^7 \text{ с}^{-1}$ . Константы скорости этих реакций не зависят от природы входящего лиганда. Скорость процесса лимитируется стадией отщепления уходящего лиганда. Следовательно, здесь наблюдается механизм  $S_N1$ .

в) Реакции небольшого количества катионов (сюда входят  $Be^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ), которые характеризуются еще меньшими скоростями замещения лигандов ( $10^2 \text{ с}^{-1}$  для  $Be^{2+}$  и  $10^1 \text{ с}^{-1}$  для  $Al^{3+}$ ). Лимитирующей стадией является процесс гидролиза внутрисферной молекулы воды, приводящей к образованию ОН-группы, замещаемой на лиганд. Скорость реакции замещения при этом зависит от основности лиганда, входящего во внутреннюю координационную сферу.

Реакции первой группы можно изучить лишь с сильно комплексообразующими лигандами, такими как ЭДТК, НТК и аденозинтрифосфат, которые замедляют реакции замещения. Эйген предполагает, что стадией, определяющей скорость процесса, является замещение нескольких молекул воды полидентатным лигандом.

### 3. Экспериментальные методы изучения скорости обменных реакций

В настоящее время имеется много экспериментальных методов изучения реакций замещения и обмена. Эти методы можно подразделить на три группы в зависимости от величин скоростей изучаемых реакций.

Для характеристики этих методов указывают время протекания реакции наполовину.

а) «статические» методы ( $T_{1/2} \sim \text{мин}$ );

б) «поточные» методы или методы быстрого смешивания ( $T_{1/2}$  от 1 мин до  $10^{-3}$  с);

в) релаксационные методы ( $T_{1/2} \leq 10^{-1}$  с).

Статические методы можно считать классическими; в них реагирующие вещества смешивают просто сливанием растворов реагирующих соединений в одном сосуде и ход реакции затем контролируют во времени, изучая какие-либо физические или химические характеристики (например светопоглощение, выделение газа, изменение pH, изотопный обмен). В поточных методах также применимы многие обычные способы контроля за изменением концентрации, используемые в статических методах. Релаксационные методы новы, и область их применения к изучению механизмов превращений быстро расширяется. Эти методы включают как основной этап нарушение состояния равновесия в очень короткие промежутки времени (обычно резким повышением температуры — «температурный скачок» — или давления). Затем происходит восстановление состояния равновесия, причем для регистрации состояния системы используют, например, спектрофотометрическую аппаратуру. Релаксационные методы могут состоять в непрерывном возмущении равновесия при помощи ультразвуковых колебаний или радиочастотных сигналов в магнитном поле (ЯМР). Последние методы пригодны для изучения наиболее быстрых реакций (Эйген).

Для комплексов  $3d$ -переходных металлов делались попытки объяснить ту или иную закономерность в изменении скоростей обменных взаимодействий при изменении строения реагирующих частиц. Для лантанидов даже такого качественного подхода, основанного на методах теории кристаллического поля (ТКП) или молекулярных орбиталей (МО), до настоящего времени не разработано.

Априорный анализ скоростей обменных реакций лантанидов, произведенный Эйгеном, позволяет предполагать, что эти скорости в среднем должны быть больше, чем у  $3d$ -производных, но меньше, чем у чисто ионных комплексов. Это должны быть «быстрые» реакции (но не очень быстрые).

Имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные указывают на правильность априорной оценки. Подавляющее большинство изученных обменных реакций для комплексов РЗЭ принадлежит к числу быстрых. Поэтому экспериментальные данные о кинетике обменных реакций комплексов РЗЭ могут быть получены всеми перечисленными выше методами — и классическими, и струйными, и релаксационными. Конечно, предпочтительность каждого из таких методов определяется спецификой изучаемой реакции. В частности, Бударин рекомендует использовать релаксационные методы для изучения кинетики простых по механизму, очень быстрых процессов, а струйные методы — для исследования более медленных, но и более сложных по механизму обменных реакций.



#### 4. Расчетные методы изучения кинетики обменных реакций

а) **Метод сегментов Маржерума.** Метод основан на предположении, что при ассоциативной обменной реакции скорость обмена лимитируется стадией внутримолекулярных превращений в тройном ассоциате, причем происходит последовательное раскрытие сегментов лиганда. Устойчивость промежуточных соединений оценивается по устойчивости координированных сегментов, рассматриваемых изолированно.

б) **Анализ кинетических уравнений.** Анализируется зависимость общей скорости процесса от концентрации реагирующих веществ для всех возможных механизмов процесса. Наибольшая трудность состоит в выводе полного кинетического уравнения для каждого механизма в отдельности.

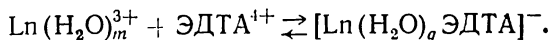
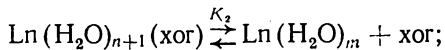
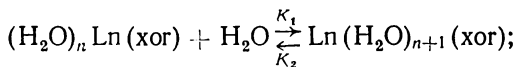
Существуют упрощенные методы, в частности метод «графов».

в) **Метод фрагментирования.** Изучают кинетику и механизм реакции с участием лигандов, наиболее сложные из которых могут быть представлены как сумма более простых. При этом следует учитывать, что комбинация разных методов, расчетных и экспериментальных, дает наиболее надежную информацию. Кроме того, полезно помнить, что реакции обмена лигандами протекают по более простому механизму, чем реакции замещения центрального иона или реакции двойного обмена.

#### 5. Кинетика реакций нуклеофильного замещения в комплексах РЗЭ

Рассмотрим несколько реакций нуклеофильного замещения в комплексах РЗЭ, кинетика которых изучена.

а) **Обмен комплекса РЗЭ, образованного ксиленоловым оранжевым (хор) и ионом ЭДТА<sup>4-</sup>**



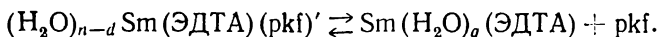
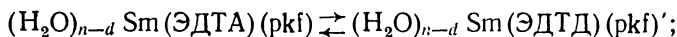
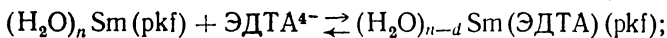
Упрощенное кинетическое уравнение запишется так:

$$v = \frac{K_1 K_2 [(H_2O)_n Ln(xor)]}{K_2 + K_1}.$$

Это диссоциативный механизм, так как константа скорости не зависит от [ЭДТА<sup>4-</sup>]. Диссоциации комплекса предшествует увеличение КЧ комплекса за счет присоединения H<sub>2</sub>O, но эта стадия не лимитирует процесса в целом.

**б) Обмен комплекса самария, образованного пирокатехиновым фиолетовым (pkf).** Наблюдается первый порядок реакции по окрашенному комплексу  $\text{Sm}(\text{pkf})$ . Кинетические кривые выпрямляются в полулогарифмических координатах, эффективная константа скорости вычисляется по углу наклона кривых.

Показано, что обмен протекает по ассоциативному механизму



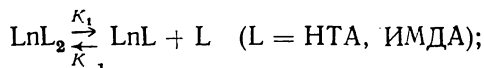
Кинетическое уравнение запишется так:

$$v = K_{\text{эф}} [(\text{H}_2\text{O}) \text{Sm}(\text{pkf})] [\text{ЭДТА}];$$

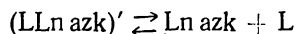
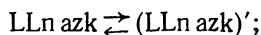
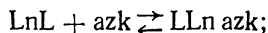
$$K_{\text{эф}} = \frac{K_1 K_2 K_3}{K_2 K_3 + K_{-1} K_3 + K_{-1} K_2}.$$

**в) Реакция взаимодействия комплексонов РЗЭ (с ализаринкомплексом (azk)).** На кинетических кривых наблюдается два участка:

быстрое протекание диссоциации



медленное протекание ассоциации



(azk — ализаринкомплексон).

Общее кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$v = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4 [\text{LnL}_2] [\text{azk}]}{K_2 K_3 K_4 (\text{azk}) + K_{-1} K_3 K_4 [\text{L}] + K_{-1} K_{-2} K_4 [\text{L}] + K_{-1} K_{-1} K_3}.$$

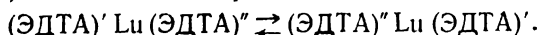
В начальный момент времени, когда  $[\text{azk}] \gg [\text{L}]$ , кинетическое уравнение упрощается

$$v = K_1 [\text{LnL}_2].$$

Для конечного участка кинетической кривой справедливо уравнение

$$v = K_1 K_2 K_3 K_4 \frac{[\text{LnL}_2] [\text{azk}]}{[\text{L}]}.$$

**г) Реакция обмена лигандом в системе  $\text{Lu}(\text{III}) - \text{ЭДТК}$  (метод ЯМР).** В системе все время был избыток ЭДТК



Можно предположить, что две молекулы ЭДТК различны по дентатности и способу связывания в комплекс. Расчет по методу сегментов показал, что лимитирует стадия раскрытия второго глицинового цикла первой клешни ЭДТА<sup>4-</sup>. Экспериментально найденное (19,5 и 19,4 с<sup>-1</sup>) и рассчитанное по уравнению  $K = K_2 K_1 K_b C_c K_{равн}$  значение константы скорости (47 с<sup>-1</sup>) удовлетворительно совпадают.

Обсуждение приведенных здесь реакций облегчается, если принять во внимание классификацию лигандов, предложенную Бударинным, согласно которой полидентатные лиганды могут быть «гибкими», «полужесткими», «блокирующими» и «жесткими». Комплексы, образованные гибкими лигандами (ЭДТК, НТК, ИМДК), характеризуются обилием механизмов обмена и большой скоростью обмена. Полужесткие лиганды (ЦДТК) придают комплексам малую скорость обмена и ограничивают число возможных механизмов обмена. Блокирующие лиганды — это очень объемные молекулы типа резорцин-комплексона. Атака центрального иона в таком случае невозможна. Поэтому реакции текут по диссоциативному механизму и с малой скоростью. К жестким лигандам относят соединения типа порфирина. Для порфириновых комплексов характерно одновременное замыкание и размыкание всех связей, причем скорости обмена очень малы.

Из приведенного материала следует, что на кинетику нуклеофильного замещения в комплексонатах РЗЭ влияет строение уходящего лиганда.

А. Если уходит блокирующий лиганд с дентатностью более четырех, например ксиленоловый оранжевый, то реализуется диссоциативный механизм. Блокирующий лиганд имеет много донорных атомов, и связи рвутся все одновременно. Этот скоростьопределяющий этап и регистрируется струйным методом.

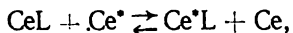
Б. Если уходит жесткий лиганд (с дентатностью меньше 4), то реакции протекают по ассоциативному механизму, например, так обменивается на ЭДТА пирокатехиновый фиолетовый в комплексах РЗЭ. При этом скорость всего процесса лимитируется стадией одновременного разрыва всех связей лиганда с центральным ионом.

В. Если уходит гибкий лиганд, то не возникает особых стерических препятствий при образовании промежуточных ассоциатов. Обмен идет по ассоциативному механизму.

## 6. Реакции электрофильного замещения в комплексах РЗЭ

Для РЗЭ, а также переходных металлов эти реакции изучены хуже, чем реакции нуклеофильного замещения.

В работах Гленворта с сотрудниками рассмотрен обмен



где  $Ce^*$  — трехзарядный катион радиоактивного церия;  $L^{n-}$  — ГЭЭДТА<sup>3-</sup>, ЭДТА<sup>4-</sup>, ЦДТА<sup>4-</sup>, ДТПА<sup>5-</sup>. Для ГЭЭДТА и ЭДТА кинетическое уравнение ( $20^\circ C = 0,1$ ) имеет вид

$$v = K [H^+] [CeL],$$

где ГЭЭДТА =  $23,1 \cdot 10^4$  л/моль·мин;  $K_{ЭДТА} = 9,410^4$  л/моль·мин. Для ЦДТА кинетическое уравнение сложное

$$v = K_1 [H^+] [CeL] + K_2 [CeL] + K_3 [Ce] [CeL],$$

где  $K_1 = 3,9 \cdot 10^3$  л/моль·мин;  $K_2 = 4,2 \cdot 10^{-3}$  мин<sup>-1</sup>;  $K_3 = 5,61$  л·моль<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>. По-другому, но тоже сложно протекает реакция для ДТПА

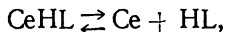
$$v = K_1 [CeL] [H^+]^2 + K_2 [Ce] [CeL],$$

где  $K_1 = 3,0 \cdot 10^3$  л·моль<sup>-2</sup>·мин<sup>-1</sup>;  $K_2 = 1,61$  л·моль<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>.

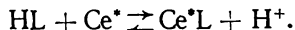
Работа Гленворта — одна из первых кинетических работ в области комплексонов РЗЭ. Она показала, что скорости обмена хоть и велики, но вполне измеримы обычными методами.

Константы скорости различных по типу обменных реакций некорректно сравнивать между собой. Можно сравнивать лишь скорости обмена, протекающего в сравнимых условиях, но не константы, измеряемые в таком случае в различных единицах. Однако, несмотря на разницу в кинетических уравнениях, Гленворт сравнивает скорости реакций для разных комплексонов и делает заключение, что скорость обменной реакции возрастает по мере понижения термодинамической устойчивости комплекса. Интересно, что с изменением строения комплексона меняется вид кинетического уравнения, а следовательно, и механизм обмена.

Реакции для ГЭЭДТА и ЭДТА с  $v = [H^+] [CeL]$  имеют первый порядок как по  $[H^+]$ , так и по  $[CeL]$ . Полагают, что медленно образуется ассоциат  $CeL + H^+ \rightleftharpoons CeHL$ , который затем быстро диссоциирует:



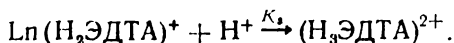
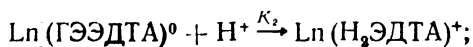
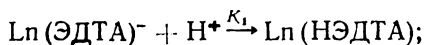
а далее так же быстро реагирует с  $Ce^*$  в растворе



Будариным рассмотрены следующие реакции электрофильного замещения:



где  $L_n^{3+} = La, Pr$ , а исходный рН = 6—9,5. Струйный метод с кондуктометрической регистрацией позволил так представить механизм обмена катионами РЗЭ и  $H^+$ :

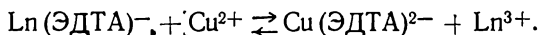


Оказалось, что медленная стадия реакции имеет первый порядок относительно концентрации ионов водорода. Было сделано предположение о протекании трех реакций, а не одной, так как эффективная константа скорости реакции при изменении значений рН от 0,5 до 3,5 изменяется. Бударин предполагает, что лимитирует стадия присоединения второго протона, поскольку, с его точки зрения, в этом интервале рН образуется комплекс  $Ln(H_2ЭДТА)^+$ . Следует отметить, что это вопрос спорный: кислоты  $HLn(ЭДТА)$ ,  $H_2Ln(ЭДТА)^+$ ,  $H_3Ln(ЭДТА)^{2+}$  являются сильными и области рН их образования, конечно, перекрываются.

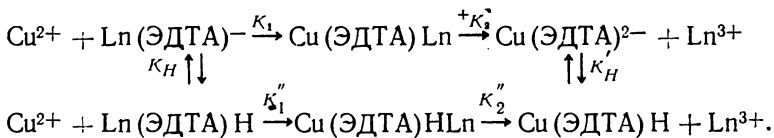
По нашему мнению, изменение эффективной константы скорости с рН определяется не изменением состава комплекса, а изменением его структуры. В частности, в разбавленных растворах, с которыми работал Бударин, соединение  $HLn(ЭДТА)$  не существует, оно полностью диссоциирует ( $K_{дис} = 10^{-2}$ ) на ион  $H^+$  и  $Ln(ЭДТА)^-$ . При большом содержании  $H^+$  в растворе эта диссоциация может быть подавлена и образуется молекула комплексной кислоты  $H[Ln(ЭДТА)]$  с протоном на кислороде карбоксила. При еще большей концентрации  $H^+$ , по-видимому, протон перемещается на азот и образуется некомплексная соль  $LnH(ЭДТА)$ , обладающая бетанной структурой. Таким образом, количество  $H^+$ , добавленных в систему, еще не определяет состава комплекса, хотя и существенно влияет на его строение.

Дипротонированный комплекс состава  $Ln(H_2ЭДТА)^+$ , как он записан у Бударина, не должен бы иметь комплексной природы, так как оба атома азота  $ЭДТА^{4-}$  заблокированы протонами и хелатные циклы при этом разрушились бы.

#### б) Реакция обмена $Ln(ЭДТА)^-$ с акваионом меди(II)



Показано, что обмен протекает по реакции первого порядка относительно  $[Ln(ЭДТА)^-]$ . Эффективная константа не зависит от  $[Cu^{2+}]$  и растет при увеличении кислотности раствора



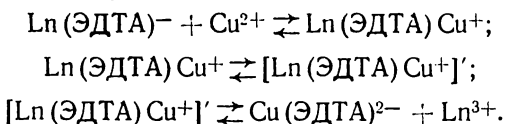
Кинетическое уравнение при этом запишется так:

$$v = \frac{d[Cu(ЭДТА)^{2-}]}{dt} = \frac{dA_{640}}{dt} = \frac{K_2 [H^+] [Ln(ЭДТА)^-]}{k_H},$$

где  $A_{640}$  — оптическая плотность раствора при 640 нм (длина волны, характеризующая поглощение

$$Cu(ЭДТА)^{2-} \cdot K_{эф} = \frac{[H^+]}{(K_2''/K_H)}.$$

Бударин предполагает, что реакция протекает по сложному ассоциативному механизму



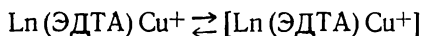
В ряду РЗЭ цериевой подгруппы скорость обмена  $\text{Ln}^{3+}$  в  $\text{Ln}(\text{ЭДТА})^-$  на  $\text{Cu}^{2+}$  при pH 4 и  $\mu=0,1$  уменьшается от La к Gd (табл. 3.6).

Таблица 3.6

Зависимость кинетических характеристик реакций обмена центральным ионом в этилендиаминтетраацетатах меди и РЗЭ от природы РЗЭ

Ln	K, с <sup>-1</sup>		E*, ккал/моль	ΔS*, э. е.
	20°C	40°C		
La	1,25	2,64	5,6±0,3	37±4
Ce	0,86	1,90	8,2±0,4	31±3
Pr	0,61	1,92	11,9±0,5	19±2
Nd	0,38	1,12	11,9±0,5	21±3
Sm	0,32	1,10	12,8±0,6	17±2
Gd	0,24	0,85	13,2±0,6	16±2

Анализ по методу Маржерума показал, что в стадии



самой медленной является стадия раскрытия второго глицинового цикла в первой иминодиацетатной клешне ЭДТА-та РЗЭ.

**в) Реакция замещения  $\text{Pr}^{3+}$  на  $\text{Fe}^{3+}$  в комплексах.** С ксиленовым оранжевым изучалась стоп-методом с СФ-регистрацией. Рассматривался только начальный (10%-ное изменение концентраций) участок кинетической кривой, поэтому во всех опытах наблюдалась линейная зависимость оптической плотности от времени.

По величине tg угла наклона этого прямолинейного участка кривой определялась эффективная константа скорости реакции. Константа скорости не зависит от  $[\text{Pr}^{3+}]$  (в виде  $\text{Pr xог}$ ) и прямо пропорциональна  $[\text{Fe}^{3+}]$ . Максимальное значение константа скорости имеет при pH 3.

В зависимости от pH меняется состояние иона железа в растворе. Наиболее реакционно способен ион  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ .

При  $\text{pH} < 2$  реакция идет по диссоциативному механизму

$$v = \frac{K_1 K_2 [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] [\text{Pr xог}]}{K_2 [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] + K_1 [\text{Pr}^{3+}]} ;$$

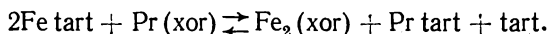
при  $pH > 2$  — по ассоциативному механизму

$$v = \frac{K_4 K_5 [Fe(OH)^{2+}] [Pr\ xor]}{K_5 + K_{-4}}$$

Обсуждение механизма реакций электрофильного замещения позволяет прийти к заключению, что реакции с «блокирующими» лигандами протекают медленно и по диссоциативному механизму. Напротив, реакции с «гибкими» лигандами текут быстро по ассоциативному механизму.

## 7. Реакции двойного обмена

Механизм этих реакций наиболее сложен. Вероятно, они включают стадии как нуклеофильного, так и электрофильного замещения. Как правило, в литературе кинетические уравнения не приводятся. Примером может служить изученная Будариним реакция обмена тартрата Fe(III) с комплексом  $Pr^{III}xor$

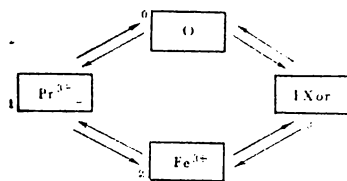


Метод исследования — резкая остановка струи с СФ-регистрацией. Константа скорости, вычисленная по  $tg$  угла наклона прямой, построенной в координатах  $A \perp t$ , зависит от  $pH$ , прямо пропорциональна  $[Fe^{3+}]$ , прямо пропорциональна  $[Pr(xor)]$  и не зависит от  $[Pr^{3+}]$ . Порядок реакции относительно винной кислоты меняется от первого до нулевого (при избытке  $H_2tart$ ).

По мнению Бударина, элементарные стадии обмена можно представить схемой.

Ярлыки	Уравнения реакции	Кинетические уравнения
$v_{01}$	$Pr(xor) \rightleftharpoons Pr^{3+} + xor$	$v_1 = k_1 [Pr(xor)]; v_{-1} = k_{-1} [Pr(xor)]$
$v_{12}$	$Pr^{3+} + Fe\ tart \rightleftharpoons Pr\ tart + Fe^{3+}$	$v_2 = k_2 [Pr^{3+}] [Fe\ tart]$
$v_{23}$	$Fe^{3+} + xor \rightleftharpoons Fe(xor)$	$v_{-2} = k_{-2} [Pr\ tart] [Fe^{3+}]$
$v_{30}$	$Fe(xor) + Fe\ tart \rightleftharpoons Fe(xor)\ tart$	$v_3 = k_3 [Fe^{3+}] [xor]$
$v_{10}$	$Pr^{3+} + tart \rightleftharpoons Pr\ tart$	$v_{-3} = k_{-3} [Fe(xor)]$
$v_{20}$	$Fe\ tart \rightleftharpoons Fe^{3+} + tart$	$v_4 = k_4 [Fe(xor)] [Fe\ tart]$
		$v_{-4} = 0$
		$v_1 = k_1 [Pr] [tart]$
		$v_{-1} = k_{-1} [Pr\ tart]$
		$v_2 = k_2 [Fe\ tart]$
		$v_{-2} = k_{-2} [Fe^{3+}] [tart]$

Этим стадиям отвечает граф

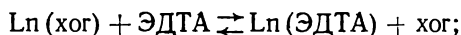


В этом графе обсуждены все вероятные диссоциативные механизмы. Изучаемой реакции отвечают маршруты  $v_{01}v_{12}v_{23}v_{30}$ ;  $v_{01}v_{10} + v_{02}v_{23}v_{30}$  и  $v_{01}v_{10} + v_{03}v_{30}$ .

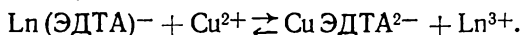
## 8. Практическое использование кинетических особенностей комплексов РЗЭ

а) **В аналитической химии.** Будариним и Яцимирским разработан метод количественного анализа двух-, трех- и даже некоторых четырехкомпонентных (La, Ce, Nd, Gd) смесей РЗЭ, основанный на анализе кинетических кривых двух обменных реакций:

а) нуклеофильного замещения



б) электрофильного замещения



В частности, последняя реакция использовалась для анализа четырехкомпонентной смеси по методу пропорциональных уравнений, который состоит в следующем. Если в системе параллельно протекает несколько реакций первого порядка, в результате которых образуется одно и то же окрашенное соединение (в данном случае  $\text{Cu}(\text{ЭДТА})^{2-}$ ), фиксируемое спектрофотометрически, то оптическая плотность системы изменяется во времени в соответствии с уравнением

$$A_t = A^I(1 - e^{-K_1 t}) + A^{II}(1 + e^{K_2 t}) + A^{III}(1 + e^{K_3 t}) + A^{IV}(1 + e^{K_4 t}).$$

Для получения данных о количественном составе системы необходимо решить систему уравнений, в которые войдут данные измерения  $N$  значений  $A_t$  для различных моментов времени  $t$ .

Автор метода полагает, что на базе спектровизора и компьютера может быть сконструирован прибор, быстро анализирующий любые четырехкомпонентные РЗЭ — смеси с высокой степенью точности.

б) **Для разделения смесей РЗЭ.** Кинетические факторы оказывают сильное воздействие на ход процессов разделения смесей



РЗЭ, в которых участвуют комплексные соединения. Можно рассмотреть процессы разделения, в которых замедленная кинетика обменных процессов играет отрицательную роль, и должны быть разработаны меры по устранению кинетических затруднений. С другой стороны, можно рассчитывать на повышение эффективности процессов разделения, если будут найдены процессы, где только часть компонентов смесей РЗЭ инертна к обмену, другая же часть лабильна.

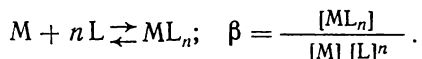
По-видимому, разница в кинетических характеристиках комплексонов цериевых и иттриевых РЗЭ является положительным фактором при групповом разделении всей суммы РЗЭ на цериевые и иттриевые элементы с помощью ЭДТК. В то же время инертность комплексонов РЗЭ иттриевой подгруппы к обмену служит препятствием для получения хороших результатов при ионообменной очистке этих элементов. Лабильность систем с цериевыми РЗЭ, по нашему мнению, связана с образованием полиядерных ассоциатов, электрофильного обмена  $[Ln'ЭДТА Ln'']^{2+}$ , тогда как для системы с иттриевыми РЗЭ такие полиядерные комплексы не обнаруживаются, и их отсутствие может обуславливать инертность системы. Мы предложили лабилизировать системы с ЭДТК в случае иттриевых РЗЭ путем введения дополнительных лигандов из группы оксикислот. При этом образуется ассоциат, например  $Ln(ЭДТА)Cit^{4-}$ .

Изучение кинетики комплексообразования РЗЭ только начинается, и, по-видимому, в этой области будут обнаружены новые практически и теоретически важные аспекты.

Глава 4  
ИЗУЧЕНИЕ  
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ  
В РАСТВОРЕ  
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ  
МЕТОДОМ

Метод потенциометрического титрования

Чтобы количественно охарактеризовать процесс комплексообразования в растворе, необходимо определить константу устойчивости образующегося комплекса или константу равновесия соответствующей реакции



Для определения констант равновесия или констант устойчивости применяются различные физико-химические методы: спектрофотометрия, потенциометрия, полярография, поляриметрия, метод растворимости и др. При расчете констант устойчивости основной задачей исследователя является определение равновесных концентраций, входящих в выражение константы устойчивости или константы равновесия.

В методе потенциометрии расчет равновесных концентраций основан на применении уравнения Нернста  $E = E^0 + RT/nF \ln C_i$ , связывающего концентрацию вещества с потенциалом электрода, обратимого относительно данного вещества. В потенциометрическом методе используются различные индикаторные электроды. Например, для определения концентрации ионов  $H^+$  можно использовать: водородный, хингидронный, платиновый электроды; для определения концентрации не связанных в комплекс ионов металла  $M^{n+}$  используют металлические электроды, амальгамные электроды, а также специальным образом изготовленные селективные электроды. Концентрацию комплекса  $ML_n$  можно иногда найти по потенциалу электрода, обратимого относительно данного комплекса. Концентрация не связанных в комплекс лигандов  $L$  определяется с помощью электрода II рода типа  $Ag(S_2O_3)_3^{3-}/S_2O_3^{2-}$ . В качестве электрода сравнения служат обычно каломельный и платиновый электроды.

Основное преимущество метода потенциометрического титрования при определении констант устойчивости состоит в том, что он позволяет определять равновесные концентрации веществ в широком интервале их концентраций. Кроме того, метод потенциометрического титрования располагает хорошо разработанными способами расчета констант устойчивости.

Рассмотрим кратко этапы развития метода потенциометрии в его приложении к изучению реакций комплексообразования. В конце XIX в. Нернстом было выведено основное уравнение потенциометрии. Бодлендером в 1902—1904 гг. с помощью медного электрода были определены константы устойчивости простейших комплексов меди. Одновременно (в 1903 г.) аналогичная работа была выполнена Ойлером. Значительный вклад в теорию расчета констант устойчивости был сделан Нильсом Бьеррумом, который ввел важнейшую для расчета констант устойчивости «функцию Бьеррума»

$$\bar{n} = (C_L - \Phi L) / C_M, \quad (1)$$

где

$$\Phi = 1 + H/K_n + H^2/K_n K_{n-1} + \dots + H^n/K_n K_{n-1} \dots K_1 \quad (2)$$

и  $K_n$  — « $n$ »-я константа кислотной диссоциации  $n$ -основной кислоты  $H_nL$ .

Расчетные методы, впервые предложенные Н. Бьеррумом, интенсивно развивались в 40-х годах Я. Бьеррумом, Леденом, Фроуеусом и в 50-х годах Шварценбахом, Мартеллом, Чабереком. Мы не будем рассматривать различные расчетные «функции комплексообразования», а остановимся на расчете констант устойчивости по методу Бьеррума.

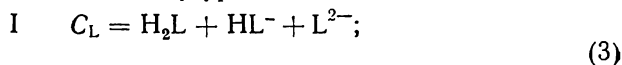
В простейшее выражение константы устойчивости  $\beta_1 = ML/M \cdot L$  входят три неизвестные величины, которые трудно, а часто и невозможно определить одновременно. При рН-метрическом титровании можно найти рН раствора, что позволяет рассчитать с помощью констант диссоциации лишь равновесную концентрацию лиганда, не связанного в комплекс, если лиганд — слабая кислота. Это происходит потому, что ионы  $H^+$  могут быть связаны лишь с ионами  $L^{n-}$ , входящими в выражение  $\beta_n$ , если не образуются протонированные формы  $MHL_n$ . Любое изменение концентрации  $L^{n-}$ , связанное с вовлечением  $L^{n-}$  в комплексы  $ML_n$  или с образованием форм  $H_nL$ , немедленно сказывается на равновесном значении рН раствора.

Рассмотрим, как практически определяют константы устойчивости комплексов. Прежде чем рассчитать константы устойчивости комплексов, необходимо в аналогичных условиях найти константы кислотной диссоциации соответствующего лиганда, так как часто это слабая кислота, например, типа  $H_2L$ .

## Определение констант кислотной диссоциации лиганда

**Методика титрования.** Готовят раствор, содержащий определенное количество кислоты  $H_2L$ , нитрата или хлорида калия для создания требуемой постоянной ионной силы, причем обычно ионная сила не превышает 0,1. Объем раствора равен 50 или 100 мл. Раствор помещают в термостатированную ячейку и титруют щелочью  $KOH$ , перемешивая раствор током азота или воздуха (если нет опасности окисления). Результаты титрования (объем добавленной щелочи и соответствующее значение  $pH$ ) заносят в таблицу и строят график в тех же координатах.

**Расчет констант диссоциации.** Чтобы найти по данным  $pH$ -метрического титрования константы кислотной диссоциации  $K_1$  и  $K_2$  лиганда  $H_2L$ , составляют систему уравнений



Уравнение I является уравнением баланса и включает лиганд L во всех его формах. Можно записать уравнение I в виде  $C_L = L^{2-} + \Phi$ , где  $\Phi$  определяется соотношением (2).

Уравнение III — так называемое уравнение электронейтральности раствора, в котором левая часть является суммой концентраций всех катионов, присутствующих в растворе, а правая — всех анионов. В этом уравнении «a» — отношение, определяемое как

$$a = M_{щ} v_{щ} / M_{H_2L} v_{H_2L},$$

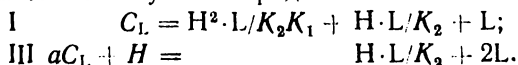
где  $M_{щ}$  — концентрация раствора щелочи, моль/л ( $KOH$  или  $NaOH$ );  $v_{щ}$  — объем добавленной щелочи, мл;  $M_{H_2L}$  — концентрация раствора кислоты  $H_2L$ , моль/л;  $v_{H_2L}$  — объем кислоты, мл.

Если кислоту  $H_2L$  берут в твердом виде, то в знаменатель для выражения  $a$  входит число молей кислоты  $H_2L$ . Произведение  $aC_L^+$  выражает «степень оттитрованности» кислоты  $H_2L$  и численно равно концентрации катионов  $K^+$  или  $Na^+$ , внесенных в раствор со щелочью. В уравнении III не учитываются ионы нейтрального электролита, внесенного в раствор для создания заданной ионной силы, так как значения концентраций катионов и анионов равны и взаимно уничтожаются в уравнении электронейтральности. Концентрацией анионов  $OH^-$  для  $pH < 8$  можно пренебречь.

Введем в систему уравнений (3) искомые константы кислотной диссоциации лиганда  $H_2L$  —  $K_1$  и  $K_2$

$$K_1 = \frac{H \cdot HL}{H_2L}; \quad K_2 = \frac{H \cdot L}{HL}. \quad (4)$$

Для простоты записи опустим заряды ионов



Выразим  $L$  из I и III уравнений системы

$$L = \frac{C_L}{H^2/K_1 K_2 + H/K_2 + 1} = \frac{aC_L + H}{H/K_2 + 2}, \quad (5)$$

или

$$L = C_L/\Phi = (aC_L + H)/(2 + H/K_2).$$

Из равенства (5) можно получить уравнение с двумя неизвестными ( $K_1$  и  $K_2$ )

$$\frac{1}{K_1} \left[ \frac{H(aC_L + H)}{C_L - aC_L - H} \right] + K_2 \left[ \frac{aC_L + H - 2C_L}{H(C_L - aC_L - H)} \right] = 1. \quad (6)$$

Это уравнение типа  $X/K_1 + Y/K_2 = 1$ . В нем неизвестны  $K_1$  и  $K_2$ . Коэффициенты при неизвестных,  $X$  и  $Y$ , можно рассчитать для каждой точки кривой рН-метрического титрования, так как величины  $a$  и рН (или  $[H^+]$ ) являются текущими координатами такой кривой, а  $C_L$  задается исходными условиями и изменяется лишь с разведением по формуле

$$C_L = \frac{C_L^0 V_{p=pa}^0}{V_{p=pa}^0 + V_{шт}}$$

Константы  $K_1$  и  $K_2$  можно найти по уравнению (6) различными способами. Можно построить график так называемой «прямой в отрезках», т. е. наносить на график точки с координатами ( $X$ ,  $Y$ ). Тогда отрезки, отсекаемые такой прямой на осях координат, численно равны  $1/K_1$  (по оси  $X$ ) и  $K_2$  (по оси  $Y$ ). Можно составлять уравнения (6) для отдельных точек и решать их попарно. Но общим и наиболее рациональным методом решения является, конечно, метод наименьших квадратов (МНК), МНК позволяет максимально использовать все данные титрования, что обеспечивает наибольшую точность определения, а также рассчитать ошибки определения констант  $K_1$  и  $K_2$ .

Когда расчеты  $K_1$  и  $K_2$  выполняются на ЭВМ по известной программе, химику-экспериментатору надо только свести результаты титрования в таблицу с графами: (1)  $V$  мл щелочи; (2) рН, а также представить исходные данные —  $C_L^0$ ,  $V$  раствора,  $M$  щелочи. Однако часто значения  $K_1$  и  $K_2$  приходится рассчитывать без ЭВМ. Поэтому мы рассмотрим основные этапы расчета  $K_1$  и  $K_2$  по МНК с помощью уравнения (6).

Для каждой  $i$ -й точки кривой титрования с координатами ( $a_i$ , рН $_i$ ) и концентрацией  $C_L(i)$  получим условное уравнение

$$X_i \frac{1}{K_1} + Y_i K_2 = 1. \quad (7)$$

Всего таких уравнений  $i$ . Неизвестные  $1/K_1$  и  $K_2$  находят из системы нормальных уравнений вида

$$\begin{cases} \frac{1}{K_1} A + K_2 AB = \varphi_1; \\ \frac{1}{K_1} AB + K_2 B = \varphi_2, \end{cases} \quad (8)$$

где  $A$ ,  $B$ ,  $AB$ ,  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  находят из коэффициентов условных уравнений по формулам

$$\begin{aligned} A &= \sum_i X_i^2; & AB &= \sum_i X_i Y_i; & \varphi_1 &= \sum X_i; \\ B &= \sum_i Y_i^2; & & & \varphi_2 &= \sum Y_i. \end{aligned} \quad (9)$$

Таким образом,

$$\frac{1}{K_1} = \frac{\begin{vmatrix} \varphi_1 & AB \\ \varphi_2 & B \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} A & AB \\ AB & B \end{vmatrix}}, \quad K_2 = \frac{\begin{vmatrix} A & \varphi_1 \\ AB & \varphi_2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} A & AB \\ AB & B \end{vmatrix}}. \quad (10)$$

Ошибка в расчете  $K_1$  и  $K_2$  находят по формулам

$$\mu_{1/K_1} = \sqrt{\frac{\sum_i \xi_i^2}{G_A (n-m)}}, \quad \mu_{K_2} = \sqrt{\frac{\sum_i \xi_i^2}{G_B (n-m)}}, \quad (11)$$

где

$$\begin{aligned} \sum_i \xi_i^2 &= \sum_{i=0}^{i=n} \left| 1 - X_i \frac{1}{K_1} - Y_i K_2 \right|^2; \\ G_A &= \frac{\begin{vmatrix} A & AB \\ AB & B \end{vmatrix}}{B}, \quad G_B = \frac{\begin{vmatrix} A & AB \\ AB & B \end{vmatrix}}{A}; \end{aligned}$$

$n$  — число условных уравнений;  $m$  — число нормальных уравнений (2).

Ошибка в величине  $K_1$ , обратной  $1/K_1$ , равна

$$\mu_{K_1} = \frac{\mu_{1/K_1}}{(1/K_1)^2}.$$

Ошибка в логарифме константы (или в  $pK$ ) находят по формуле

$$\mu_{pK} = \frac{\mu_K}{K}.$$

Оценивая результаты расчета уровнем значимости  $\alpha=0,95$ , можно найти доверительный интервал значений  $\rho K_{\text{дмс}}$  с учетом  $t$ -критерия Стьюдента

$$\sigma_{\rho K} = \mu_{\rho K} t_{n-m}^{0,95} \quad (12)$$

### Определение констант устойчивости комплексов металлов

Если в растворе присутствуют ионы металла  $M^{n+}$  и лиганда  $H_nL$ , то возможно образование комплексных форм  $ML$ ,  $ML_2$  и т. д., а также протонированных и гидроксоформ типа  $MH_xL$  и  $M(OH)_yL$ . Учет всех комплексных форм значительно усложняет расчет констант устойчивости. Поэтому необходимо вводить упрощения, оставляя в уравнениях баланса концентрации лишь наиболее вероятных в данных условиях форм. Так, в кислотной области можно пренебречь гидроксокомплексами, а в щелочной — протонированными.

**Методика титрования.** Используют ту же методику титрования, что приведена выше. Надо отметить, что обычно  $\mu=0,1$ , но всегда следует так подбирать концентрации  $C_L$  и  $C_M$ , чтобы вклад ионов  $L^{n-}$  и  $M^{n+}$  или заряженных комплексных форм в суммарную ионную силу не превышал 10—15%. Соотношение  $C_L$  и  $C_M$  выбирают таким, чтобы комплексообразование было наиболее полным. Обычно отношение  $C_M : C_L$  равно 1 : 1, 1 : 2, 1 : 5.

**Расчет констант устойчивости.** Предположим, что образуются комплексы  $ML$  и  $ML_2$  с константами устойчивости  $\beta_1$  и  $\beta_2$  соответственно

$$\beta_1 = \frac{ML}{M \cdot L}, \quad \beta_2 = \frac{ML_2}{M \cdot L^2}.$$

Рассмотрим, как выглядят системы уравнений баланса и электронейтральности типа (3) для случаев различной основности лиганда  $H_nL$  и заряда металла  $M^{2+}$  и  $M^{3+}$ , и выразим концентрации  $L^{n-}$  через исходные данные и текущие координаты кривой рН-метрического титрования

а)  $M^{2+}$  и  $HL$

$$\begin{cases} \text{I} & \left\{ \begin{array}{l} C_L = HL^0 + L^- + ML^+ + 2ML_2^0; \\ \text{II} & \left\{ \begin{array}{l} C_M = M^{2+} + ML^+ + ML_2^0; \\ \text{III} & \left\{ \begin{array}{l} aC_L^+ + H^+ + 2M^{2+} + ML^+ = L^- + 2C_M^- \end{array} \right. \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Отметим, что в уравнение электронейтральности всегда входит концентрация  $2C_M^-$  (в случае  $M^{2+}$ ) или  $3C_M^-$  (в случае  $M^{3+}$ ), отвечающая концентрации неорганических анионов ( $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ), внесенных в раствор с  $M^{n+}$ .

Приведем систему к виду

$$\begin{array}{l} \text{I} \left\{ C_L = L^-(H/K_1 + 1) + ML^+ + 2ML_2^0; \right. \\ \text{II} \left\{ 2C_M - 2M^{2+} = 2ML^+ + 2ML_2^0; \right. \\ \text{III} \left\{ aC_L^+ + H^+ = L^- + (2C_M - 2M^{2+}) - ML^+. \right. \end{array}$$

Подставив II в III и обозначая  $(1+H/K_1)$  через  $\Phi$  (при  $n=1$ ), получим

$$\begin{array}{l} \text{I} \left\{ C_L = L^- \Phi + ML^+ + 2ML_2^0; \right. \\ \text{III} \left\{ aC_L^+ + H^+ = L^- + ML^+ + 2ML_2^0. \right. \end{array}$$

Вычитая III из I, получим

$$C_L(1-a) - H = L(\Phi - 1).$$

Отсюда

$$L = \frac{C_L(1-a) - H}{\Phi - 1} = \frac{C_L(1-a) - H}{1 + H/K_1 - 1} = \frac{C_L(1-a) - H}{H/K_1}.$$

б)  $M^{2+}$  и  $H_3L$

$$\begin{array}{l} \text{I} \left\{ C_L = H_2L^0 + HL^- + L^{2-} + ML^0 + 2ML_2^{2-}; \right. \\ \text{II} \left\{ C_M = M^{2+} + ML^0 + ML_2^{2-}; \right. \\ \text{III} \left\{ aC_L^+ + H^+ + 2M^{2+} = HL^- + 2L^{2-} + 2C_M^- + 2ML_2^{2-}. \right. \end{array}$$

Аналогично, подставляя удвоенное уравнение II в III и вычитая III из I, получим

$$\begin{array}{l} \text{I} \left\{ C_L = L^{2-} \Phi + ML^0 + 2ML_2^{2-}, \text{ где } \Phi(n=2) = 1 + H/K_2 + H^2/K_2K_1; \right. \\ \text{II} \left\{ aC_L^+ + H^+ = L^{2-}(2 + H/K_2) + 2ML^0 + 4ML_2^{2-}. \right. \end{array}$$

Из системы I, III можно исключить  $ML$  и  $ML_2$ , умножая I на 2 и вычитая III из I. Получим

$$C_L(2-a) - H = L \left( 2\Phi - 2 - \frac{H}{K_2} \right),$$

откуда

$$L^{2-} = \frac{C_L(2-a) - H}{2(1 + H/K_2 + H^2/K_2K_1) - 2 - H/K_2} = \frac{C_L(2-a) - H}{H/K_2 + 2H^2/K_2K_1}.$$

в)  $M^{2+}$  и  $H_3L$

$$\begin{array}{l} \text{I} \left\{ C_L = H_3L^0 + H_2L^- + HL^{2-} + L^{3-} + ML^- + 2ML_2^{4-}; \right. \\ \text{II} \left\{ C_M = M^{2+} + ML^- + ML_2^{4-}; \right. \\ \text{III} \left\{ aC_L^+ + H^+ + 2M^{2+} = H_2L^- + 2HL^{2-} + 3L^{3-} + ML^- + 4ML_2^{4-} + 2C_M^-. \right. \end{array}$$



Поступая аналогично,

$$\begin{cases} \text{I} \left\{ C_L = L^{3-} \Phi + ML^- + 2ML_2^{4-} (\Phi_{n=3} = 1 + H/K_3 + \right. \\ \left. + H/K_3K_2 + H^3/K_3K_2K_1); \right. \\ \text{II} \left\{ aC_L^+ + H^+ = L^{3-} (3 + 2H/K_3 + H^2/K_3K_2) + 3ML^- + 6ML_2^{4-}. \right. \end{cases}$$

Умножая на 3 и вычитая III из I, получим

$$L^{-3} = \frac{C_L(3-a) - H}{3 + 3H/K_3 + 3H^2/K_3K_2 + 3H^3/K_3K_2K_1 - 3 - 2H/K_3 - H^2/K_3K_2} = \frac{C_L(3-a) - H}{H/K_3 + 2H^2/K_3K_2 + 3H^3/K_3K_2K_1}.$$

г)  $M^{3+}$  и  $HL$

$$\begin{cases} \text{I} \left\{ C_L = HL^0 + L^- + ML^{2+} + 2ML_2^+; \right. \\ \text{II} \left\{ C_M = M^{3+} + ML^{2+} + ML_2^+; \right. \\ \text{III} \left\{ aC_L^+ + H^+ + 3M^{3+} + 2ML^{2+} + ML_2^+ = L^- + 3C_M^-. \right. \end{cases}$$

Из уравнения II следует, что разность  $3C_M - 3M^{3+}$  равна  $3ML^{2+} + 3ML_2^+$ . Подставим ее в уравнение III

$$\begin{aligned} \text{III} \quad aC_L^+ + H^+ + 2ML^{2+} + ML_2^+ &= L^- + 3ML^{2+} + 3ML_2^+; \\ aC_L^+ + H^+ &= L^- + ML^{2+} + 2ML_2^+. \end{aligned}$$

Исходная система преобразуется к виду

$$\begin{cases} \text{I} \left\{ C_L = L^- (1 + H/K_1) + ML^{2+} + 2ML_2^+; \right. \\ \text{II} \left\{ aC_L^+ + H^+ = L^- + ML^{2+} + 2ML_2^+, \right. \end{cases}$$

откуда

$$L^- = \frac{C_L(1-a) - H}{\Phi - 1} = \frac{C_L(1-a) - H}{H/K_1}.$$

Мы видим, что системы для случаев  $M^{3+} - HL$  и  $M^{2+} - HL$  аналогичны, а выражения для  $L^-$  тождественны.

д)  $M^{3+}$  и  $H_2L$

$$\begin{cases} \text{I} \left\{ C_L = H_2L^0 + HL^- + L^{2-} + ML^+ + 2ML_2^-; \right. \\ \text{II} \left\{ C_M = M^{3+} + ML^+ + ML_2^-; \right. \\ \text{III} \left\{ aC_L^+ + H^+ + ML^+ + 3M^{3+} = HL^- + 2L^{2-} + ML_2^- + 3C_M. \right. \end{cases}$$

$$L^{2-} = \frac{C_L(2-a) - H}{H/K_2 + 2H^2/K_2K_1}.$$

е)  $M^{3+}$  и  $H_3L$

$$\begin{aligned} & \text{I} \left\{ \begin{aligned} C_L &= H_3L^0 + H_2L^- + HL^{2-} + L^{3-} + ML^0 + 2ML_2^{3-}; \\ C_M &= M^{3+} + ML^0 + ML_2^{3-}; \\ aC_L^+ + H^+ + 3M^{3+} &= H_2L^- + 2HL^{2-} + 3L^{3-} + 3ML_2^{3-}; \end{aligned} \right. \\ & L^{3-} = \frac{C_L(3-a) - H}{H/K_3 + 2H^2/K_3K_2 + 3H^3/K_3K_2K_1}. \end{aligned}$$

Как следует из систем а), б), в), г), д), е), выражение для концентрации не связанного в комплекс лиганда  $L^{n-}$  не содержит равновесных концентраций комплексов, но зависит от основности лиганда  $H_nL$  и в общем виде выражается так:

$$L^{n-} = \frac{C_L(n-a) - H}{H/K_n + 2H^2/K_nK_{n-1} + \dots + nH^n/K_nK_{n-1} \dots K_1}. \quad (13)$$

Надо отметить, что выражение для равновесной концентрации  $L^{n-}$  содержит исходную концентрацию  $C_L$  и константы диссоциации  $K_n$ , а также текущие значения координат рН-метрической кривой  $H^+$  и  $a$ .

Концентрация не связанного в комплекс лиганда  $L^{n-}$  входит в выражение функции Бьеррума (1)

$$\bar{n} = [C_L - L\Phi]/C_M,$$

в котором  $C_L$  и  $C_M$  известны из исходных условий титрования, а  $\Phi$  есть функция рН и  $K_n$  (2). Введем в уравнения баланс и электронеutralности искомые константы устойчивости  $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$  и выразим  $\beta_n$  через функцию Бьеррума  $n$  и концентрацию лиганда  $L^{n-}$ .

В общем виде уравнения баланса можно записать

$$\begin{aligned} & \text{I} \left\{ \begin{aligned} C_L &= L\Phi + \beta_1 M \cdot L + 2\beta_2 M \cdot L^2 + \dots + n\beta_n M \cdot L^n; \\ C_M &= M + \beta_1 M \cdot L + \beta_2 M \cdot L^2 + \dots + \beta_n M \cdot L^n, \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned} & \text{I} \left\{ \begin{aligned} C_L &= L\Phi + M \sum_{i=1}^{i=n} i\beta_i L^i; \\ C_M &= M \left( 1 + \sum_{i=1}^{i=n} \beta_i L^i \right); \end{aligned} \right. \quad \frac{C_L - L\Phi}{C_M} = \frac{\sum_i \beta_i L^i}{1 + \sum_i \beta_i L^i}. \end{aligned}$$

В случае образования  $ML$  и  $ML_2$  уравнения I и II преобразуются к виду

$$\begin{aligned} & \text{I} \left\{ \begin{aligned} C_L &= L\Phi + M \cdot L \beta_1 + 2M \cdot L^2 \beta_2; \\ C_M &= M + M \cdot L \beta_1 + M \cdot L^2 \beta_2. \end{aligned} \right. \\ & \text{I} \left\{ \begin{aligned} C_L - L\Phi &= M(L\beta_1 + 2L^2 \beta_2); \\ C_M &= M(1 + L\beta_1 + L^2 \beta_2). \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

II функция Бьеррума равна

$$\frac{C_L - L\Phi}{C_M} = \frac{L\beta_1 + 2L^2\beta_2}{1 + L\beta_1 + L^2\beta_2} = \bar{n}. \quad (14)$$

Как видно из (14), функция  $\bar{n}$  линейно связана с  $\beta_1$  и  $\beta_2$ . Преобразуем (14) к виду, удобному для расчета  $\beta_1$  и  $\beta_2$ :

$$\beta_1 \left[ \frac{L(1-\bar{n})}{\bar{n}} \right] + \beta_2 \left[ \frac{L^2(2-\bar{n})}{\bar{n}} \right] = 1. \quad (15)$$

В этом уравнении  $L$  рассчитывают по формуле (13),  $\bar{n}$  находят из (1). Таким образом, коэффициенты при  $\beta_1$  и  $\beta_2$  можно рассчитать для любой точки кривой рН-метрического титрования.

Обычно  $\beta_1$  и  $\beta_2$  находят по МНК. На ЭВМ используют данные титрования:  $C_L$ ,  $C_M$ ,  $V_{\text{мл}}$  KOH, рН,  $V$  раствора, по которым находят  $\beta_1$  и  $\beta_2$  с их доверительными интервалами.

Химический смысл функции  $\bar{n}$  — среднее число лигандов, присоединенных к центральному атому металла. Ясно, что  $\bar{n}$  не является координационным числом, так как один лиганд может заместить несколько координационных мест в координационной сфере металла. График функции Бьеррума обычно строят в координатах  $\bar{n} = f(\rho L)$ .

Значения  $\lg \beta_1$  и  $\lg K_2$  ( $K_2$  — ступенчатая константа,  $K_2 = ML_2/ML \cdot L$ ), по Бьерруму, равны

$$\lg \beta_1 = \rho L_{\bar{n}=0,5}, \quad \lg K_2 = \rho L_{\bar{n}=1,5}.$$

Если представить функцию Бьеррума в виде полинома

$$\rho L = b_0 + b_1 \bar{n} + b_2 \bar{n}^2 + \dots, \quad (16)$$

то коэффициенты его  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  можно найти по МНК или по методу парабол. Подставляя в (16) значения  $\bar{n}=0,5$ ;  $\bar{n}=1,5$ ;  $\bar{n}=2,5$  и т. д., получим

$$\lg \beta_1 = \rho L = b_0 + b_1 0,5 + b_2 0,5^2 + \dots,$$

$$\lg K_2 + \rho L = b_0 + b_1 1,5 + b_2 1,5^2 + \dots,$$

$$\lg K_3 = \rho L = b_0 + b_1 2,5 + b_2 2,5^2 + \dots$$

Если график функции Бьеррума представить в координатах  $\rho L = f(\bar{n})$ , то площадь под кривой численно равна  $\lg \beta$ .

Например:

$$\int_0^2 \rho L d\bar{n} = \lg \beta_2.$$

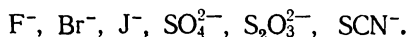
Как мы видим, данные рН-метрического титрования легко поддаются математической обработке, позволяющей быстро (если

используются электронно-счетные машины) и точно рассчитать константы устойчивости и оценить их доверительные интервалы.

### Развитие потенциометрического метода определения констант

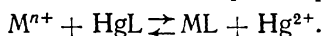
Кроме усовершенствования методов расчета в современной потенциометрии развивается также и техника самого эксперимента. Такой переход от рН-метрии к потенциометрии в более широком смысле связан с введением в практику новых электродов.

Например, широко применяются новые металлические электроды типа  $\text{Cu}/\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}/\text{Au}^+$ ,  $\text{Tl}/\text{Tl}^+$ ,  $\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}/\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}/\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pd}/\text{Pd}^{2+}$ , а также окислительно-восстановительные электроды  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ . Нашли применение и некоторые электроды II рода, обратимые относительно анионов:



В последнее время используют так называемые «селекроды» — селективные электроды, содержащие плохо растворимые соли  $\text{CuS}$ ,  $\text{CuSe}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{ZnSe}$  и обратимые по отношению к  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ . Используются также жидкие, ионообменные, мембранные, пластинчатые и другие электроды.

Для определения равновесных концентраций был предложен также (в 60-х годах) метод конкурирующих реакций комплексообразования с применением стационарного ртутного электрода



Наряду с усовершенствованием аппаратуры и способов измерения равновесных концентраций ионов, принимающих участие в комплексообразовании, развиваются и методы расчета констант устойчивости по данным потенциометрического титрования.

Общей тенденцией является, безусловно, переход на расчет констант и концентраций с помощью электронных машин. В работах химиков скандинавской школы (Леден, Силлен, Дирссен, Фронеус, Остерберг) заметно стремление к усложнению функций расчета по данным потенциометрии и «вычисление» комплексов.

В работах Шварценбаха с сотр., а позже и Мартелла с сотр., напротив, преобладает «химический» подход к комплексообразованию, исключение маловероятных комплексных форм.

В настоящее время развиваются и графические способы расчета констант устойчивости. Метод Бьеррума не только нагляден, но и позволяет с высокой точностью найти значения логарифмов констант устойчивости. Графическое дифференцирование, расчет площадей под графиками функций Бьеррума и производными от них — эти данные могут служить для расчета констант устойчивости в тех или иных условиях.

Принципиально отличается от других графических методов метод потенциометрических поверхностей (МПП), предложенный

Лефевром в 1955 г. Метод состоит в расчете площадей под кривыми рН-титрования растворов различного состава и в вычислении равновесных концентраций любого компонента по универсальной формуле

$$\frac{\partial S}{\partial a} = p A^0 - p A,$$

где  $\frac{\partial S}{\partial a}$  — частная производная изменения площади под кривой титрования с изменением исходной концентрации данного компонента  $a$ . Важное преимущество МПП состоит в том, что, измеряя потенциал рН, можно найти «потенциалы» ( $pA$ ) любого компонента раствора.

В настоящее время в связи с развитием техники эксперимента стало возможным сочетание потенциометрических измерений с поляриметрическими или спектрофотометрическими. Данные, полученные таким образом, более полно позволяют проследить процесс комплексообразования и рассчитать необходимые константы.

**Особенности расчета констант устойчивости комплексов РЗЭ.** Метод рН-метрического определения констант устойчивости, будучи универсальным, применим и к изучению устойчивости комплексов редкоземельных элементов. Однако нельзя не учитывать некоторые специфические трудности, связанные с определением констант устойчивости комплексов РЗЭ.

Так, комплексы РЗЭ с комплексонами обладают высокой устойчивостью ( $\lg K_{уст}$  этилендиаминтетраацетатов РЗЭ принимает значения 16—20 ед.), поэтому величина концентрации свободного лиганда в растворе очень мала и ее трудно определить рН-метрически. Это, как было показано Шварценбахом, вносит значительные ошибки в рассчитанную величину  $\lg K_{уст}$ . Поэтому для расчета  $K_{уст}$  устойчивых комплексов применяют или метод конкурирующего хелатирующего агента, или вспомогательный, например ртутный, электрод.

Комплексы РЗЭ с некоторыми другими лигандами, например с оксикислотами и простейшими аминокислотами, как правило, обладают низкой устойчивостью. В этом случае применяют рН-титрование с избытком лиганда (для повышения значений  $n$ -функции Бьеррума).

Кроме того, комплексы РЗЭ с малодентатными лигандами часто плохо растворимы. Это сокращает интервал доступных значений  $n$ , повышая тем самым ошибку определения  $\lg K_{уст}$ .

Основным требованием при определении  $K_{уст}$  комплексов РЗЭ является высокая точность расчета  $K_{уст}$  отдельных элементов. В противном случае (при большой ошибке в  $\lg K_{уст}$ ) может оказаться, что значения  $\lg K_{уст}$  для всего ряда РЗЭ практически одинаковы. Это делает особенно важным использование при таких определениях большого числа экспериментальных точек и проведение расчетов на ЭВМ.

# Глава 5

## ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЗЭ

Электронная спектроскопия — один из наиболее плодотворных методов изучения химического строения комплексных соединений. На основании электронных спектров поглощения можно судить о геометрии, координационных числах, симметрии, длинах связей комплексных соединений. Спектры поглощения могут быть использованы для изучения количественных характеристик комплексообразования: определения числа комплексов и областей их существования, стехиометрического состава, констант устойчивости.

**Происхождение и характеристика электронных спектров поглощения. Особенности спектров поглощения РЗЭ.** Каждая полоса в видимой области спектра поглощения данного соединения соответствует определенному электронному переходу — изменению энергии вследствие перехода одного или нескольких электронов с одной орбит на другие.

Наиболее удобно спектр поглощения описывать в координатах волновые числа — молярный коэффициент погашения. При этом способе построения спектров полосы поглощения в большинстве случаев оказываются симметричными, их контур может быть описан математическим уравнением кривой распределения Гаусса.

Полосы поглощения характеризуются тремя основными параметрами: а) положением максимума полосы  $\nu_{\max} = b$ ; б) высотой максимума  $\epsilon_{\max} = a$ ; в) эффективной шириной  $2\delta$ .

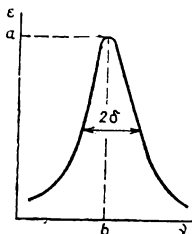
Интенсивность данной полосы можно оценить по «силе осциллятора»  $P$  в соответствии с уравнением

$$P = k \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon d\nu,$$

где  $k = 4,33 \cdot 10^{-9}$ ;  $\epsilon$  — коэффициент молярного погашения;  $\nu$  — волновое число.

Графически сила осциллятора определяется по величине площади, заключенной между контуром полосы поглощения и осью абсцисс, если по оси абсцисс отложены волновые числа (рис. 5.1).

Спектральные свойства лантанидов связаны с наличием  $4f$ -электронов. Электронный спектр поглощения ионов РЗЭ характеризуется проявлением большого количества слабых и узких полос поглощения. Малая интенсивность ( $P \sim 10^{-5} \text{---} 10^{-6}$ ) и узость полос указывают на то, что соответствующие переходы происходят в пределах  $f$ -подоболочки, которая очень эффективно экранирована от внешних воздействий  $5s^2 5p^6$ -оболочками.

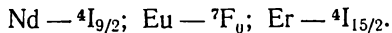


Большое число полос поглощения является следствием многих причин. Одна из них — это

Рис. 5.1. Основные характеристики полосы поглощения в электронном спектре

большое число состояний, возможных при наличии в  $f$ -подоболочке двух или более электронов. Кроме того, появление дополнительных полос может быть обусловлено расщеплением уровней энергии из-за влияния несимметричного окружения или спин-орбитального взаимодействия.

Состояния, возникающие из  $4f$ -конфигураций, задаются в достаточно хорошем приближении схемой Рассела — Саундерса. Кроме того, константы спин-орбитального взаимодействия для них очень велики (порядка  $1000 \text{ см}^{-1}$ ). Поэтому основное состояние ионов лантанидов характеризуется только одним строго определенным значением полного углового момента  $J$



В некоторых случаях в спектрах лантанидов наблюдаются и достаточно широкие полосы. Их следует отнести к процессам, в которых возбужденный  $f$ -электрон переходит на  $d$ -,  $s$ - или  $p$ -уровни. Поскольку эти верхние уровни сильно уширены внешним полем, относительно большую ширину полос поглощения, соответствующих этим переходам, можно объяснить размытостью верхних уровней. В случае лигандов, обладающих восстановительными свойствами, уширение полос может быть обусловлено переносом заряда от лиганда к металлу.

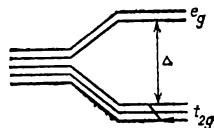
Вследствие сильного экранирования  $4f$ -орбиталей на состояния, возникающие из различных  $4f$ -конфигураций, очень мало влияет координационное окружение. При комплексообразовании лантанидов происходит расщепление, смещение и изменение интенсивности как широких, так и узких полос. Изучение этих изменений может позволить в благоприятных условиях определить состав, устойчивость и строение комплексных соединений.

**Изменение спектров поглощения при комплексообразовании. Расщепление полос.** Изучение расщепления полос в спектрах по-

глощения позволяет получить некоторые сведения о геометрии внутренней сферы комплекса. По числу подуровней расщепления можно судить о симметрии комплекса, а по величине расщепления — о силе поля лигандов.

Величина расщепления  $\Delta$  может быть выражена через определенное число параметров. Для  $d$ -элементов  $\Delta$  выражается через величину  $10 Dq$ . Эта величина (рис. 5.2 и 5.3) представляет собой

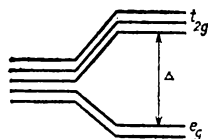
Рис. 5.2. Расщепление энергетических уровней  $d$ -орбиталей в октаэдрическом поле



разницу в энергиях  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -электронов ( $t_{2g}$ - и  $e_g$ -подуровни расщепления вырожденных  $d$ -орбит). Поглощение света комплексными соединениями теория кристаллического поля объясняет переходом электронов с  $t_{2g}$ - на  $e_g$ -подуровни в октаэдрических комплексах и с  $e_g$ - на  $t_{2g}$ -подуровни — в тетраэдрических.

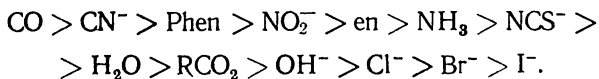
Величина расщепления полос поглощения кристаллическим полем зависит от нескольких факторов. Особенно существенной

Рис. 5.3. Расщепление энергетических уровней  $d$ -орбиталей в тетраэдрическом поле



является природа лигандов, обуславливающих кристаллическое поле. В соответствии с электростатическими представлениями наибольшее расщепление вызывают лиганды с большим отрицательным зарядом и те лиганды, которые способны близко подойти к иону металла (небольшие ионы). Например, маленькие ионы  $F^-$  вызывают большее расщепление, чем большие по объему  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ .

Эмпирически было найдено, что способность вызывать расщепление кристаллическим полем уменьшается в следующем ряду:



Чтобы теоретически обосновать эту последовательность, необходимо отказаться только от ионной модели при рассмотрении связей в комплексах и принять, что ковалентные взаимодействия также существуют. Качественное объяснение величины расщепления кристаллическим полем дает теория поля лигандов, предполагающая наличие ковалентной связи в комплексах.



Такие лиганды, как,  $\text{Co}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Phen}$ ,  $\text{NO}_2^-$ , которые создают самое сильное кристаллическое поле, способны образовывать  $\pi$ -связи с центральным атомом металла;  $\pi$ -связь может сильно увеличивать расщепление кристаллическим полем.

Величина расщепления для  $d$ -оболочек составляет величину  $n$   $10\,000\text{ см}^{-1}$ . Например, для  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  она равна  $10\,400\text{ см}^{-1}$ , для  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  —  $21\,000\text{ см}^{-1}$ .

В случае  $f$ -элементов величина  $\Delta$  выражается как  $14 Dq$ . Величина  $\Delta$  для кристаллов фторидов, хлоридов РЗЭ равна  $100\text{ см}^{-1}$ . Расщепление обнаружено при исследовании растворов комплексных соединений с ионами окси- и аминокполиуксусных кислот. Например, расщепление основного термина ( $^4I_{9/2}$ ) в цитратных комплексах неодима  $\approx 200\text{—}230\text{ см}^{-1}$ , а для комплексов с полиаминоксусными кислотами  $\approx 395\text{—}485\text{ см}^{-1}$ . Таким образом, величина расщепления энергетических уровней  $4f$ -оболочки ионов РЗЭ ( $n100\text{ см}^{-1}$ ) значительно меньше, чем для  $d$ -оболочки ( $n10\,000\text{ см}^{-1}$ ), что связано с экранирующим действием на  $f$ -электроны внешних  $5s^25p^6$ -электронов.

Изучение расщепления полос в спектрах поглощения растворов комплексов лантанидов позволяет получить некоторые сведения о симметрии внутренней сферы комплекса. По характеру расщепления, к сожалению, можно судить лишь о симметрии ближайшего окружения центрального иона, но не о составе координационной сферы. Однако и эта информация очень ценна для изучения строения соединений РЗЭ. Рентгеноструктурные исследования растворов сложных соединений пока малозффективны, и исследование спектральных характеристик в настоящее время — единственно доступный метод изучения строения комплексов в растворе.

Определение симметрии комплексов основано на том, что число подуровней расщепления зависит от симметрии поля лигандов. Число подуровней расщепления в зависимости от величины  $J$  вычислено по теории групп и сведено в таблицы (табл. 5.1). Используя табличные данные, можно по числу подуровней расщепления определить симметрию поля.

Число подуровней расщепления определяется значением  $J$ . Оно равно  $2J+1$  для целочисленных и  $1/2(2J+1)$  — для полуцелых  $J$ .

Если выбрать полосу, соответствующую переходу, один из уровней которого не расщепляется в полях любой симметрии ( $J=0, 1/2$ ), то число полос в спектре будет соответствовать числу подуровней расщепленного уровня. Более удобными для исследования являются элементы с четным числом  $f$ -электронов (с целым  $J$ ). В этом случае число подуровней расщепленного уровня в полях тригональной, тетрагональной и кубической симметрии будет различно. При полуцелых значениях  $J$  число подуровней

Число подуровней расщепления в поле лигандов для различных значений  $J$   
Целые значения

Симметрия поля	$J = 0$	1	2	3	4	5	6	7
	$2J + 1 = 1$	3	5	7	9	11	13	15
$C_2C_{2h}C_{2v}D_2D_{2h}$	1	3	5	7	9	11	13	15
$C_{4h}C_{4v}D_{2d}D_{4h}$	1	2	4	5	7	8	10	11
$C_{3h}C_{6h}C_{3v}D_{3d}$	1	2	3	5	6	7	9	10
$D_{3h}C_{6v}D_{6h}TThTdOOh$	1	1	2	3	4	4	6	6

Полуцелые значения  $J$ 

Симметрия поля	$J = 1/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$	$15/2$
	$2J + 1 = 2$	4	6	8	10	12	14	16
Некубическая	1	2	3	4	5	6	7	8
Кубическая	1	1	2	3	3	4	5	5

расщепления различается только для кубического и некубического типов симметрии.

При исследовании расщепления основного уровня неодиима  $^4I_{9/2}$  (переход  $^4I_{9/2} - ^2P_{1/2}$ ) было найдено, что максимально возможное число подуровней расщепления равно пяти ( $Nd(H_2O)_6^{3+}$ : 4273; 4284; 4295; 4306; 4341Å). Возбужденный уровень неодиима  $^4G_{7/2}$  (520 нм) расщепляется на четыре подуровня, что соответствует некубическим полям симметрии. Уточнение типа некубической симметрии необходимо проводить на соединениях ионов РЗЭ с четным числом  $J$ , так как в этом случае число подуровней расщепления, проявляющихся в полях различной симметрии, различно.

В качестве примера можно рассмотреть переход  $^5D_2 - ^7F_0$  для Eu. В спектре  $EuCl_3$  уровень  $^5D_2$  расщеплен на 4 подуровня (4642; 4646; 4650; 4658 Å), что соответствует тетрагональной симметрии.

Спектр комплекса  $Eu(ЭДТА)(ОН)^{2-}$  также содержит 4 подуровня расщепления — симметрия  $C_{4v}$  (4645; 4655; 4658, 4662 Å).

В спектрах комплексов Eu с НТК и ДТПК полоса 465 нм расщепляется на 3 полосы: 4650; 4654; 4664 Å, что позволяет предположить гексагональную или тригональную симметрию  $C_{3v}$ .

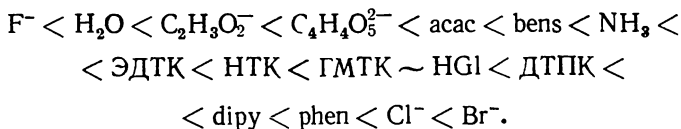
**Нефелоксетический эффект.** При комплексообразовании наблюдается не только расщепление, но и сдвиг полос поглощения. По величине смещения полос поглощения у различных комплексов одного и того же элемента можно судить об отступлении от ионного типа связи.

Смещение полос в спектрах при переходе иона от газообразного состояния к комплексу подробно изучено для переходных элементов с *d*-оболочками и получило название «нефелоксетический эффект». Было установлено, что полосы всегда смещаются в сторону более длинных волн в результате уменьшения межэлектронного отталкивания в *d*-оболочке вследствие ее расширения при образовании частично ковалентных связей.

Отношение параметров межэлектронного отталкивания  $V$  для комплекса и газообразного иона  $V_{\text{компл}}/V_{\text{газ}} = \beta < 1$  характеризует величину нефелоксетического эффекта и является мерой ковалентности связи.

Смещение полос, хотя и значительно меньшее по величине, обнаружено также в спектре поглощения элементов с незаполненными *f*-оболочками, причем большие величины длинноволнового смещения соответствовали предположительно более ковалентным соединениям. Однако при выяснении природы длинноволнового смещения необходимо учитывать, что спектры газообразных ионов  $L_p$  экспериментально не изучены и отношение прямо не может быть определено. Поэтому в случае РЗЭ рассматривается относительное смещение полос в спектре какого-либо соединения по сравнению с их положением в спектрах другого соединения, например акваиона, выбранного в качестве эталона.

Длинноволновое смещение было обнаружено для соединений Pr, Nd, Sm, Eu, Er с оксикислотами и аминокполиуксусными кислотами. По величине длинноволнового сдвига  $\Delta\nu = \nu_{\text{компл}} - \nu_{\text{аква}}$  лиганды располагаются в следующий ряд:



В общих чертах этот ряд совпадает с нефелоксетической серией, установленной для *d*-переходных элементов.

Смещение полос поглощения можно использовать для получения данных о химическом строении комплексных соединений. Сопоставление величины длинноволнового сдвига полос поглощения с составом и строением комплексов, изученных другими методами, позволяет предположить, что величина смещения зависит от числа и типа образующихся связей между ионами металла и донорными атомами лиганда.

Изучение спектров поглощения комплексонатов неодима показало, что смещение полос в соединениях с различными комплексонами одинаковое, если комплексы содержат одни и те же донорные группы. Соблюдается аддитивность смещения при образовании связей с донорными атомами азота и кислорода в случае усложнения молекулы лиганда: инкременты смещения на атом азота и кислорода постоянны и равны  $4 \pm 1 \text{ \AA}$ .

При одновременном присоединении нескольких групп общее смещение равно приблизительно сумме смещений, вызываемых присоединением каждой группы в отдельности. Использование инкрементов смещения и сопоставление положения полос в спектрах поглощения комплексов известного и неизвестного строения дает возможность получить сведения о химическом строении комплексов (табл. 5.2).

Таблица 5.2

Смещение максимума полосы поглощения  $\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$  в комплексных соединениях неодима

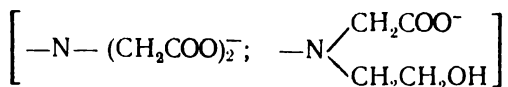
Комплекс	$\lambda, \text{Å}$	$\Delta, \text{Å}$	N	$\text{COO}^-$	$\text{OH}^-$
$\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$	4273	—	—	—	—
$\text{Nd}(\text{ЭДТА})^-$	4293	20	2	3	—
$\text{Nd}(\text{ЭДТА})_2^{5-}$	4303	30	3	5	—
$\text{Nd}(\text{НТА})$	4289	16	1	2	—
$\text{Nd}(\text{НТА})_2^{3-}$	4301	28	2	4	—
$\text{Nd}(\text{ОН})(\text{ЭДТА})^-$	4302	29	2	3	1

Необходимо отметить, что, хотя предположение об аддитивности и дает возможность довольно легко определить число координированных групп, этот метод является очень приближенным. Нельзя не учитывать индукционный эффект в молекулах, вследствие которого степень ковалентности связей двух лигандов с центральным ионом зависит друг от друга из-за их взаимовлияния. Следовательно, величина смещения каждой полосы будет определяться не только свойствами самой группы, но и числом других координированных групп, а также характером образованных с ионом металла связей.

В отличие от неодима, в спектрах поглощения комплексонатов эрбия наблюдается как длинноволновое, так и коротковолновое смещение по отношению к акваиону. Аддитивность смещения отсутствует, например, полоса поглощения  $\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+} = 5416 \text{Å}$ . Комплекс  $\text{Er}(\text{ДТПА})_2^{2-}$  имеет две полосы поглощения — 5405 и 5420 Å. В некоторых случаях сдвиг уменьшается или становится коротковолновым при увеличении числа лигандов или донорных групп лигандов. Коротковолновый сдвиг характерен для комплексов с гидроксилсодержащими комплексонами.

Аддитивность смещения в комплексах неодима с различными комплексонами объясняется тем, что в этих соединениях наблюдается соответствие между ионным радиусом неодима и конфигу-

рацией комплексонов, при котором создается возможность образования отдельными фрагментами комплексонов



эквивалентных хелатных циклов, дающих одинаковое смещение в спектре поглощения. Ион эрбия из-за уменьшения радиуса при внедрении в структуру комплекса локализуется у того или иного фрагмента комплекса, чем можно объяснить отсутствие аддитивности смещения в спектре поглощения (фрагменты становятся неэквивалентными). При локализации эрбия у одной из группировок расстояние от  $Er^{3+}$  до донорных атомов другой группировки увеличивается. Это должно приводить к увеличению ионности связи и может быть причиной коротковолнового сдвига.

**Спектры поглощения комплексов в растворе.** Спектры поглощения ионов лантанидов могут быть использованы для получения количественных характеристик комплексообразования: определения числа комплексов и областей их существования, строения стехиометрического состава, констант устойчивости.

До последних лет для определения  $K_{уст}$  и строения спектрофотометрия использовалась мало, что связано как со слабой интенсивностью спектров поглощения самих лантанидов, так и с малым изменением спектров при комплексообразовании.

За последнее время для определения констант устойчивости комплексов лантанидов по изменению оптической плотности растворов в области  $f-f$ -переходов (в очень узкой области длин волн) широко используются спектрографы высокого разрешения. В отличие от спектральной картины, получаемой на спектрофотометрах (низкое разрешение), в спектрах поглощения комплексных соединений РЗЭ, полученных на спектрографах высокого разрешения, вместо одной размытой полосы проявляется несколько полос поглощения. Возникновение этих полос может быть обусловлено наличием нескольких комплексов в растворе и расщеплением энергетических уровней центрального иона в результате изменения симметрии окружения. Исследование интенсивности полос поглощения, соответствующих одному и тому же переходу, в растворе комплексов различного состава с одним и тем же лигандом в зависимости от условий комплексообразования может дать сведения об относительных количествах и, следовательно, об устойчивости этих комплексов. Надо отметить, однако, что выделение полос, соответствующих одному и тому же переходу, представляет определенные трудности. Так как при комплексообразовании энергетические уровни центрального иона в каждом комплексе, в свою очередь, расщепляются, получаемая спектрографическая картина часто оказывается очень сложной (рис. 5.4, а, б).

Отнесение полос поглощения значительно облегчается, если один из энергетических уровней не расщепляется в поле лигандов.

Особенно удобно исследовать полосы, соответствующие переходам с основного уровня на не расщепляющийся в поле лигандов уровень. В этом случае переход с низшего уровня расщепления («основной переход») дает наиболее интенсивные полосы.

Н. А. Костроминой с сотрудниками при исследовании расщепления основного уровня неодима  ${}^4I_{9/2}$  были определены условия, при которых можно исследовать равновесия комплексообразования и расщепление энергетических уровней РЗЭ. В тех

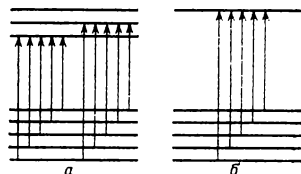


Рис. 5.4. Схема спектральных переходов между расщепленными уровнями: а) расщепляются верхний и нижний уровни; б) верхний уровень не расщепляется

случаях, когда в растворе имеется один комплекс, переход  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$  обнаруживает 5 полос поглощения (например, комплекс с ЭДТК). Наиболее интенсивной является полоса, соответствующая переходу с низшего подуровня расщепления основного уровня. По мере уменьшения частоты наблюдается постепенный спад интенсивности и расширение полос. Благодаря тому что основной переход резко отличается по интенсивности от переходов с возбужденных подуровней расщепления, можно подобрать условия съемки так, чтобы переходы с верхних подуровней расщепления не наблюдались. Тогда каждому комплексу в спектре поглощения будет соответствовать одна полоса.

Было показано, что при низких концентрациях неодима и соответствующей длине кюветы ( $C_{Nd^{3+},aq} = 0,1$  моль/л;  $l = 50$  мм) в спектре поглощения обнаруживаются только полосы, соответствующие переходу с нижнего подуровня расщепления. При этом условии число полос в спектре поглощения соответствует числу комплексов в растворе. При высоких концентрациях Nd ( $C = 0,1$ — $1$  моль/л) необходимо исследовать расщепление основного уровня, чтобы сделать заключение о числе комплексов в растворе.

Проверкой правильности получаемых результатов служит исследование интенсивности полос в зависимости от условий комплексообразования (рН раствора и концентрации лиганда). Если полосы принадлежат различным комплексам, то их интенсивность должна изменяться по-разному (рис. 5.5).

Для установления состава комплексов обычно используются методы изомолярных серий и насыщения. Диаграмма изомолярной серии дает зависимость величины оптической плотности при соответствующей длине волны от состава раствора (рис. 5.6). По данным изомолярной серии с одновременным использованием рН-мет-

рических данных рассчитывается величина констант устойчивости. Например,  $K_{уст}$  триминодиацетата неода

$$K_{уст}^{Nd(ИМДА)_3^{3-}} = \frac{[Nd(ИМДА)_3^{3-}]}{[Nd(ИМДА)_2^-][ИМДА^{2-}]}$$

Концентрация  $Nd(ИМДА)_2^-$  определялась по предварительно построенному градуировочному графику. Концентрация  $Nd(ИМДА)_3^{3-}$  вычислялась из разности между общей концентрацией неода и концентрацией диминодиацетата. Концентрация  $[ИМДА^{2-}]$  определялась из рН-метрических данных

$$[ИМДА^{2-}] = \frac{\{(2-a)C_{ИМДК} - H[+] + [OH-]\} K_2^{ИМДК}}{[H+]}$$

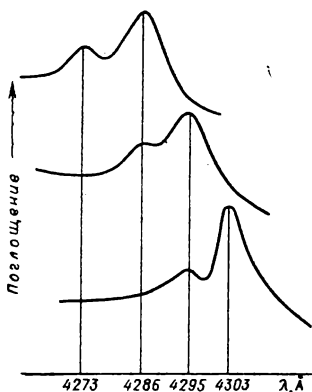


Рис. 5.5. Спектры поглощения иминодиацетатов неода. Полоса поглощения 4273 Å (незакомплексованный  $Nd^{3+}$ ); 4286 Å (моноиминодиацетат  $NdZ^+$ ); 4295 Å (диминодиацетат  $NdZ_2^-$ ); 4303 Å (триминодиацетат  $NdZ_3^{3-}$ )

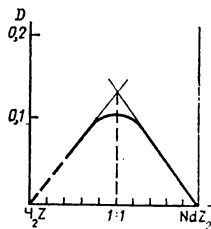


Рис. 5.6. Определение состава триминодиацетата неода методом изоляричных серий

Величины констант устойчивости, полученные спектрографическим методом, удовлетворительно согласуются с величинами, найденными другими методами (табл. 5.3).

Преимущество спектрофотометрического метода (спектрограф высокого разрешения) перед большинством физико-химических методов исследования заключается в следующем. При наличии нескольких комплексов в растворе их количество, концентрация и области существования определяются непосредственно по опытным данным — по числу и интенсивности полос в спектре погло-

шения. Кроме того, использование спектрографов высокого разрешения позволяет изучать спектры поглощения твердых комплексов.

Сопоставление спектров поглощения растворов и твердых комплексов дает возможность судить о том, меняется ли строение комплексов при переходе из растворенного в твердое состояние.

Таблица 5.3  
Константы устойчивости комплексов  
неодима и ИМДК

Формула	lg K	
	спектрографический метод	потенциометрический метод
Nd(ИМДА) <sup>+</sup>	6,66	6,58
Nd(ИМДА) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4,38	4,92
Nd(ДТПА) <sup>2-</sup>	22,7	22,2

Изменение характера спектра свидетельствует об изменении симметрии координационной сферы. Например, обнаружено, что спектр поглощения комплекса HNd(ИМДА)<sub>2</sub> в растворе имеет полосу поглощения 4286 Å, соответствующую моноиминодиацетатной группе Nd(ИМДА)<sup>+</sup>. Однако твердый препарат NdH(ИМДА)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O имеет основную полосу поглощения 4295 Å, совпадающую по положению с полосой поглощения дикомплексов Nd(ИМДА)<sub>2</sub><sup>-</sup>. Изменение спектра при переходе от растворенного состояния к твердому обусловлено вытеснением протона из H(ИМДА)<sup>-</sup> и координированием ионом РЗЭ атома азота второй иминодиацетатной группы ИМДК. Таким образом, если строение твердых иминодиацетатов можно описать формулой HNd(ИМДА)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, то их состоянию в растворе отвечает формула Nd(ИМДА)(ИМДА)·nH<sub>2</sub>O.

Во многих случаях спектры поглощения при переходе от растворов к твердым комплексам не изменяются. Это значит, что ближайшее окружение РЗЭ в твердых и растворенных комплексах одинаково. Примером может служить электронный спектр поглощения этилендиаминтетраацетата неодима. Монокомплекс Nd(ЭДТА)<sup>-</sup> в растворе имеет полосу поглощения 4292 Å. Электронный спектр твердого комплекса NaN(ЭДТА)·8H<sub>2</sub>O совпадает со спектром раствора.



## Глава 6

# ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОНАТОВ

**Общие замечания.** Колебательные спектры, в особенности инфракрасные спектры (ИК-спектры) поглощения комплексных соединений, являются важным источником информации об их строении.

Координационная сфера комплекса — это пространственная область, обладающая конечной симметрией и имеющая объем порядка  $10^2$  Å. В ней действует мощное электрическое поле центрального иона, которое под действием лиганда приобретает сложную конфигурацию. Это поле и возникающие ковалентные связи металл — лиганд искажают геометрическую конфигурацию лиганда и электронной оболочки центрального иона: перераспределяют электронную плотность, изменяют полярность и тип гибридизации связей. Эти изменения усложняются в результате взаимного влияния молекул или ионов лигандов. Кроме того, имеет место взаимодействие лигандов с внешнесферными ионами, молекулами  $H_2O$ , например, через водородные связи и т. д. В результате достигается конфигурация, в которой равновесное состояние каждой координированной частицы отличается существенным образом от ее состояния в свободном виде.

Изменения в структуре координированных молекул проявляются в целом ряде макроскопических свойств: наблюдается усиление кислотных свойств  $H_2O$ ,  $NH_3$ , реакционной способности лигандов и т. д. Изменение длин и прочности связей, валентных углов в лигандах может служить мерой воздействия, испытываемого этой частицей со стороны центрального атома и соседей по сфере. Лиганд можно уподобить измерительному инструменту, «зонду», погруженному в координационную сферу и реагирующему на каждое изменение в ее составе и строении. ИК-спектры дают информацию о роде и степени изменений, претерпеваемых лигандом при его координации, о симметрии координационной сферы, о прочности связи металл — лиганд.

Напомним, что ИК-область спектра занимает диапазон длин волн от границы видимой до микроволновой области, т. е. от 0,75 до 200 мк. Но обычно под ИК-областью подразумевают более узкий интервал — от 2,5 до 16 мк. Для характеристики ИК-излучения обычно используют волновые числа  $\nu$ , т. е. величины, обратные длинам волн. Единица волнового числа — см<sup>-1</sup>.

Уровни колебательной энергии характеризуются направлением, частотой и амплитудами движения атомов в молекуле. Если при колебании меняется длина связи, то такое колебание принято называть валентным колебанием (рис. 6.1). Если колебания про-

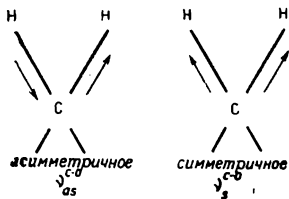


Рис. 6.1. Валентные колебания CH<sub>2</sub>-группы

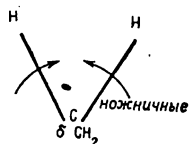


Рис. 6.2. Деформационные колебания CH<sub>2</sub>-группы

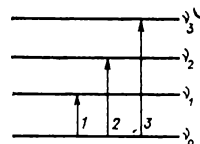


Рис. 6.3. Колебательные состояния, соответствующие одному нормальному колебанию

исходят перпендикулярно направлению связи, а длины связей постоянны, то речь идет о деформационных колебаниях (рис. 6.2). Деформационные колебания могут быть различных видов: крутильные, маятниковые, веерные и т. д. В этих колебаниях центр тяжести молекулы сохраняется, т. е. поступательного движения не происходит. Независимые периодически повторяющиеся колебания в атомах, при которых не смещается центр тяжести молекулы, называют нормальными колебаниями. При нормальных колебаниях все атомы молекулы колеблются в фазе и с одинаковой частотой. Большинство сложных молекулярных колебаний можно разложить на сравнительно небольшое число таких нормальных колебаний. Движения в нормальных колебаниях могут быть описаны с помощью нормальных координат.

Условия, определяющие возможности поглощения света веществом, называются правилами отбора.

Электрическая компонента спектра энергии поглощается, если: 1) энергия излучения совпадает с энергией колебания; 2) поглощение энергии сопровождается изменением электрического центра молекулы. Кроме того, при поглощении излучений могут осуществляться переходы, при которых  $\Delta\nu = \pm 1$ <sup>1</sup>. Большинство переходов происходит с  $\nu_0$  на  $\nu_1$ . Частота, соответствующая переходу  $\nu_0 \rightarrow \nu_1$ , — основная частота (рис. 6.3). Переходы 2 и 3 (на  $\nu_2$  и  $\nu_3$ ) — это первый и второй обертоны. Интенсивности обертонов, как прави-

<sup>1</sup>  $\nu_0, \nu_1, \nu_2$  — колебательные уровни одного нормального колебания.

ло, на порядок ниже, чем интенсивность основных переходов. Правила отбора различны для молекул с разной симметрией.

Таким образом, в спектре соединения наряду с нормальными колебаниями проявляются и другие колебания — обертоны. Помимо этого, могут проявляться составные частоты, являющиеся суммой или разностью двух основных колебаний. Взаимодействие колебаний (если в молекуле расположены близко две связи) может вызывать смещение полос из характеристического интервала частот.

**Анализ нормальных колебаний и отнесение частот.** Отнесение основных колебаний в спектре соединения осложняется вырождением, возможностью появления полос за пределами участка спектра, охватываемого прибором, обертонами, комбинационными и разностными полосами. Для простых молекул перечисленные трудности удастся обойти с помощью метода, называемого анализом нормальных колебаний. Анализ нормальных колебаний включает в себя решение классической механической задачи о колеблющейся молекуле в предположении о каком-либо конкретном выражении потенциальной энергии (обычно валентно-силовое поле). В результате этих вычислений находят силовые постоянные и выражают точно форму каждого колебания в нормальных координатах. Смещению атомов в каждом нормальном колебании соответствует одна нормальная координата. Только после такого анализа можно дать точную интерпретацию спектра по молекулярным колебаниям.

**Групповые колебания.** Для сложных молекул полный анализ нормальных колебаний часто невозможен. Отнесение частот производится на основании экспериментально установленного факта, свидетельствующего о том, что многие функциональные группы поглощают в узком интервале спектра. Расчленение молекулы на отдельные группы — полезное приближение. Однако в сложных молекулах многие групповые колебания перекрываются. В таких случаях их разделяют путем применения дейтерирования (в общем случае — методом изотопного замещения).

Представление о групповых колебаниях включает в себя предположение, что колебания отдельной группы сравнительно мало зависят от свойств и строения остальной части молекулы. В принципе, это неверно, поскольку условием нормальных колебаний является сохранение центра тяжести молекулы. В нормальных колебаниях должно происходить синхронное гармоническое колебание всех атомных ядер молекулы. Если колебания включают движение функциональной группы, состоящей из легких атомов, тогда как остальные атомы тяжелые, для сохранения центра тяжести требуется лишь небольшое смещение тяжелых атомов. В этом случае представление о групповых колебаниях имеет физический смысл. Если же все атомы в молекуле имеют сходные массы и соединены связями с примерно одинаковыми силовыми постоянными, то в колебании принимает участие вся молекула. В этом

случае имеет место взаимодействие (смещение) групповых колебаний.

Можно ожидать, что в любой молекуле с группировкой  $\text{H}-\text{C}-\text{X}$ , где  $\text{X}$  — какой-нибудь тяжелый остаток, состоящий из одного или нескольких атомов, должно иметься нормальное колебание, являющееся в основном колебанием атома водорода относительно остальной части молекулы. Поскольку прочность связи  $\text{C}-\text{H}$  в различных соединениях меняется не более чем на 5—10%, силовые постоянные также должны быть сравнительно близки. Поэтому у всех соединений типа  $\text{H}-\text{C}-\text{X}$  можно ожидать наличие таких колебаний и поглощения в спектре вблизи  $3000 \text{ см}^{-1}$ . Это пример характеристической (групповой) частоты, соответствующей валентному колебанию  $\text{C}-\text{H}$ .

Другой пример характеристической частоты, когда связь между атомами очень прочная и ее силовая постоянная велика, — это связи  $\text{C}\equiv\text{N}$  и  $\text{C}\equiv\text{C}$ .

Как указывалось выше, характер колебаний, которые могут осуществляться в многоатомных молекулах, определяется симметрией молекулы. Строгое рассмотрение этого вопроса может быть проведено с помощью математического аппарата теории групп.

При приближенной интерпретации спектров сложных молекул комплексов делается ряд допущений:

1) колебательные частоты, точнее силовые постоянные лигандов, не слишком сильно изменяются при координации; 2) колебания связей в лигандах не взаимодействуют заметным образом ни с колебаниями других лигандов, ни с какими-либо другими колебаниями в комплексе; 3) слабое взаимодействие колебания лиганда с другими колеблющимися молекулами не снимает вырождения, имеющегося в изолированном лиганде, т. е. колебания лиганда можно рассматривать с учетом локальной симметрии лиганда, хотя она может отличаться от симметрии молекулы в целом. Эти допущения не приемлемы в общем случае, иногда они приводят к ошибке.

**Симметрия комплекса и его ИК-спектр.** ИК-спектр координационного соединения зависит от его геометрии. По числу характеристических полос в ИК-спектре можно судить о симметрии комплекса, так как число компонент, на которые расщепляется какая-либо полоса поглощения лиганда, определяется числом лигандов одного сорта в комплексе и симметрией последнего.

Примером может служить соединения  $\text{LFe}(\text{CO})_4$  и  $\text{L}_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ , где  $\text{L}=\text{CH}_3\text{CN}$ . При использовании теории групп было установлено, что каждая из возможных структур соединения характеризуется определенным набором частот валентных колебаний связей  $\text{C}-\text{N}$  и  $\text{C}-\text{O}$  (табл. 6.1). Экспериментальные данные подтвердили расчет.

Колебательный спектр соединения резко изменяется при нарушении его симметрии. В частности, понижение симметрии в расположении лигандов сопровождается усложнением ИК-спектра

комплекса. Например, при дегидратации  $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$  возрастает число полос поглощения в его спектре, что связано с переходом от транс-октаэдрической конфигурации к тетраэдрической конфигурации.

### Спектроскопическая идентификация цис- и транс-изомеров.

Если комплексное соединение обладает центром симметрии (транс-конфигурация), то колебания, симметричные относительно центра симметрии, неактивны в спектре поглощения. Поэтому ИК-спектр транс-конфигурации комплекса должен характеризоваться только одним набором частот лиганда, как в комплексах

Таблица 6.1

Зависимость числа полос поглощения в ИК-спектре комплексных соединений от симметрии

Соединение	Число полос $\nu_{C-O}$	Число полос $\nu_{C-N}$	Симметрия
$LF_6(CO)_4$	3	1	$C_{3v}$ — несимметричная тригональная бипирамида
$L_2Fe(CO)_3$	1	1	$D_{3h}$ — симметричная тригональная бипирамида

с одним лигандом (состав 1 : 1). Для цис-формы симметричные и антисимметричные колебания активны в спектре поглощения. Это обстоятельство может быть использовано в общем случае для идентификации цис-транс-изомеров. Расщепление полос поглощения может указывать на цис-конфигурацию, а его отсутствие — на транс-конфигурацию. Следует, однако, учитывать, что проявление нескольких компонент в спектрах может быть обусловлено и другими причинами, в частности наличием в кристаллической решетке твердого комплекса сильных межмолекулярных взаимодействий.

ИК-спектры могут быть использованы при идентификации мостиковых и цепочечных структур. Вывод о типе структуры делается на основании оценки закономерностей сдвига частот или проявления особенностей симметрии. Например, значение  $\nu^{C-N}$  в ИК-спектрах цианидов строго определяется отношением  $\frac{KЧ \text{ металла}}{\text{валентность}}$ . Когда это отношение равно двум (монодентатный лиганд), тогда  $\nu^{C-N} = 2135 \pm 15 \text{ см}^{-1}$ . Однако для мостиковых структур (дентатность равна двум)  $\nu^{C-N}$  на 20—70  $\text{см}^{-1}$  выше.

### Изменение структуры лиганда в поле центрального атома.

а) Изменение симметрии лиганда. В лигандах с невырожденными колебательными уровнями эффект координации выражается в большем или меньшем смещении частот относительно их положения в спектре несвязанного лиганда, а также в изме-

нении интенсивности полос. Однако если лиганд имеет достаточно высокую симметрию, то координация, при которой образуются направленные связи между отдельными лигандами и центральным атомом, может исказить симметрию конфигурации лиганда, в результате чего исчезает часть элементов симметрии. Понижение симметрии приводит к полному или частичному снятию вырождения колебательных уровней, а также к появлению в спектре частот, запрещенных правилами отбора для данной симметрии. Это обстоятельство используют в качестве спектроскопического критерия участия молекулы или атома в координационных связях. В общем случае понижение симметрии лиганда может быть вызвано другими причинами. В кристаллах искажение симметричной конфигурации молекулы или иона возникает, если симметрия силового поля или решетки, действующей на некоторую группу атомов, иная, чем симметрия этой группы. Симметрия частицы понижается до симметрии той области в решетке, где она располагается. На симметрию влияет также взаимодействие молекул и атомов, в частности водородная связь.

Из общих соображений следует, что искажения симметрии и структуры лиганда в поле центрального атома при образовании координационных ковалентных связей в общем случае сильнее аналогичного эффекта кристаллической решетки. Большая величина расщепления и высокая интенсивность полос, отвечающих запрещенным переходам, указывают на образование координационных связей.

б) Изменение характера связей в координированной частице. При координации происходят глубокие изменения в длине и направлении валентных связей внутри лиганда, кратности связей и типе гибридизации.

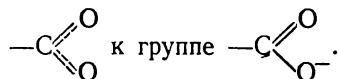
Как правило, значительное понижение  $\nu^{N-H}$  в спектре азотсодержащих лигандов свидетельствует о координации металлом азота, вызывающей в случае алифатических аминов понижение электронной плотности на азоте.

**Природа связи между центральным атомом и лигандом.** Изменения в ИК-спектре, вызываемые вхождением лиганда в координационную сферу комплекса, часто рассматриваются при исследовании типа связи металл — лиганд.

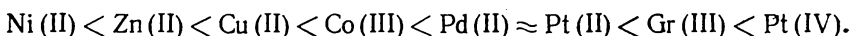
Общий принцип состоит в следующем. Спектр исследуемого комплекса, образованного ионом металла  $M$  и лигандом  $L$ , сравнивается со спектрами других включающих лиганд  $L$  соединений с заведомо известным типом связи. При исследовании комплексов с заряженными лигандами в качестве одного ряда соединений выбираются простые соли типа  $M_nL$  ( $M=Li, Na, K$  и т. д.), для которых постулируется электростатический (ионный) тип связи металл — анион. Другой ряд соединений выбирается преимущественно с ковалентным характером связи  $R-L$  ( $R$  — алкил,  $H$ ). Сравнивая положение полос поглощения, возникающих в результате колебания функциональных групп лиганда, прини-

мающих непосредственное участие в образовании связи с металлом, путем линейных или более сложных интерполяций вычисляют степень ковалентности металл — лиганд в комплексном соединении. Большой частью заключения о характере связи носят скорее качественный характер. Обычно ограничиваются указанием на более или менее ковалентный характер связи в некотором соединении по сравнению со связями металл — лиганд в соединении другого металла.

Например, в случае карбоксилатной группы образование одним из атомов кислорода связи  $M-O$  приближает группу



При этом значения  $\nu_{as}^{C-O}$  повышаются, а  $\nu_s^{C-O}$  понижаются. Разность  $(\nu_{as}^{C-O} - \nu_s^{C-O}) = \Delta\nu$  принимают за меру ковалентности связи  $M-O$ . Здесь очень сильно сказывается влияние водородных связей, в которых могут участвовать атомы кислорода. Однако это влияние приводит к сдвигу полос примерно на  $10-30 \text{ см}^{-1}$  и не искажает общей картины, если сравнивают спектры однотипных соединений различных металлов. Например, для глицинатных комплексов  $\Delta\nu^{C-O}$  меняется в следующем ряду:



В том же ряду возрастают суммарные ионизационные потенциалы металлов.

**ИК-спектры и термодинамические характеристики.** Соотношение ИК-данных и термодинамических характеристик комплексных соединений очень сложно. Естественно принять допущение, что значение  $\Delta\nu$  (смещение  $\nu$  полос поглощения лиганда при координации) есть функция энергии связи металл — лиганд и природы функциональных групп лиганда. Вопрос о виде этой функции в общем случае не рассматривается. В случае систем с водородной связью типа  $A-H...B$  и  $O-H...O=C$  квантовомеханическое рассмотрение привело к выводу, что смещение колебательных частот  $A-H$  и  $C=O$  пропорционально энергии водородной связи.

Обычно сопоставляют значения  $\Delta\nu$  характеристических частот с величинами  $\lg K_{уст}$ . Но  $\lg K_{уст}$  лишь при некоторых условиях может рассматриваться как величина, пропорциональная энергии связи  $M$  — лиганд. Однако иногда зависимость  $\Delta\nu$  от  $\lg K_{уст}$  носит линейный характер.

**Водородная связь в комплексных соединениях.** При исследовании комплексных соединений в растворе, а в ряде случаев и в кристаллическом состоянии ИК-спектроскопия может не только однозначно зарегистрировать факт образования водородной связи, но и дать информацию о таких свойствах, как прочность связи и пространственная конфигурация.

Сама возможность образования водородной связи определяется наличием протон-донорных групп у лиганда и протон-акцепторных центров у комплексного соединения в целом. Кроме этого необходимы благоприятные пространственные условия.

Протонсодержащие лиганды, находящиеся во внутренней сфере комплекса, обладают чаще всего повышенной по сравнению со свободным лигандом протон-донорной способностью. Повышенная протон-донорная способность координированного лиганда обуславливает и повышенную склонность такого лиганда к образованию водородной связи.

**Характеристические частоты связей C—O, C—H, N—H, C—N, O—H.** В большинстве работ по исследованию ИК-спектров комплексонов и их комплексов с металлами отнесение характеристических полос валентных колебаний связей C—O, C—H, N—H, C—N, O—H носит эмпирический характер. Оно базируется на спектрах простейших аминокислот и их комплексов. Рассмотрим отнесение частот в спектрах глицина, сделанное на основании расчета нормальных колебаний. Глицин является наиболее важным фрагментом структуры комплексонов. В табл. 6.2 приведено отнесение полос поглощения в ИК-спектре глицина, предложенное в работе Судзуки. Расчеты, результаты которых даны в табл. 6.2, подтвердили выполненное ранее эмпирическое отнесение полос в спектре глицина и его комплексов. Такое совпадение позволяет надеяться, что эмпирическое отнесение частот  $\nu^{C-H}$ ,  $\nu_{as}^{C-O}$ ,  $\nu_a^{C-O}$  и других, обладающих высокой характеристичностью, в иминодиацетатных группах комплексонов также дает правильный результат.

**Частоты  $\nu^{C=O}$ ,  $\nu_{as}^{C-O}$ ,  $\nu_s^{C-O}$  в спектрах комплексонов и комплексоноватов.** Частоты  $\nu^{C=O}$ ,  $\nu_{as}^{C-O}$  и  $\nu_s^{C-O}$  в спектрах карбоновых кислот и их солей обладают высокой характеристичностью. Для COOH-групп характерны интенсивные полосы поглощения в области  $1700 - 1750 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu^{C=O}$ ), для COO<sup>-</sup>-групп —  $1570 - 1590$  ( $\nu_{as}^{C-O}$ ) и  $1400 - 1420 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_s^{C-O}$ ). ИК спектроскопия является очень надежным методом при определении в молекулах групп COOH и COO<sup>-</sup>. В спектрах аминокислот, которые, как правило, имеют биполярное (цвиттер-ионное, бетаиновое) строение, значения  $\nu_{as}^{C-O}$  лежат в интервале спектра  $1600 - 1630 \text{ см}^{-1}$ , а  $\nu_s^{C-O}$  — в интервале  $1400 - 1415 \text{ см}^{-1}$ . В случае комплексонов, как показали исследования ИК-спектров растворов (D<sub>2</sub>O) различных анионных форм ЭДТК, НТК, ИМДК и других, для групп H<sup>+</sup>NCH<sub>2</sub>COOH характерны полосы в области  $1700 - 1740 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu^{C=O}$ ), для групп H<sup>+</sup>NCH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup> — в области  $1620 - 1630 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{as}^{C-O}$ ) и для групп NCH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup> — в области  $1570 - 1590 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{as}^{C-O}$ ). Более высокое значение  $\nu_{as}^{C-O}$  для группы H<sup>+</sup>NCH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup> по сравнению с NCH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup> (согласно Накамото с сотрудниками) обусловлено влиянием положительного заряда на атоме азота на карбоксильную группу.



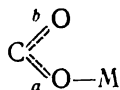
В первых работах по исследованию ИК-спектров твердых комплексов металлов с ЭДТК снимались спектры только в узкой области 1500—1800 см<sup>-1</sup> и при наличии в спектрах полос в области 1700 см<sup>-1</sup> делался вывод о присутствии некоординированных

Таблица 6.2

Отнесение полос в ИК-спектре кристаллического глицина

Полоса, см <sup>-1</sup>	Отнесение
1610	$\nu_{C-O}$ асимметричное валентное
1585	$\delta_{NH_3^+}$ деформационное
1492	$\delta_{NH_3^+}$ деформационное
1445	$\delta_{CH_2}$ ножничное
1413	$\nu_{C-O}$ симметричное валентное
1333	$\rho_{CH_2}$ веерное
1311 } 1110 }	$\rho_{NH_3^+}$ маятниковое
1033	$\nu_{CCN}$ валентное
910	$\rho_{CH_2}$ маятниковое
893	$\nu_{CCN}$ валентное
694	$\rho_{COO^-}$ ножничное
607	$\rho_{COO^-}$ веерное
516	$\rho_{NH_3^+}$ крутильное
504	$\rho_{COO^-}$ маятниковое

групп СООН. Соьер с сотрудниками наблюдали полосы поглощения  $\nu_{as}^{C-O}$  в области 1590—1650 см<sup>-1</sup>. Повышение значений частот  $\nu_{as}^{C-O}$  в спектрах комплексов по сравнению со значением  $\nu_{as}^{C-O}$  в К<sub>4</sub>А — 1575 см<sup>-1</sup> эти авторы объяснили частично ковалентной связью металл — кислород. По мнению Соьера, в результате образования координационной связи



порядок связи  $\overset{b}{C} \text{---} \text{O}$  повышается, а порядок связи  $\overset{a}{C} \text{---} \text{O}$  понижается, что приводит к увеличению значения  $\nu_{as}^{C-O}$ . Работы Накамото и

Кондрейта по расчету нормальных колебаний глицинатных комплексов подтвердили предположение Сойера о зависимости  $\nu_{as}^{C=O}$  от характера связи  $M-O_{карб}$ . Из экспериментальных данных следует, что значение  $\nu_{as}^{C=O}$  незначительно зависит от массы металла. Например, в ряду комплексов с ЭДТК элементов II главной группы, т. е. от Mg до Ba,  $\nu_{as}^{C=O}$  уменьшается от 1610 до 1590  $см^{-1}$ . Сойер и Паульсен предложили оценивать характер связи  $M-O$  по значению  $\nu_{as}^{C=O}$ . По их данным, в случае преимущественно ионного характера связи  $M-O$  значения  $\nu_{as}^{C=O}$  лежат в области 1580—1610  $см^{-1}$ , в случае преимущественно ковалентного характера связи — в области  $> 1625$   $см^{-1}$ . Если значения  $\nu_{as}^{C=O}$  лежат в пределах 1610—1625  $см^{-1}$ , то связи имеют частично ковалентный характер. Позднее было предложено оценивать характер связей  $COO^-M$  по разности  $\Delta\nu^{C=O} = \nu_{as}^{C=O} - \nu_s^{C=O}$ : если  $\Delta\nu > 225$   $см^{-1}$ , то связи преимущественно ковалентные; если  $\Delta\nu < 225$   $см^{-1}$ , то связи преимущественно ионные.

В общем случае определение характера связей  $M-O$  в комплексах на основании  $\nu_{as}^{C=O}$  и  $\nu_s^{C=O}$  является сложной проблемой. Величины  $\nu_{as}^{C=O}$  и  $\nu_s^{C=O}$  в спектрах одних и тех же соединений меняются в довольно широких пределах в зависимости от физического состояния вещества<sup>1</sup>. Этот факт, по мнению Накамото, связан с различным характером водородных связей, в которых участвуют карбоксильные группы, для каждого физического состояния. В то же время Накамото с сотрудниками нашли, что независимо от физического состояния величины  $\Delta\nu = \nu_{as}^{C=O} - \nu_s^{C=O}$  располагаются для производных данного комплексона в ряд:  $Ni(II) < Zn(II) < Cu(II) < Co(III) < Pd(II) < Pt(II)$ , т. е. эффект координации является главным фактором, определяющим значения  $\nu_{as}^{C=O}$  и  $\nu_s^{C=O}$ .

Метод ИК-спектроскопии дает возможность различать координированные и некоординированные  $COOH$ -группы, так как значения  $\nu^{C=O}$  в этих случаях различаются довольно сильно. При координации  $COOH$ -группы полоса  $\nu^{C=O}$  сдвигается в область более низких частот. Так, в работе Мартыненко и Потаповой показано для кислот комплексонатов  $H_2NiA \cdot H_2O$  и  $HLaA \cdot 7H_2O$ , для которых рентгеноструктурным анализом установлен факт координации  $COOH$ -группы ионом металла, что  $\nu^{C=O}$  имеет значение 1670  $см^{-1}$ . Надо отметить, что во всех случаях необходимо учитывать возможность влияния на значения  $\nu^{C=O}$  водородных связей. Следует сравнивать ИК-спектры соединений, взятых в одинаковых физических условиях и при одинаковой степени гидратации (обезвоженные комплексы, одноименные гидраты и т. д.).

В работах Томито высказано предположение, что значение  $\nu_{as}^{C=O}$  должно возрастать при образовании ковалентных связей металлом —

<sup>1</sup> Имеются в виду растворы или твердые соединения.

лиганд вследствие возникновения при этом положительного заряда на атоме азота. По-видимому, значение  $\nu_{as}^{C-O}$  в спектрах комплексонатов должно зависеть от характера связи  $M-N$  меньше, чем от характера связи  $COO-M$ . Действительно, при замене группы  $NCH_2COO^-$  на  $H^+NCH_2COO^-$  значение  $\nu_{as}^{C-O}$  возрастает на 20—30  $cm^{-1}$ , тогда как при замене группы  $NCH_2COO^-$  на  $NCH_2COOH$  значение  $\nu_{as}^{C-O}$  возрастает на  $\sim 100$   $cm^{-1}$ .

Таким образом, на основании анализа ИК-спектров в области  $\nu^{C=O}$ ,  $\nu_{as}^{C-O}$  можно установить: 1) наличие в комплексе или комплексонате недиссоциированных  $COOH$ -групп; 2) является ли  $COOH$ -группа свободной или координированной металлом ( $\nu^{C=O} = 1670 - 1680$   $cm^{-1}$ ); 3) наличие свободной или ионно связанной с металлом  $COO^-$ -группы ( $\nu_{as}^{C-O}$  в области 1570—1600  $cm^{-1}$ ); 4) наличие в комплексах и их солях групп  $H^+NCH_2COO^-$  ( $\nu_{as}^{C-O} = 1620 - 1630$   $cm^{-1}$ ); 5) наличие в комплексах групп  $COO^-$ , образующих с металлом слабоковалентные или в заметной степени ковалентные связи.

**Частоты C—H.** Значения частот  $\nu^{C-H}$ , в отличие от  $\nu^{C-O}$ , стали приниматься во внимание при рассмотрении строения комплексонатов сравнительно недавно. Это связано до некоторой степени с трудностью фиксирования этих полос. Полосы поглощения  $\nu^{C-H}$  имеют, как правило, интенсивность на 1—2 порядка меньше, чем полоса  $\nu^{C-O}$ ,  $\nu^{N-H}$ ,  $\nu^{O-H}$ . Они расположены в области 2800—3100  $cm^{-1}$  и часто маскируются широкими полосами  $\nu^{O-H}$  и  $\nu^{N-H}$ . Для правильного отнесения полос в этой области спектра при содержании в системе воды необходимо дейтерирование. В этом случае полосы  $\nu^{O-H}$  и  $\nu^{N-H}$  будут располагаться в соответствии с фактором пересчета  $\Phi = 1,37$  в области 2000—2700  $cm^{-1}$ .

Соьер и Паульсен обратили внимание на изменение значений  $\nu^{C-H}$  в спектрах ЭДТК и ее комплексов с различными металлами, но не рассмотрели причин изменения  $\nu^{C-H}$ . В работах Григорьева и наших предпринято систематическое изучение изменения  $\nu^{C-H}$  в ряду комплексонатов. Показано, что увеличение значений  $\nu^{C-H}$  в спектрах кислых биполярных солей и комплексонатов металлов связано с образованием ковалентных связей  $M-N$ . По-видимому, значение сдвига  $\Delta\nu^{C-H}$  можно считать мерой ковалентности связи  $M-N$ .

Увеличение при комплексообразовании  $\Delta\nu^{C-H}$  для  $CH_2$ - и  $CH_3$ -групп, находящихся в  $\alpha$ -положении к атому азота по сравнению с  $\nu^{C-H}$  в спектрах солей щелочных металлов, объяснено двумя факторами: 1) увеличением  $s$ -характера связей  $C-H$  и 2) увеличением ионности связей  $C-N$ . Согласно Григорьеву,  $\Delta\nu^{C-H}$  не зависит от природы связи  $M-O_{нарб}$ . По значениям  $\nu^{C-H}$  можно идентифицировать комплексы с бетанновой структурой ( $\nu^{C-H} > 3000$   $cm^{-1}$ ). В общем использование полос  $\nu^{C-H}$  представляется весьма перспективным благодаря высокой характеристичности этих полос. Очень важно и то обстоятельство, что  $CH_2$ - и

CH<sub>3</sub>-группы образуют лишь очень слабые водородные связи.

**Частоты  $\nu^{N-H}$ ,  $\delta^{N-H}$ .** Полосы валентных колебаний связей N—H расположены в спектрах аминов в области 3500—3300 см<sup>-1</sup>, деформационные колебания — в области ~1600 см<sup>-1</sup>.

В работах Накамото отмечено, что в спектрах комплексов полосы  $\nu^{N-H}$  шире, а значения их частот ниже, чем в спектрах аминов. В работах Григорьева значения  $\nu^{N-H}$  использованы для оценки характера связей M—N в комплексах. По степени уменьшения  $\nu^{N-H}$  в спектре комплексов по сравнению со спектрами Н или К-солей комплексона можно судить о прочности связи M—N: чем больше сдвиг, тем прочнее связи. Однако на значение  $\nu^{N-H}$  большое влияние оказывают водородные связи, в которых участвуют NH<sub>2</sub>-группы. Кроме того, так как связь N—H имеется не во всех комплексонах, то возможность использовать  $\nu^{N-H}$  как характеристические частоты представляется довольно редко.

В работах Новака с сотрудниками в спектре K<sub>2</sub>NX обнаружена полоса 1350 см<sup>-1</sup> (в спектре K<sub>2</sub>DX — 1091 см<sup>-1</sup>). Эта полоса отнесена к  $\delta^{N-H}$  ( $\delta^{N-D}$ ) с возможным участием валентных колебаний связей C—N; в некоторых случаях ее можно использовать для идентификации группы NH. Особенно это важно при изучении строения комплексонатов в растворах, так как значения  $\delta^{N-H}$  лежат в области прозрачности H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O.

**Частоты  $\nu^{C-N}$ .** В работах Киршнера, Сойера, Григорьева и наших, в которых исследовались ИК-спектры ЭДТК, НТК, ИМДК и их комплексов, к  $\nu^{C-N}$  отнесены полосы в области 1050—1150 см<sup>-1</sup>.

В спектрах калиевых солей комплексонатов значения  $\nu^{C-N}$  выше, чем в спектрах комплексонатов. Этот факт объясняется наличием в последних координационной связи M—N. Чем больше сдвиг  $\Delta\nu^{C-N}$ , тем прочнее связи M—N. Соьер пришел к обратному выводу, так как из группы полос  $\nu^{C-N}$  учитывал только полосы с максимальным значением  $\nu^{C-N}$ . Полосы  $\nu^{C-N}$  не обладают большой характеристичностью, и их положение зависит от строения углерод-водородного скелета, но они очень чувствительны к природе металла в соединении одинакового стехиометрического состава. Однозначное отнесение  $\nu^{C-N}$  возможно только на основании достаточно строгого анализа нормальных колебаний или с использованием метода изотопного сдвига.

**Связи M—O и M—N.** ИК-спектроскопическое исследование связей M—O и M—N очень ценно, так как можно при этом получить прямую информацию о характере связи металл — лиганд. Однако нет достаточной определенности при отнесении полос M—O и M—N. Как правило, полосы  $\nu^{M-O}$  и  $\nu^{M-N}$  лежат в области 300—600 см<sup>-1</sup>. Кондрейт и Накамото в спектрах глицинатов отнесли к  $\nu^{M-N}$  полосу при 500 см<sup>-1</sup>, а к  $\nu^{M-O}$  — полосу при 300 см<sup>-1</sup>. Лейн с сотрудниками приводят противоположное отнесение:  $\nu^{M-N}$  ~ 300 см<sup>-1</sup>,  $\nu^{M-O}$  ~ 500 см<sup>-1</sup>. Из расчета ИК-спектров с D-валином следует, что  $\nu^{M-N}$  имеет значение ~390—360 см<sup>-1</sup>. Следует отметить, что Накамото исходил из предположения о чисто

ковалентной природе связей М—N, а Лейн — о чисто ионной природе. Кроме того, скелетные колебания углеводородных цепей также расположены в этой области спектра.

**Поглощение гидроксильной группы.** Ион гидроксила характеризуется узкой полосой поглощения при 3700—3500 см<sup>-1</sup>. Эта полоса в общем резче и имеет более высокую частоту, чем  $\nu^{O-H}$  воды<sup>1</sup>. Межмолекулярные водородные связи в случае отсутствия резонансных структур приводят к появлению широких полос поглощения  $\nu^{O-H}$  гидроксила в интервале 3450—3200 см<sup>-1</sup>. Интенсивность этих полос значительно выше интенсивности полос колебаний несвязанной группы ОН.

При образовании координационной связи с участием оксигруппы вследствие ослабления связи О—Н происходит уменьшение силовой постоянной этой связи и, соответственно, смещение полосы  $\nu^{O-H}$  оксигруппы в низкочастотную область.

В области 1050—1450 см<sup>-1</sup> расположены деформационные колебания О—Н ( $\delta^{O-H}$ ) и валентные колебания  $\nu^{C-O}$  спиртовых групп. Отнесение этих полос — очень трудная задача, так как в этой области спектра расположено много различных полос поглощения (область «отпечатков пальцев»). Значения  $\delta^{O-H}$  и  $\nu_{\text{спирт}}^{C-O}$  однако, весьма чувствительны к изменению характера водородных связей и к образованию гидроксильными группами координационных связей М—О.

---

<sup>1</sup> Полосы поглощения  $\nu^{O-H}$  воды расположены в области ~3600—3200 см<sup>-1</sup>.

# Глава 7

## ИК-СПЕКТРЫ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЗЭ И НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ С КОМПЛЕКСОНАМИ

В настоящее время в литературе имеется достаточно данных, посвященных ИК-спектроскопическому исследованию комплексонатов различных металлов, в том числе РЗЭ. Единственно возможное для этих соединений эмпирическое отнесение полос в ИК-спектрах поглощения позволяет получить важные сведения о строении комплексонов и комплексонатов. На основании анализа сдвига характеристических полос валентных колебаний связей С—О, С—N, С—H, N—H и О—H делаются выводы о характере связи М—О, участии азота в координации, о наличии и прочности водородных связей и т. д.

Рассмотрим на конкретных примерах возможности ИК-спектроскопии для исследования строения комплексных соединений.

Глицинаты еще в 1948 г. явились объектом ИК-спектроскопических исследований. Кואальню с сотрудниками исследовали в области  $\nu^{N-H}$  и  $\nu^{C-O}$  глицинаты меди, цинка и никеля. Результаты исследований представлены в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Значения  $\nu_{as}^{C-O}$  и  $\nu^{N-H}$  в ИК-спектрах глицинатов

Соединение	$\nu_{as}^{C-O}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu^{N-H}$ , см <sup>-1</sup>
CuGl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	1600	3300, 3250, 3150
NiGl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1600	3300, 3250, 3170
ZnCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	1600	3450, 3270
KGl	1600	3300

На основании этой работы был сделан вывод о том, что связь М—О<sub>кварц</sub> преимущественно ионные. Коттон подверг сомнению правильность такого отнесения: слишком высокое значение имеет

частота  $\nu^{N-H} = 3300 \text{ см}^{-1}$ , если связи M—N носят ковалентный характер.

Накамура провел эмпирическое отнесение полос в спектрах глициновых и аланиновых комплексов Cu(II), Ni(II), Co(II) и пришел к выводу, что  $\nu^{M-N}$  лежат в области 600—570  $\text{см}^{-1}$ . По расчету  $\nu^{M-N}$  в спектрах глицинатов Pt(II), Pd(II), Cu(II), Ni(II) находятся в области 420—280  $\text{см}^{-1}$ .  $\Delta\nu^{C-O}$  возрастает в ряду Ni(II) < Zn(II) < Cu(II) < Co(II) < Pd(II)  $\approx$  Pt(II) < Cr(III), что указывает на увеличение ковалентности связи M—O<sub>карб</sub> в этом ряду.

В работе Сухановой и Мартыненко исследованы ИК-спектры глицинатов неодима различного состава. В табл. 7.2 приведены значения частот валентных колебаний связей C—H, N—H, C—O, C—N в глицинатах неодима, глицина, глицината натрия.

Таблица 7.2

ИК-спектры глицина, глицинатов натрия и неодима

Соединение	$\nu^{C-H}$ , $\text{см}^{-1}$	$\nu^{N-H}$ , $\text{см}^{-1}$	$\nu_{as}^{C-O}$ , $\text{см}^{-1}$	$\nu_s^{C-O}$ , $\text{см}^{-1}$	$\nu^{C-N}$ , $\text{см}^{-1}$
HGl	2980—2950	3160, 3000, 2800	1610	1400	1030
NaGl	2960	3330, 3280	1588	1405	1030
NdCl <sub>3</sub> ·3HGl·3H <sub>2</sub> O	2980	3000, 3100	1600	1400	1030
NdCl <sub>3</sub> ·HGl·5H <sub>2</sub> O	2980	3000, 3100	1600	1405	1030
NdCl <sub>3</sub> Gl·4H <sub>2</sub> O	2980	3000, 3300	1588	1400	1030
NdClGl <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	2980	3000, 3300	1588	1412	1030

На основании значений  $\nu^{C-O}$  и  $\nu^{N-H}$  в спектрах кислых глицинатов сделан вывод о бетаиновом строении глицина в NdCl<sub>3</sub>·3HGl·3H<sub>2</sub>O, т. е. об отсутствии связи Nd—N в этом комплексе.  $\nu^{C-H}$  и в еще большей степени  $\nu^{C-N}$  оказались в данном случае плохим критерием характера связи M—N из-за незначительного сдвига  $\nu^{C-H}$  и  $\nu^{C-N}$  в ряду HGl—NaGl.

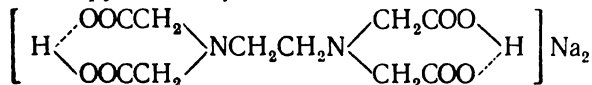
Для NdCl<sub>3</sub>·3HGl·3H<sub>2</sub>O решена структура, которая полностью подтвердила данные ИК-спектроскопического исследования об отсутствии координации азота неодимом.

Рассмотрению ИК-спектров ЭДТК и ее простых солей посвящено большое количество работ. Данные оказались противоречивыми.

Чепмен, одним из первых исследовавший ЭДТК методом ИК-спектроскопии, нашел в спектре твердого соединения интенсивную полосу 1698  $\text{см}^{-1}$ ; на этом основании бетаиновое строение H<sub>4</sub>A было отвергнуто. В спектрах динатриевых солей ЭДТК были найдены следующие частоты  $\nu_{as}^{C-O}$  ( $\text{см}^{-1}$ ):

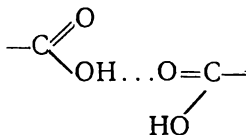
Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> A·H <sub>2</sub> O	1686	1637
Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> A <sub>6езв</sub>	1669	1637

Наличие двух полос  $\nu_{as}^{C-O}$  объяснялось разной степенью участия карбоксильных групп в образовании мостиковых Н-связей



Чепмен признавал бетаиновую структуру только для иона  $\text{HA}^{3-}$ . Возможность образования двойного бетаина им отрицалась из-за электростатического отталкивания двух положительных зарядов на азоте. В дальнейшем Чепмен отказался от гипотезы о небетаиновом строении  $\text{H}_2\text{A}^{2-}$ . Происхождение полосы  $1620 \text{ см}^{-1}$  он объяснил прямым взаимодействием протона с двумя карбоксильными группами.

В работе Новака с сотрудниками было впервые доказано бетаиновое строение твердой ЭДТК. Наличие одной полосы  $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$  было объяснено образованием симметричной водородной связи типа



Полоса  $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$  в спектре была отнесена к  $\delta^{N-H}$  (она смещается при дейтерировании в область  $\sim 1090 \text{ см}^{-1}$ ), полоса  $2900 \text{ см}^{-1}$  к  $\nu^{N-H}$ . В работе Новака не рассматривались полосы  $\nu^{C-H}$  и  $\nu^{C-N}$ .

В работе Мартыненко с сотрудниками для доказательства бетаиновой структуры  $\text{H}_4\text{A}$  в качестве критерия использовано смещение  $\nu^{C-H}$  и  $\nu^{N-H}$  в спектрах  $\text{H}_4\text{A}$ ,  $\text{K}_2\text{H}_2\text{A}$ ,  $\text{K}_3\text{HA}$  и  $\text{K}_4\text{A}$ .

Из табл. 7.3 видно, что  $\nu^{C-H}$  в спектрах  $\text{H}_4\text{A}$  и  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{A}$  расположены одинаково высоко,  $\nu^{C-N}$  также совпадает. В спектре

Таблица 7.3

Значения  $\nu^{C-H}$  и  $\nu^{C-N}$  в ИК-спектрах  $\text{H}_4\text{A}$  ее калиевых солей\*

Соединение	$\nu^{C-H}$ , $\text{см}^{-1}$	$\nu^{C-N}$ , $\text{см}^{-1}$
$\text{K}_4\text{A}$ (тв)	2960, <b>2818</b>	<b>1120</b> 1142
$\text{K}_4\text{A}$ (p-p $\text{D}_2\text{O}$ )	2940—2880, <b>2820</b>	
$\text{K}_3\text{HA}$ (тв)	3005, <b>2980</b> , 2925, 2800	1166—1150, <b>1090</b>
$\text{K}_3\text{DA}$ (тв)	3004, 2900, 2920, 2812	1168, 1124, 1084
$\text{K}_3\text{DA}$ (p-p $\text{D}_2\text{O}$ )	<b>2976</b> , 2894	
$\text{K}_2\text{H}_2\text{A}$ (тв)	3036, 3005, 2979, 2930	1054, 1019
$\text{K}_2\text{D}_2\text{A}$ (тв)	<b>3026</b> , 2992	1089
$\text{K}_2\text{D}_2\text{A}$ (p-p $\text{D}_2\text{O}$ )	3000, 2964	
$\text{H}_4\text{A}$ (тв)	<b>2996</b> , 2980, 2952	1166, 1150, <b>1048</b>
$\text{D}_4\text{A}$ (тв)	<b>2996</b> , 2980, 2952	1166, 1180, <b>1048</b>

\* Наиболее интенсивные полосы выделены жирным шрифтом.





$\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , комплексы  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  состава  $\text{M}_2^I[\text{M}^{II}\text{A}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , комплексы  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  состава  $\text{Na}[\text{M}^{III}\text{A}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Было установлено следующее: полосы поглощения  $\nu^{\text{C-H}}$  в спектрах всех перечисленных соединений лежат в области  $2800\text{—}3000\text{ см}^{-1}$ , что указывает, по мнению авторов, на образование внутрикомплексных соединений со связями  $\text{COO—M}$ .  $\nu^{\text{C-H}}$  убывают с ростом ионного радиуса металла симбатно с ослаблением связи. Отсюда следует вывод о зависимости между  $\nu^{\text{C-H}}$  и прочностью  $\text{COO—M}$ . На основании значения  $\nu^{\text{C-O}}$  Соьер полагает, что связи щелочноземельных металлов, а также  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  с кислородом носят ионный характер ( $\nu_{as}^{\text{C-O}} = 1610\text{—}1550\text{ см}^{-1}$ ). В комплексах  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  связи имеют в основном ковалентный характер ( $\nu_{as}^{\text{C-O}} = 1660\text{—}1630\text{ см}^{-1}$ ). В ряду  $\text{Ba—Ca}$  ионность связи  $\text{M—O}$  убывает. Наличие одного пика в области  $\nu_{as}^{\text{C-O}}$  в большинстве случаев говорит о шестерной координации  $\text{H}_4\text{A}$ . Дополнительные пики в области  $1600\text{ см}^{-1}$  у соединений  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  указывают на то, что не все  $\text{COO}^-$ -группы координированы.

Интересные ИК-спектроскопические данные были получены в МГУ при исследовании кислых комплексов с ЭДТК, образованных  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$ .

В работе Мартыненко и Потаповой исследованы изоморфные  $\text{H}_2\text{CuA} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{NiA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , в которых согласно структурным данным одна группа  $\text{COOH}$  координирована, а другая свободна. В табл. 7.5 приведены значения  $\nu^{\text{C-O}}$  в спектрах исследованных соединений.

Таблица 7.5

ИК-спектры комплексов меди и никеля с ЭДТК в области  $\nu^{\text{C-O}}$

Соединение	Свободные $\text{COOH}$ -группы, $\text{см}^{-1}$	Координированные $\text{COOH}$ -группы, $\text{см}^{-1}$	$\delta\text{H}_2\text{O}$ , $\text{см}^{-1}$	Ионизированные $\text{COO}^-$ -группы, $\text{см}^{-1}$
$\text{H}_2\text{NiA} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1720	1670	1640	1580
$\text{H}_2\text{CuA} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1720	—	—	1580
$\text{NaNiA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1720	—	—	1580

Из данных ИК-спектров следует, что в  $\text{H}_2\text{NiA} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ЭДТК пентадентатна. В случае  $\text{H}_2\text{CuA} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ЭДТК тетрадентатна, так как здесь имеются большие тетрагональные искажения по сравнению с  $\text{H}_2\text{NiA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Разница между координированными и свободными  $\text{COOH}$ -группами почти исчезает в результате удлинения связи  $\text{M—O}_{\text{карб}}$  и карбоксильные группы в  $\text{H}_2\text{CuA} \cdot \text{H}_2\text{O}$  имеют частоту  $1720\text{ см}^{-1}$ , т. е. ЭДТК в  $\text{H}_2\text{CuA} \cdot \text{H}_2\text{O}$  тетрадентатна.

При координации  $\text{COOH}$ -группы в  $\text{H}_2\text{NiA} \cdot \text{H}_2\text{O}$  полоса поглощения  $\nu^{\text{C=O}}$  сдвигается в область низких частот  $\sim 1670\text{ см}^{-1}$ .

**Комплексы ЭДТК с РЗЭ.** Первыми получили ИК-спектры комплексов РЗЭ с ЭДТК Меллер с сотрудниками. Считая, что КЧ нонов РЗЭ всегда равно 6, они предположили следующее строение комплексов (табл. 7.6).

Колат и Пауэл исследовали ИК-спектры протонированных комплексов РЗЭ состава  $HLnA \cdot n H_2O$  (для Ce, Pr, Nd, Sm и элементов иттриевой подгруппы). В спектрах комплексов цериевых РЗЭ в области  $\nu^{C=O}$  кроме полос  $1690 \text{ см}^{-1}$  ими обнаружены по-

Таблица 7.6

Значение  $\nu^{C=O}$  комплексов РЗЭ с ЭДТК

Соединение	Координированные COO <sup>-</sup> -группы, см <sup>-1</sup>	Некоординированные COOH-группы, см <sup>-1</sup>	Дентатность ЭДТК
$HNdA \cdot nH_2O$	1600	1672	5
$HYA \cdot nH_2O$	1600	1645	5
$NaLnA \cdot nH_2O$	1600	—	5

лосы  $1670 \text{ см}^{-1}$ , отнесенные к протонированным сильно ассоциированным COOH-группам, свободным от координации. В ИК-спектрах РЗЭ элементов иттриевой подгруппы найдена единственная полоса  $1600 \text{ см}^{-1}$ , что объяснялось координацией COOH-групп, сопровождающейся их диссоциацией. Положение других характеристических полос в спектрах этих соединений не обсуждалось. Это исследование не является полным еще и потому, что в нем рассматривались комплексы РЗЭ с ЭДТК только одного гидратного состава.

В работе Мартыненко и Потаповой подробно исследованы ИК-спектры комплексов РЗЭ  $HLnA \cdot n H_2O$  различного гидратного состава. Было показано, что строение протонированных комплексов для высших гидратов закономерно меняется в ряду La—Lu. Кроме того, для комплекса данного РЗЭ строение также меняется в зависимости от его гидратного состава. Рассмотрим полученные в этой работе данные.

1. В спектрах высших гидратов протонированных комплексов с ЭДТК La—Nd ( $HLnA \cdot (7-6)H_2O$ ) имеется полоса  $\nu^{C=O} = 1700 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащая недиссоциированной COOH-группе, которая по структурным данным координирована  $Ln^{3+}$ . Координированная COOH-группа стабилизируется водородными связями, которые разрушаются при дегидратации, — происходит структурная перестройка. В спектре обезвоженного  $HLnA$  полоса  $\nu^{C=O}$  исчезает, так как COOH-группа ионизируется при координации в обезвоженном комплексе с ЭДТК.

2. В спектрах моногидратов  $HLnA \cdot H_2O$  (La—Sm) имеется полоса  $\nu^{C=O} = 1679 \text{ см}^{-1}$ , т. е. COOH-группа координирована сильнее, чем в высшем гидрате, так как моногидрат содержит меньше молекул  $H_2O$ .

3. Гидраты  $\text{HLnA} \cdot n \text{H}_2\text{O}$  тяжелых РЗЭ дают спектры, где нет полос  $\nu^{\text{C}=\text{O}}$ , т. е. тяжелые РЗЭ способны депротонировать  $\text{COOH}$ -группу даже в гидратах.

4. В ИК-спектрах  $\text{HYBA} \cdot n \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HScA} \cdot n \text{H}_2\text{O}$  полосы  $\nu^{\text{C}=\text{O}}$  отсутствуют, но в спектрах обезвоженных производных появляется полоса  $\nu^{\text{C}=\text{O}} = 1670 \text{ см}^{-1}$  свободной группы  $\text{COOH}$ , т. е. в дегидратированных  $\text{HYBA}$  и  $\text{HScA}$  настолько сильно искажается структура ЭДТК, что один из глициновых циклов размыкается и одна  $\text{COO}^-$ -группа (теперь некоординированная) протонируется.

5. Значение  $\nu_{\text{as}}^{\text{C}-\text{O}}$  для  $\text{HLnA} \cdot n \text{H}_2\text{O}$  легких РЗЭ при дегидратации смещаются в сторону меньших частот. Это связано с разрывом водородных связей, образованных некоординированными атомами кислорода группы  $\text{COO}^-$ .

6.  $\nu_{\text{as}}^{\text{C}-\text{O}}$  для  $\text{HLnA} \cdot n \text{H}_2\text{O}$  тяжелых РЗЭ в спектрах обезвоженных соединений сдвигаются в сторону более высоких частот, что связано с увеличением ковалентности связи  $\text{Ln}-\text{O}_{\text{карб}}$ .

7.  $\nu^{\text{C}-\text{N}}$  в спектрах безводных  $\text{HLnA}$  тяжелых РЗЭ имеет меньшее значение, чем в спектрах гидратов, что связано с увеличением ковалентности связи  $\text{Ln}-\text{O}$ . Полосы  $\nu^{\text{C}-\text{N}}$  расщепляются, так как изменяется геометрия этилендиаминового цикла.

8. В спектрах  $\text{HLnA} \cdot n \text{H}_2\text{O}$  легких РЗЭ не происходит изменения  $\nu^{\text{C}-\text{N}}$  при дегидратации комплексов.

9. При переходе от  $\text{HLaA} \cdot n \text{H}_2\text{O}$  к  $\text{HYbA} \cdot n \text{H}_2\text{O}$  происходит увеличение  $\nu^{\text{C}-\text{H}}$ , что связано с изменением характера связи  $\text{Ln}-\text{O}$  комплексов.

Строение различных гидратных форм комплексов  $\text{HLnA}$  подробно исследовано на примере комплексов лантана с ЭДТК.

В табл. 7.7 приведены значения частот валентных колебаний  $\text{C}-\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{H}$ ,  $\text{C}-\text{N}$  в спектрах гидратов  $\text{HLaA}$  и их дейтеропроизводных.

Таблица 7.7

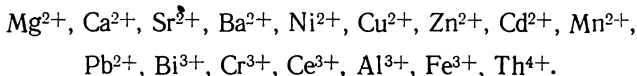
ИК-спектры дейтерированных кислых этилендиаминтетраацетатов

Соединение	$\nu^{\text{C}=\text{O}}$ , $\text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{as}}^{\text{C}-\text{O}}$ , $\text{см}^{-1}$	$\nu^{\text{C}-\text{N}}$ , $\text{см}^{-1}$
$\text{HLaA} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1700—1710	1600	1105, 1130
$\text{DLaA} \cdot 7\text{D}_2\text{O}$	1700—1710	1600	1105, 1130
$\text{HLaA} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1670	1600	1105
$\text{DLaA} \cdot \text{D}_2\text{O}$	1670	1600	1105
$\text{HLaA}_{\text{безв}}$	—	1590	1105

Согласно структуре в  $\text{HLaA} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  группа  $\text{COOH}$  координирована. Данные ИК-спектров свидетельствуют о том, что эта координация слабая ( $\nu^{\text{C}=\text{O}} = 1700 \text{ см}^{-1}$ ). Действительно, найдено, что три связи  $\text{M}-\text{O}$  ( $\text{M}-\text{COO}$ ) имеют длину 2,54 Å, а четвертая — 2,61 Å ( $\text{M}-\text{COOH}$ ).

При дегидратации  $\text{HLaA} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  до  $\text{HLaA} \cdot \text{H}_2\text{O}$  полоса  $\nu^{\text{C}=\text{O}}$  сдвигается до  $1670 \text{ см}^{-1}$ , что связано с усилением координации карбоксильной группы. Это возможно из-за меньшей гидратации центрального иона по сравнению  $\text{HLaA} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Полная дегидратация приводит к еще более сильной координации. Связь протона в  $\text{COOH}$ -группе становится ионной, он теряет свое постоянное место на одном из атомов кислорода ЭДТК, и полосы  $\nu^{\text{C}=\text{O}}$  не проявляются.

**ИК-спектры водных растворов комплексов с ЭДТК некоторых переходных металлов.** Исследования ИК-спектров водных растворов ЭДТК подтвердили бетаиновое ее строение в спектре  $\text{H}_4\text{A}$  в области  $\nu^{\text{C}=\text{O}}$ , где найдены полосы  $1700, 1620, 1590 \text{ см}^{-1}$ . Сойер и Такет исследовали ИК-спектры водных растворов комплексов с ЭДТК различных металлов ( $\text{D}_2\text{O}$ ). Исследованы ИК-спектры в области  $\nu^{\text{C}=\text{O}}$  комплексов



На основании значений  $\nu^{\text{C}=\text{O}}$  авторы сделали следующие выводы.

1. Если  $\nu_{\text{as}}^{\text{C}=\text{O}} = 1590 - 1610 \text{ см}^{-1}$ ; то связи  $\text{M}-\text{O}$  для комплексов  $\text{M}^{2+}$  имеют ионный характер.

2. Если связи  $\text{M}-\text{O}$  (для комплексов  $\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ ) имеют ковалентный характер, то  $\nu_{\text{as}}^{\text{C}=\text{O}} = 1630 - 1660 \text{ см}^{-1}$ .

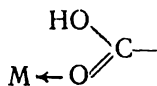
3. В спектрах кислых комплексов переходных металлов состава  $\text{MH}_2\text{A}$  и  $\text{MHA}$  имеются полосы  $1600$  и  $1700 \text{ см}^{-1}$ , т. е. протон находится на карбоксиле, следовательно, азот координирован ионом металла.

4. В спектрах кислых комплексов щелочноземельных металлов из полос  $\nu_{\text{as}}^{\text{C}=\text{O}}$  имеется только полоса  $1625 \text{ см}^{-1}$ , т. е. соединения имеют бетаиновое строение.

Жадановым исследованы ИК-спектры водных растворов комплексов ЭДТК:  $\text{Ca}^{2+}, \text{Be}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Lu}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Pd}^{2+}$  ( $\text{D}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}$ ) в области  $1700 - 1800, 2700 - 3200$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ) и  $1000 - 1800 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Для обсуждения строения комплексов использовалась область  $\delta^{\text{N}-\text{H}}$   $1360 \text{ см}^{-1}$  ( $1100 \text{ см}^{-1}$  в  $\text{D}_2\text{O}$ ).

На основании ИК-спектров растворов этих соединений сделаны следующие выводы: связь  $\text{M}-\text{O}$  в комплексах щелочноземельных элементов преимущественно ионная, связь  $\text{Ca}-\text{N}$  частично ковалентная. В спектрах комплексов с ЭДТК переходных металлов отсутствуют  $\delta^{\text{N}-\text{H}}$  и есть полосы  $\nu^{\text{C}=\text{O}}$ , т. е. имеется связь  $\text{M}^{2+}$  с азотом; связи  $\text{M}-\text{O}$  имеют ионный характер. Таким образом, эти данные совпадали с данными Сойера. Жаданов полагает, что дентатность ЭДТК в комплексах  $\text{H}_2\text{MA}$  для переходных металлов равна четырем, а в комплексах  $\text{MA}^2-$  — шести. В спектрах комплексов РЗЭ состава  $\text{HLnA}$  не найдены полосы  $\delta^{\text{N}-\text{H}}$ , т. е.

протон вытеснен с азота. В спектрах соединений La, Pr, Nd найдены полосы 1670—1680 см<sup>-1</sup>, что предполагает наличие координационных связей



$\nu_{\text{ас}}^{\text{C-O}}$  увеличивается от Gd к Lu, что связано с увеличением связи COO—M. Различия в спектрах в области 1300—1400 см<sup>-1</sup> у элементов цериевой и иттриевой подгрупп связано с неравноценностью групп (—CH<sub>2</sub>COOH-группа в HLaA и —CH<sub>2</sub>COO-группа в HYA). В спектре соединения HFeA  $\nu_{\text{ас}}^{\text{C-O}}$  имеет значение 1633 см<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{с}}^{\text{C-O}} = 1380$  см<sup>-1</sup>, что предполагает ковалентную связь Fe—O<sub>карб</sub>. Значения  $\nu^{\text{C-N}}$  и  $\nu^{\text{C-H}}$  подтвердили этот вывод.  $\nu^{\text{C=O}} = 1720$  см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о наличии свободной COOH-группы.

**Нитрилотриуксусная кислота H<sub>3</sub>X и ее соединения.** Строение НТК исследовано методом ИК-спектроскопии в работах Накамото, Григорьева, Митрофановой, Новака, Жаданова. На основании этих работ однозначно установлено, что H<sub>3</sub>X в твердом состоянии и в растворе имеет биполярное строение.

В одной из работ были исследованы кислые нитрилотриацетаты Be<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> состава M<sup>n</sup>X·n H<sub>2</sub>O и M<sup>n</sup>X<sub>безв</sub> и средние состава KM<sup>n</sup>X·n H<sub>2</sub>O и KM<sup>n</sup>X<sub>безв</sub>.

На основании анализа значений  $\nu_{\text{ас}}^{\text{C-O}}$ ,  $\nu^{\text{C-H}}$ ,  $\nu^{\text{C-N}}$  в ИК-спектрах этих соединений сделан вывод о том, что связи M—O имеют преимущественно ионный характер. В комплексах Be, Mg, Al связи COO—M частично ковалентные. Так как  $\nu_{\text{ас}}^{\text{C-O}} = 1620$  см<sup>-1</sup>, то для комплексов HM<sup>n</sup>X предполагается бетаиновое строение. Впоследствии для монокристаллических H<sub>3</sub>SrX·1,5 H<sub>2</sub>O и H<sub>3</sub>BaX·1,5 H<sub>2</sub>O была решена структура, которая подтвердила правильность нашего вывода о бетаиновом строении этих комплексов, сделанного на основании ИК-спектров.

Нами были исследованы также ИК-спектры твердых моно- и динитрилотриацетатов PЗЭ состава LnX·n H<sub>2</sub>O, LnX<sub>безв</sub>, K<sub>3</sub>LnX<sub>2</sub>·n H<sub>2</sub>O, K<sub>3</sub>LnX<sub>безв</sub>, а также их растворов. На основании анализа значений частот  $\nu^{\text{C-O}}$ ,  $\nu^{\text{C-H}}$ ,  $\nu^{\text{C-N}}$  сделан вывод, что связи Ln—O<sub>карб</sub> имеют преимущественно ионный характер (в растворах и твердом состоянии).

Методом ИК-спектроскопии были изучены также нитрилотриацетаты Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II) состава NaM<sup>n</sup>X·n H<sub>2</sub>O, Cu (II), Ni (II), Co (II) состава HM<sup>n</sup>X·n H<sub>2</sub>O, HM<sup>n</sup>X<sub>безв</sub>, Cu (II), Ni (II), Co (II) состава H<sub>4</sub>M<sup>n</sup>X<sub>2</sub>·n H<sub>2</sub>O, H<sub>4</sub>M<sup>n</sup>X<sub>2,6с3н</sub>.

**Иминодиуксусная кислота H<sub>2</sub>Z и ее комплексы.** Бетаиновое строение иминодиуксусной кислоты в твердом состоянии и в растворе доказано работами Накамото, Прутковской, Новака, Митрофановой, Бадаловой, Мартыненко.

В работах Пругковой и Мартыненко, выполненных в МГУ, исследованы иминодиацетаты щелочноземельных элементов состава  $M^{II}Z \cdot nH_2O$ ,  $M^{II}Z_{\text{бев}}$ . Сделан вывод о преимущественно ионном типе связи  $M-O$  и о координации азота ионом  $M^{II} \cdot nH_2Z$  является шзкоденататным лигандом и с ионами РЗЭ образует комплексы различного состава — средние (моно-, ди- и три-); полуторные, кислые (три- и ди-). В табл. 7.8 приведены значения частот валентных колебаний  $C=O$ ,  $C-N$ ,  $C-H$  и  $N-H$  в иминодиацетатах РЗЭ различного состава.

Таблица 7.8

Значение частот валентных колебаний связей  $C=O$ ,  $C-N$ ,  $C-H$  и  $N-H$  в ИК-спектре  $H_2Z$ , ее калиевых солей и иминодиацетатов РЗЭ

Соединение	$\nu_{C=O}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{C-O}^{as}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_s^{C-O}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{C-N}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{C-H}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{N-H}$ , см <sup>-1</sup>
$H_2Z$	1708	1590	1395, 1240	1071, 1041	3026, 2968	3098
KHZ		1620	1376	1092, 1072	3040, 2968	3040, 2968
$K_2Z$		1592	1378	1140, 1122	2940	3326
$Ln(HZ)_3 \cdot nH_2O$		1622	1379	1076, 1048	2953, 2780	3080, 3000
$LnZCl \cdot nH_2O$		1592	1398	1110, 1076	2898, 2910	3224
$Ln_2Z_3 \cdot nH_2O$		1592	1362	1116	2917	3260
$KLnZ_2 \cdot nH_2O$		1590	1385	1126, 1108	2900	3300, 2890
$K_3LnZ_3 \cdot nH_2O$		1600	1400	1129, 1148	2925	3300
$LnHZ_2 \cdot nH_2O$ (La—Tb)	1650	1590	1400	—	—	—
$LnHZ_{2, \text{бев}}$ (La—Tb)		1590	1400	—	—	—
$LnHZ_2 \cdot nH_2O$ (Dy—Yb)		1600	1400	—	—	—
$LnHZ_{2, \text{бев}}$ (Dy—Yb)		1600	1400	—	—	—

На основании сравнения частот валентных колебаний  $C=O$ ,  $C-N$ ,  $C-H$  и  $N-H$  в спектрах иминодиацетатов РЗЭ, кислоты  $H_2Z$  и ее калиевых солей можно сделать следующие выводы о строении иминодиацетатов различного состава.

Иминодиацетаты состава  $Ln(HZ)_3 \cdot nH_2O$  имеют некомплексный характер (значения  $\nu_{C=O}^{as} = 1622 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{C-N}$  и  $\nu_{N-H}$  близки к таковым для KHZ). Связи  $Ln-O_{\text{карб}}$  носят преимущественно ионный характер, связи  $Ln-N$  в средних иминодиацетатах РЗЭ имеют частично ковалентный характер. По ряду  $LnZ^+$ ,  $Ln_2Z_3$ ,  $LnZ_2^-$ ,  $LnZ_3^{3-}$  происходит ослабление связи  $Ln-N$ , что, вероятно, связано с увеличением координационной насыщенности иона  $Ln^{3+}$  в комплексных анионах при увеличении числа лигандов и, соответственно, донорных групп. Наличие в спектрах гидратов  $LnHZ_2$  РЗЭ цериевой подгруппы полосы  $\sim 1650 \text{ см}^{-1}$  (не исчезающей при дейтерировании) свидетельствует о присутствии в комплексе группы  $COOH$ , довольно сильно координированной ионом  $Ln^{3+}$ . При

дегидратации комплекса эта полоса исчезает, что связано с усилением координации  $\text{COOH}$ -группы. Спектры гидратов  $\text{LnHZ}_2$  тяжелых РЗЭ сходны со спектрами безводных  $\text{LnHZ}_2$  цериевых РЗЭ, т. е. в ряду  $\text{La—Lu}$  у гидратов  $\text{LnHZ}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  происходит также усиление координации  $\text{Ln—O}_{\text{карб}}$ . Аналогичную картину изменения спектров мы наблюдали в случае кислых комплексов РЗЭ с ЭДТК (см. с. 95).

В спектрах растворов  $\text{LnHZ}_2$  цериевых РЗЭ полосы  $1590$  и  $1650 \text{ см}^{-1}$  отсутствуют, а появляются полосы  $1600—1627 \text{ см}^{-1}$ , что связано с возникновением бетаиновой структуры в одном из остатков ИМДК за счет ослабления связи  $\text{Ln—N}$  и перемещения протона с карбоксильной группы на азот. Этот вывод подтверждается анализом электронных спектров поглощения комплексов  $\text{NdHZ}_2$ , твердых и растворенных.

**Диэтилентриаминпентауксусная кислота  $\text{H}_5\text{L}$  и ее комплексы.** В спектре  $\text{H}_2\text{ThL} \cdot \text{H}_2\text{O}$  найдена единственная полоса  $\nu_{\text{ас}}^{\text{C—O}} = 1600 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует, по мнению авторов (Сиверс с сотр.), о полной координации карбоксильных групп. На наш взгляд, такой характер спектра говорит лишь об ионном типе связи  $\text{Th—O}$ . В спектре  $\text{H}_2\text{ZrL} \cdot \text{H}_2\text{O}$  имеется полоса  $1650 \text{ см}^{-1}$  и малонинтенсивное плечо  $1725 \text{ см}^{-1}$ ; в области  $1200—1250 \text{ см}^{-1}$  нет четко ограниченных пиков. Можно полагать, однако, что все карбоксильные группы координированы. Спектр  $\text{H}_2\text{FeL}$  в области  $1600—1800 \text{ см}^{-1}$  имеет полосу при  $1730 \text{ см}^{-1}$  и более интенсивную полосу при  $1650 \text{ см}^{-1}$ . Первая полоса соответствует протонированным некоординированным группам, вторая — координированным карбоксильным группам. В спектре  $\text{H}_3\text{CuL} \cdot \text{H}_2\text{O}$  проявляются два пика в области  $1500—1800 \text{ см}^{-1}$ , каждый из которых имеет тонкую структуру. В спектре  $\text{HCu}_2\text{L} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  имеются пики  $1732$  и  $1600 \text{ см}^{-1}$ .

В работе Варламовой и Мартыненко исследовано строение комплексов РЗЭ с ДТПК состава  $\text{H}_2\text{LnL} \cdot n \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{LnL} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Оказалось, что ИК-спектры одинаковы для всех РЗЭ и не зависят от гидратного состава для каждого рода комплексов.

Значения  $\nu^{\text{C—N}}$  таковы, что может быть сделан вывод о ковалентном характере связи  $\text{M—N}$ ;  $\nu^{\text{C—N}}$  в  $\text{K}_5\text{L} = 1120 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu^{\text{C—N}} = 1100 \text{ см}^{-1}$  в спектрах  $\text{K}_2\text{LnL} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{LnL} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ . В спектрах соединений  $\text{H}_2\text{LnL} \cdot n \text{H}_2\text{O}$  имеются полосы  $\nu^{\text{C—O}} = 1590$  и  $1725 \text{ см}^{-1}$ . Они отнесены соответственно к диссоциированным карбоксильным группам и недиссоциированным карбоксильным группам, некоординированным или слабокоординированным. Предполагается, что в  $\text{H}_2\text{LnL} \cdot n \text{H}_2\text{O}$  имеется только одна группа  $\text{COOH}$  (сходство со спектром  $\text{HCu}_2\text{L} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ). Несимметричность полосы  $1590 \text{ см}^{-1}$  дает основание полагать, что на нее налагается полоса  $\text{COOH}$ -группы, где связь протона с кислородом значительно ослаблена.

В спектрах солей  $\text{K}_2\text{LnL} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  имеются только полосы  $1600$  и  $1400 \text{ см}^{-1}$ , что говорит о преимущественном ионном типе связи



$\text{Ln}-\text{O}_{\text{карб}}$ . В спектрах растворов в  $\text{D}_2\text{O}$  полосы  $\nu_{\text{ас}}^{\text{C}-\text{O}}$  и  $\nu_{\text{с}}^{\text{C}-\text{O}}$  не меняют своего положения, что свидетельствует о сохранении характера связи  $\text{Ln}-\text{O}_{\text{карб}}$  при переходе твердого соединения в раствор,  $\nu^{\text{C}-\text{H}}$  в спектрах  $\text{H}_2\text{LnL} \cdot n \text{H}_2\text{O}$  имеет значение 2850—3000  $\text{см}^{-1}$ . В спектрах средних  $\text{K}_2\text{LnL} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  значение  $\nu^{\text{C}-\text{H}}$  составляет 2880—2890  $\text{см}^{-1}$  для комплексов  $\text{La}-\text{Sm}$  и 2880—3000  $\text{см}^{-1}$  для комплексов  $\text{Gd}-\text{Yb}$ , т. е. можно полагать, что происходит увеличение ковалентного характера связи  $\text{Ln}-\text{N}$  из-за уменьшения радиуса ионов  $\text{Ln}^{3+}$  в ряду  $\text{La}-\text{Lu}$ .

**ИК-спектры комплексов с лигандами, содержащими ОН-группы.** Одним из основных вопросов при исследовании строения комплекса с лигандами, содержащими оксигруппу, является характер координации донорной группы ОН. Решение этого вопроса на основании ИК-спектров — довольно трудная задача, так как однозначное отнесение  $\nu^{\text{O}-\text{H}}$  при наличии в лиганде связей  $\text{C}-\text{H}$ ,  $\text{N}-\text{H}$ ,  $\text{O}-\text{H}_{\text{вода}}$  не может быть проведено. В литературе нет надежных сведений о характере изменения  $\nu^{\text{O}-\text{H}}$  при том или ином типе координации ОН-групп. Некоторые авторы пытаются решить этот вопрос на основании данных об изменении  $\delta_{\text{спирт}}^{\text{O}-\text{H}}$  и  $\nu_{\text{спирт}}^{\text{C}-\text{O}}$ . Однако расшифровка ИК-спектров в области 1000—1300  $\text{см}^{-1}$ , где поглощаются эти колебания, еще более затруднительна.

В литературе тем не менее имеется много ИК-спектроскопических работ, посвященных исследованию комплексов с ОН-содержащими лигандами. В качестве примера приведем работу Киршнера с сотрудниками, в которой исследован ИК-спектр тригидрата тартрата меди. В области 1000—1100  $\text{см}^{-1}$  в спектре этого соединения содержатся две полосы при 1081 и 1063  $\text{см}^{-1}$ , последняя из которых, по мнению авторов, обусловлена координированной ОН-группой.

В работе Бабешкиной и Мартыненко также была сделана попытка решить вопрос о характере координации ОН-группы в цитратах РЗЭ на основании анализа ИК-спектров лимонной кислоты и цитратов РЗЭ в области  $\nu_{\text{спирт}}^{\text{O}-\text{H}}$ . Отнесение частот валентных связей  $\nu^{\text{O}-\text{H}}$  в спектрах  $\text{H}_3\text{Cit}$  и ее производных было проведено на основании рентгеноструктурного анализа безводной лимонной кислоты. Полоса 3480  $\text{см}^{-1}$  отнесена к  $\nu^{\text{O}-\text{H}}$  оксигруппы, полоса 3300  $\text{см}^{-1}$  — к  $\nu^{\text{O}-\text{H}}$  гидроксильных групп карбоксиллов. В спектре  $\text{Na}_3\text{Cit} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  происходит смещение частоты  $\nu^{\text{O}-\text{H}}$  оксигруппы по сравнению со спектром  $\text{H}_3\text{Cit}$  на 100  $\text{см}^{-1}$  в область низких частот, что является свидетельством участия иона натрия в координационной связи с оксигруппой и карбоксильными группами цитратного остатка.

В спектрах гидратов цитратов РЗЭ полосы  $\nu^{\text{O}-\text{H}}$  лежат лишь немного ниже, чем соответственные полосы в спектре лимонной кислоты, и не ниже, чем в спектре цитрата натрия. Можно полагать, что в этих соединениях гидроксильная группа не принимает участия в образовании прочных координационных связей с

катионами РЗЭ (отщепление водорода в ОН-группах не происходит). В спектрах безводных препаратов полосы валентных колебаний связи О—Н ( $\nu^{O-H}$ ) расширены и ослаблены. Очевидно, ОН-группы участвуют в образовании коротких водородных связей и происходит усиление координации кислорода оксигруппы ионов РЗЭ. Последнее более правильно.

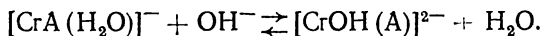
Спектры всех изученных цитратов в области  $\nu^{C-O}$  сходны со спектром среднего цитрата натрия и содержат полосы

$$\nu_{as}^{C-O} \sim 1600 - 1580 \text{ см}^{-1}, \nu_s^{C-O} = 1400 \text{ см}^{-1}.$$

Полосы 1300, 1066, 966  $\text{см}^{-1}$  отнесены к колебаниям  $\text{COO}^-$ -группы, остальные в области 1250—1080  $\text{см}^{-1}$  к деформационным колебаниям оксигруппы. В области 1200—1080  $\text{см}^{-1}$  в спектрах безводных цитратов нет полос, что подтверждает предположение об участии кислорода оксигруппы в образовании координационной связи (только в безводных соединениях).

Глава 8  
ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ  
ИССЛЕДОВАНИЕ  
КОМПЛЕКСОНАТОВ МЕТАЛЛОВ

Как известно, очень большую роль в построении комплексонатов металлов как в твердом состоянии, так и в растворах играет вода. Однако в настоящее время имеется очень мало методов, с помощью которых можно изучать эти соединения непосредственно в растворах и определять в них положение воды. Поэтому часто выделяют твердые соединения, изучают их строение, а затем сопоставляют данные со свойствами растворов. С помощью рентгенофазового анализа можно сделать заключение об изоморфизме той или иной группы соединений. Характер ИК-спектров и положение характеристических частот важнейших функциональных групп позволяет сделать предположение о типе связи металл — лиганд как в твердых соединениях, так и в растворах. Однако о положении и роли воды на основании данных этих двух физико-химических методов исследования судить трудно. В 1954 г., когда химия комплексонатов еще только начинала развиваться, Шварценбах исследовал два соединения —  $\text{HCrA} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KCrA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Титруя щелочью раствор  $\text{HCrA} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (или  $\text{KCrA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), он показал, что образуется гидроксокомплексонат в области значений  $\text{pH} < 5$  по реакции



Затем Шварценбах выяснил, что комплекс хрома с ЭДТК ( $\text{HCrA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) содержит одну молекулу «высокотемпературной» воды, которая не отщепляется при  $100^\circ\text{C}$  в вакууме и входит во внутреннюю координационную сферу хрома.

Сопоставление этих двух факторов привело Шварценбаха к выводу о том, что если комплексонат образует гидроксо соединения в кислой или слабокислой среде ( $\text{pH} < 7$ ), то он обязательно содержит молекулу воды, отщепляющуюся при достаточно высоких температурах ( $> 150\text{—}200^\circ\text{C}$ ), т. е. эта молекула воды должна

обладать особыми свойствами. Такими комплексопатами, по Шварценбаху, являются соединения ЭДТК с  $\text{Cr(III)}$  и  $\text{Fe(III)}$ . И напротив, если комплексопат металла не образует гидроксо-соединений в области  $\text{pH} < 7$ , то он и не содержит такой «особой»

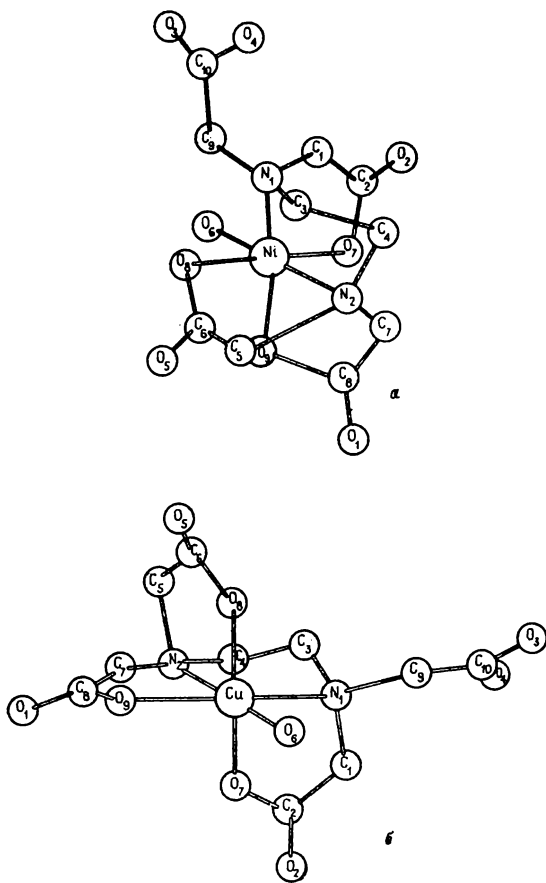


Рис. 8.1. Структуры: а —  $\text{H}_2\text{Ni(ЭДТА)} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; б —  $\text{H}_2\text{Cu(ЭДТА)}$

воды. По Шварценбаху, таким строением должны обладать, например, комплексы  $\text{H}_2\text{CuA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{NiA} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и ЭДТА-ты РЗЭ, не образующие гидроксокомплексопатов в нейтральных и кислых средах.

Долгое время этот постулат Шварценбаха находился в соответствии с опытными данными. Однако по мере развития химии

комплексонатов металлов появились данные, которые противоречили этому постулату, в частности данные рентгеноструктурного и термогравиметрического анализа.

**Первое противоречие.** В 1957 г. Хорд с сотрудниками решили структуру кислых комплексонатов меди и никеля. Они обнаружили, что вода входит во внутреннюю координационную сферу этих комплексонатов (рис. 8.1, а, б). Кроме того, в лаборатории редких элементов МГУ показано, что эти соединения обладают высокой термической устойчивостью, отщепление воды происходит при 220°C. Но, как известно, гидроксокомплексов комплексов меди и никеля с ЭДТК не образуют, т. е. внутрисферная вода в нейтральных растворах не титруется.

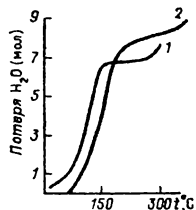


Рис. 8.2. Термограммы: 1 —  $\text{HLa}(\text{ЭДТА}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 2 —  $\text{NaLa}(\text{ЭДТА}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

**Второе противоречие.** Впоследствии также Хордом были решены структуры  $\text{NaLaA} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HLaA} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Оказалось, что в  $\text{HLaA} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  во внутреннюю сферу комплексного иона входят четыре молекулы воды, а в  $\text{NaLaA} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  — три молекулы воды (рис. 8.2). Но при проведении термогравиметрического анализа этих соединений выяснилось, что термограммы их одноступенчаты, вся вода отщепляется в одну стадию (рис. 8.2) при  $t < 150^\circ\text{C}$ . Кроме того, комплексы РЗЭ с ЭДТК образуют гидроксокомплексонаты только в сильнощелочных средах ( $\text{pH} \geq 12$ ). Эти данные говорят о том, что ни методом рН-метрии, ни методом термогравиметрии «особую» воду обнаружить в случае РЗЭ комплексов с ЭДТК не удается.

**Третье противоречие.** Терешин и Тананаев в 1966 г. обнаружили, что термограмма соли  $\text{RbFeA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  имеет только одну площадку, т. е. обе молекулы воды комплексоната связаны одинаково. Однако из структурных данных Хорда (рис. 8.3) следует, что эта соль содержит одну молекулу внутрисферной воды, вторая молекула  $\text{H}_2\text{O}$  — внешнесферная, и, кроме того, мы знаем, что комплекс железа с ЭДТК способен давать гидроксокомплексонат при  $\text{pH} < 7$ . Таким образом, в данном случае выполняется только одно из положений постулата Шварценбаха.

И наконец, известны случаи, когда комплексонат одного и того же металла образует несколько различных по составу и термической устойчивости гидратов, а также гидратные изомеры, имеющие одинаковый стехиометрический состав, но различную термическую устойчивость. Это, например, кислые комплексы РЗЭ с ЭДТК и мононитрилотриацетаты РЗЭ. Не все формы гидратов комплексонатов данного металла содержат воду, отщепляющуюся при высокой температуре. Однако термическая устойчивость гидратов комплексонатов данного состава в соответствии с посту-

латом Шварценбаха должна отвечать определенному поведению комплексоната в растворе.

Таким образом, имеется достаточное количество литературных данных, указывающих на несоответствие структур и свойств твердых комплексонатов свойствам водных растворов этих же соединений. Отбрасывать окончательно критерий Шварценбаха было бы неверным, поскольку есть и примеры соответствия термогравиметрического анализа структуре комплексоната.

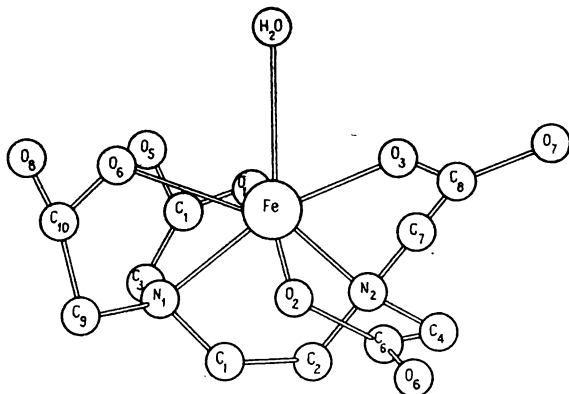


Рис. 8.3. Структура  $\text{RbFe}(\text{ЭДТА}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Так, на термогравиграмах комплексов  $\text{NdX} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{I} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  имеются две площадки, что хорошо согласуется со структурой, которая показывает, что в них есть вода и внутри- и внешнесферная.

Для проверки применимости критерия Шварценбаха проведены исследования комплексонатов Al и Cr(III). В МГУ были синтезированы дигидраты  $\text{NH}_4\text{AlA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KAlA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{RbAlA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCrA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а также монокристалл соли  $\text{KCrA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (его структура была решена в лаборатории кристаллохимии МГУ). Оказалось, что эта соль изоструктурна  $\text{KAlA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (рис. 8.4) и вода не входит во внутреннюю координационную сферу иона металла. Однако, как видно из рис. 8.5, отщепление воды при нагревании вещества происходит ступенчато. Особенно хорошо эта ступенчатость проявляется на термогравиграмме препарата  $\text{RbAlA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (отщепление одной молекулы воды происходит при  $100^\circ\text{C}$ , второй — при  $150^\circ\text{C}$ ). Как объяснить это противоречие со структурой?

Было показано, что при нагревании комплексоната, в результате которого одна молекула воды входит во внутреннюю координационную сферу комплексного иона, т. е. связывается с металлом более прочно, на термогравиграмме появляется площадка. Если снять ее очень быстро (скорость нагревания 6—10 град/мин), то

получается одноступенчатая термограмма. С помощью рентгенофазового анализа было показано, что перестройка комплексоната происходит в ходе снятия термограммы (скорость нагревания 2 град/мин). Термограммы воздушно-сухих и доведенных до постоянного веса при 110°C препаратов, имеющих разные дебаграммы, во второй части совпадают.

Из этих данных следует, что при перенесении результатов, полученных при термогравиметрическом анализе твердых соедине-

Рис. 8.4. Структура  $KAl(ЭДТА) \cdot 2H_2O$

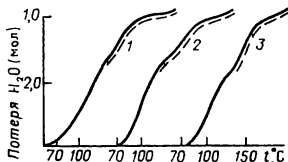
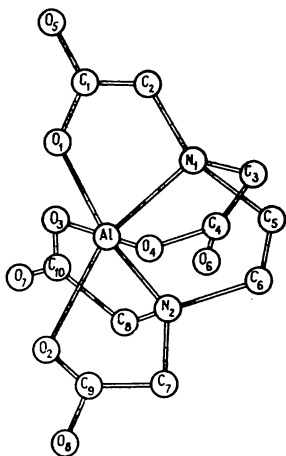


Рис. 8.5. Термограммы  $M^I Al(ЭДТА) \cdot 2H_2O$ :  
 1 —  $KAl(ЭДТА) \cdot 2H_2O$ ;  
 2 —  $Pb(ЭДТА) \cdot 2H_2O$ ;  
 3 —  $NH_4Al(ЭДТА) \cdot 2H_2O$ .  
 Скорость нагрева —  
 2 град/мин, 8 ч, 110°C

ний, на растворы необходимо учитывать возможность структурной перестройки твердых комплексонатов при нагревании. (В опыте Шварценбаха при определении термической устойчивости  $HCuA \cdot H_2O$  произошла структурная перестройка препаратов.)

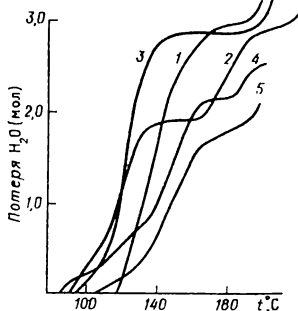
Термогравиметрическое исследование комплексов железа(III) с ЭДТК (рис. 8.6, 8.7) объясняет, почему вода, входящая в координационный полиэдр железа(III) и титрующая в слабнокислой среде, отщепляется одновременно с внешнесферной водой при нагревании соли (рис. 8.6). В работах Мартыненко и Печуровой с сотрудниками было установлено, что характер термогравиметрических кривых  $M^I FeA \cdot n H_2O$  зависит от природы внешнесферного катиона (рис. 8.8). Кроме того, известно, что соли  $LiFeA \cdot 3H_2O$  и  $RbFeA \cdot 2H_2O$  неизоструктурны (соль  $Li^+$  имеет орторомбическую структуру, соль  $Rb^+$  — моноклинную). Однако координационный полиэдр в обеих солях примерно одинаков: в анионе  $[FeA]^-$  кислотный остаток ЭДТК ( $A^{4-}$ ) гексациклатен, а ион  $Fe(III)$  семикоординационен (рис. 8.5). Ион железа образует две связи с атомами азота ЭДТК, четыре — с кислородом карбоксильных групп ЭДТК и одну — с молекулой внутрисферной воды. Термограммы соединений  $HFeA \cdot 0,5H_2O$ ;  $LiFeA \cdot 3H_2O$ ;  $NaFeA \cdot 3H_2O$ ;

$KFeA \cdot 3H_2O$ ;  $RbFeA \cdot 2H_2O$ ;  $CsFeA \cdot 2H_2O$  неидентичны для различных внешнесферных катионов (рис. 8.6), их характер определяется также скоростью нагревания.

Как видно из рис. 8.6 и 8.7, только термогравиграмма солей  $NaFeA \cdot 3H_2O$  и  $CsFeA \cdot 2H_2O$  имеет две ступеньки, что соответствует предполагаемому Хордом строению комплексоната (рис. 8.3). Действительно, две молекулы воды в  $NaFeA \cdot 3H_2O$  отщепляются при более низкой температуре, чем одна «особая», которая тигруется щелочью (Шверценбах). Осталь-

Рис. 8.6. Термогравиграммы  $MFe(ЭДТА) \cdot nH_2O$ :  
 1 —  $LiFe(ЭДТА) \cdot 3H_2O$ ; 2 —  $NaFe(ЭДТА) \cdot 3H_2O$ ;  
 3 —  $KFe(ЭДТА) \cdot 3H_2O$ ; 4 —  $RbFe(ЭДТА) \cdot 2H_2O$ ;  
 5 —  $CsFe(ЭДТА) \cdot 2H_2O$ .

Скорость нагрева 1, 2, 3 — 2 град/мин; 4, 5 — 5 град/мин



ные гидраты дают «одноступенчатые» термограммы. Почему «особую» воду можно «увидеть» только в натриевой соли?

Для объяснения характера этой термогравиграммы были использованы сведения о длинах водородных связей в твердых солях  $Rb[FeA(H_2O)] \cdot H_2O$  и  $Li[FeA(H_2O)] \cdot 2H_2O$ . Из этих данных (табл. 8.1) следует, что внутрисферная вода образует большое число водородных связей с атомами кислорода комплексона, что приводит к высокой температуре ее отщепления. В случае литиевой соли таких связей много и они достаточно коротки (от 2,463

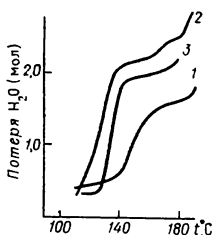


Рис. 8.7. Термогравиграммы: 1 —  $NaFe(ЭДТА) \cdot 3H_2O$ ;  
 2 —  $KFe(ЭДТА) \cdot 3H_2O$ ; 3 —  $RbFe(ЭДТА) \cdot 2H_2O$ . Сняты при скорости 5 град/мин после предварительного выдерживания при  $100^\circ C$  в течение 8 ч

до 2,689 Å — внутрисферная вода и 2,810—2,910 Å — внешнесферная вода). Для рубидиевой соли из-за малого поляризующего действия иона  $Rb^+$  внешнесферная вода почти не образует водородных связей, при этом межмолекулярные водородные связи не возникают. Поэтому соль  $Rb^+$  образует плоские моноклинные кристаллы, в отличие от соли  $Li^+$ , где имеются сильные межмолекулярные водородные связи и отдельные молекулы комплексоната «сшиваются» в многомерные образования (орторомбическая решетка). В соли  $Li[FeA(H_2O)] \cdot 2H_2O$  внешнесферная вода мало отличается от внутрисферной по количеству и прочности образующих водородных связей. Это отражается на температуре отщепления такой воды: вся вода отщепляется одностадийно (рис. 8.6).



Таким образом, если в состав соли входит сильнополяризуемый внешнесферный катион, то он смазывает картину термического анализа гидрата анионного комплексоната, так как разница в степени удлинения диполя воды, определяющая возможность

Таблица 8.1  
Водородные связи в гидратах  
этилендиаминтетраацетатов железа (III)  
и марганца (II)

Соединение	Длина связей O...H...O (Å)	
	внутрисферная вода	внешнесферная вода
Li [FeA (H <sub>2</sub> O)] · 2H <sub>2</sub> O	2,992	2,810
	2,463	2,853
	2,680	2,827
Rb [FeA (H <sub>2</sub> O)] · H <sub>2</sub> O	2,459	2,901
	2,670	2,820
	2,770	—
Mn <sub>3</sub> (HA) <sub>2</sub> · 10H <sub>2</sub> O	2,8	2,698
	—	2,708
	—	2,820
	—	2,869
	—	2,915

образования водородных связей, у внешнесферной и внутрисферной воды незначительна.

Для соли NaFeA · 3H<sub>2</sub>O термогравиграмма имеет ступенчатый характер, поскольку ион натрия, имея больший размер чем ион лития, обладает меньшим поляризующим действием и не сообщает внешнесферной воде кислотных свойств, необходимых для образования водородных связей.

Чем же объяснить одноступенчатость термогравиграммы соли Rb[FeA (H<sub>2</sub>O)] · H<sub>2</sub>O? Ока-

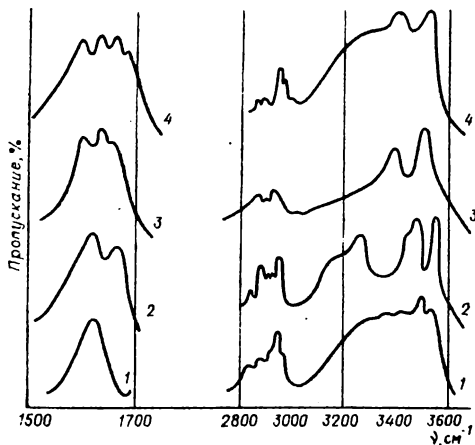


Рис. 8.8. ИК-спектры  
M<sup>3+</sup>Fe(ЭДТА) · nH<sub>2</sub>O:  
1 — LiFe(ЭДТА) · 3H<sub>2</sub>O;  
2 — NaFe(ЭДТА) · 3H<sub>2</sub>O;  
3 — KFe(ЭДТА) · 3H<sub>2</sub>O;  
4 — RbFe(ЭДТА) · 2H<sub>2</sub>O

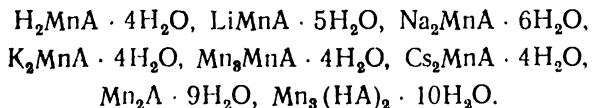
залось, что термогравиграмма этого комплексоната имеет двухступенчатый характер, если съемку проводить быстро (рис. 8.6). Рентгенограмма соли  $\text{RbFeA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , нагретой при  $110^\circ\text{C}$ , отличается от рентгенограммы воздушно-сухого гидрата. Следовательно, при медленном нагревании происходит перестройка структуры соли.

Хорд высказал мнение, что в водных растворах наиболее устойчивым должен быть восьмикоординационный ион железа, т. е.  $[\text{FeA}(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ , содержащий две молекулы воды во внутренней координационной сфере. Вероятно, при нагревании солей  $\text{NaFeA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KFeA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{RbFeA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  образуется именно такой анион. Рвутся слабые водородные связи, существующие между молекулами комплексонов, и комплексоноват-ион оказывается в относительно свободном состоянии, характерном и для раствора; он приобретает менее напряженную структуру, чем в кристаллической решетке. По-видимому, в соли  $\text{CsFeA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , содержащей такой крупный катион, как Cs, влияние межмолекулярных водородных связей на строение комплексоната мало. Поэтому перестройка его структуры в менее напряженный комплексный анион  $[\text{FeA}(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  происходит очень быстро, и термограмма фиксирует полное соответствие между ожидаемым строением «свободного» комплекса в растворе и его состоянием в кристаллогидрате. Термограммы, снятые быстро и медленно, идентичны.

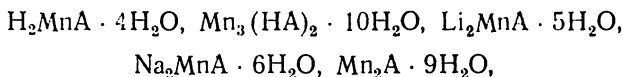
Таким образом, для получения информации о строении комплексоноватов в растворе и твердом состоянии должна производиться съемка термограмм гидратов комплексоноватов, не содержащих других сильнополяризующих катионов, за исключением катиона-комплексообразователя. Кроме того, съемка термограмм проводится при разных скоростях нагревания, чтобы выяснить, происходит ли перестройка структуры. Если она есть, то строению комплексоната в растворе соответствует медленное нагревание, а строению кристаллогидрата — быстрое.

ИК-исследование комплексоноватов железа (III) подтверждает, что водородные связи играют большую роль в построении комплексоноватов. Из рис. 8.8 видно, что в области  $3000\text{—}3600\text{ см}^{-1}$  все спектры комплексоноватов очень сложны и сильно отличаются друг от друга. Наблюдается также сильное расщепление полосы  $\nu_{\text{as}}^{\text{COO}^-}$  для солей  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  это расщепление меньше, а для солей  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Cs}^+$  оно практически отсутствует. При обезвоживании препаратов расщепление исчезает, что позволяет отнести его к влиянию на  $\text{COO}^-$ -группы сильных водородных связей в  $\text{LiFeA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaFeA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

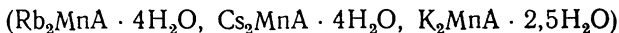
Полученные закономерности были проверены при термогравиметрическом исследовании солей



Все комплексонаты отщепляют воду до 220°C. Загорание их происходит при 260°C. Кислые соединения загораются при более низких температурах (200 и 160°C). По характеру термогравиметрических кривых все комплексонаты Mn(II) можно разделить на две группы. Первая группа включает соли:



которые отщепляют воду в одну стадию. Отщепление гидратной воды во второй группе солей



происходит в две стадии (100—120, 160—220°C) (рис. 8.9, 8.10).

Согласно данным Хорда в кислом комплексонате  $[\text{Mn}_3(\text{HA})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  одна молекула воды находится во внутренней координационной сфере гекса-

дентатного гептакоординационного аниона  $\text{MnA}^{2-}$  (рис. 8.11). В лаборатории рентгеноструктурного анализа МГУ решена также структура соли  $\text{Li}_2\text{MnA} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Этот комплексонат оказался изоструктурным соли  $\text{Mn}_3(\text{HA})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , т. е. Mn(II) также содержат одну молекулу воды во внутренней сфере. Однако на термограммах соединений первого типа площадка «высокотемпературной» воды отсутствует.

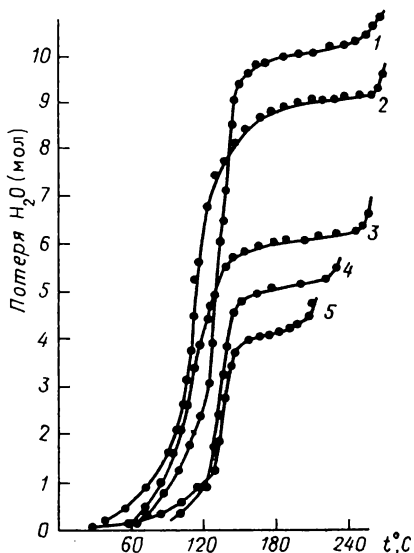


Рис. 8.9. Термограммы:  
1 —  $\text{Mn}_3(\text{HЭДТА})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ;  
2 —  $\text{Mn}_2(\text{ЭДТА}) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ;  
3 —  $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{ЭДТА}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  
4 —  $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{ЭДТА}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  
5 —  $\text{H}_2\text{Mn}(\text{ЭДТА}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Хорд показал, что в комплексонате Mn(II) имеются прочные водородные связи, как и в комплексонате Fe(III). Отсутствие площадок «особой» воды на этих термограммах можно объяснить тем, что ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  удерживают внешнесферную воду так же прочно, как комплексообразующий катион Mn(II) — внутрисферную воду.

Соли  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  отщепляют гидратную воду в две стадии:  $\text{K}_2\text{MnA}$  — 1,5 молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  на первой площадке;  $\text{Rb}_2\text{MnA}$  и  $\text{Cs}_2\text{MnA}$  — по 2 молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  на 1 моль соли (т. е. соль  $\text{K}^+$

удерживает на внутренней сфере более прочно одну молекулу  $\text{H}_2\text{O}$ , соли  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Rb}^+$  — две молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ). Относительно комплексонов  $\text{Mn(II)}$  Хордом было высказано предположение, что в соответствующей области pH в водных растворах  $\text{MnA}^{2-}$  может находиться в нескольких формах и проявлять при этом  $\text{KЧ} > 6$ :

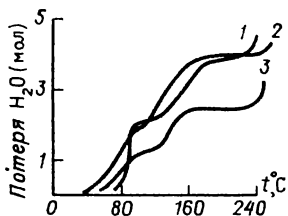


Рис. 8.10. Термогравиметрические кривые:  
 1 —  $\text{Rb}_2\text{Mn}(\text{ЭДТА}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  
 2 —  $\text{Cs}_2\text{Mn}(\text{ЭДТА}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  
 3 —  $\text{K}_2\text{Mn}(\text{ЭДТА}) \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$

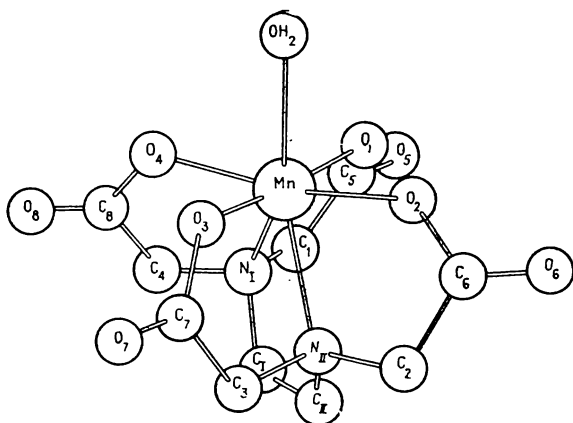


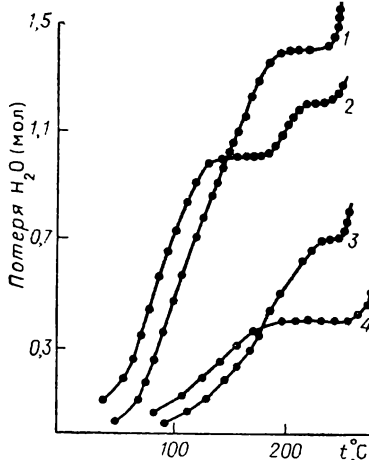
Рис. 8.11. Структура  $\text{Mn}_3(\text{НЭДТА})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

в  $[\text{MnA}]^{2-}$  —  $\text{KЧ} = 6$ ; в  $[\text{MnA}(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  —  $\text{KЧ} = 7$ ; в  $[\text{MnA}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  —  $\text{KЧ} = 8$ .

Однако при выдерживании  $\text{M}^{\text{I}}\text{MnA} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при  $100^\circ\text{C}$  были получены для солей  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  лишь моногидраты, для солей  $\text{K}^+$  — 0,7-гидраты и для солей  $\text{Na}^+$  — 0,4-гидраты. Вероятно, в случае комплексонов  $\text{Mn(II)}$  температурная перестройка должна происходить при  $t < 100^\circ\text{C}$ , так как  $\text{Mn(II)}$ , обладающий меньшим поляризующим действием, чем  $\text{Fe(III)}$ , удерживает воду значительно слабее (рис. 8.12). Это подтверждается также особенностями поведения солей  $\text{Rb}_2\text{MnA} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cs}_2\text{MnA} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в ходе их выделения из водных растворов. Эти комплексоны могут быть получены только на холоду.

По-видимому, то, что  $\text{Rb}^+$ - и  $\text{Cs}^+$ -ионы оказывают слабое поляризующее действие на молекулу внешнесферной воды, приводит

к возникновению иной структуры внутренней сферы комплекса по сравнению с солями, содержащими сильнополяризующие внешнесферные катионы. Вероятно, октакоординационный гексадентатный комплекс имеет больший эффективный радиус внутренней сферы, чем гексакоординационный. Преимущественно ионный характер связей в комплексонах Mn(II) может привести к понижению устойчивости комплекса к нагреванию по сравнению с гептакоординационным гексадентатным его состоянием.



Для комплексов с сильнополяризующими катионами (H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>) перестройка структуры даже при продолжительном нагревании не происходит.

Какие результаты дает термогравиметрический анализ ком-

плексонов РЗЭ (в ряду La—Lu)? Хорд и многие другие авторы предполагают, что строение комплексонов должно изменяться по ряду РЗЭ, в частности, должны уменьшаться КЧ (из-за уменьшения ионного радиуса РЗЭ), а также степень гидратации катиона РЗЭ.

Рис. 8.12. Термограммы солей  $M_2Mn(ЭДТА) \cdot nH_2O$ , доведенных до постоянного веса при 110°C:  
 1 —  $Cs_2Mn(ЭДТА) \cdot 1,4H_2O$ ;  
 2 —  $Rb_2Mn(ЭДТА) \cdot 1,2H_2O$ ;  
 3 —  $K_2Mn(ЭДТА) \cdot 0,7H_2O$ ;  
 4 —  $Na_2Mn(ЭДТА) \cdot 0,4H_2O$

плексонов РЗЭ (в ряду La—Lu)? Хорд и многие другие авторы предполагают, что строение комплексонов должно изменяться по ряду РЗЭ, в частности, должны уменьшаться КЧ (из-за уменьшения ионного радиуса РЗЭ), а также степень гидратации катиона РЗЭ.

Кристаллогидраты моноимнодиацетатов различных РЗЭ имеют неодинаковый состав. Комплексоны  $[LnZ]Cl$  легких РЗЭ кристаллизуются с четырьмя молекулами воды, тяжелых РЗЭ — с тремя. Gd обнаруживает особое поведение. Соединение  $[GdZ]Cl$ , полученное из водного раствора добавлением спирта, кристаллизуется с четырьмя молекулами воды, а выделенное из воды упариванием — с тремя молекулами. Таким образом, оно является переходным соединением в ряду РЗЭ. Для всех гидратов комплексов ИМДК с РЗЭ цериевой подгруппы и Gd (высоленных спиртом) отщепление воды происходит в две стадии (1+3), а для гидратов комплексов ИМДК с РЗЭ иттриевой подгруппы одна молекула воды отщепляется при 140—180°C, а две другие при 180—300°C (2+2). Структура имнодиацетата неодима ( $3H_2O$  во внутренней сфере) в полной мере соответствует данным термогравиметрии (три молекулы внутрисферной воды отщепляются одновременно). Итак, действительно, термогравиметрия подтверждает, что в ряду РЗЭ степень внутрисферной гидратации уменьшается.

Динминодиацетаты  $[\text{LnZ}_2]$  всех РЗЭ кристаллизуются с тремя молекулами воды. Эти соединения независимо от способа их получения теряют воду в одну стадию в интервале температур 100—250°C. Большое разнообразие гидратного состава и большую термическую устойчивость гидратов моноиминодиацетатов по сравнению с динминодиацетатами, вероятно, можно объяснить меньшей координационной насыщенностью ионов РЗЭ за счет ИМДК в моноиминодиацетате. Структурная роль воды в этих соединениях достаточно велика (возможно вхождение ее в координационную сферу). Это доказывает, в частности, разрушение кристаллической решетки при обезвоживании динминодиацетатов РЗЭ.

Мононитрилотриацетаты РЗЭ проявляют очень большое разнообразие типов кристаллогидратов. Например, La образует гидрат с  $5\text{H}_2\text{O}$  и  $3\text{H}_2\text{O}$ , Er — с  $4\text{H}_2\text{O}$ . Кроме того, для данного элемента тип гидрата  $\text{Ln}(\text{HTA}) \cdot n \text{H}_2\text{O}$  зависит от способа его выделения. Так, синтез методом ионного обмена дает тригидраты La, Sm, Nd и тетрагидраты иттрия. Взаимодействие водных суспензий  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  и НТК дает тригидраты Ln(HTA), La, Pr, Sm, Nd и тетрагидраты Sm, Gd, Y, Er, Yb. Сливанием концентрированных растворов солей  $\text{K}_3(\text{HTA})$  и  $\text{LnCl}_3$  получают твердые тригидраты Ln(HTA) РЗЭ цериевой подгруппы. Из разбавленных растворов выпадают пентагидраты Ln(HTA). На состав гидратов Ln(HTA) РЗЭ иттриевой подгруппы концентрация растворов не влияет — во всех случаях образуются тетрагидраты. Высаливание органическими растворителями приводит к выделению три- и пентагидратов для легких РЗЭ и тетрагидратов — для тяжелых.

Термогравиметрический анализ показал (рис. 8.13—15), что гидраты Ln(HTA) одного и того же типа, образованные разными РЗЭ, имеют примерно одинаковый температурный интервал отщепления воды.

Все пентагидраты Ln(HTA) отщепляют воду в одну стадию, отщепление начинается при 45°C и заканчивается при 200—225°C (обугливание  $>350^\circ\text{C}$ ).

Тригидраты La(HTA) · 3H<sub>2</sub>O, Pr(HTA) · 3H<sub>2</sub>O и Nd(HTA) · 3H<sub>2</sub>O одного вида при 100—160°C отщепляют две молекулы воды, при 225—300°C — третью; Ln(HTA) другого вида, напротив, при более низкой температуре теряет одну молекулу воды, при более высокой — две. Рентгенограммы солей Ln(HTA) · n H<sub>2</sub>O, имеющих различный гидратный состав и различный характер отщепления гидратной воды, различны. ИК-спектры этих соединений также подтверждают наличие в них двух видов воды с разными частотами  $\nu_{\text{OH}}$  (рис. 8.16). Таким образом, состав гидратов Ln(HTA) · n H<sub>2</sub>O зависит от положения данного элемента в ряду РЗЭ. Все РЗЭ цериевой подгруппы образуют пентагидраты и несколько типов тригидратов, РЗЭ иттриевой подгруппы — тетрагидраты.

Интересно, что значения  $\lg K_{\text{уст}}$  в зависимости  $1/r$  меняются неравномерно, хотя разница в величинах  $r$  соседних РЗЭ во всем ряду примерно одинакова (от La до Dy). Поэтому можно пола-

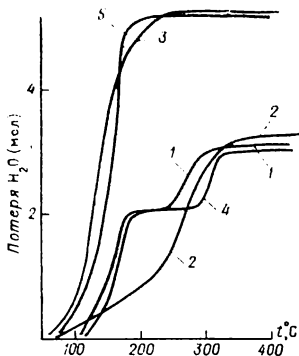


Рис. 8.13. Термогравиметры  $\text{Ln}(\text{HTA}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ :  
 1 —  $\text{La}(\text{HTA}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (а, б);  
 2 —  $\text{La}(\text{HTA}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (з); 3 —  
 $\text{La}(\text{HTA}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (в); 4 —  
 $\text{Pr}(\text{HTA}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (а, б, в); 5 —  
 $\text{Pr}(\text{HTA}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (в), а — синтез  
 методом ионного обмена, б —  
 взаимодействие  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  и НТА;  
 в — сливание растворов солей  
 $\text{LnCl}_3$  и НТА; з — высаливание  
 органическими растворителями

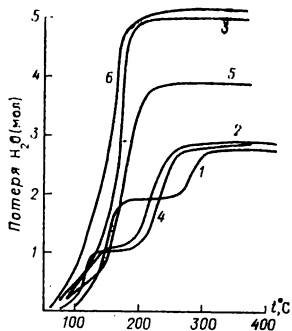


Рис. 8.14. Термогравиметры  $\text{Ln}(\text{HTA}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ :  
 1 —  $\text{Nd}(\text{HTA}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (а, в);  
 2 —  $\text{Nd}(\text{HTA}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (б); 3 —  
 $\text{Nd}(\text{HTA}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (в, з); 4 —  
 $\text{Sm}(\text{HTA}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (а, б, в); 5 —  
 $\text{Sm}(\text{HTA}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (б); 6 —  
 $\text{Sm}(\text{HTA}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (з).  
 Обозначения а, б, в, з см. на  
 рис. 8.13

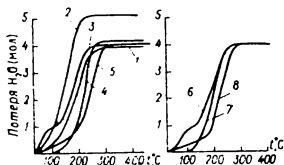
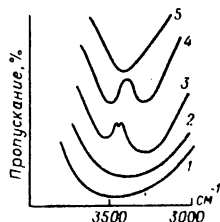


Рис. 8.15. Термогравиметры  $\text{Ln}(\text{HTA}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ :  
 1 —  $\text{Yb}(\text{HTA}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (з); 2 —  $\text{Yb}(\text{HTA}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   
 (а, б, в); 3 —  $\text{Y}(\text{HTA}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (б); 4 —  $\text{Y}(\text{HTA}) \cdot$   
 $4\text{H}_2\text{O}$  (а, в); 5 —  $\text{Y}(\text{HTA}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (з); 6 —  
 $\text{Er}(\text{HTA}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (б); 7 —  $\text{Er}(\text{HTA}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (а, в);  
 8 —  $\text{Er}(\text{HTA}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (з).

Обозначения а, б, в, з см. на рис. 8.13

Рис. 8.16. ИК-спектры  $\text{Ln}(\text{HTA}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ : 1 —  $\text{Y}(\text{HTA}) \cdot$   
 $4\text{H}_2\text{O}$ ; 2 —  $\text{Yb}(\text{HTA}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; 3 —  $\text{Nd}(\text{HTA}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  — низ-  
 котемпературный гидрат; 4 —  $\text{Nd}(\text{HTA}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  — высо-  
 котемпературный гидрат; 5 —  $\text{Nd}(\text{HTA}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



гать, что относительно большая разница в устойчивости  $\text{Ln}(\text{HTA})$  у РЗЭ церпевой подгруппы связана с тем, что они образуют в растворах так же, как в твердом состоянии, комплексы иной структуры, нежели элементы иттриевой подгруппы.

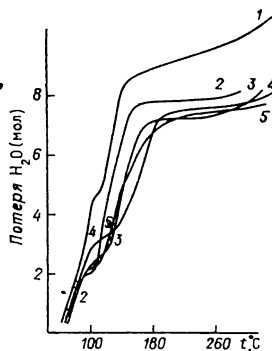
Этилендиаминтетраацетаты РЗЭ. Исследование комплексов РЗЭ с ЭДТК представляло наибольший интерес, так как ЭДТК — широко используемый для разделения РЗЭ комплексообразующий агент. Причиной этого является одинаковая по ряду РЗЭ и максимальная среди известных в литературе соединений разница в  $K_{\text{уст}}$   $\text{Ln}(\text{ЭДТА})$ -соседей РЗЭ

$$(\Delta \lg K = \lg K^{[\text{Ln}'\text{A}]^-} - \lg K^{[\text{Ln}''\text{A}]^-}).$$

Кроме того, известны также структуры  $\text{HLaA} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (КЧ 10) и  $\text{NaLaA} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (КЧ 9), это позволяет предположить, что строение  $\text{Ln}(\text{ЭДТА})$  должно изменяться по ряду РЗЭ с уменьшением КЧ. Однако такое предположение противоречит характеру изменения  $\lg K_{\text{уст}}$  по ряду РЗЭ, поскольку монотонная и прямолинейная зависимость  $\lg K_{\text{уст}}$  от  $1/r$  говорит, по видимому, о сохранении строения в ряду РЗЭ. Гидратный состав солей  $\text{M}^{\text{I}}[\text{LnA}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$  систематически не изучался, но известно, что большинство соединений с  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$  кристаллизуется в виде октагидратов.

Комплексоны  $\text{Ln}(\text{ЭДТА})^-$ , содержащие на внешней сфере катионы раз-

Рис. 8.17. Термогравиметрические кривые  $\text{LiLn}(\text{ЭДТА}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ :  
 1 —  $\text{LiLa}(\text{ЭДТА}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ; 2 —  $\text{LiPr}(\text{ЭДТА}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ;  
 3 —  $\text{LiNd}(\text{ЭДТА}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ; 4 —  $\text{LiDy}(\text{ЭДТА}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ;  
 5 —  $\text{LiYb}(\text{ЭДТА}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$



личных щелочных металлов,  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Cu}^+$ , были получены упариванием соответствующих водных растворов, а также высаливанием ацетоном и спиртом. Соли  $\text{M}^{\text{I}}\text{Ln}(\text{ЭДТА}) \cdot n \text{H}_2\text{O}$ , содержащие  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , выделенные из водных растворов, кристаллизуются с восемью молекулами воды. Комплексы  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Cs}^+$  образуют тетра- и пентагидраты независимо от природы РЗЭ. Средние комплексы с гуанидином на внешней сфере представляют собой тригидраты. При выделении комплексов РЗЭ с ЭДТК с помощью органических растворителей во всех случаях (независимо от природы  $\text{M}^{\text{I}}$ ) были получены пентагидраты<sup>1</sup>. Термогравиметрический анализ  $\text{M}^{\text{I}}\text{Ln}(\text{ЭДТА}) \cdot n \text{H}_2\text{O}$  и щелочных металлов показал (рис. 8.17), что ступенчатая дегидратация наблюдается только для солей  $\text{Li}^+$  и некоторых модификаций солей  $\text{Cs}^+$  как при быстром, так и при медленном нагревании.

<sup>1</sup>  $\text{CuLnA}$  представляет собой и в этом случае тригидрат.



Обезвоживание солей  $\text{LiLnA} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  происходит в две стадии: при  $40\text{--}100^\circ\text{C}$  отщепляются три молекулы воды и пять молекул --- при  $120\text{--}180^\circ\text{C}$ . Соли  $\text{NaLnA} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KLnA} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{RbLnA} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CsLnA} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  отщепляют воду в одну стадию как при быстром, так и при медленном нагревании. При обезвоживании над  $\text{P}_2\text{O}_5$  соли



$\text{LiLnA}$  наиболее прочно удерживают три молекулы воды, соли  $\text{M}^1\text{LnA}$  с остальными щелочными металлами — две молекулы. Таким образом, для  $\text{M}^1\text{Ln}(\text{ЭДТА}) \cdot n \text{H}_2\text{O}$  особо прочно связанную воду можно обнаружить только в тех случаях, когда свойства внутрисферного и внешнесферного катионов максимально различны.

Рис. 8.18. Термогравиметрические диаграммы: 1 —  $\text{H}_2\text{Nd}(\text{ДТПА}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 2 —  $\text{H}_2\text{Er}(\text{ДТПА}) \cdot \text{H}_2\text{O}$

Диэтилен триаминцетат РЗЭ выделяли упариванием водных растворов  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  с  $\text{H}_5\text{L}$ ,  $\text{LnCl}_3$  с  $\text{K}_3\text{H}_2\text{L}$ , высаживанием из водного раствора  $\text{LnCl}_3$  и  $\text{K}_3\text{H}_2\text{L}$  смесью спирта и ацетона (рис. 8.18, 8.19). Оказалось, что соединения кристаллизуются с пятью молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ , кроме производных  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$  и  $\text{Sm}$ , которые образуют гексагидраты. Отщепление гидратной воды происходит в одну стадию ( $40\text{--}140^\circ\text{C}$ ) независимо от скорости обезвоживания, что свидетельствует об отсутствии перестройки при нагревании.

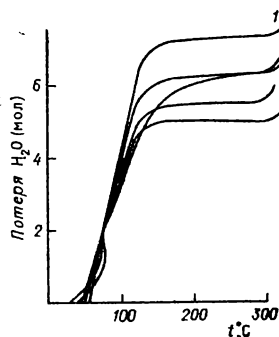


Рис. 8.19. Термогравиметрические диаграммы  $\text{M}_2^1\text{Ln}(\text{ДТПА}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ :  
1 —  $\text{Li}_2\text{Nd}(\text{ДТПА}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;  
2 —  $\text{Na}_2\text{Nd}(\text{ДТПА}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  
3 —  $\text{K}_2\text{Nd}(\text{ДТПА}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  
4 —  $\text{Rb}_2\text{Nd}(\text{ДТПА}) \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ ;  
5 —  $\text{Cs}_2\text{Nd}(\text{ДТПА}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Дегидратация всех солей независимо от иона РЗЭ и иона щелочного металла происходит также в одну стадию и при тех же температурах  $40\text{--}140^\circ\text{C}$ . Следовательно, термический анализ говорит о неизменности строения  $\text{Ln}(\text{ДТПА})^{2-}$  в ряду РЗЭ.

Дегидратация кислот  $\text{H}_2\text{LnL} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в мягких условиях (над  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) привела к получению дигидратов. Можно предполагать, что две молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  находятся на внутренней сфере РЗЭ (в этом случае КЧ РЗЭ равно 9).

Соединения  $\text{M}_2^1\text{Ln}(\text{ДТПА}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  всех РЗЭ идентичны независимо от иона РЗЭ и иона щелочного металла, по-видимому, вода играет незначительную роль в построении этих комплексонатов, так как сказывается высокая дентатность ДТПК.

Моноэтилендиаминдиацетаты РЗЭ от Sm до Yb состава  $\text{LnECl} \cdot n \text{H}_2\text{O}$  кристаллизуются с четырьмя молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ ; производные Pr, Nd — с двумя молекулами; La — с тремя и пятью.

Отщепление воды во всех случаях происходит в одну стадию при температуре 40—200°C. Для тетрагидратов наблюдается последовательное возрастание термической устойчивости в ряду Sm—Yb (это указывает на внутрисферный характер воды). Выводы о неизменности строения  $\text{LnECl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в ряду РЗЭ подтверждаются результатами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и ходом  $\lg K_{\text{уст}}$ .

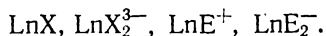
На примере перечисленных выше соединений (табл. 8.2) показано, что соответствие структуры и термограммы соблюдается лишь при отсутствии в комплексе других сильных поляризаторов, кроме центрального иона. Если в комплексе, например, есть «неделокализованный» протон ( $\text{HNdA}$ ), различие в температурах дегидратации для внутри- и внешнесферной воды исчезает. Причиной являются возникающие при этом значительные межмолекулярные силы. Однако при нагревании и частичной дегидратации таких образцов водородные связи рвутся и твердые соединения (комплексонаты, цитраты) приобретают строение, более соответствующее их строению в растворе. Термогравиметрический анализ позволяет получить следующие важные сведения о строении комплексонатов РЗЭ.

1. Если температура дегидратации понижается по ряду La—Lu ( $\text{K}_3\text{LnX}_2$ ,  $\text{K}_3\text{LnZ}_3$ ), то эта вода внешнесферная, если повышается ( $\text{LnECl}$ ,  $\text{LnEOH}$ ), то вода внутрисферная.

2. Протон на ацетогруппе или азоте ( $\text{HLnA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), а также гидроксид ( $\text{LnEOH}$ ,  $\text{LnCit}$ ) понижают температуру разложения на 100° по сравнению со средними комплексами и комплексами с делокализованным протоном.

3. Комплексы с ковалентными связями менее устойчивы, чем ионные соединения.

4. При данном типе связи низшие комплексы разлагаются при более высокой температуре, чем высшие. У последних менее прочная ионная связь Ln — лиганд, например:



5. Гидратный состав комплексонатов РЗЭ существенно изменяется только для низших комплексонатов, образованных малодентатными лигандами (моноглицинаты, моноимнодиацетаты, моонитрилотриацетаты), как для координационно-ненасыщенных.

6. Гидратный состав высших комплексов для этих же комплексонов и низших комплексов высокодентатных комплексонов (ЭДТК, ДТПК) практически не изменяется в ряду РЗЭ.

7. Кислые формы многодентатных комплексонов (ЭДТК и ДТПК) чувствительны к небольшим изменениям радиуса в ряду РЗЭ. Так, комплексонаты  $\text{HLnA}$  цериевой подгруппы могут обра-

## Термическая устойчивость комплексов РЗЭ

Соединение	Температура дегидратации, °С		Температура загорания безводного вещества, °С
	I стадия	II стадия	
$H_2LnL \cdot (5-7) H_2O$	40—140 ( $5-7H_2O$ )	—	215
$M_2^I LnL \cdot nH_2O$	40—140 ( $nH_2O$ )	—	320
H (La, Gd) A · 7H <sub>2</sub> O	30—120 (7H <sub>2</sub> O)	—	330
H (Nd—Sm) A · 6H <sub>2</sub> O	30—120 (6H <sub>2</sub> O)	—	330
H (Gd—Dy) A · 3H <sub>2</sub> O	30—120 (3H <sub>2</sub> O)	—	240
H (Eu—Tb) A · 3H <sub>2</sub> O	30—120 (3H <sub>2</sub> O)	—	230
H (La—Sm) A · H <sub>2</sub> O	30—230 (1H <sub>2</sub> O)	—	230
HScA · 4H <sub>2</sub> O	30—160 (4H <sub>2</sub> O)	—	230
HScA · 2H <sub>2</sub> O	30—160 (2H <sub>2</sub> O)	—	230
Li (La—Yb) A · 8H <sub>2</sub> O	40—90 (4H <sub>2</sub> O)	120—160 (4H <sub>2</sub> O)	320
Na (La—Yb) A · 8H <sub>2</sub> O	40—150 (8H <sub>2</sub> O)	—	320
K (La—Yb) A · 8H <sub>2</sub> O	40—150 (8H <sub>2</sub> O)	—	320
Rb (La—Yb) A · 5H <sub>2</sub> O	40—100 (4H <sub>2</sub> O)	150—180 (1H <sub>2</sub> O)	320
Cs (La—Yb) A · 4H <sub>2</sub> O	40—150 (4H <sub>2</sub> O)	—	320
K <sub>2</sub> CuA · 3H <sub>2</sub> O	80—120 (3H <sub>2</sub> O)	—	250
CaCuA · 4H <sub>2</sub> O	80—120 (4H <sub>2</sub> O)	—	250
Cu <sub>2</sub> A · 4H <sub>2</sub> O	80—120 (4H <sub>2</sub> O)	—	170
Cu <sub>2</sub> A · nH <sub>2</sub> O	50—100 (1H <sub>2</sub> O)	—	250
(La, Pr, Nd) X · 3H <sub>2</sub> O	100—160 (2H <sub>2</sub> O)	225—300 (1H <sub>2</sub> O)	360
(Nd, Sm) X · 3H <sub>2</sub> O	50—100 (1H <sub>2</sub> O)	150—200 (2H <sub>2</sub> O)	360
(Sm—Yb) X · 4H <sub>2</sub> O	40—110 (1H <sub>2</sub> O)	110—225 (3H <sub>2</sub> O)	360
(Sm—Yb) X · 4H <sub>2</sub> O	110—225 (4H <sub>2</sub> O)	—	360
(La—Gd) X · 5H <sub>2</sub> O	50—150 (5H <sub>2</sub> O)	—	360
Li <sub>3</sub> (La—Yb) X <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	$70_{La}-210_{La}$ } (6H <sub>2</sub> O)	—	280
K <sub>3</sub> (La—Yb) X <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	$60_{Yb}-120_{Yb}$ }	—	320
(La, Y, Sc) (HZ) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	100—150 (2H <sub>2</sub> O)	—	250
(La—Gd) ZCl · 2H <sub>2</sub> O	100—250 (2H <sub>2</sub> O)	—	310
(Gd—Yb) ZCl · 3H <sub>2</sub> O	100—140 (1H <sub>2</sub> O)	170—250 (2H <sub>2</sub> O)	—
K <sub>3</sub> LnZ <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	100—250 (3H <sub>2</sub> O)	—	280
K <sub>3</sub> (La—Yb) Z <sub>3</sub> · 7H <sub>2</sub> O	30—110 (5H <sub>2</sub> O)	$170_{La}-200_{La}$ } (2H <sub>2</sub> O)	—
		$120_{Yb}-190_{Yb}$ }	350
(La—Yb) ECl · nH <sub>2</sub> O	$40_{La}-120_{La}$ } (nH <sub>2</sub> O)	—	300
	$80_{Yb}-140_{Yb}$ }		

Соединение	Температура дегидратации, °С		Температура загорания безводного вещества, °С
	I стадия	II стадия	
(La—Yb) ECl <sub>3</sub> · 4H <sub>2</sub> O	40—100 (3H <sub>2</sub> O)	120 <sub>Pr</sub> —180 <sub>Pr</sub> / 160 <sub>Yb</sub> —220 <sub>Yb</sub> } (2H <sub>2</sub> O)	240
(La—Yb) Cl <sub>3</sub> · HGe · 5H <sub>2</sub> O	50—170 (3H <sub>2</sub> O)	200—230 (2H <sub>2</sub> O)	240
(La—Sm) Cl <sub>3</sub> · 3HGe · 3H <sub>2</sub> O	50—190 (3H <sub>2</sub> O)	—	200
(Gd—Yb) Cl <sub>3</sub> · 3HGe · 3H <sub>2</sub> O	50—160 (3H <sub>2</sub> O)	—	170
NdCl <sub>3</sub> · 3HGe · 3H <sub>2</sub> O	50—100 (1H <sub>2</sub> O)	150—200 (2H <sub>2</sub> O)	170
(La—Nd) Cit · 3H <sub>2</sub> O	50—180 (3H <sub>2</sub> O)	—	250
(Sm—Er) Cit · 4H <sub>2</sub> O	50—100 (2H <sub>2</sub> O)	150—220 (2H <sub>2</sub> O)	250
(Yb, Sc) Cit · 4H <sub>2</sub> O	100—150 (4H <sub>2</sub> O)	—	250
(Sm—Er, Y) Cit · 2H <sub>2</sub> O (90°C)	170—220 (2H <sub>2</sub> O)	—	250
(Sm—Er, Yb) Cit · H <sub>2</sub> O (140°C)	200—220 (1H <sub>2</sub> O)	—	250
(La—Nd) Cit · 2,5H <sub>2</sub> O (90°C)	100—200 (2H <sub>2</sub> O)	—	250
Ln (CA) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	90 <sub>Nd</sub> —130 <sub>Nd</sub> / 100 <sub>La</sub> —140 <sub>La</sub> } (1H <sub>2</sub> O)	—	160
Ln (СБМ) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	130—175 (2H <sub>2</sub> O)	—	>180
Ln (AA) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	100—120	—	150
Ln (AA) <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	100—120	—	150
Ln (BA) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	100—120	—	150
Ln (ДБМ) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	100—120	—	200

\* Медленное нагревание, 1° в мин.

зывать гидраты с одной и семью молекулами воды, HLnA — PЗЭ иттриевой подгруппы — с тремя молекулами. Кислоты H<sub>2</sub>LnL цериевой подгруппы могут образовывать гидраты с пятью, семью молекулами воды; H<sub>2</sub>LnL PЗЭ иттриевой подгруппы — только с пятью молекулами. По-видимому, это связано с тем, что усиливается напряженность структуры соответствующего комплексоната действием сильнополяризующего H<sup>+</sup>. В то же время соответствующие соли (M<sup>+</sup> меньше поляризует, чем H<sup>+</sup>) в ряду PЗЭ не меняют гидратного состава.

8. Во многих случаях наблюдается симбатность в изменениях гидратного состава твердых комплексонатов и величин lg K<sub>уст</sub> по ряду PЗЭ. Так, высшим комплексонатам малодентатных лиган-

дов и монокомплексонатам производным высокодентатных лигандов соответствует наименее напряженная структура (постоянный гидратный состав и структура) и близкий к прямолинейному ходу  $\lg K_{уст}$ . Напротив, координационно-ненасыщенным и потому структурно-напряженным низшим комплексонатам малодентатных лигандов отвечает криволинейная зависимость  $\lg K_{уст}$  от  $1/r$ . Но простого соотношения между изменением гидратного состава комплексоната и положением перегиба на графике  $\lg K_{уст} - 1/r$  нет. Это связано с тем, что многие комплексонаты, например  $\text{Ln}(\text{HTA})$ , образуют разноименные гидраты ( $\text{NdX} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{LaX} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), а также гидратные изомеры ( $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})\text{X}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{X}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

9. Из нескольких кристаллогидратов наиболее сходен с таким же комплексонатом, растворенным в воде, комплекс, испытывающий в кристаллогидрате наименьшее напряжение — наименьшее межмолекулярное (водородные связи) и межионное искажение. Это нейтральные комплексонаты  $\text{LnX}$ , анионные формы с малополяризующим катионом ( $\text{Cs}_2\text{LnL}$ ) и катионные комплексонаты с малополяризующим анионом ( $\text{LnZCl}$ ).

Итак, термогравиметрическое исследование гидратов комплексов РЗЭ позволяет:

определить общее содержание воды в кристаллогидрате;

выявить «особо» связанную воду в некоторых благоприятных случаях;

сделать предположение о КЧ металла-комплексобразователя в твердом комплексе и его растворе;

сделать вывод о дентатности комплексона;

провести сопоставление с рентгеноструктурными данными (если они есть) и данными ИК-спектроскопии;

в случае ряда близких по свойствам элементов, например РЗЭ, сделать вывод (предположение) об изменении строения комплексонатов в этом ряду.

### Магнитные свойства ядер

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса изучает переходы ядер между энергетическими уровнями в магнитном поле, характеризующимся магнитными квантовыми числами. Эти изменения энергии аналогичны изменениям электронной и колебательно-вращательной энергии в других видах спектроскопии.

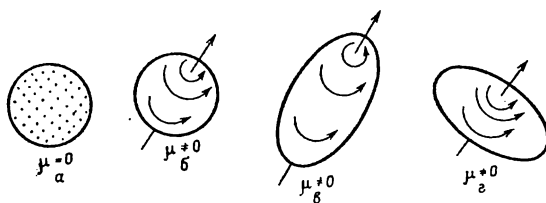


Рис. 9.1. Типы ядер: а — сферическое неврещающееся ядро; б — сферическое вращающееся ядро; в, г — эллипсоидальное вращающееся ядро

При рассмотрении магнитных свойств ядер удобно для наглядности приписать им некоторые электромеханические свойства, которые хотя и упрощенно отображают реальность, но тем не менее помогают рассмотреть возникновение резонансных сигналов.

Некоторые атомные ядра ведут себя как неврещающиеся сферические твердые тела, в которых ядерный заряд равномерно распределен по поверхности (рис. 9.1, а). Такой тип ядер атомов не имеет магнитного момента  $\mu$  (из-за отсутствия циркуляции ядерных электростатических зарядов) и не дает сигнала ЯМР. Многие важные в химии комплексонов РЭЗ атомные ядра (например  $\text{C}^{12}$ ,  $\text{O}^{16}$ ) относятся к этому типу.

Некоторые очень важные для химии ядра атомов имеют «ядерный спин» (спиновое квантовое число  $J$ ), равный  $1/2$ ; они

ведут себя как сферические тела с равномерным распределением заряда, но вращаются подобно волчку (рис. 9.1, б). Вращающиеся ядра имеют циркулирующий заряд, который возбуждает магнитное поле, благодаря чему появляется ядерный магнитный момент  $\mu$ . Атомные ядра  $\text{H}^1$ ,  $\text{C}^{13}$ ,  $\text{N}^{15}$ ,  $\text{F}^{19}$ ,  $\text{P}^{31}$  имеют спин, равный  $1/2$ , и они наиболее пригодны для экспериментов по ЯМР.

При сферическом распределении заряда ядер первых двух типов пробный электрический заряд, приближающийся к ядру, подвергается воздействию электрического поля, величина которого не зависит от направления приближения. В таком случае говорят, что «ядерный квадрупольный момент» ядер равен нулю.

Подавляющее большинство ядер атомов (в том числе и ядра атомов РЗЭ) ведет себя подобно вращающимся телам с несфери-

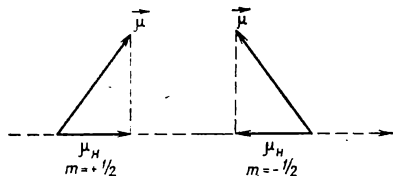


Рис. 9.2. Ориентация ядерного магнитного момента

ческим распределением зарядов. Их спиновое число равно 1 или большему числу, кратному  $1/2$ . Ядерный квадрупольный момент в данном случае отличен от нуля. Это обстоятельство приводит к усложнению спектров и является одной из причин, благодаря которым при исследовании комплексных соединений лантанидов предпочитают наблюдать резонанс не самих ядер РЗЭ, а ядер лигандов (или растворителя, если он также координирован ионом лантанида) и по их сигналам судить о строении комплекса.

Важным свойством вращающихся ядер является то, что проекции векторов их магнитных моментов могут иметь только некоторые определенные значения в любом заданном направлении, например в направлении внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$ . Эти разрешенные значения вектора магнитного момента  $\mu$  вдоль данного направления могут быть описаны при помощи ряда магнитных квантовых чисел  $m$ , которые определяются ядерным спином  $J$  и соотношением  $m = J, (J-1), (J-2), \dots, -J$ . Таким образом, если  $J = 1/2$ , возможные магнитные квантовые числа равны  $+1/2$  и  $-1/2$  (рис. 9.2). В магнитном поле ядра стремятся принять значение магнитного квантового числа  $+1/2$ , которое соответствует ориентации в направлении поля, подобно тому как стрелка компаса стремится ориентироваться вдоль силовой линии магнитного поля Земли. Однако стремление ядерных спинов ориентироваться вдоль магнитного поля нарушается тепловым движением. Так как при комнатной температуре даже в таком сравнительно сильном поле, как 10000 Э, энергия теплового движения намного больше энергии, получаемой при ориентации ядер, то в энергетически

более благоприятное состояние переходит только очень небольшая доля атомных ядер. Для протонов при 300 К в поле 9300 Э

$$\frac{N_{+1/2}}{N_{-1/2}} = 1,0000066,$$

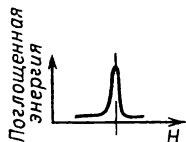
где  $N$  — число ядер со спином  $\pm 1/2$ .

В общем случае разность энергий возбужденного и невозбужденного состояния ядер  $\Delta E$  зависит от напряженности магнитного поля

$$\Delta E = \gamma \hbar H,$$

где  $\gamma$  — гиромагнитное отношение (константа для данного ядра;  $H$  — напряженность приложенного магнитного поля. Если в систему ядерных спинов в магнитном поле подействовать радиочастотным полем генератора с частотой  $\nu = \Delta E/\hbar$ , будет наблюдаться

Рис. 9.3. Типичный случай зависимости интенсивности поглощения от напряженности магнитного поля



резонансное поглощение радиочастотной энергии. При этом детектор обнаруживает радиочастотные сигналы.

Для обнаружения ядерного резонанса следует частоту электромагнитного поля  $\nu$  или напряженность магнитного поля  $H$  в месте расположения исследуемых ядер подобрать таким образом, чтобы удовлетворялось условие

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} H.$$

С экспериментальной точки зрения более удобно поддерживать частоту  $\nu$  постоянной и плавно менять во времени напряженность поля  $H$ , проходя через значение, при котором наблюдается поглощение энергии (рис. 9.3).

### Ядерная релаксация

Для наблюдения сигналов ЯМР необходимо, чтобы в системе ядерных спинов постоянно поддерживался избыток ядер на невозбужденном энергетическом уровне (при возбуждении ядер в магнитном поле заселенности верхнего и нижнего энергетических уровней выравнивается). Для этого нужно, чтобы ядра в возбужденном состоянии отдавали свою энергию окружающей среде по механизму ядерной релаксации.

Механизм релаксации следующим образом связан с атомным и молекулярным движением. Представим, что данное магнитное



ядро окружено другими магнитными ядрами, которые находятся в атомах, совершающих интенсивное тепловое движение. Тепловое движение ядер приводит к возникновению хаотически осциллирующих магнитных полей, которые могут иметь частотные компоненты, равные резонансной частоте. Магнитная энергия ориентации ядерного спина превращается при этом в тепловую.

Скорость релаксации по этому механизму зависит от температуры, концентрации магнитных ядер и вязкости среды. Время тепловой релаксации  $T$  (среднее время жизни ядра в нерелаксированном состоянии) существенно влияет на характер спектров ЯМР. Его значения могут колебаться от нескольких секунд до нескольких недель. Если  $T$  очень велико, то может наступить эффект «насыщения» интенсивности сигнала (уменьшение интенсивности вплоть до 0), поскольку энергия, поглощенная ядрами, не успевает рассеяться в окружающую среду.

Ярким примером служит  $C^{13}$  при естественном изотопном составе углерода, когда ядро  $C^{13}$  локализовано в центре молекулы неопентана. Содержание  $C^{13}$  в естественной изотопной смеси углерода так мало, что рядом с  $C^{13}$  обычно находятся только немагнитные атомы  $C^{12}$ , и, таким образом, ядра  $C^{13}$  экранированы от других магнитных ядер ( $C^{13}$ ,  $H^1$ ) той же или окружающих молекул. В результате среднее время жизни ядер  $C^{13}$  в возбужденном состоянии велико.

Если  $T$  очень мало, то сигнал ЯМР сильно уширен, разрешение сигналов в спектре понижено. Уширение происходит по следующей причине. Естественная ширина спектральной линии пропорциональна  $1/T$ , где  $T$  — среднее время, в течение которого система находится в возбужденном состоянии. Из принципа неопределенности следует

$$\Delta E \Delta T \sim \hbar.$$

Если время жизни возбужденного состояния  $T$  очень мало (тогда и  $\Delta T$  мало), неопределенность в значении  $\Delta E$  большая, а следовательно, поглощается большой набор частот и результирующая линия оказывается широкой.

К такому результату приводит тепловое движение в веществе при наличии неспаренных электронов, очень сильно возбуждающее тепловую релаксацию. Вследствие этого спектры ПМР лигандов в комплексных соединениях парамагнитных ионов РЗЭ сильно уширены. Для исследования пригодны лишь комплексы диамагнитных ( $La^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Lu^{3+}$ ), а также «слабо» парамагнитных ( $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ) ионов РЗЭ.

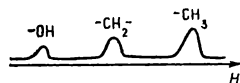
### Химический сдвиг

Химическим сдвигом  $\delta$  называется разница в резонансных частотах ядер одного и того же изотопа (например,  $H^1$  или  $F^{19}$ ), находящихся в неэквивалентных положениях в молекуле.

На рис. 9.4 показан спектр ЯМР (средней степени разрешения) протонов этилового спирта. Три резонансные линии соответствуют протонам групп  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_3$ . Площади резонансных сигналов находятся примерно в соотношении 1 : 2 : 3.

Химический сдвиг обязан своим происхождением явлениям диамагнитного и парамагнитного экранирования, которые вызваны вращением как участвующих, так и не участвующих в образова-

Рис. 9.4. Спектр ПМР этилового спирта



нии химической связи электронов. Электроны экранируют ядро таким образом, что напряженность поля у ядра  $H_1$  отличается от напряженности приложенного поля  $H_0$  на величину  $\sigma H_0$ , где  $\sigma$  — постоянный коэффициент экранирования, характерный для данного ядра.

Обычно химический сдвиг измеряется относительно протонов некоторых эталонных веществ, например воды, бензола, циклогексана, спектр которых имеет только одну резонансную линию. Параметр химического сдвига часто удобно измерять в безразмерных единицах — миллионных долях

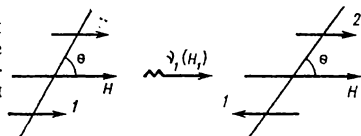
$$\delta = \frac{H_{\text{образца}} - H_{\text{эталона}}}{H_{\text{эталона}}} \cdot 10^6.$$

Существуют обширные таблицы, в которых приведены значения химических сдвигов  $\delta$  относительно различных эталонов.

### С п и н - с п и н о в о е р а с щ е п л е н и е

Рассмотрим монокристалл, содержащий молекулы  $\text{H}-\text{D}$ , каждая из которых ориентирована так, что линии, соединяющие ядра отдельных молекул, составляют угол  $\theta$  с направлением приложенного магнитного поля (рис. 9.5).

Рис. 9.5. Молекула  $\text{H}-\text{D}$  в гипотетическом монокристалле во внешнем магнитном поле  $H$  и редкочастотном поле, частота которого является резонансной для поглощения энергии ядром 1



Каждый дейтерон 1 находится в поле, величина которого определяется отчасти приложенным полем и отчасти диамагнитным экранированием, производимым электронами химической связи. Кроме того, каждое ядро дейтерия связано с протоном (в положении 2), который может иметь магнитное квантовое число, равное  $+1/2$  или  $-1/2$ . Если ядерный магнитный момент

протона ориентирован в направлении магнитного поля, то это увеличивает поле, действующее на связанный с ним дейтерон. Суммарное поле, действующее на дейтерон, будет соответствовать большей частоте резонанса, чем та, которая была бы, если бы протон не имел магнитного момента. Когда магнитный момент

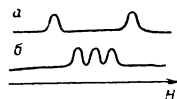


Рис. 9.6. Ожидаемый спектр Н—D:  
а — спектр ядер дейтерия; б — спектр протонов

протона ориентирован противоположным образом, то поле вблизи ядер дейтерия будет меньше его номинальной величины.

В большом ансамбле молекул Н—D имеется почти строго одинаковое количество протонов со спиновым числом  $+1/2$  и  $-1/2$  даже в очень сильном поле. Тогда наблюдаемый спектр должен быть таким, как он изображен на рис. 9.6, а.



Рис. 9.7. Возможная ориентация ядерного спина протонов  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -групп

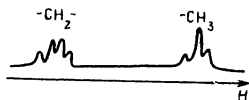
Спектр протонного резонанса аналогичен, за исключением того, что у дейтерия равновероятны три магнитных квантовых числа:  $+1$ ;  $0$ ;  $-1$  (рис. 9.6, б), вызывающие расщепление линии протонов на три компоненты.

Магнитное взаимодействие между ядрами в монокристалле Н—D является «прямым диполь-дипольным взаимодействием». В растворе при беспорядочном молекулярном движении возможны все значения угла  $\theta$ , что приводит к уменьшению расщеплений примерно в 1000 раз. В этом случае влияние магнитной ориентации одного ядра на частоту резонанса другого передается не прямым диполь-дипольным взаимодействием, а при помощи связующих электронов.

Рассмотрим теперь спектр высокого разрешения этанола. Как видно на рис. 9.7 и 9.8, число линий здесь значительно больше, чем на рис. 9.4.

Сигнал  $-\text{CH}_2$  этанола расщепляется на три компоненты, причем интенсивность средней вдвое больше остальных, тогда как сигнал  $-\text{CH}_3$  расщепляется на четыре пика с отношением площадей  $1 : 3 : 3 : 1$ . Сверхтонкая структура обусловлена влиянием спина соседних ядер. Оно на несколько порядков слабее, чем в кристаллических твердых телах, так как в жидкостях влияние спина соседних ядер передается через связывающие электроны, спин которых слабо взаимодействует со спином ядер; электроны дейст-

Рис. 9.8. Спектр ПМР этанола (высокое разрешение)



вуют как переносчики спинового взаимодействия между соседними ядрами.

Так, для двух протонов метиленовой группы имеются четыре равновероятные комбинации спинов  $(+1/2, +1/2)$ ,  $(+1/2, -1/2)$ ,  $(-1/2, +1/2)$ ,  $(-1/2, -1/2)$ . Вторая и третья комбинации в одинаковой степени изменяют эффективное поле у протонов метильной группы  $-\text{CH}_3$ , и сигнал ПМР  $-\text{CH}_3$ , и сигнал ПМР  $-\text{CH}_2$  должен расщепляться на три линии с отношением интенсивности  $1 : 2 : 1$  (рис. 9.7).

То же явление наблюдается у трех протонов метильной группы, где возможны четыре результирующих значения суммарного спина:

- 1)  $(+ 1/2, + 1/2, + 1/2)$ , 3)  $(+ 1/2, + 1/2, - 1/2)$ ,
- 2)  $(- 1/2, - 1/2, - 1/2)$ , 4)  $(- 1/2, - 1/2, + 1/2)$ .

Каждая из последних двух комбинаций может осуществляться тремя способами, следовательно, максимум сигнала  $-\text{CH}_2-$  расщепляется на четыре полосы с отношением интенсивности  $1 : 3 : 3 : 1$  (рис. 9.7 и 9.8).

Анализ величины спин-спинового взаимодействия используется для определения: а) наличия той или иной группы атомов; б) структуры изомеров.

### Химический обмен и другие факторы, влияющие на ширину линии

Процессы химического обмена оказывают очень сильное влияние на вид спектров ПМР; а именно, на число сигналов и тонкую структуру спектра. Уширение линий, обусловленное быстрым химическим обменом, позволяет получить кинетические данные об очень быстрых реакциях.

На рис. 9.9 показаны спектры протонного магнитного резонанса (ПМР) с различными скоростями обмена протонов между

молекулами НВ и НА, взятыми в соотношении 1 : 1, причем время нахождения протона в молекуле НА равно времени нахождения протона в молекуле НВ.

В литературе опубликован ряд работ, где методом ЯМР исследовались скорости реакций. Изменение концентраций реагентов, увеличение кислотности или основности в реакциях, повышение температуры может привести к изменению спектров. Описаны методы вычисления времен жизни ассоциатов по ширине линий. Установлено, что скорость обмена влияет на величину тонкого расщепления.

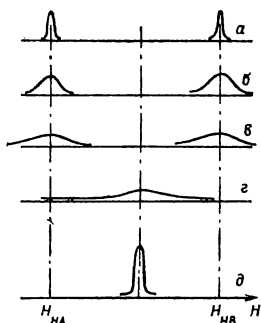
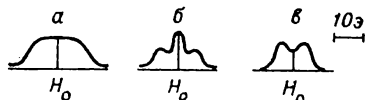


Рис. 9.9. Влияние скорости химического обмена протонов молекул НА и НВ на вид спектров ПМР: а — обмена нет; б — медленный обмен; в, г — увеличение обмена; д — быстрый обмен

### Протонный магнитный резонанс низкого разрешения

Для кристаллических твердых тел ширина полос поглощения в спектре ПМР во много раз выше, чем для жидких образцов, так как внешние поля, создаваемые кристаллической решеткой, не

Рис. 9.10. Форма линии поглощения ПМР для различных групп протонов: а —  $\text{NH}_4^+$ ; б —  $\text{H}_3\text{O}^+$ ; в —  $\text{H}_2\text{O}$



равны 0 за счет высокой подвижности окружающих молекул, характерной для жидкостей. Форма и ширина линии определяются в основном двумя факторами: характером ближайшего окружения данного ядра и степенью подвижности группы изучаемых

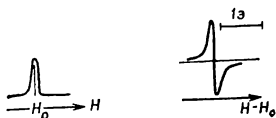


Рис. 9.11. Форма линии протонов воды, находящейся в состоянии поступательного движения в кристалле

ядер. Так, в структуре довольно легко могут быть обнаружены изолированные группы протонов методом ЯМР (рис. 9.10). При наличии интенсивного вращения или поступательного движения изолированных групп ядер в спектре наблюдается узкая синглетная линия (рис. 9.11). Отсюда следует, что идентификация характерных изолированных групп ядер может проводиться только при

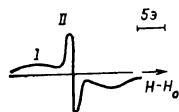
достаточно низких температурах, когда их подвижность ограничена. В этих условиях значения второго момента  $\overline{\Delta H^2}$ , определяемые из экспериментальных спектров, могут дать информацию о расстоянии  $r$  между резонансными ядрами внутри изолированной группы

$$\Delta \overline{H^2} = f(r^{-6}).$$

### Примеры

**1. ПМР низкого разрешения.** Известно, что в комплексопате  $\text{NaNd}(\text{ЭДТА}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  часть воды входит во внутреннюю координационную сферу иона неодима (сопоставление результатов структурного и спектрального анализа). Спектр ПМР низкого разреше-

Рис. 9.12. Первая производная ПМР  $\text{NaNd}(\text{ЭДТА}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$   
( $t = +20^\circ\text{C}$ )



ния кристаллогидрата (рис. 9.12) представляет собой наложение двух полос — широкой I и узкой II.

Общее содержание протонов в молекуле комплексопата  $n=28$  г-атом. Соотношение интегральной интенсивности полос I и II показало, что интенсивность полосы I соответствует поглощению 18 протонов, а полосы II—10 протонов. В спектре обезвоженного образца отсутствует линия II, а интенсивность линии I уменьшена на  $1/3$ . На основании этих данных можно сделать вывод: узкая линия соответствует поглощению протонов пяти молекул воды, а широкая — трех молекул воды, удаляющихся в процессе дегидратации, и протонов шести  $\text{CH}_2$ -групп, которые не затрагиваются при обезвоживании.

Таким образом, удается выделить две группы молекул воды: три молекулы дают спектр в виде широкой линии (ширина  $\Delta H = 12$  Гс; второй момент  $\Delta H^2 \approx 20$  Гс<sup>2</sup>), что соответствует прочно фиксированным в кристаллической решетке молекулам; пять молекул воды дают узкую линию ( $\Delta H = 1,6$  Гс;  $\overline{\Delta H^2} = 0,7$  Гс<sup>2</sup>), что соответствует молекулам, обладающим высокой степенью колебательно-вращательной подвижности. Строго говоря, на основании только данных ПМР нельзя отнести молекулы воды той или иной группы к внешнесферной или внутрисферной воде. Однако комбинация метода ПМР с оптической спектроскопией позволяет это сделать однозначно.

Было показано, в частности, что оптические спектры поглощения исходного гидрата  $\text{NaNd}(\text{ЭДТА}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и частично обезвоженного  $\text{NaNd}(\text{ЭДТА}) \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$  совпадают. Это можно объяснить потерей внешнесферной воды, не влияющей на симметрию окру-

жения иона неодима. По данным ПМР первоначально удаляются две молекулы, протоны которых вносят вклад в интенсивность узкой линии спектра. Следовательно, узкая линия относится к поглощению протонов внешнесферной воды, а широкая — внутрисферной.

К такому же выводу мы приходим при сравнении спектров ПМР солей  $\text{NaNd}(\text{ЭДТА}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CsNd}(\text{ЭДТА}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{GdNd}(\text{ЭДТА}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (табл. 9.1). В данном случае уменьшение общего гидратного числа комплексогена происходит за счёт внешнесферной воды. Действительно, в спектрах ПМР уменьшается интенсивность только узкой компоненты. Метод ПМР позволяет с высокой точностью определить количество неэквивалентных молекул воды. Отнесение же полос в спектре требует привлечения дополнительных методов, в данном случае спектрографического.

Таблица 9.1  
Исследование ПМР строения комплексов неодима с ЭДТА при 20°C

Соединение	Интенсивность широкой линии поглощения протонов $\text{H}_2\text{O}$ , усл. ед.	Интенсивность узкой линии поглощения протонов $\text{H}_2\text{O}$ , усл. ед.
$\text{NaNd}(\text{ЭДТА}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	3	5
$\text{CsNd}(\text{ЭДТА}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3	4
$\text{GdNd}(\text{ЭДТА}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3	0

**2. ПМР высокого разрешения.** а) В общем случае в спектре ПМР водных растворов любых катионов должны присутствовать два сигнала ПМР воды координированной катионом (гидратацией аниона часто можно пренебречь) и несвязанной, «свободной» воды. По площадям сигналов можно рассчитать гидратное число катиона. Однако вследствие быстрого обмена между  $\text{H}_2\text{O}$  разного типа в спектре наблюдается лишь один усредненный сигнал. Понижение температуры уменьшает скорость обмена, и можно ожидать разделения сигналов. При работе с водными растворами возможности исследования ограничены из-за относительно высокой температуры замерзания воды, поэтому обычно используют водно-ацетоновые смеси.

Яцимирским было найдено, что при охлаждении растворов  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в безводном ацетоне до  $-80^\circ\text{C}$  наблюдаются два отдельных сигнала ПМР воды. (В спектре есть, кроме того, и сигнал протонов ацетона.) Интенсивности сигналов воды соотносятся, как 1 : 5, следовательно, ион лютетия сольватирован пятью молекулами воды. Поскольку сигнал протонов ацетона не сдвигается при растворении нитрата лютетия в водно-ацетоновой смеси, то, следовательно, ацетон лантанидом не координирован.

Измерение электропроводности раствора показало, что нитрат лютеция при этом не диссоциирует. Таким образом, если  $\text{NO}_3^-$  монодентатен, общее координационное число лютеция равно 8 ( $5\text{H}_2\text{O} + 3\text{NO}_3^-$ ).

б) Исследование процессов комплексообразования РЗЭ с комплексонами методом ПМР может дать ценную информацию о характере и условиях образования комплексов.

Рассмотрим спектры ПМР в системе  $\text{La}^{3+} - \text{ЭДТК}$  (1 : 2) при различных значениях рН. Спектр собственно ЭДТК состоит из двух сигналов с соотношением интенсивностей 2 : 1 (8 протонов метилкарбоксильных групп и 4 протона метиленовой цепочки) (рис. 9.13). При рН 5,7 для смеси  $\text{La}^{3+} - \text{ЭДТК}$  в соотношении

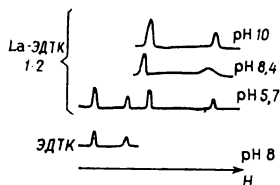


Рис. 9.13. Спектры ПМР протонов ЭДТК

1 : 2 наблюдаются четыре сигнала с соотношением интенсивностей 2 : 1 : 2 : 1, причем первый и второй сигналы совпадают по величине химического сдвига с сигналами свободной ЭДТК. Вывод: в этих условиях дикомплекс состава  $\text{La}(\text{ЭДТК})_2^{5-}$  не образуется. При рН 10 и выше наблюдаются только два сигнала, не сдвигающиеся при небольшом понижении и повышении рН. В щелочной среде в системе присутствует только дикомплекс. При рН 8,4 наблюдаются также только два сигнала, но они несколько уширены и по величине химического сдвига занимают промежуточное положение между сигналами дикомплекса и свободной ЭДТК.

При этих значениях рН в системе присутствуют дикомплекс, монокомплекс и свободная ЭДТК, между которыми осуществляется быстрый обмен лигандами, причем карбоксильные группы обмениваются ионом лантана быстрее, чем атомы азота этилендиаминового цикла (сигнал метилкарбоксильных протонов значительно уже, чем протонов метиленовой цепочки).

Таким образом, метод ПМР, являясь сравнительно ограниченным (требование высокой концентрации протонов, использование преимущественно диамагнитных комплексов) часто все же позволяет получать уникальную информацию о строении комплексов РЗЭ как в твердом виде, так и в растворе.



# Глава 10

## СТАБИЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛОВ В АНОМАЛЬНЫХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ

Проблема стабилизации металлов в аномальных степенях окисления имеет важное теоретическое и практическое значение. В частности, при разделении смесей редкоземельных элементов используется способность церия образовывать соединения, в которых он четырехвалентен, что приводит к резкому различию в свойствах соединений церия и других РЗЭ (обычная степень окисления III). Европий и самарий, напротив, могут образовывать соединения, в которых они двухвалентны, что также позволяет с легкостью отделять их от остальных РЗЭ.

### Методы разделения РЗЭ, основанные на использовании аномальных степеней окисления

#### 1. Высшие степени окисления

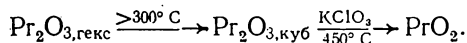
**а) Экстракция Ce(IV) органическими растворителями** (ТВФ, этиловый эфир и др.). Извлечение проводится обычно в нитратных средах, полученных насыщением растворами  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Разделение РЗЭ основано на том, что Ce(IV) при растворении в концентрированном растворе  $\text{HNO}_3$  в присутствии  $\text{F}^-$ -ионов (катализ) образует комплексную кислоту  $\text{H}_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ , которая переходит в органическую фазу, а трехвалентные РЗЭ остаются в водном растворе. Степень извлечения Ce(IV) составляет 98% и больше.

**б) Термические методы отделения и разделения.** Разница в термической устойчивости нитратов трех- и четырехвалентных РЗЭ также может быть использована для количественного отделения церия от остальных РЗЭ. При температуре  $300^\circ\text{C}$  смеси нитратов РЗЭ и  $\text{NaNO}_3$  подвергаются разложению. В результате образуется  $\text{CeO}_2$ , который после растворения расплава в чистой

или подкисленной воде отделяется фильтрованием. Степень извлечения  $\text{CeO}_2$  и его чистота очень высоки ( $>95\%$ ).

Свежеприготовленные осадки тиосульфатов РЗЭ(III) и (IV) также пригодны для разделения. Термическая обработка их проводится при  $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ . Все РЗЭ(III) образуют пиросульфаты состава  $\text{Ln}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_3$ , растворимые в  $\text{HCl}$  (1:4), а Ce дает нерастворимую форму  $\text{CeO}_2$ . Можно проводить нагревание расплава нитратов РЗЭ при температурах более высоких, чем необходимо для разложения нитрата церия, а именно  $460\text{--}500^\circ\text{C}$ , при этом образуется черный осадок окиси празеодима состава  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ . Этот способ позволяет очищать празеодим от примеси лантана и других элементов. Но для количественного выделения празеодима из смесей необходимо, чтобы содержание празеодима в смеси было больше  $50\%$ .

Разновалентные оксиды РЗЭ, пригодные для разделения РЗЭ(III) и (IV), могут быть получены не только прокаливанием нитратов, но и при пиролизе других соединений. Например, широко используется в практике получение оксидов РЗЭ из оксалатов и гидроксидов. Прокаливание проводят при температуре выше  $800^\circ\text{C}$  в окислительной атмосфере.  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  кристаллизуются в гексагональной системе, как и оксиды всех остальных РЗЭ. Но при нагревании до  $300^\circ\text{C}$  структура  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  меняется (образуется кубическая решетка), в результате чего  $\text{Pr}$ (III) и  $\text{Tb}$ (III) легко окисляются, давая  $\text{PrO}_2$  и  $\text{TbO}_2$ . Это разделение проводят в расплавах щелочей  $\text{KOH}$  или  $\text{NaOH}$ , вводя окислитель, например  $\text{KClO}_3$ :



Все  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  хорошо растворимы в щелочах с образованием гидроксокомплексов.  $\text{PrO}_2$  и  $\text{TbO}_2$  остаются в осадке. Кроме того,  $\text{PrO}_2$  и  $\text{TbO}_2$ , в отличие от  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , не растворяются в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Однако этот метод не дает чистых препаратов  $\text{Pr}$  и  $\text{Tb}$ .

Электролиз расплава гидроксидов легких РЗЭ и  $\text{KOH}$  при  $340\text{--}380^\circ\text{C}$  в никелевом тигле, служащем анодом, приводит к выделению черного осадка оксида  $\text{Pr}$ (IV). Элементы цериевой группы остаются в расплаве; празеодим в виде  $\text{PrO}_2$  можно отделить от соседних элементов, хотя и не количественно.

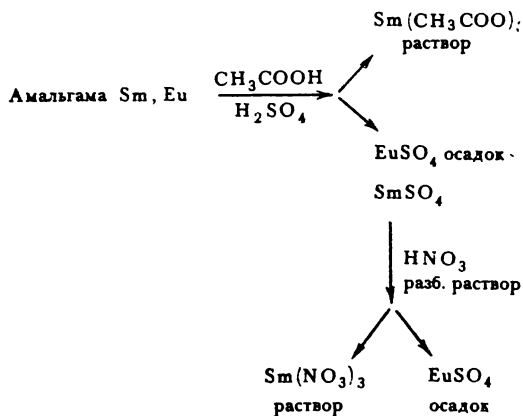
## 2. Низшие степени окисления

**а) Металлотермические способы разделения.** Для разделения в качестве исходных соединений используются смеси безводных фторидов или других галогенидов РЗЭ, из которых РЗЭ восстанавливаются активными металлами (например  $\text{Ca}$ ,  $\text{Na}$ ) до свободных металлов. Европий, самарий и иттербий восстанавливаются

до дигалогенидов. Для дальнейшего разделения используется различная летучесть  $\text{LnCl}_2$ .

б) **Электрохимическое разделение и выделение.** Восстановление амальгамами можно вести для  $\text{Eu}$ ,  $\text{Yb}$ ,  $\text{Sm}$  как до состояния  $\text{Ln}^{2+}$ , так и до металла. Промежуточная фаза  $\text{Ln}^{2+}$  фиксируется обычно добавлением ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  которые связывают РЗЭ в малорастворимые осадки  $\text{Ln}^{II}\text{SO}_4$ . При глубоком восстановлении РЗЭ металл уходит в амальгаму. Амальгама стронция восстанавливает довольно полно  $\text{Eu}$ , несколько хуже  $\text{Yb}$  и с большим трудом  $\text{Sm}$ . Остальные ионы РЗЭ амальгамой не восстанавливаются, но при выделении осадков  $\text{LnSO}_4$  могут в значительной мере захватываться вместе с частицами самой амальгамы.

Амальгама натрия обладает большей активностью. При контакте с ацетатными растворами  $\text{Eu}$ ,  $\text{Yb}$  и  $\text{Sm}$  она почти полностью переводит эти элементы в металлическое состояние, причем заметному восстановлению подвергаются и другие РЗЭ. Образовавшиеся амальгамы ведут себя по-разному: так, при обработке амальгам смесью уксусной и серной кислот  $\text{Sm}^{2+}$  окисляется полностью до  $\text{Sm}^{3+}$ , а  $\text{Eu}^{2+}$  фиксируется на промежуточной стадии в виде осадка  $\text{EuSO}_4$ . Предложена методика разделения смесей  $\text{Eu}$  и  $\text{Sm}$  и выделения чистых  $\text{Eu}$  и  $\text{Sm}$ , которая позволяет получать с хорошим выходом сравнительно чистые препараты.



Аналогичным образом экстрагируется из смесей лантанидов  $\text{Yb}$ . Не имея соседних элементов, способных существовать в степени окисления 2+, он более легко очищается, чем  $\text{Eu}$  и  $\text{Sm}$ . При разделении смеси РЗЭ путем амальгамирования необходимо предварительное концентрирование препаратов  $\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$  и  $\text{Yb}$ , причем их содержание в сумме РЗЭ должно быть не меньше чем 20—30%.

в) **Восстановление в органических растворителях.** Самарий. Смесью безводных хлоридов (без  $\text{Ce}$  и  $\text{La}$ ) растворяют в смеси спирта с диоксаном до насыщения. Затем обрабатывают магнием

в токе сухого  $\text{HCl}$ . При этом на стружках магния осаждается красный осадок  $\text{SmCl}_2$ . Вместе с  $\text{SmCl}_2$  выделяется некоторое количество  $\text{EuCl}_2$ , но европий из растворов извлекается не полностью.

**Иттербий.** Восстановление иттербия магнием возможно, так как электродный потенциал  $\text{Yb}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$  (1,2 В) ниже, чем  $\text{Sm}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$  (1,8 В). Для выделения  $\text{Yb}^{2+}$  в виде осадка на стружках  $\text{Mg}$  необходимо добавлять безводный сульфат натрия, поскольку хлориды иттербия достаточно хорошо растворимы в спирте.

**г) Электролиз растворов соединений РЗЭ.** При электролизе на ртутном катоде обеспечиваются более жесткие по сравнению с предыдущими методами восстановительные условия. Поэтому электролитическому выделению РЗЭ посвящено наибольшее число исследований. Европий количественно выделяется при следующих условиях: соотношение в водном растворе  $[\text{Eu}_2\text{O}_3] : [\text{K}_3\text{Cit}] = 1 : 2 - 1 : 6$ ,  $\text{pH } 5 - 13$ ;  $t = 0 - 10^\circ\text{C}$ , исходная концентрация  $\text{Eu}_2\text{O}_3 \leq 2\%$ . Максимальный выход составляет 96—97%. Для выделения иттербия используют аналогичные условия. Электролитическое выделение  $\text{Sm}$  менее эффективно из-за сильной склонности самария к окислению. И все же  $\text{Sm}$  на 80—85% удается извлекать в амальгаму.

Электролиз в присутствии  $\text{Li}_3\text{Cit}$  позволяет довести выход РЗЭ до 99—99,9%, так как амальгама лития обладает еще большим восстановительным действием, чем амальгама калия.

**д) Селективный способ электроосаждения.** При электролизе с платиновыми электродами в присутствии уксусной и оксисульфоновой кислот  $\text{Eu}$  выделяется в виде нерастворимого осадка  $\text{H}_2[\text{Eu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NOSO}_3)_2]$ . Это позволяет получать чистые препараты европия без предварительного концентрирования.

Из рассмотренных примеров ясно, что разработка методов перевода РЗЭ в соединения, где их степень окисления отлична от трех, очень важна. Однако проблема стабилизации элементов в аномальных степенях окисления изучена недостаточно.

#### **Факторы, определяющие устойчивость различных степеней окисления элементов**

Литературные данные по теории стабилизации аномальных степеней окисления относятся только к *d*-переходным элементам, но не к РЗЭ. Поэтому мы также рассмотрим современные взгляды на устойчивость различных степеней окисления на примере переходных элементов.

Устойчивость той или иной степени окисления определяется как в растворе, так и в твердом состоянии большим числом факторов. Прежде всего, это величины соответствующих потенциалов ионизации металлов, которые, в свою очередь, определяются порядковым номером и ионным радиусом элемента.

Наиболее простой подход возможен при рассмотрении твердых соединений, устойчивость которых определяется в основном энергией кристаллической решетки. Такое рассмотрение было проведено Линнетом, Капустинским, а затем Яцимирским и состоит в следующем.

Известно, что зависимость энергии образования кристаллического вещества от важнейших параметров может быть выражена уравнением Борна

$$U = \frac{ANZ_1Z_2e^2}{R} - \frac{B}{R^m},$$

где  $Z_1$  и  $Z_2$  — валентности катиона и аниона;  $N$  — число Авогадро;  $R$  — расстояние между центрами катиона и аниона;  $m$  — показатель отталкивания электронных оболочек, находимый из сжимаемости кристалла;  $A, B$  — постоянные.

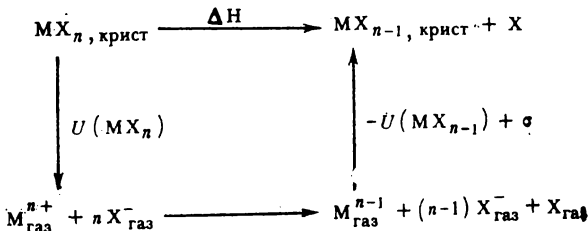
Капустинский вывел упрощенную формулу для соединений с КЧ, равным 6:

$$U = 287,2 \Sigma n \frac{Z_1 Z_2}{r_M + r_X} \left( 1 - \frac{0,345}{r_M + r_X} \right),$$

где  $U$  — энергия образования моля кристаллического вещества;  $\Sigma n$  — число ионов в моле вещества;  $r_M$  и  $r_X$  — гольдшмидтовские радиусы катиона металла и аниона.

Это универсальное уравнение для энергии кристалла позволяет вычислить величину и без знания структурного типа и рентгенометрических определений параметров решетки, лишь с использованием сведений о составе твердого тела и гольдшмидтовских радиусов (в отличие от уравнения Борна).

Яцимирский провел расчет термохимического цикла, при переходе от элемента в степени окисления  $n$   $\text{MX}_n$  к степени окисления  $(n-1)$  с образованием  $\text{MX}_{n-1}$ , чтобы выяснить, какое влияние оказывает анион (его размер в первую очередь) на устойчивость кристаллической решетки. Был рассмотрен следующий термохимический цикл:



$$\Delta H = (U_{\text{MX}_n} - U_{\text{MX}_{n-1}}) - I_n + [E_X + \sigma],$$

где  $U_{Mx_n}$ ,  $U_{Mx_{n-1}}$  — энергия решетки соответствующих соединений;  $[E_X + \sigma]$  — изменение энтальпии при переходе от газообразного аниона к элементу X в стандартном состоянии (численно равное теплоте образования газообразного аниона);  $I_0$  — потенциал ионизации металла.

В наиболее простом случае галогенов величины  $[E_X + \sigma]$  примерно равны между собой, несколько уменьшаясь от F к J. Таким образом, изменение энтальпии в этом процессе определяется величиной потенциала ионизации и разностью энергий решеток конечного и исходного состояний элемента. Чем больше разность, тем более положительным будет изменение энтальпии, тем устойчивее будет соединение с высшей степенью окисления (так как различия в изменении энтропии при этих процессах будут небольшими). Разность между энергиями решеток соединений  $MX_n$  и  $MX_{n-1}$  определяется согласно уравнению Капустинского радиусами ионов X<sup>-</sup>. Чем меньше радиусы ионов, тем больше разность энергий решеток. Поэтому высшие степени окисления металлов наиболее стабилизированы в их соединениях с анионами F<sup>-</sup> и O<sub>2</sub>, низшие — стабилизируются анионами больших размеров. Данные табл. 10.1 также подтверждают это предположение.

Таблица 10.1

Изменение энтальпии при реакции  $CuX_{2, крист} = CuX_{крист} + X$

Исходные соединения	Конечные соединения	$\Delta H$ , ккал/моль
$CuI_{2, крист}$	$CuI_{ТВ} + 1/2I_{2, ТВ}$	-11,3
$CuBr_{2, крист}$	$CuBr_{ТВ} + 1/2Br_{2, ж}$	7,3
$CuCl_{2, крист}$	$CuCl_{ТВ} + 1/2Cl_{2, газ}$	21,3
$CuF_{2, крист}$	$CuF + 1/2F_{2, газ}$	79,4

Рассмотрим некоторые примеры стабилизации аномальных степеней окисления металлов в твердых соединениях, когда связь в решетке преимущественно ионная. Соединения празеодима и тербия в высших степенях окисления наиболее устойчивы в виде оксидов или фторидов. Описаны PrO<sub>2</sub> и TbO<sub>2</sub>, синтезируемые в жестких условиях (100 атм, 500°C, длительное нагревание); смешанные оксиды Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> и Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, образующиеся при прокаливании многих соединений Pr и Tb на воздухе. При действии N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и O<sub>3</sub> на PrO<sub>2</sub> образуются Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Длительным нагреванием смеси оксидов щелочного металла и Pr(III) в токе кислорода (470°C, 340 ч) могут быть получены празеодиматы типа MPrO<sub>3</sub> (M = Na, K).

При обработке (300—500°C) газообразным фтором смеси фторидов щелочных металлов со стехиометрическими количествами солей Pr(III) происходит образование соединений NaPrF<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>PrF<sub>6</sub> и т. д. PrF<sub>4</sub> получают экстрагированием NaF из Na<sub>2</sub>PrF<sub>6</sub>

с помощью безводной плавиковой кислоты в атмосфере фтора (степень окисления Рг в этих соединениях доказана измерениями магнитных моментов и с помощью рентгенофазового анализа).

Однако экспериментально найденные величины энергий решеток часто больше рассчитанных. Это вызвано, по-видимому, вкладом ковалентных сил в образование соединений.

## 2. Влияние электронной конфигурации

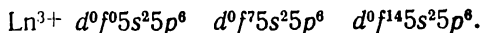
Устойчивость различных степеней окисления элементов связана со стабильностью тех или иных электронных структур. Как известно, для переходных элементов наиболее стабильны структуры  $d^0$ ,  $d^5$  и  $d^{10}$  согласно правилу Хунда. Однако если ионы металлов окружены другими ионами или молекулами, то могут быть устойчивы электронные конфигурации, отличные от  $d^0$ ,  $d^5$  и  $d^{10}$ . Теория поля лигандов объясняет причины такого явления. Влияние лигандов на устойчивость данной электронной конфигурации очень значительно (табл. 10.2). Оно характеризуется величиной ( $\Delta$ , см<sup>-1</sup>)

Таблица 10.2  
Значения  $\Delta$  для некоторых соединений Мп (III) и Мп (II), Со (III) и Со (II)

Соединение	Расщепление $\Delta$ , см <sup>-1</sup>	Соединение	Расщепление $\Delta$ , см <sup>-1</sup>
Мп (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	20 050	—	—
Мп (AcAc) <sub>3</sub>	18 200	—	—
Мп (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	21 000	—	—
МпА (ОН) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	20 000	Мп (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	8600
МпF <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	21 700	—	—
Мп (AcAc) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	17 300	—	—
Мп (русов)	23 250	—	—
Со (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	18 200	Со (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	9300
Со (NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	22 900	—	—
Со (CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	34 800	—	—

расщепления уровней энергии  $t_{2g}$  и  $e_g$  ионов металла, происходящего под влиянием поля лигандов (см. табл. 10.2).

Для элементов, к числу которых принадлежат интересующие нас РЗЭ, наиболее устойчивыми конфигурациями будут конфигурации типа



Вместе с тем известно, что именно для этих электронных структур, как и для *d*-элементов, наименьшими оказываются влияние поля лигандов и энергия стабилизации кристаллическим полем.

Расчет энергии стабилизации структур *f*-элементов кристаллическим полем довольно сложен. Он был проведен Яцимирским с Костроминной для соединений с различной симметрией, и было показано, что в этом случае максимум энергии стабилизации приходится на один из соседних членов подгруппы РЗЭ (Nd, Ho—Er—Tm): в поле октаэдрической симметрии Nd—Pm, Er; кубической — Nd, Ho.

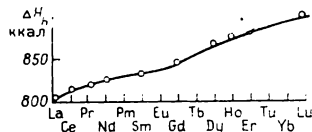


Рис. 10.1. Изменение теплот гидратации ионов  $Ln^{3+}$  по ряду РЗЭ

В ряду РЗЭ суммарная величина потенциала ионизации линейно возрастает с увеличением атомного номера от La к Eu и от Tb к Yb. Максимальное значение потенциалов ионизации для Eu и Yb обусловлено тем, что они имеют наполовину заполненные *f*-оболочки, поэтому отрыв третьего электрона затруднен.

При оценке устойчивости ионов в аномальных степенях окисления в растворах необходимо учитывать энергию гидратации ионов. Теплоты гидратации ионов РЗЭ и  $\Delta H$  (изменение энергии) были вычислены из теплот образования газообразных ионов и теплот образования ионов в растворе (рис. 10.1).

Как видно из рис. 10.1, теплоты гидратации увеличиваются с уменьшением ионных радиусов. Увеличение монотонное, почти линейное для ряда  $La^{3+}—Gd^{3+}—Lu^{3+}$ . Для элементов с незаполненными *f*-оболочками наблюдается отклонение от монотонности в сторону увеличения величин теплот гидратации, что, по-видимому, связано с большим влиянием поля лигандов.

### 3. Связь между устойчивостью различных степеней окисления элементов в растворах и их окислительно-восстановительными свойствами

На стабильность ионов металлов в аномальных степенях окисления, кроме рассмотренных факторов (электростатическое взаимодействие катион — анион, электронная структура), влияет еще ряд условий, в частности отражающих специфику систем в растворах. Например, устойчивость различных степеней окисления элементов, которую характеризует потенциал  $E^0$  системы, зависит от рН среды, образования нерастворимых форм, комплексообразования. Действие этих факторов может быть объяснено их влиянием на окислительно-восстановительный потенциал системы. Для разбавленных растворов ( $a=c, t=25^{\circ}C$ ) уравнение окислительно-



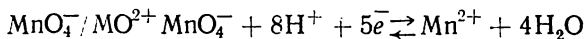
восстановительного потенциала (уравнение Нернста) имеет вид

$$E = E^0 - \frac{0,059}{Z} \log \frac{C_{\text{восст. форма}}}{C_{\text{окисл. форма}}}$$

где  $E^0$  — нормальный окислительно-восстановительный потенциал системы;  $Z$  — количество электронов, принимающих участие в реакции.

Рассмотрим влияние некоторых факторов на величину потенциала  $E$  системы.

**а) Окислительная способность элемента зависит от концентрации ионов водорода.** Так, для системы



восстановительный потенциал определяется уравнением

$$E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = + 1,52 - \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8},$$

из которого видно, что чем больше  $[\text{H}^+]$ , тем выше окислительная способность перманганата.

**б) На устойчивость окислительного состояния положительно влияет низкая растворимость образующихся в системе соединений.** Например, если к системе  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  добавлять щелочь до концентрации 1 г-моль/л, в осадок выпадают  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Из данных по их растворимости

$$\text{Пр}_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = [\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 1 \cdot 10^{-14};$$

$$\text{Пр}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 1 \cdot 10^{-36}$$

следует, что при  $[\text{OH}^-] = 10$ ,

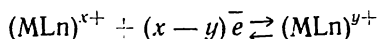
$$E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} = + 0,76 - \frac{0,059}{1} \cdot \log \frac{10^{-14}}{10^{-36}} = - 0,54 \text{ В},$$

в результате чего восстановительная способность  $\text{Fe}^{2+}$ , несмотря на его малую концентрацию, сильно увеличилась ( $\text{Fe}^{2+}$  в щелочной среде может восстанавливать  $\text{NH}_2\text{OH}$  до  $\text{NH}_3$ ). То же будет наблюдаться во всех подобных случаях и для других металлов, так как гидроксиды металлов в высших степенях окисления всегда растворимы значительно меньше гидроксидов тех же металлов в низших степенях окисления.

Так,  $\text{Tb}(\text{IV})$  может быть получен в виде красно-коричневого гидроксида  $\text{Tb}(\text{OH})_4$  при длительном окислении на холоду озоном. В качестве примера металла в низшей степени окисления можно рассмотреть соединения хрома (II). Комплексы хрома (II) с гидразином исключительно устойчивы на воздухе, соединение не окисляется даже будучи во взвешенном состоянии в водном растворе, через который пропускают воздух. Устойчивость этого комплекса была приписана восстановительным свойствам гидразина. Несом-

ненно, однако, что устойчивость гидразинового комплекса хрома(II) зависит от его растворимости в воде.

**в) Влияние комплексообразования на окислительно-восстановительный потенциал системы.** Поскольку мы проводим исследование процессов комплексообразования, это наиболее важный и интересный случай. Известно, что изменение окислительно-восстановительного потенциала системы при переходе от гидратированного иона металла к его комплексному иону зависит непосредственно от величины константы устойчивости образующегося комплексного соединения (в стандартных условиях). Для реакции типа



уравнение Нернста имеет вид

$$E^0 = E_{\text{M}^{x+}/\text{M}^{y+}}^0 - \frac{0,059}{x - y} [\log K_{(\text{MLn})^{x+}} - \log K_{(\text{MLn})^{y+}}].$$

Рассмотрим влияние координации ионом металла различных лигандов на окислительно-восстановительный потенциал пары  $\text{Mn(III)}/\text{Mn(II)}$  (табл. 10.3).

Таблица 10.3

Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов в системе  $\text{Mn(III)}/\text{Mn(II)}$

Окислительно-восстановительный процесс	$E^0$ , В
1. $\text{Mn(III)} + \bar{e} = \text{Mn(II)}$	+1,51
2. $\text{Mn(OH)}_3 + \bar{e} = \text{Mn(OH)}_2 + \text{OH}^-$	+0,1
3. $\text{Mn(CN)}_6^{3-} + \bar{e} = \text{Mn(CN)}_6^{4-}$	-0,22
4. $[\text{Mn(CyDTA)}]^- + \bar{e} = [\text{Mn(CyDTA)}]^{2-}$	+0,814
5. $[\text{Mn(ЭДТА)}]^- + \bar{e} = [\text{Mn(ЭДТА)}]^{2-}$	+0,824
6. $[\text{Mn(НЕДТА)}]^- + \bar{e} = [\text{Mn(НЕДТА)}]^{2-}$	+0,782

Значения  $E^0$  (см. табл. 10.3) показывают, что координация  $\text{CN}^-$  и  $\text{OH}^-$  в максимальной степени способствует увеличению устойчивости иона  $\text{Mn(III)}$  в растворе. Комплексоны  $\text{Mn(III)}$  занимают промежуточное положение между незакомплексованным  $\text{Mn(III)}$  и его цианидным комплексом.

В качестве примера стабилизации данной степени окисления металла по отношению к окислению рассмотрим также систему  $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ , для которой известны потенциалы следующих полуреакций (табл. 10.4).

Из приведенных в табл. 10.4 значений  $E^0$  можно сделать вывод о том, что первые пять лигандов стабилизируют  $\text{Fe(III)}$  по отношению к восстановлению больше, чем вода. Соответственно,

лиганды с шестого по девятый (органические) стабилизируют Fe(II) по отношению к окислению в большей степени, чем вода. Однако необходимо обратить внимание на то, что величины  $E^0$  характеризуют термодинамическую тенденцию протекания каждой определенной реакции только тогда, когда все компоненты системы имеют активность, равную единице, и нет кинетических затруд-

Таблица 10.4

Значения окислительно-восстановительных потенциалов в системе Fe(III)/Fe(II)

Окислительно-восстановительный процесс	$E^0$ , В
1. $2\text{FeS} + \text{S}^{2-} = \text{Fe}_2\text{S}_3 + 2\bar{e}$	+0,7
2. $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3 + \bar{e}$	+0,56
3. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} = \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \bar{e}$	-0,36
4. $\text{Fe}^{2+} + 6\text{N}^- = \text{FeF}_6^{3-} + \bar{e}$	-0,40
5. $\text{Fe}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} = \text{Fe}(\text{PO}_4)_2^{3-} + \bar{e}$	-0,61
6. $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \bar{e}$	-0,771
7. $[\text{Fe}(\text{Dipy})_3]^{2+} = [\text{Fe}(\text{Dipy})_3]^{3+} + \bar{e}$	-1,10
8. $[\text{Fe}(o\text{-Phen})_3]^{2+} = [\text{Fe}(o\text{-Phen})_3]^{3+} + \bar{e}$	-1,14
9. $[\text{Fe}(\text{NO}_2\text{-}o\text{-Phen})_3]^{2+} = [\text{Fe}(\text{NO}_2\text{-}o\text{-Phen})_3]^{3+} + \bar{e}$	-1,25

нений. Так, хотя из указанных выше значений  $E^0$  следует, что  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  менее устойчив к окислению, чем акваион Fe(II), все же фактически ион цианида дает большую стабилизацию, поскольку цианидный комплекс в кинетическом отношении более устойчив (инертен).

Поэтому реакция 3 протекает с меньшей скоростью, чем реакция 6 (табл. 10.4). Таким образом, используя в качестве критерия устойчивости стандартные окислительно-восстановительные потенциалы, мы получаем лишь приблизительный ориентир в оценке стабилизирующего действия в реальной системе. Чтобы получить исчерпывающую оценку, необходимо измерить ЭДС ячейки в условиях эксперимента и исследовать кинетику реакции.

Скорость окислительно-восстановительных реакций также, по-видимому, будет зависеть от кинетической устойчивости (инертности) комплексов, образующихся в растворе. Образование комплекса с тем или иным лигандом уменьшает концентрацию свободного металла в растворе, поэтому при введении в систему комплексобразующих агентов скорость окислительно-восстановительной реакции может уменьшаться. Важен также механизм окислительно-восстановительной реакции и природа образующихся комплексных соединений. Эта зависимость будет рассмотрена ниже на примере As(V) и комплексонов Ce(IV) и Mn(III).

Все наиболее часто встречающиеся лиганды можно разделить (в значительной степени условно) на две большие группы:

лиганды, стабилизирующие низшие степени окисления металлов;

лиганды, стабилизирующие высшие степени окисления металлов.

Это разделение лигандов на типы не очень строгое, так как в обеих группах могут оказаться лиганды, стабилизирующие как высшее, так и низшее валентное состояние в зависимости от природы металла и условий стабилизации. Влияние металла и лиганда взаимно, в общем случае количественно учесть его очень трудно. Однако имеются эмпирические правила, основывающиеся на предположениях, сформулированных Чаттом и Найхольмом, и основанные на использовании теории молекулярных орбиталей.

Низшие степени окисления обычно стабилизируют лиганды, понижающие электроотрицательность металла. Поэтому такие лиганды должны иметь свободные  $d$ -орбитали, на которые металл может передать избыток электронов.

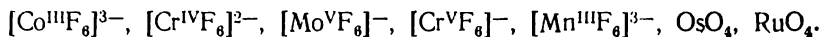
Чатт считает, что стабилизация низшего валентного состояния протекает в основном за счет эффекта образования  $\pi$ -связи (дативная  $\pi$ -связь). Такое предположение было ранее выдвинуто Полингом для объяснения устойчивости карбониллов металлов и было затем распространено на производные фосфина и других лигандов.

Хорошими стабилизаторами низших степеней окисления являются  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -дипиридил и 1,10-фенантролин. Комплексы  $Fe^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cr^{4+}$  и  $V^0$  с этими лигандами необычно устойчивы по отношению к окислению. Это объясняется образованием шести  $\sigma$ -связей, где катион является акцептором электронов; кроме того,  $d$ -орбитали иона металла могут принять участие в образовании трех  $\pi$ -связей, при этом катион будет являться донором электронов. Хорошими  $\pi$ -акцепторами являются также  $CO$  и  $NO^+$ , которые проявляют тенденцию к образованию комплексов с металлами в нулевой и даже отрицательных степенях окисления.

Некоторые лиганды занимают промежуточное положение: изоцианиды, фосфины, арсины, ацетилиты,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -дипиридил, 1,10-фенантролин могут стабилизировать как высшую, так и низшую степени окисления металлов.

Высшие степени окисления металлов должны стабилизироваться лигандами, повышающими кажущуюся электронную плотность на металле через образование  $\pi$ -связей лиганд — металл (дативные связи). По-видимому, необходимо, чтобы лиганд обладал высокой электроотрицательностью, которая будет препятствовать полному переходу электронов на металл, т. е. окислению лиганда и понижению заряда на ионе металла. К таким лиган-

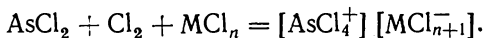
дам относятся  $F^-$ ,  $Cl^-$  (в меньшей степени), анион  $O^{2-}$ , затем фосфиноксиды, сульфоксиды, эфиры фосфорной кислоты. Например, стабильными в окислительно-восстановительном отношении соединениями металлов в высших степенях окисления являются комплексы



Кроту и Гельман удалось получить в растворе соединения нептуния и плутония в степени окисления (VII), тогда как ранее было общепринято, что для Np наиболее устойчивая степень окисления (V), для Pu — (IV). Высшая степень окисления Np и Pu стабилизируется в анионах  $NpO_4^-$  и  $PuO_4^-$  (растворы со щелочной средой). Стабилизация высшей степени окисления Np и Pu ионом  $O^{2-}$  реализуется даже в сильноразбавленных растворах при действии  $O_3$  на растворы Np(VI) и Pu(VI) в 0,5—1 н. КОН. Соединения Np(VII) могут быть получены также действием и других сильных окислителей:  $XeO_3$ ,  $XeO_4$ ,  $K_2S_2O_8$ ,  $Cl_2$ ,  $KIO_4$ ,  $NaBiO_3$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ . Получение соединений Np (VII) и Pu (VII) интересно и важно с точки зрения отнесены трансурановых элементов к актинидам или уранидам.

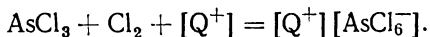
Шмультбах рассматривает три способа получения  $AsCl_5$  (в твердом состоянии и неводных растворителях), когда известную роль играет стабилизация за счет образования ковалентных связей.

Первый способ — взаимодействие  $AsCl_5$  с хлоридами типа  $AlCl_3$ ,  $GaCl_3$ ,  $SbCl_3$ . При этом происходит образование соединений ионного типа, что приводит к увеличению энергии кристаллической решетки



Здесь As(V) — в катионе.

Второй способ — взаимодействие  $AsCl_5$  с ионными хлоридами в присутствии большого катиона



Здесь As(V) в анионе:  $[Q^+]$  — большой катион, например,  $[Q^+]$  — тетраметил (бутил) аммоний.

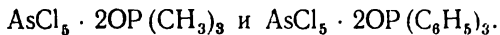
В этом случае вклад комплексообразования (в понимании Шмультбаха — ковалентных сил) в увеличение стабильности решетки уже более значителен. Кроме того, вероятно, введение большого катиона в комплексное соединение стабилизирует анион в связи с его меньшим поляризующим действием.

Третий способ основан на использовании нейтральных лигандов, повышающих электронную плотность на металле и этим уменьшающих окислительную способность As(V):



где  $D=OP(CH_3)_3$  — триметилфосфиноксид;  $D=OP(C_6H_5)_3$  — трифенилфосфиноксид.

Получены и исследованы соединения типа



Вероятно, переход электронов со стабилизирующего лиганда на  $d$ -орбитали металла можно рассматривать как причину затрудненного электронного перехода с хлорид-иона на  $d$ -орбиталь металла (т. е. процесса восстановления  $As(V)$  ионами  $Cl^-$ ). Дополнительная устойчивость может быть вызвана также увеличением энергии решетки ионных частиц типа  $[AsCl_{5-2} \cdot yD] [Cl^-]$ , которые могли образоваться в данном случае. Соединения этого типа ведут себя как ионные: не растворяются в неполярных органических растворителях, но растворяются в ацетонитриле (дielekтрическая постоянная равна 37,5), что может быть следствием структуры типа  $[AsCl_4(OP(C_6H_5)_3)_2]^+ [Cl^-]$ . Доказательством образования связи служит изменение ИК-спектра соединения. (В ИК-спектре происходит сдвиг  $\nu_{P=O}$  в область более низких частот.)

Как указывает Шмульбах, использование для стабилизации в качестве лигандов пиридина,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -дипиридила и 1,10-фенантролина приводит к тому, что более основной характер этих лигандов по сравнению с фосфиноксидами вызывает оттягивание электронов металла на разрыхляющие  $\pi$ -орбитали лиганда. Эффект  $\delta$ -перехода увеличивает электроотрицательность мышьяка и увеличивает окисление хлора по связи  $As-Cl$ . Эти соединения легко выделяют хлор и неустойчивы.

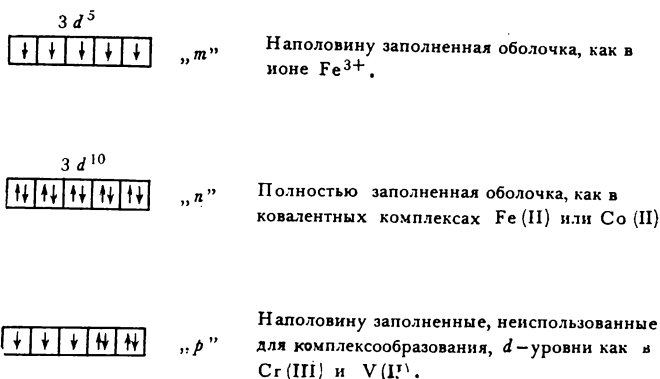
Коттон и Джонсон использовали аналогичный метод для получения соединений  $Tl(III)$  типа  $TlX_3 \cdot xD$  и  $[Q^+][TlX_4^-]$ . Особенно интересной представляется стабилизация комплексообразованием с помощью трифенилфосфиноксида с образованием  $TlI_3 \cdot 3OP(C_6H_5)_3$ . Ими были также получены соли больших одновалентных катионов с  $TlX_4^-$ , где  $X=Cl, Br, I$ . В  $TlI_4^-$  устойчивость  $I^-$  в контакте с  $Tl(III)$  обусловлена устойчивостью комплексного иона  $TlI_4^-$ , тогда как  $Tl(III)$  сам по себе неустойчив по сравнению с  $Tl(I)$ .

Чатт и Найхольм рассматривают возможность стабилизации высших степеней окисления ионами фтора и кислородосодержащими лигандами с точки зрения образования  $\pi$ -связей металл — лиганд. Эффект стабилизации был рассчитан в предположении, что наряду с образованием  $\sigma$ -связей между ионами металла и лиганда происходит заметное перекрывание  $p$ -орбиталей, а иногда и  $d$ -орбиталей лиганда с  $d$ -орбиталями металла.

Таковыми эффективными для стабилизации высших степеней окисления будут являться лиганды, содержащие пары электронов на  $p$ -орбиталях и изменяющие электронную плотность металла через образование  $\pi$ -связи. Сам лиганд должен быть достаточно электроотрицательным, чтобы электрон не переходил на металл

и лиганд не окислялся. Ион фтора и лиганды, содержащие кислород, такие как фосфиноксиды, сульфоксиды, эфиры фосфорной кислоты, особенно пригодны для стабилизации высших степеней окисления из-за их способности увеличивать кажущуюся электронную плотность на металле и их сопротивление к окислению. Таким образом, при учете возможности образования ковалентных связей расширяется круг лигандов, способных стабилизировать высшую степень окисления (по сравнению с рассмотрением чисто ионных кристаллов).

Взаимное влияние природы металла и лиганда можно рассмотреть на ряде примеров. Буш и Бейлар систематизировали большой фактический материал по окислительно-восстановительной устойчивости комплексных соединений металлов. Они выделили следующие три наиболее устойчивые электронные конфигурации металлов и показали, как природа лиганда влияет на реализацию той или иной конфигурации, степени окисления металла:



Буш и Бейлар сформулировали также следующие правила.

а. Если атом, при помощи которого адденд присоединяется к центральному атому, обладает высокой электроотрицательностью (низкой деформируемостью) и поэтому образует предпочтительно ионные связи, то обычно осуществляется такая валентность центрального атома, при которой  $d$ -оболочка наполовину заполнена (или же реализуется ионное состояние максимальной мультиплетности)<sup>1</sup>.

б. Если электроотрицательность связывающего атома в адденде низка (высокая деформируемость), т. е. образуются предпочтительно ковалентные связи, то стабилизируется валентное состояние или с полностью заполненными  $d$ -уровнями, или наполовину заполненными неиспользуемыми  $d$ -уровнями («n», «p»). Например, в системе  $Co(NH_3)_6^{2+} \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{3+} + e^-$ , где  $E^0 = -0,1$  В, стабилизи-

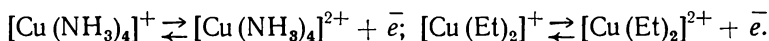
<sup>1</sup> Комплекс обладает максимальным числом неспаренных электронов.

руется  $\text{Co(III)}$ , так как  $\text{Co(III)}$  не может образовать структуру « $m$ ». Кроме того, так как  $\text{NH}_3$  образует связи полностью ковалентного характера, то реализуется структура « $n$ ».

Система  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \bar{e}$  характеризуется величиной  $E^0 = -1,84$  В. В ней стабилизируется состояние  $\text{Co(II)}$ , так как  $\text{H}_2\text{O}$  не склонна к образованию ковалентных связей (слабое поле лиганда) и не реализуется ни одна из предпочтительных электронных конфигураций.

Система  $[\text{CuI}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \rightleftharpoons [\text{CuI}_2(\text{H}_2\text{O})_2] + \bar{e}$  характеризуется большой отрицательной величиной  $E^0$ . Поскольку  $\text{I}^-$  образует сильноковалентные (легкополяризуемые) связи, то реализуется структура « $n$ » и стабилизируется низшая степень окисления согласно правилу, сформулированному Бушем и Бейларом.

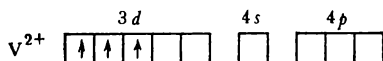
Система  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \bar{e}$  имеет  $E^0 = -0,153$  В. Так как  $\text{H}_2\text{O}$  не может образовать прочных ковалентных связей (слишком электроотрицательна), то более устойчив комплекс  $\text{Cu}^{2+}$ . То же относится к лигандам  $\text{NH}_3$  и этилендиамину



Система  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{CN}^- + 2\bar{e}$  имеет еще больший отрицательный потенциал. Так как ион  $\text{CN}^-$  образует предпочтительно ковалентную связь, то осуществляется структура « $n$ ». То же относится к системам с ионами  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{S}^{2-}$ . Для системы  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  найдена величина  $E^0 = 0,414$  В. Как это ни странно, но в данном случае вода образует прочные ковалентные связи, поэтому реализуется структура « $p$ ». Устойчиво состояние  $\text{Cr(III)}$ . Для системы  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-} + \bar{e}$  найдена величина  $E^0 = 1,28$  В. Состояние  $\text{Cr(III)}$  стабилизируется здесь еще сильнее, чем в случае акваиона, так как ион  $\text{CN}^-$  образует с  $\text{Cr(III)}$  более прочные ковалентные связи.

Для системы  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + \bar{e}$  величина  $E^0 \approx 0,7$  В.  $\text{NH}_3$  образует связи промежуточного типа по сравнению с теми, которые дают  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CN}^-$ . Окислительно-восстановительная устойчивость  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  с этим согласуется.

В системе  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_m]^{2+} \rightleftharpoons [\text{V}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+} + \bar{e}$  величина  $E^0 = 0,255$  В. Строение  $\text{V}^{2+}$  можно представить так:



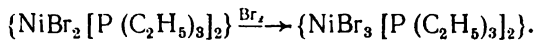
Поскольку  $\text{H}_2\text{O}$  не образует прочных ковалентных связей с  $\text{V}^{2+}$ , то оба состояния  $\text{V(II)}$  и  $\text{V(III)}$  равноустойчивы.

Для системы  $[\text{V}(\text{CN})_6]^{1-} \rightleftharpoons [\text{V}(\text{CN})_6]^{3-} + \bar{e}$  величина  $E^0$  неизвестна. Однако результаты качественных исследований подтверж-



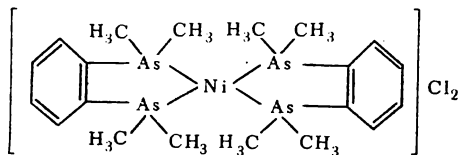
дают, что потенциал этой системы более отрицателен, чем в предыдущем случае. Ионы  $\text{CN}^-$  образуют ковалентные связи, поэтому реализуется структура «р», т. е.  $V^{2+}$ .

В системе  $\text{Ni(II)/Ni(III)}$  ион  $\text{Ni(II)}$  может быть окислен до  $\text{Ni(III)}$  (пентаковалентного), например  $[\text{NiBr}_3\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_2]$ , по реакции



Чтобы получить гексаковалентный  $\text{Ni}$ , необходимо электроны с  $3d$ -уровня перевести на  $4d$ - или  $5d$ -уровень, при этом произойдет образование  $\text{Ni(IV)}$  (при прочных шести ковалентных связях).

Найхольм получил четырехкоординационный комплекс никеля (II) состава



Этот комплекс может быть окислен до  $\text{NiCl}_2$ -2-диарсин, который имеет строение  $[\text{Ni}(\text{диарсин})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ . Найхольм считает, что один  $3d$ -электрон легко может перейти на  $5s$ -уровень иона  $\text{Ni}$  при условии, что диарсин или другой лиганд с низкой электроотрицательностью образует сильные ковалентные связи с  $\text{Ni(III)}$  и  $\text{Ni(IV)}$ . При этом увеличивается КЧ иона никеля до 5 или 6.

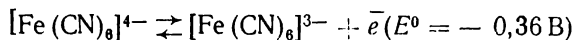
Из рассмотренных примеров ясно, что для решения вопроса о причинах стабилизации необходим одновременный учет природы металла и адденда. Например,  $\text{H}_2\text{O}$  образует прочные ковалентные связи с  $\text{Cr}^{3+}$ , непрочные ковалентные связи с  $\text{Co}^{2+}$  и совсем непрочные с  $\text{Cu}^+$ . Еще более яркий пример представляют собой фториды, синтезированные Клеммом и Хуссом:  $\text{K}_3\text{FeF}_6$ ,  $\text{K}_2\text{PtF}_6$ ,  $\text{K}_3\text{CoF}_7$ ,  $\text{K}_2\text{NiF}_6$  и  $\text{K}_3\text{CuF}_6$ . В первых двух осуществляется ионный тип связи (структура «п»:  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Pt(IV)}$ ), они парамагнитны. В то же время комплекс  $\text{K}_2\text{NiF}_6$  оказался диамагнитным, что говорит о ковалентности связи  $\text{Ni(IV)}-\text{F}^-$  (так же как и в  $\text{K}_2\text{PtF}_6$ ).

Известны системы, не подчиняющиеся отмеченным выше закономерностям. Так, при сопоставлении поведения различных окислительно-восстановительных систем, содержащих  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , многие авторы (Буш, Бейлар, Полинг) противоречиво объясняют наблюдаемые в них явления. Например, в системе  $[\text{FeF}_6]^{4-} \rightleftharpoons [\text{FeF}_6]^{3+} + \bar{e}$ , имеющей  $E^0 > -0,4$  В, стабилизируется состояние  $\text{Fe}^{3+}$ , так как  $\text{F}^-$  не склонен образовывать ковалентные связи. В то же время в системе



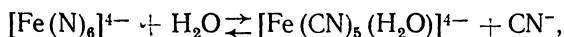
нон  $\text{Fe}^{3+}$  менее устойчив, чем в случае  $\text{FeF}_6^{3-}$ , поскольку  $\text{H}_2\text{O}$  образует более ковалентные связи, и этим стабилизируется состояние (величина  $E^0$  говорит об этом).

Наконец, в системе



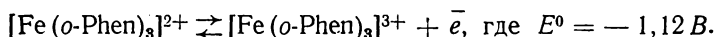
связи  $\text{CN}^- - \text{M}$  должны быть более ковалентными, чем в комплексах с лигандами  $\text{F}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , что должно было бы благоприятствовать устойчивости  $\text{Fe}^{2+}$  по сравнению с состоянием  $\text{Fe}^{3+}$ . Однако из значений  $E^0$  следует, что  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  менее устойчив к окислению, чем  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , а это противоречит наблюдаемым на опыте значениям скоростей окислительно-восстановительных реакций.

Таким образом, ясно, что окислительно-восстановительная устойчивость систем  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  определяется их различной кинетикой. Реакция окисления  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  идет по стадиям, и скорость определяющей является стадия

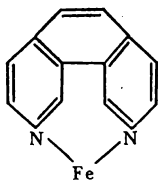
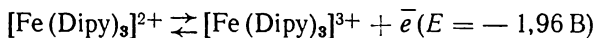


которая идет медленно.

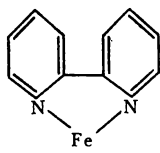
Другим примером системы, не подчиняющейся общим закономерностям, может служить система



Состояние  $\text{Fe}^{2+}$  устойчиво, если считать, что связи  $\text{Fe}^{2+} - \text{L}$  сильно ковалентны. Значение  $E^0$  подтверждает этот факт. То же относится к системе

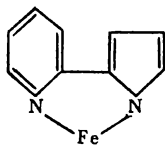


ортофенантролинат  
железа (II)

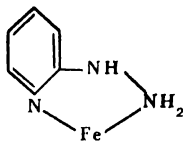


$\alpha, \alpha'$ -дипиридилат  
железа (III)

В ортофенантролините железа (II) и  $\alpha, \alpha'$ -дипиридилате железа (III) (системы I и II соответственно) реализуются сопряженные двойные связи металл — лиганд. Однако известны комплексы железа (III) с  $\alpha$ -пиридилпирролом и  $\alpha$ -пиридилгидразином (системы III и IV соответственно), а также с некоторыми  $\beta$ -дикетонами, в которых стабилизируется  $\text{Fe}(\text{III})$  (данных о величинах  $E^0$  нет), в отличие от системы I и II.



$\alpha$ -пиридилпирролл железа (III)

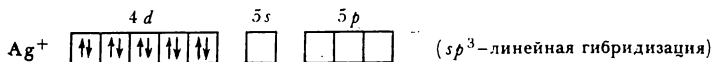


$\alpha$ -пиридилгидразин железа (III)

По-видимому, можно считать, что большое значение для стабилизации состояния  $\text{Fe}^{2+}$  имеет возможность образования кратных связей металл — лиганд (в случае ортофенантролина и  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -дипиридила с атомами азота обоих ароматических колец в структурах I и II). Однако в структурах III и IV только один атом азота является частью ароматического кольца системы, «так что возможность резонирующего действия двойных связей металл — лиганд с обоими атомами снижается» (Буш). Но эта причина не очевидна.

Для  $\beta$ -дикетонатов железа (III) образуются более ионные связи  $\text{M—L}$ , чем для структур I—IV, так как координация проходит через более электроотрицательный кислород (комплекс парамагнитен), поэтому устойчивость  $\text{Fe (III)}$  закономерна.

Интересно, что в случае стабилизации  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Ag}^{2+}$  с помощью ортофенантролина этот лиганд ведет себя иначе, чем для системы  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . Если считать, что ортофенантролин образует сильноковалентные связи  $\text{M—L}$  и  $\text{Ag}^+$  обладает электронной структурой, аналогичной иону  $\text{Cu}^+$ , то надо было бы ожидать стабилизации  $\text{Ag}^+$  для 4 или 2



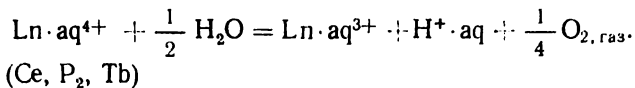
На самом же деле ортофенантролин и  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -дипиридил дают прочные комплексы с  $\text{Ag}^{2+}$  [ $\text{Ag}(o=\text{Phen})]^{2+}$  и [ $\text{Ag}(\text{Dipy})_2]^{2+}$ , т. е. факты находятся в полном противоречии с тем положением, что образование сильноковалентных связей  $\text{M—L}$  стабилизирует низшие степени окисления, а образование ионных связей — высшие.

Существуют лиганды, которые в определенных условиях могут стабилизировать как высшую, так и низшую степени окисления элементов (табл. 10.5).

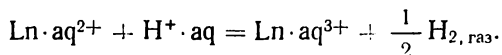
## 5. Природа растворителя

Влияние природы растворителя на окислительно-восстановительные свойства систем  $\text{M}^{n+}/\text{M}^{(n-1)+}$  рассмотрим для случая РЗЭ.

Вода может проявлять восстановительные свойства по отношению к ионам РЗЭ в степени окисления (IV) в соответствии с реакцией



Для Ce(IV)  $E^0 = +1,74$  В; для Pr(IV)  $E^0 = +2,88$  В. И наоборот, H<sub>2</sub>O будет сильным окислителем по отношению к ионам РЗЭ в низших степенях окисления согласно реакции



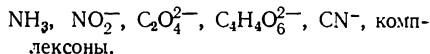
Для Sm  $E^0 = -2,0$  В; Eu  $E^0 = -0,47$  В; Iб  $E^0 = -1,15$  В. Поэтому в первом случае исключают влияние воды, используя сильные

Таблица 10.5

Стабилизирующее действие лигандов

Характеристика металла	Характеристика лиганда
Стабилизация высших степеней окисления	
Металл в высокой степени окисления должен иметь прочно удерживаемые электроны и пустые орбитали, энергия которых не очень велика—для переноса заряда с лиганда (образование π-связей).	Лиганд способен к образованию π-связей, т. е. пары электронов, которые он передает на металл, малую поляризуемость. Например, O <sup>2-</sup> , F <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O, CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , ROH.
Стабилизация низших степеней окисления	
Металл должен иметь слабосвязанные внешние d-электроны, которые могут образовывать π-связи с лигандом за счет переноса электрона на лиганд.	Лиганд имеет пустые p-орбитали на основном атоме (P, As, S, I). Ненасыщенные лиганды (СО, изонитрилы) могут использовать для образования связи с металлом свободные, но не слишком устойчивые орбитали.

Лиганды универсального действия



комплексообразующие свойства Ce(IV): например, в сульфатном водном растворе Ce (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup> ион церия (IV) значительно устойчивее к восстановлению, чем в перхлоратной среде, где церий(IV) практически некомплексован и быстро восстанавливается водой до трехвалентного состояния.

Pr(IV) вообще не может быть получен в водном растворе действием даже самых сильных из известных в настоящее время окислителей. В МГУ Богданович было показано, что Pr(IV) не образуется при действии на соединения Pr(III) таких окислите-

лей, как  $O_3$ ,  $XeF_4$ ; анодное окисление  $Pg(III)$  также дало отрицательные результаты.

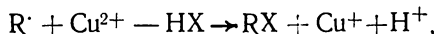
Соединения РЗЭ в степени окисления (II) в водных растворах очень быстро окисляются до трехвалентного состояния (даже  $Eu$ ), несмотря на присутствие таких сильных лигандов, как ЭДТК и ДТМК, из-за того, что равновесие почти мгновенно сдвигается в сторону образования комплексонатов трехвалентных металлов: их  $\lg K_{уст}$  на несколько порядков выше, чем для двухвалентных ионов РЗЭ. Поэтому синтез этих соединений проводят в неводных средах или стремятся получить  $Eu(II)$ ,  $Yb(II)$ ,  $Sm(II)$  в виде соединений, практически нерастворимых в воде (например,  $EuSO_4$  и  $SmSO_4$ ). Молекулы растворителя могут также служить стабилизирующими лигандами.

Соответствующим выбором растворителя можно стабилизировать ионы в желаемой степени окисления. Например, галлий (III) в виде йодида стабилизируется в метаноле или этаноле вследствие комплексобразования с молекулами растворителя. Можно получить комплексы никеля (0,1) и палладия (0) при восстановлении растворенных в жидком аммиаке цианидов, содержащих металл в состоянии более высокой степени окисления.

#### 6. Окислительно-восстановительные реакции координационных соединений

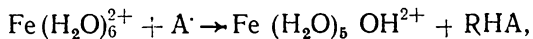
Помимо рассмотренных факторов устойчивость металлов в тех или иных степенях окисления определяется также механизмом окислительно-восстановительного взаимодействия. В настоящее время существует классификация окислительно-восстановительных реакций.

а. Реакции, идущие с переносом электронов, например:



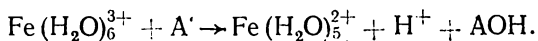
где  $R$  — олефин;  $NX = H_2O, HCl, HOAc$ .

б. Реакции, идущие с переносом атома или группы атомов, например:



где  $A \cdot$  — субстрат.

Ион  $Fe^{2+}$  выступает как восстановитель, перенося атом водорода из гидратной оболочки к  $A$ , или



Здесь  $Fe^{3+}$  является окислителем, перенося  $OH$ -ион к  $A \cdot$ . В общем случае можно сказать, что перенос положительно заряженной группы атомов означает перенос электронов, а перенос отрицательно заряженной группы атомов эквивалентен присоединению электронов. При изучении механизма реакций необходимо выяс-

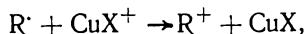
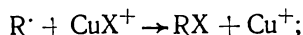
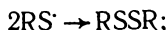
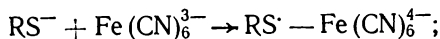
нить, происходит перенос электрона или атома (группы атомов), каких и сколько атомов, какие образуются промежуточные соединения, каков их состав и геометрия.

Для окислительно-восстановительных реакций комплексов металлов существуют два общих типа переходных состояний — внешнесферный и внутрисферный.

**Внешнесферный.** Координационные оболочки ионов металлов не изменяются в переходном состоянии.

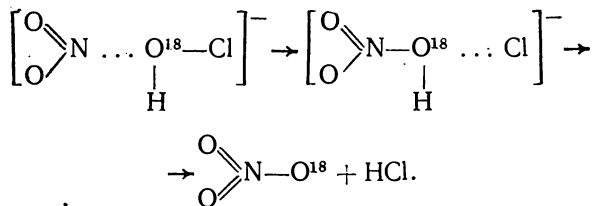
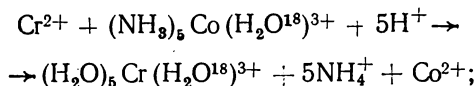
**Внутрисферный.** Ионы металлов связываются мостиковым лигандом, общим для обеих координационных сфер.

В обоих переходных состояниях может происходить перенос как электрона, так и атома. Например, перенос электрона наблюдается в реакциях



где  $R^+$  — карбоний-ион.

Перенос атома кислорода, по-видимому, происходит в реакциях



Хорошо изучен процесс окисления органических соединений перманганатом калия. При этом осуществляется перенос атома водорода  $RH + MnO_4^- \rightarrow R \cdot + HMnO_4^-$ , где  $RH$  — олефин.

Для реакций окисления или восстановления комплексов металлов некомплексными агентами четкого определения внутрисферного и внешнесферного механизма в литературе не имеется. Можно предположить, что если окисляющий или восстанавливающий агент входит во внутреннюю координационную сферу переходного комплекса, то такие реакции имеют внутрисферный механизм; если этого не происходит, то механизм внешнесферный.

Вопрос об определении механизма реакции очень сложен. Для его установления может быть использована идентификация продуктов реакции. Так, если в окислительно-восстановительных реакциях комплексов металлов имеет место перенос лиганда или атома, то можно считать, что реакция идет по внутрисферному механизму. Механизм реакции может быть установлен из зависимости скорости реакции от концентрации различных реагентов (например лиганда или закомплексованного металла). Кроме того, для определения механизма реакции может служить сопоставление лиганда или металла. Обычно внутрисферному механизму окисления соответствуют большие скорости реакций, внешнесферному — меньшие (Басоло, Пирсон).

Влияние величин констант устойчивости комплексных соединений, природы связи  $Me$  — лиганд, а также некоторых других факторов на устойчивость металлов в аномальных степенях окисления может быть рассмотрено на примере взаимодействия металлов с комплексонами. В МГУ были изучены следующие системы.

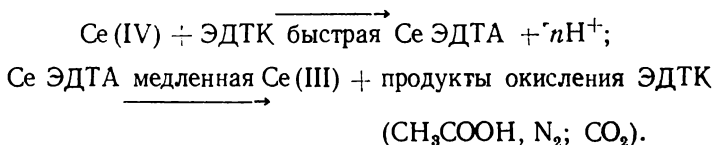
Металлы в высших степенях окисления  $Ce(IV)$ ,  $Mn(III)$ ,  $V(V)$ ,  $Ti(III)$  — комплексон (ЭДТК, НТК, ОЭДТК, ДТПК, УМДК).

Металлы в высших степенях окисления  $V(III)$ ,  $Ti(III)$ ,  $Fe(II)$  — комплексон (ЭДТК, НТК, ОЭДТК, ДТПК, УМДК).

Изучение взаимодействия в системах металл — комплексон проводилось спектрофотометрически и кинетическим методом. Исследовалось изменение концентрации соответствующего комплексоната металла от времени. Было найдено, что концентрация комплексоната металла изменяется прямолинейно в координатах  $\lg A - \tau^1$ , что соответствует первому порядку окислительно-восстановительной реакции в системе  $Me^{n+}$  — комплексон. Тангенс угла наклона соответствующих кинетических кривых ( $\lg \alpha$ ) прямопропорционален условной константе скорости реакции 1 порядка.

### Металлы в высших степенях окисления — комплексон

Было показано, что стадии окислительно-восстановительного взаимодействия между ионом металла и лигандом предшествует образование соответствующего комплексоната по схеме



<sup>1</sup>  $A$  — оптическая плотность растворов комплексонатов металлов;  $\tau$  — время.

1. Влияние величины  $\lg K$  и природы связи металл — лиганд на скорость окислительно-восстановительного взаимодействия

**Система Ce(IV) — комплексон.** В табл. 10.6 представлены определенные в нашей лаборатории значения  $\lg K$  комплексонатов церия (IV), а также значения ЭДС, характеризующие системы Ce (IV)/Ce (III) в присутствии комплексонов.

Таблица 10.6

Значения  $\lg K$  комплексонатов церия (IV), условных скоростей окислительно-восстановительных реакций, ЭДС и  $E_{\text{акт}}$  в системах

Ce (IV) — Ce (III) — комплексон —  $\text{SO}_4^{2-}$   
 $[\text{Ce (IV)}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $\mu = 1,0 [(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4]$ ; pH 2;  $t = 20^\circ\text{C}$

Комплексонат	$\lg K_{\text{уст}}$	$\lg \alpha, \text{ c}^{-1}$	ЭДС, В	$\lambda_{\text{max}}, \text{ нм}$	$E_{\text{акт}}, \text{ ккал/моль}$
CeHТА+	18,68	$9 \cdot 10^{-4}$	0,723	290	22,8
CeЭДТА	26,40	$5 \cdot 10^{-5}$	0,757	280	18,1
CeДТПА-	34,10	$1 \cdot 10^{-6}$	0,821	280	20,5
Ce (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	8,00	$1 \cdot 10^{-3}$	1,124	320	—

Как видно из данных табл. 10.6, с ростом  $\lg K$  комплексоната церия (IV) скорость окислительно-восстановительного взаимодействия в системе уменьшается.

Изменение величин ЭДС соответствующих систем подтверждает, что окислительная способность Ce (IV) будет наименьшей в присутствии ДТПК ( $K_{\text{уст}}$  имеет максимальное значение). Окислительно-восстановительную стабильность Ce (IV), входящего в состав комплексоната, можно было легко объяснить, если бы связь комплексона с Ce (IV) была бы в значительной степени ковалентной. Однако оснований для такого предположения мало, поскольку ион Ce (IV) не имеет внутренних орбиталей, нуждающихся в достройке.

Кроме того, при образовании комплексонатов Ce (IV) происходит коротковолновый сдвиг в спектрах поглощения растворов, что обычно трактуется как следствие возрастания ионности связи (см. табл. 10.6). На ионный тип связи лиганд — Ce (IV) в комплексонатах указывает также практически мгновенное установление равновесия во всех изученных нами растворах. По-видимому, окислительно-восстановительная инертность систем, которые представляют собой комплексонаты Ce (IV), связана с высокой степенью ионности изученных нами комплексонатов: образование общих орбиталей, делающее возможным перераспределение электронов между Ce (IV) и лигандом, в данном случае исключается.

Таким образом, чем выше константа устойчивости ионных



комплексов, тем в большей степени комплексон стабилизирует металл в высшей степени окисления.

**Система марганец (III) — комплексон.** В системах, содержащих марганец (III) и комплексон, нами наблюдалась обратная зависимость (табл. 10.7).

Таблица 10.7

Значения  $\lg K$  комплексонатов марганца (III), условных скоростей окислительно-восстановительных реакций, ЭДС и  $E_{\text{акт}}$  в системах  $\text{Mn(III)} - \text{Mn(II)} - \text{комплексон} - \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$   
 $[\text{Mn(III)}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $\mu = 1,0 (\text{NaClO}_4)$ ;  $\text{pH } 2$ ;  $t = 20^\circ\text{C}$

Комплексонат	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$\lg K$	$\lg \alpha$ , $\text{с}^{-1}$	ЭДС, в	$E_{\text{акт}}$ , ккал/моль
$\text{MnДТПА}^{2-}$	505	31,05	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,710	очень мала
$\text{MnЭДТА}^-$	500	28,99	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,725	16,5
$\text{MnНТА}$	480	22,26	$5 \cdot 10^{-5}$	0,735	18,6
$\text{MnH}_2\text{P}_2\text{O}_7^+$	510	—	—	0,980	—

Как видно из данных табл. 10.7, значения величин ЭДС указывают на увеличение степени комплексованности марганца (III) в ряду НТК—ЭДТК—ДТПК (растет отклонение ЭДС раствора комплексоната  $\text{Mn(III)}$  от величины ЭДС, характеризующей раствор  $\text{Mn(III)}$ , не содержащий комплексон). Такое же соотношение величин  $K_{\text{уст}}$  и ЭДС было найдено ранее для комплексонатов  $\text{Ce(IV)}$ . Однако, в отличие от систем с  $\text{Ce(IV)}$ , скорость окисления комплексонами иона  $\text{Mn(III)}$  не падает с увеличением степени комплексованности, а увеличивается (рис. 10.2). Действительно, скорость окислительно-вос-

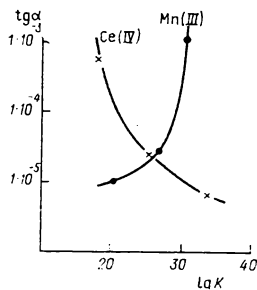


Рис. 10.2. Зависимость скорости реакции восстановления от  $\lg K$  комплексонатов  $\text{Mn(III)}$  и  $\text{Ce(IV)}$

становительного процесса ( $\lg \alpha$ ) максимальна для систем с ДТПК и закономерно падает при переходе к ЭДТК и НТК.

Обратная зависимость скорости восстановления  $\text{Mn(III)}$  комплексонами от устойчивости комплексонатов  $\text{Mn(III)}$  по сравнению с такой же зависимостью для  $\text{Ce(IV)}$  может быть объяснена только различным типом связи в этих соединениях. Если в комплексонатах  $\text{Ce(IV)}$  осуществляется, как мы показали, ионная связь, то для комплексонатов  $\text{Mn(III)}$  вклад ковалентной связи в их образование является существенным. На такой характер связи  $\text{Mn(III)}$  с комплексонами указывает, во-первых, посте-

пенное установление равновесия в системах Mn(III) — НТК, в отличие от мгновенного установления равновесия в системах Ce(IV) — комплексон. (По-видимому, скорость образования комплексонов Mn(III) для систем с ЭДТК и ДТПК должна быть еще ниже, чем в случае НТК.) Однако найденная замедленность установления равновесия комплексообразования здесь не была отмечена, поскольку из-за очень высокой скорости окислительно-восстановительного процесса фактическое равновесие в системе Mn(III) — комплексон Mn(III) — Mn(II) устанавливалось мгновенно.

Анализ ИК-спектров комплексонов Mn(II) подтверждает правильность предположения о ковалентном характере взаимодействия Mn(III) — комплексон. Как видно из табл. 10.8, спектр

Таблица 10.8

Характеристические частоты валентных колебаний в ИК-спектрах поглощения этилендиаминтетраацетатов Mn(III) и Mn(II)\*

Комплексонат	$\nu^{\text{CH}}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{as}^{\text{CO}}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_s^{\text{CO}}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu^{\text{CH}}$ , см <sup>-1</sup>
K <sub>2</sub> Mn(ЭДТА) · 2,5H <sub>2</sub> O	2835, 2865 2895, 2910 2945	1600	1340, 1405	1110, 1135
KMn(ЭДТА) · 2,5H <sub>2</sub> O	2875, 2920 2930, 2950	1590 1680	1340, 1370 1410, 1450 1480	1085, 1110 1135
K <sub>2</sub> Mn(ЭДТА) (раствор D <sub>2</sub> O)	—	1580	—	—
KMn(ЭДТА) (раствор D <sub>2</sub> O)	—	1590 1650	—	—

\* Одновременное присутствие в ИК-спектре поглощения KMn(ЭДТА) · 2,5H<sub>2</sub>O полос поглощения, характерных для K<sub>2</sub>Mn(ЭДТА) · 2,5H<sub>2</sub>O, объясняется тем, что при выделении из раствора KMn(ЭДТА) частично восстанавливается до K<sub>2</sub>Mn(ЭДТА).

поглощения твердого и растворенного в воде этилендиаминтетраацетата Mn(III) характеризуется сдвигом полос поглощения  $\nu_{as}^{\text{CO}}$  по сравнению со спектром ионного этилендиаминтетраацетата Mn(II) в область более низких частот. Такой же сдвиг испытывает полоса  $\nu^{\text{CN}}$  (твердый комплексон). Напротив, полосы  $\nu_{as}^{\text{CO}}$  и  $\nu^{\text{CH}}$  сдвинуты в область высоких частот, что также характерно для ковалентных комплексонов.

Вероятно, степень ковалентности связи Mn(III) — комплексон возрастает в том же порядке, в котором увеличивается устойчивость комплексонов, а именно: она растет в ряду НТК — ЭДТК — ДТПК. Действительно, длинноволновый сдвиг в спектрах поглощения указанных комплексонов увеличивается

$$(\lambda_{\text{max}}^{\text{MnX}} = 480 \text{ нм}, \lambda_{\text{max}}^{\text{MnA}^-} = 500 \text{ нм}, \lambda_{\text{max}}^{\text{MnI}^{2-}} = 505 \text{ нм}).$$

Можно предполагать, что высокая степень ковалентности комплексонов Мп (III), фиксируемая ИК-спектроскопически и сказывающаяся на кинетике комплексообразования, выразится в значительном перекрытии орбиталей лигандов со свободными орбиталями Мп (III) и приводит к более тесному контакту комплексообразователя и лиганда, вызывая тем более быстрое окислительно-восстановительное взаимодействие, чем устойчивее комплексонат. Естественно, что в чисто ионных комплексонатах, к которым относятся комплексонаты Се (IV), перекрытие орбиталей отсутствует, поэтому в растворах комплексонов, где практически нет незакомплексованного церия, опосредованно окислить комплексон, наблюдается полная стабилизация металла в высшей степени окисления.

**Система V (V) — комплексон.** В комплексонатах V (V) два координационных места металла заняты атомами кислорода (комплексообразующей способностью обладает ион  $VO_2^+$ ), поэтому комплексоны проявляют (за исключением НТК) в комплексонатах ванадия (V) дентатность на единицу меньше, чем в комплексонатах ванадия (IV). В кислой среде (рН 1,5—2) образуются комплексонаты следующего состава:  $VO_2H_2ЭДТА$ ,  $VO_2H_3ДТПА$ ,  $VO_2H_2OЭДТА$  (НТК дает  $VO_2HTA^{2-}$ ).

Таблица 10.9

Значения  $lg K$  комплексонов ванадия (V) и энергий активации окислительно-восстановительных процессов в системах ванадий (V) — комплексон

Комплексонат	$E_{акт}$ , ккал/моль	$lg K$	Примечание
$VO_2H_3(ЭДТА)^-$	$17,8 \pm 0,1$	6,30	$\mu = 1$
$VO_2H_2(ЭДТА)^-$	$34,5 \pm 0,2$	6,40	рН 2
$VO_2H_2(OЭДТА)^-$	$20,4 \pm 0,2$	6,70	$[V(VI)] = 2 \cdot 10^{-4}M$
$VO_2X(HTA)^{2-}$	—	17,70	

Из данных табл. 10.9 следует, что, так же как в системе Мп (III) — комплексон, скорость окислительно-восстановительного взаимодействия в системе V (V) — комплексон уменьшается по ряду  $ДТПК—OЭДТК—ЭДТК—НТК$  (в этом же ряду возрастает значение  $E_{акт}$  окислительно-восстановительного процесса)<sup>1</sup>. Методом ИК-спектроскопии было показано, что в  $Na_3VO_2(ЭДТА) \cdot 4H_2O$  связь V (V) с донорными атомами ЭДТК преимущественно ковалентная. Можно предположить, что  $ДТПК$  образует более ковалентное соединение по сравнению с  $ЭДТК$  и  $OЭДТК$ , так как основность атомов азота в  $ДТПК$  выше, чем в  $ЭДТК$  и  $OЭДТК$ . В случае НТК ванадий (V) образует средний комплексонат, внутренняя координационная сфера которого состоит из пяти атомов

<sup>1</sup> В случае примерного равенства констант устойчивости комплексов.

кислорода и одного атома азота, в то время как в остальных случаях внутренняя координационная сфера образована четырьмя атомами кислорода и двумя атомами азота. Атомы кислорода обладают меньшей основностью, чем атомы азота, отсюда в НТК — меньшая степень ковалентности связи металл — лиганд.

## 2. Влияние неорганического аниона, присутствующего в растворе

КЧ металла меньше или равно дентатности комплексона. В таком случае (Ce (IV) — ДТПК, Mn (III) — ДТПК, ЭДТК) природа неорганического аниона не влияет на скорость окисли-

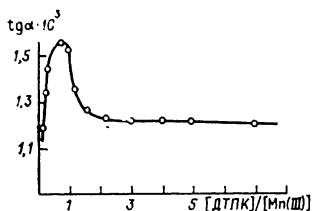


Рис. 10.3. Зависимость скорости восстановления пирофосфата Mn (III) от молярного соотношения [ДТПК] : [Mn (III)]; [Mn (III)] =  $2 \cdot 10^{-3}$  M; pH 2,0;  $\lambda = 500$  нм

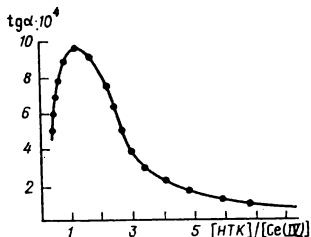
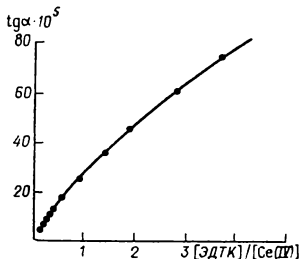


Рис. 10.4. Зависимость скорости восстановления Ce (IV) от соотношения [НТК] : [Ce (IV)]; [Ce (IV)] =  $10^{-4}$  M;  $\mu = 1[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ ; pH 2,0;  $\lambda = 265$  нм

Рис. 10.5. Зависимость скорости восстановления Ce (IV) от соотношения [ЭДТК] : [Ce (IV)]; [Ce (IV)] =  $4 \cdot 10^{-4}$  M;  $\mu = 1[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ ;  $\lambda = 370$  нм



тельно-восстановительного взаимодействия в системах Me — комплексон. Как видно из рис. 10.3, скорость окислительно-восстановительного взаимодействия уменьшается с ростом мольной доли комплексона. Аналогичное явление наблюдается в системах Mn (III) — ДТПК (ЭДТК) —  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  ( $\text{ClO}_4^-$ ) и Ce (IV) — ДТПК —  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ).

а. Стабилизация — значительные донорные свойства аниона ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ ). Наблюдается в системах Ce (IV) — ЭДТК —  $\text{SO}_4^{2-}$ ; НТК —  $\text{SO}_4^{2-}$ ; Mn (III) — ЭДТК —  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ ; НТК —  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  (рис. 10.4).

КЧ металла больше дентатности лиганда, или в комплексобразовании участвуют не все донорные группы комплексона. В этом случае характер аниона оказывает значительное влияние на скорость окислительно-восстановительного взаимодействия.

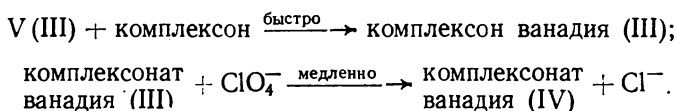
б. Дестабилизация — слабые донорные свойства аниона ( $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ). Наблюдается в системах Ce (IV) — ЭДТК —  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{ClO}_4^-$ ); Ce (IV) — ОЭДТК —  $\text{ClO}_4^-$ ; Mn (III) — НТК —  $\text{ClO}_4^-$  (рис. 10.5).

Комплексон, взятый сверх соотношения (металл) : (комплексон) = 1 : 1, ведет себя как внешний восстановитель.

### Металлы в низших степенях окисления — комплексон

Системы, содержащие металл в низших степенях окисления, были изучены на примерах титана (III), ванадия (III) и железа (II). В качестве внешних окислителей использовались кислород воздуха и перхлорат-ион.

**Система ванадий (III) — комплексон — перхлорат-ион.** Было показано, что окисление комплексонатов ванадия (III) перхлорат-ионами приводит к образованию комплексонатов ванадия и хлор-ионов



В табл. 10.10 представлены некоторые характеристики комплексонатов ванадия (III).

Таблица 10.10

Значение  $\lg K$ ,  $E^0$  и  $E_{\text{акт}}$  комплексонатов ванадия (III)

Соединение ванадия (III)	$\lg K$	$E_{\text{акт}}$ , ккал/моль	$E^0$ , В
VЭДТА-	20,16	17,5±0,2	0,808
H <sub>2</sub> ВОДТПА	8,89	8,3±0,1	0,792
HVO ЭДТА	9,14	7,0±0,5	0,765
V (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	16,77	7,0	0,711
	—	—	0,36

Как видно из данных табл. 10.10, скорость окислительно-восстановительного взаимодействия в системах V (III) — комплексон  $\text{ClO}_4^-$  возрастает по ряду ЭДТК—ДТПК—ОЭДТК—НТК (также уменьшается энергия активации), в то время как в системах Ti (III) комплексон скорость окисления титана (III) кислородом воздуха уменьшается с увеличением константы устойчивости комплексоната.

В системах V(III)—комплексон —  $\text{ClO}_4^-$  нет симбатного хода зависимости между скоростью окисления и  $\lg K$ . Известно, что  $\Delta E$  изменяется при комплексообразовании на величину

$$\left( \frac{RT}{nF} \right) \lg \frac{K_{\text{Me(Red)}}}{K_{\text{Me(Ox)}}}$$

Таблица 10.11

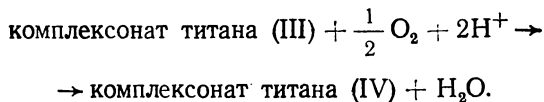
Значения  $\lg K$  комплексонатов ванадия (IV)

Комплексонаты ванадия (IV)	$\lg K$
$\text{VOH(ЭДТА)}^-$	8,80
$\text{VOH}_3(\text{ДТПА})$	4,89
$\text{VOH(ОЭДТА)}$	8,30
$\text{VO(НТА)}^-$	15,34
$\text{VO(H}_2\text{O)}_5^{2+}$	—

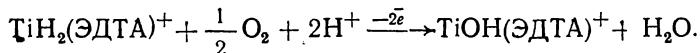
Как видно из данных табл. 10.11, меньше всего будет возрастать  $E^0$  в случае систем V (IV)—V (III) — НТК ( $\Delta r K_{\text{H}} \approx 1$ ) и  $\text{VH(ОЭДТА)}^+/\text{VOH(ОЭДТА)}$ .

Пары  $\text{VH(ОЭДТА)}^+/\text{VOH(ОЭДТА)}$  и  $\text{V(НТА)}/\text{VO(НТА)}$  имеют одинаковую разницу в  $\lg K$ , но, по-видимому, здесь сильно сказывается несходство в координационной сфере ванадия (III): два атома азота в ОЭДТК и один атом азота в НТК.

**Система титан (III) — комплексон — кислород.** Реакция окисления комплексонатов титана может быть представлена следующей схемой:



Окисление Ti (III) кислородом является реакцией первого порядка по комплексонату титана и может быть представлена следующей схемой:



Как видно из данных табл. 10.12, комплексонаты Ti (III) более устойчивы к окислению кислородом по сравнению с  $\text{TiCl}_3$ ; ЭДС системы Ti (IV)/Ti (III) в присутствии комплексонатов повышается по ряду:  $\text{ЭДТА}_{\text{кисл}} - \text{НТА}_{\text{кисл}} - \text{ДТПА}_{\text{кисл}} - \text{ОЭДТА}_{\text{кисл}} - \text{НЭДТА}_{\text{ср}}$ , что говорит об уменьшении восстановительной способности Ti (III) в присутствии этих комплексонов. Изменения в значениях ЭДС идут параллельно росту  $\lg K$  соответствующих комплексонатов — наименее устойчивым является комплекс с ЭДТА,

Значения  $\lg K$  комплексонатов титана (III), ЭДС в системах титан (IV) — титан (III) — лиганд и  $\lambda_{\text{max}}$  в спектрах поглощения соответствующих растворов  
 $\text{Ti (III)} = 10^{-3} \text{ M}$ ;  $\mu = 1,2 = (\text{KCl})$ ;  $t = 20^\circ\text{C}$ ;  $[\text{комплексон}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$

Соединение Ti (III)	$\lg K$	ЭДС, В	$\lambda_{\text{max}}$ , нм
$\text{TiCl}_3$	4	0,154	500
$\text{TiH}_2(\text{ЭДТА})^+$	7,30	0,200	550
$\text{TiH}(\text{НТА})^+$	9,30	0,262	610
$\text{TiH}_2(\text{ДТПА})$	9,22	0,263	715
$\text{TiH}(\text{ОЭДТА})^+$	9,70	0,296	555
$\text{TiO}(\text{ЭДТА})$	16,30	0,348	—
$\text{H}_2\text{Ti}(\text{НТА})_2^+$	—	—	720

остальные три системы имеют близкие значения  $\lg K$  и ЭДС. Особое место занимает средний комплексонат Ti (ОЭДТА).

Таким образом, введение комплексонов в растворе  $\text{TiCl}_3$  понижает скорость окисления Ti (III) кислородом. Это происходит в тем большей степени, чем более ковалентную природу связи имеют образующиеся в растворах комплексонаты титана (III): сдвиг максимума в спектрах поглощения во всех случаях происходит в длинноволновую область (комплексонаты одного состава). Наименьшим стабилизирующим действием обладает ЭДТА (в ряду рассмотренных нами комплексонов).

Следовательно, если сравнивать поведение Ti (III) и Fe (II) по отношению к окислению кислородом воздуха в присутствии хелатообразующих агентов, то они прямо противоположны. Это можно объяснить различной природой комплексонатов, образуемых этими металлами. ЭДТА не является лигандом сильного поля и образование  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{ЭДТА}]^{2-}$  происходит без спаривания электронов, комплекс образуется ионный и отрыв электрона  $\text{Fe}^{2+} \xrightarrow{-e} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  происходит легко, так как комплекс  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{ЭДТА}]^-$  имеет более высокое значение  $\lg K$  (происходит сдвиг равновесия в сторону образования  $\text{Fe ЭДТА}^-$ ).

Титан (III) имеет свободные  $d$ -ячейки для образования ковалентного комплекса с ЭДТА (или любым другим комплексоном). Затрачивать энергию на спаривание электронов нет необходимости, и в данном случае образуются ковалентные комплексы. Но поведение каждого комплексона, по-видимому (в отличие от их поведения с РЗЭ), для  $d$ -элементов очень индивидуально и определяется целым рядом факторов, которые мы не можем пока учесть.

Поэтому необходимо исследовать реакции с каждым комплексоном. В каждом отдельном случае индивидуальность иона металла проявляется по-разному.

**Система железо (II) — комплексон — кислород воздуха.** Для всех изученных лигандов (ЭДТА, НТА, ДТПА) наблюдается увеличение скорости окисления кислородом по сравнению с незакомплексованным железом по ряду НТА, ДТПА, ЭДТА. В таком же ряду происходит сдвиг максимума полос поглощения растровых комплексонатов железа (III) в ультрафиолетовую область спектра, т. е. возрастает степень ионности связи в соответствующих комплексонатах железа (III) аналогично комплексонатам цезия (IV). Упрочение ионной связи в комплексонатах приводит к стабилизации высшей степени окисления металла.

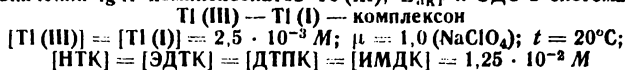
### Влияние природы лиганда

Стабилизирующее действие комплексонов зависит не только от их дентатности и величин  $pK$  кислотной диссоциации, но и от восстановительных свойств. Восстановительная способность комплексонов по отношению к  $Se(IV)$ ,  $Mn(III)$  в отсутствие комплексообразования ( $H_2SO_4$ ;  $pH$  0,5) по ряду НТК—ОЭДТК—ЭДТК—ДТПК увеличивается. Определение величин  $E_{акт.квж}$ , проведенное в системах  $Se(IV)$ ,  $Mn(III)$ ,  $Te(III)$ ,  $V(V)$  — комплексон, показало, что восстановительные свойства комплексона определяют редокс-устойчивость систем  $Me$  — комплексон, если в комплексонатах реализуется преимущественно ковалентный характер связи металл — лиганд (см. табл. 10.7), а также в условиях значительной диссоциации комплексов.

Так, для систем  $V(V)$  — комплексон, в которых образуются комплексонаты с близкими значениями  $K_{уст}$ , скорость восстановления  $V(V)$  по ряду ДТПК—ОЭДТК—ЭДТК—НТК уменьшается ( $E_{акт}$  возрастает в таком же ряду, см. табл. 10.10). В данном случае скорость окислительно-восстановительного взаимодействия в системе  $V(V)$  — комплексон находится в прямой зависимости от восстановительной способности комплексона: чем выше восстановительная способность лиганда, тем легче восстанавливается  $V(V)$ . И для системы  $Mn(III)$  — комплексон наблюдается аналогичная корреляция между скоростью окислительно-восстановительного взаимодействия и восстановительными свойствами комплексонов.

И напротив, если образующиеся в растворах комплексонаты  $Tl(III)$ ,  $Se(IV)$  имеют ионную природу связи металл — лиганд, скорость восстановления металлов комплексонами зависит главным образом от термодинамической устойчивости комплексоната в растворе  $K_{уст}$ . В случае редокс-взаимодействия таллия (III) с комплексонами (табл. 10.13)  $E_{акт}$  редокс-реакции уменьшается в ряду  $НТК > ЭТПК > ЭДТК$ . Но величина  $K_{уст}$  образуемых  $Tl(III)$  комплексонатов и, соответственно, падение редокс-потенциала пары  $Tl^{3+}/Tl^+$  уменьшается по другому ряду:  $ДТПК > ЭДТК > НТК$  (см. табл. 10.13). Изменение величин  $E_{акт}$  качественно можно объяснить следующим образом. При  $pH$  0,2—0,3  $Tl$  ЭДТА-диссоциирован в значительно большей степени, чем  $Tl$  ДТПА<sup>2-</sup> ( $\Delta E$   $Tl^{3+}/Tl^+$ , ДТПК—ЭДТК=60 мВ), в то время как при  $pH=$



Значения  $\lg K$  комплексонатов Те (III),  $E_{\text{акт}}$  и ЭДС в системах

Комплек- сон	Состав комплекса	$\lg K$	$[\text{H}^+] = 0,5 - 0,6 \text{ M}$		$[\text{H}^+] = 2,6 - 2,7 \text{ M}$	
			$E, \text{ В}$	$E_{\text{акт}}$ ккал/моль	$E, \text{ В}$	$E_{\text{акт}}$ ккал/моль
НТК	$\text{TlH}_3(\text{HTA})_2$	5,37	0,730	$33,6 \pm 0,8$	0,825	$27,0 \pm 0,7$
	$\text{Tl}(\text{HTA})_2^{3-}$	32,5	—	—	—	—
ЭДТК	$\text{Tl}(\text{ЭДТА})^-$	22,5	0,570	$28,3 \pm 0,5$	0,587	$25,6 \pm 0,5$
ДТПК	$\text{Tl}(\text{ДТПА})^{2-}$	28,41	0,510	$31,6 \pm 0,8$	0,557	$26,1 \pm 0,6$
ИМДК	$\text{Tl}(\text{ИМДА})_2^-$	17,6	0,963	—	—	—

$= 2,6 - 2,7$  разница эта нивелируется ( $\Delta E = 30$  мВ). Соответственно, при рН 0,2—0,3  $E_{\text{акт}}$  окисления таллием (III) ДТПК существенно выше, чем ЭДТК, а при рН = 2,6—2,7 величины  $E_{\text{акт}}$  обеих реакций сравнимы в пределах ошибки опыта.

Таким образом, в данном случае основным фактором, стабилизирующим Tl (III) по отношению к восстановлению его комплексонами, является величина  $K_{\text{уст}}$  комплексоната. Однако в системе Tl (III)—HTA диссоциация комплексоната происходит в значительно большей степени, чем диссоциация в системах с комплексонатами Tl(ДТПА)<sup>2-</sup> и Tl(ЭДТА)<sup>-</sup>. Большая, чем для Tl(ЭДТА)<sup>-</sup> и Tl(ДТПА), относительная величина  $E_{\text{акт}}$  в системе Tl (III) — HTA указывает на то, что в этом случае  $E_{\text{акт}}$  определяется главным образом восстановительной способностью комплексона. Иминодиацетат Tl (III), который диссоциирован в еще большей степени, чем Tl (HTA) (табл. 10.13), не подвергается редокс-разложению, т. е. и в системе Те (III) — ИМДА решающая роль в стабилизации таллия (III) принадлежит восстановительной способности комплексона. Но также, как в системе Се (IV) — комплексон, увеличение степени закомплексованности таллия (III) в случае образования устойчивых комплексонатов приводит к росту его стабилизации.

Таким образом, устойчивость той или иной степени окисления металла в растворе в присутствии комплексонов определяется следующим рядом факторов.

1. Величиной  $K_{\text{уст}}$  комплексонатов.
2. Природой связи металл — комплексон.
3. Соотношением между координационным числом металла и дентатностью комплексона.
4. Природой неорганического аниона, присутствующего в растворе.
5. Составом комплексов.
6. Природой комплексона.

# Глава 11

## ПРОБЛЕМА АМФОТЕРНОСТИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В современном понимании амфотерность — это способность катионов металлов: а) проявлять в водных растворах свойства комплексообразователя, в частности, по отношению к ионам гидроксила; б) образовывать с окислами более электроположительных металлов солеобразные соединения, где катион амфотерного металла входит в состав кислородсодержащего структурно обособленного аниона. Проблему амфотерности РЗЭ мы и рассмотрим с этих двух позиций: сначала обсудим поведение ионов  $Ln^{3+}$  в водных растворах по отношению к иону гидроксила, а затем — свойства твердофазных систем, содержащих окислы РЗЭ, щелочных и щелочноземельных металлов.

### 1. Комплексные соединения, образованные ионами РЗЭ и ионами гидроксила

Ионы  $Ln^{3+}$  в водных растворах гидратированы. Долгое время полагали, что все РЗЭ образуют гексаакваионы  $Ln(H_2O)_6^{3+}$ . Однако позже, когда стали известны структуры  $[Nd(H_2O)_9](BrO_3)_3$  и  $[Nd(H_2O)_9](C_2H_3SO_4)_3$ , было показано путем сопоставления спектров растворенных в воде и твердых соединений с известной структурой, что и в растворах гидратное число ионов РЗЭ составляет девять. На основании исследования акваионов методами магнитной релаксации был сделан вывод, что гидратное число акваионов  $Ln^{3+} \cdot aq$  уменьшается от La Lu и у эрбия равно шести.

Константа устойчивости моноаквакомплекса для неодима составляет величину 1,7;  $K_{уст} = [Nd(H_2O)^{3+}] / [Nd^{3+}] [H_2O]$ . По-видимому, акваионы других РЗЭ имеют сходные характеристики.

Несмотря на свой высокий положительный заряд, катионы  $Ln \cdot aq$  лишь слабо гидролизуются в водных растворах, что объясняется относительно большими размерами ионов  $Ln^{3+}$ , слабым

электростатическим взаимодействием  $\text{Ln}^{3+}-\text{OH}^-$  и несклонностью РЗЭ к образованию ковалентных связей. Поэтому катионы даже тяжелых РЗЭ, обладающие наименьшим ионным радиусом в ряду РЗЭ ( $r_{\text{Lu}^{3+}} \sim 0,9 \text{ \AA}$ ), гидролизуются в заметной степени лишь при  $\text{pH} > 6$ . Таким образом, склонность РЗЭ к образованию связи с ионами  $\text{OH}^-$  выражена несравненно более слабо, чем у трехзарядных катионов других металлов ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$  и т. д.).

Таблица 11.1

Значения  $\lg K_{\text{уст}}$  моногидроксикомплексов РЗЭ (данные рН-метрии)\*

$\text{Ln}(\text{OH})^{2+}$	$\lg K_{\text{уст}}$
La $(\text{OH})^{2+}$	3,3; 3,9; 4,0; 5,0
Ce $(\text{OH})^{2+}$	5,0
Pr $(\text{OH})^{2+}$	5,0; 5,5; 5,0
Nd $(\text{OH})^{2+}$	4,95
Sm $(\text{OH})^{2+}$	5,08
Eu $(\text{OH})^{2+}$	5,11
Gd $(\text{OH})^{2+}$	5,11
Yb $(\text{OH})^{2+}$	5,55
Lu $(\text{OH})^{2+}$	6,6
Sc $(\text{OH})^{2+}$	12,3

\* Результаты, полученные в сходных условиях, выделены жирным шрифтом.

табл. 11.1. Так, спектрофотометрически для  $\text{Ce}(\text{OH})^{2+}$  получена величина  $\lg K = 14,7$ , т. е. разница в величинах  $\lg K$ , найденных разными методами, составляет 10 порядков. Судя по данным табл. 11,1, устойчивость гидроксикомплекса скандия также существенно отличается от устойчивости подобных гидроксикомплексов других РЗЭ.

В одной из последних работ, посвященных гидролизу РЗЭ, выполненной в ЛГУ Бурковым и Нгуен Динь Нго, определены константы гидролиза ( $\beta_{pq}$ ) ряда ионов РЗЭ, представляющие собой константы равновесия реакции. Получены следующие данные:

$-\lg \beta_{pq}$	$\text{Nd}^{3+}$	$\text{Sm}^{3+}$	$\text{Gd}^{3+}$	$\text{Er}^{3+}$
$-\lg \beta_{11}$	9,4	9,2	9,2	9,0
$-\lg \beta_{22}$	13,93	14,36	14,23	13,72

Значения  $\beta_{11}$  отвечают образованию мономерных моногидроксикомплексов  $\text{Ln}(\text{OH})^{2+}$ , величины  $\beta_{22}$  — образованию димеров.

Из этих данных следует в подтверждение данным табл. 11.1, что комплексообразующая способность РЗЭ по отношению к  $\text{OH}^-$ -ионам незначительно изменяется в ряду РЗЭ.

Константы гидролиза ионов РЗЭ растут с увеличением температуры, например, для самария они изменяются следующим образом:

$t, ^\circ\text{C}$	0	25	40	60	80	100	120	150
$-\lg \beta_{11} \pm 0,4$	2,7	9,2	8,8	8,6	8,2	7,9	7,7	7,4
$-\lg \beta_{22} \pm 0,003$	15,6	14,36	13,50	12,58	11,60	10,85	10,15	9,25

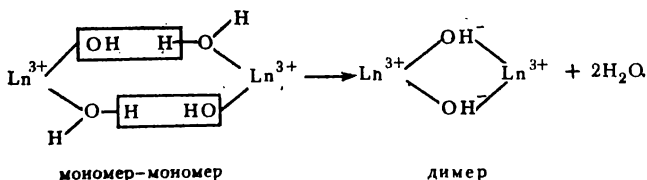
из экспериментальных данных

экстраполяция

Рассматривая величины термодинамических функций, характеризующих гидролиз, авторы приходят к выводу, что связь  $\text{O}-\text{H}$  в молекулах воды, входящих в координационную сферу акваионов РЗЭ, существенно ослаблена взаимодействием  $\text{Ln}^{3+}-\text{OH}_2$ . Действительно, если значение теплового эффекта, диссоциации свободной воды на ионы  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$  составляет 13,5 ккал/моль, то для воды в координационной сфере  $\text{Sm}^{3+}$  эта величина равна 8,0 ккал/моль. Поэтому авторы полагают, что более вероятен диссоциативный механизм гидролиза (диссоциация воды в координационной сфере иона РЗЭ), а не механизм замещения воды на внешний гидроксил. Эта проблема обсуждается более подробно в гл. 12.

Вывод о том, что гидролизованные ионы РЗЭ в значительной мере представляют собой димеры  $\text{Ln}_2(\text{OH})_2^{4+}$ , основаны на результатах математической обработки кривых рН-метрического титрования щелочью растворов, содержащих акваионы РЗЭ. Обычно при оценке степени полимеризации гидроксокомплексов используется метод Силлена (расчет на ЭВМ). Полученные данные о димеризации  $\text{Ln}(\text{OH})^{2+}$  для  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  подтверждены работами Амая с сотрудниками, обнаружившими димеры диттрия и эрбия. Однако было показано, что в разбавленных растворах легкие лантаниды не образуют димерных гидроксокомплексов. Вероятно, димеризация характерна для тех РЗЭ, которые отличаются наиболее сильным поляризующим действием.

Термодинамические данные, известные для процесса гидролиза РЗЭ, хорошо согласуются со следующей схемой димеризации:



На самом деле показано, что процесс гидролиза характеризуется ростом энтропии, т. е. происходит разупорядочение системы; это подтверждает справедливость приведенной только что схемы гидролиза. Например, для самария получены следующие данные (табл. 11.2):

Таблица 11.2

Термодинамические характеристики реакций гидролиза иона самария

Реакция гидролиза	$\Delta G$ (25°), ккал/моль	$\Delta H$ , ккал/моль	$\Delta S$ , э. е.
$\text{Sm}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Sm}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	12,5	8,0	-1,5
$2\text{Sm}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Sm}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	19,6	20,2	2
$2\text{Sm}(\text{OH})^{2+} = \text{Sm}_2(\text{OH})_2^{4+}$	-5,6	4,1	33

**б) Комплексы  $\text{Ln}(\text{OH})_n^{3-n}$ , где  $n > 1$ .** Устойчивость гидроксокомплексов в РЗЭ, ионных по природе, должна убывать по мере увеличения числа присоединенных лигандов. Очевидно, например, что ион  $\text{OH}^-$  будет менее прочно присоединяться к катиону  $[\text{Ln}(\text{OH})]^{2+}$ , чем к катиону  $\text{Ln}^{3+}$ , и т. д. Ослабление связи вызвано частичной нейтрализацией заряда  $\text{Ln}^{3+}$  первыми ионами гидроксила, а также взаимным отталкиванием одноименно заряженных лигандов в координационной сфере  $\text{Ln}(\text{OH})_n^{3-n}$ . Эффект ослабления связи  $\text{Ln}^{3+}-\text{OH}^-$  будет все возрастать по мере увеличения числа лигандов.

Надо отметить, однако, что в литературе отсутствуют сведения относительно величины  $K_{\text{уст}}$  дигидроксо-, тригидроксокомплексов и еще более богатых лигандами членов этого ряда.

Это связано со сложностью расшифровки и математической обработки рН-метрических и других данных о равновесиях в таких растворах. Несомненно, что процессы полимеризации, зафиксированные, как видно из предыдущего, уже на первой стадии гидролиза, при дальнейшем добавлении  $\text{OH}^-$  протекают во многих направлениях с образованием разнообразных продуктов. Становится возможным образование бесконечных цепочек и  $n$ -мерных агрегатов, обладающих ограниченной растворимостью.

Интересно, что на кривых рН-метрического титрования разбавленных растворов солей РЗЭ отсутствует особая точка при добавлении трех эквивалентов щелочи. Таким образом, нет принципиальной разницы между комплексами  $\text{Ln}(\text{OH})_n^{3-n}$ ;  $\text{Ln}(\text{OH})_2^+$ ;  $\text{Ln}(\text{OH})_3$ . Происходит, по-видимому, постепенная замена молекул воды в координационной сфере ионов РЗЭ на ионы гидроксила по тому или иному механизму.

Области существования гидроксокомплексов с различными « $n$ » перекрываются, поэтому рН-метрическая кривая имеет не сту-

пенчатый, а гладкий характер. Из рис. 11.1 следует, что ионы РЗЭ в полной мере можно считать амфотерными, так как присоединение большего, чем три числа ионов  $\text{OH}^-$  легко обнаружить.

Если рН-титрованию подвергаются более концентрированные растворы, где полимеризация мономерных гидросокомплексов сопровождается образованием твердой фазы, равновесие сдвигается в сторону наименее растворимых форм гидросоединений.

Из данных рН-метрического титрования (рис. 11.1), полученных в МГУ, следует, что в растворах средней концентрации образование большого числа различных гидрософорм (основных солей различного состава). Большая часть основных солей РЗЭ плохо растворима, однако среди них могут быть и соединения, легко образующие коллоидные растворы. Выделение в индивидуальном состоянии

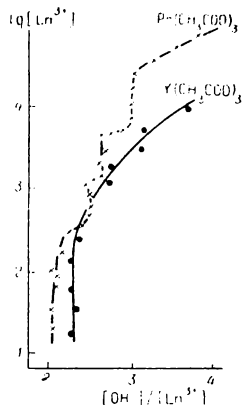


Рис. 11.1. Зависимость гидроксильного числа ионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Y}^{3+}$  от концентрации ацетатного раствора

таких соединений — задача трудная, и чаще всего заключение об их составе делают на основании анализа рН-метрических кривых.

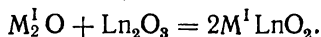
Наиболее богатыми гидроксильными ионами следует считать описанные Ивановым-Эминым гексагидросоиттриат, иттербиат и лютециат натрия состава  $\text{Na}_3[\text{Y}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{Na}_3[\text{Yb}(\text{OH})_6]$ . Эти соединения были получены нагреванием гидроксидов РЗЭ (по-видимому, основных солей) с концентрированным раствором гидроксида натрия в автоклаве при  $180\text{--}200^\circ\text{C}$ . Аналогичное соединение было выделено для скандия:  $\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Для других РЗЭ, проявляющих более основные свойства, выделение гексагидросоединений оказалось невозможным, вероятно, из-за того, что их комплексообразующие (или амфотерные) свойства в растворах выражены слабее, чем у тяжелых лантанидов иттрия и скандия.

## 2. Лантанидаты щелочных и щелочноземельных металлов

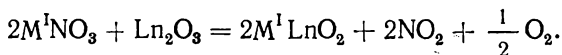
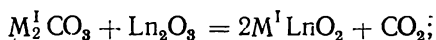
Из общих химических соображений следует, что образование солеобразных соединений  $\text{M}^{\text{I}}\text{LnO}_2$  и  $\text{M}^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{O}_4$  ( $\text{M}^{\text{I}}$  и  $\text{M}^{\text{II}}$  — катионы щелочных и щелочноземельных металлов, содержащих структурно обособленные анионы  $\text{LnO}_2^-$  и  $\text{Ln}_2\text{O}_4^{2-}$ ) будет происходить с наибольшей легкостью у наименее основных (тяжелых) лантанидов и наиболее основных (тяжелых) щелочных и щелочноземельных металлов. Действительно, амфотерность РЗЭ (способность образовывать анион) должна проявляться наиболее ярко именно у наиболее

тяжелых лантанидов по отношению к наиболее основным щелочным металлам. Однако эта закономерность осложняется наличием кристаллографических ограничений, а также требований, связанных со спецификой свойств исходных реагентов и условий синтеза. Систематическое исследование этих соединений было проведено в МГУ в работах Муравьевой, Спицына, Ковбы с соотрудниками.

а) Лантанидаты щелочных металлов состава  $M^I LnO_2$ . Возможно несколько путей синтеза  $M^I LnO_2$ . Например, эти соединения могут быть получены спеканием окислов  $M_2^I \bar{O}$  и  $Ln_2O_3$



Однако окислы щелочных металлов — труднодоступный реагент, поэтому обычно используют в качестве исходной формы нитраты и карбонаты щелочного металла



Естественно, что образованию лантанидата щелочного металла  $M^I LnO_2$  должно предшествовать разложение нитрата или карбоната щелочного металла. Условия, в частности температура разложения, различны для солей разных щелочных металлов. Для лития карбонат и нитрат разлагаются в сходных температурных условиях (более  $700^\circ C$ ), но более удобной весовой формой является устойчивый на влажном воздухе  $Li_2CO_3$ , а  $LiNO_3$  гигроскопичен. Для натрия более удобен именно нитрат, поскольку он разлагается при температуре значительно низкой, чем  $Na_2CO_3$ , и достаточно устойчив на воздухе.

В случае тяжелых щелочных металлов устойчивость карбонатов и нитратов растет, что отрицательно сказывается на возможности получения лантанидатов. При высокой температуре, достаточной для разложения, например,  $Cs_2CO_3$ , оксид цезия настолько летуч, что не успевает провзаимодействовать с  $Ln_2O_3$ , и соответствующий лантанидат не образуется. Приходится использовать металлический цезий или его перекись. Таким образом, условия синтеза, а также термическая устойчивость лантанидатов всех щелочных металлов не одинаковы. Поэтому мы рассмотрим отдельно свойства лантанидатов различных щелочных металлов.

Лантанидаты лития могут быть получены спеканием  $LiNO_3$  или  $Li_2CO_3$  с  $Ln_2O_3$  при  $600-900^\circ C$ .

Труднее всего получить производное лантана, соединение  $LiLaO_2$  образуется в узком температурном интервале  $700-800^\circ C$ , но продолжительность спекания велика — 24—30 ч. Производные других легких РЗЭ образуются в более мягких условиях: температурный интервал  $600-1000^\circ C$ , меньшая продолжительность спе-

кания. Производные тяжелых РЗЭ получают при 1000°C за 30 мин, при 700—800°C — после двух часов спекания. Следовательно, соединения  $\text{LiLnO}_2$  у тяжелых РЗЭ образуются намного легче, чем у легких РЗЭ. Можно видеть в этом проявление амфотерности РЗЭ.

Химическая устойчивость соединений  $\text{LiLnO}_2$  резко повышается в ряду La—Lu. Например,  $\text{LiLaO}_2$  мгновенно разлагается холодной водой, а  $\text{LiYbO}_2$  в этих условиях вполне устойчив (обработанный водой препарат, в отличие от  $\text{LiLaO}_2$ , дает рентгенограмму, содержащую линии только  $\text{LiYbO}_2$ ).

Итак, изучение условий синтеза, термической и химической устойчивости указывает на большую прочность производных тяжелых РЗЭ, что согласуется с положением о большей амфотерности тяжелых лантанидов.

Лантанидаты натрия получают обычно спеканием нитрата натрия и оксида РЗЭ. Оксид натрия обладает большей летучестью, что оксид лития. Поэтому для синтеза  $\text{NaLaO}_2$  в реакцию вводится избыток  $\text{NaNO}_3$  от стехиометрии. Казалось бы, это должно потребовать большего времени для синтеза  $\text{NaLnO}_2$  по сравнению с синтезом  $\text{LiLaO}_2$ , где не требовалось удаления из системы избытка реагента (из-за малой летучести  $\text{Li}_2\text{O}$  использовались стехиометрические количества реагентов). Оказалось, однако, что для синтеза  $\text{NaLnO}_2$  требуется значительно меньше времени. Например,  $\text{NaLaO}_2$  образуется при 1000°C за 30 мин, соединение  $\text{NaNdO}_2$  при 800°C — за 2 ч, тогда как  $\text{LiNdO}_2$  при тех же условиях (как из  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , так и из  $\text{LiNO}_3$ ) — лишь за 30 ч.

По-видимому, большая скорость взаимодействия  $\text{Na}_2\text{O}$  с  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  по сравнению с  $\text{Li}_2\text{O}$  объясняется большей основностью оксида натрия; амфотерность окислов РЗЭ проявляется в этом случае более ярко.

Термическая устойчивость лантанидатов натрия, так же как и лантанидатов лития, уменьшается по ряду La—Lu. Хотя  $\text{NaLaO}_2$  получается при 1000°C за 30 мин, выдерживание образца  $\text{NaLaO}_2$  при условиях синтеза в течение одного часа приводит к его полному разложению. Производные других РЗЭ более термически устойчивы. При этом нет существенной разницы в условиях синтеза  $\text{NaLnO}_2$  легких и тяжелых РЗЭ, как это было у лантанидатов лития<sup>1</sup>. По-видимому, сказываются более основные свойства  $\text{Na}_2\text{O}$ , облегчающие проявление амфотерности оксидами РЗЭ. Однако, как видно из табл. 11.3, разница в термической устойчивости лантанидатов натрия есть, наиболее стабильными являются иттербиат и, вероятно, лютециат натрия.

В химическом отношении лантанидаты натрия сходны с производными лития. Быстрее гидролизуются лантанидаты легких РЗЭ, медленнее — тяжелых. Надо отметить, что все  $\text{NaLnO}_2$  гидро-

<sup>1</sup> Сравнивать условия синтеза  $\text{LiLnO}_2$  по карбонатной и по нитратной методике можно, поскольку условия синтеза из  $\text{LiNO}_3$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  различаются несущественно (температура, продолжительность).



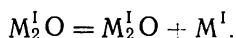
Изменение фазового состава  $\text{NaLnO}_2$  в результате прокаливании при  $1000^\circ\text{C}$ 

Продолжи- тельность прокалива- ния, ч	Состав исходного образца			
	$\text{NaLaO}_2$	$\text{NaNdO}_2$	$\text{NaSmO}_2$	$\text{NaYbO}_2$
	состав прокаленных образцов			
0,5	$\text{NaLaO}_2$	$\text{NaNdO}_2$	$\text{NaSmO}_2$	$\text{NaYbO}_2$
1,0	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{NaNdO}_2$	$\text{NaSmO}_2$	$\text{NaYbO}_2$
2,0	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{NaNdO}_2 + \text{Nd}_2\text{O}_3$	$\text{NaSmO}_2 + \text{Sm}_2\text{O}_3$	$\text{NaYbO}_2$
3,0	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	$\text{NaYbO}_2 + \text{YbO}_3$

скопичны. Наиболее активен из них  $\text{NaLaO}_2$  — он полностью разлагается на влажном воздухе за 30 мин.

Лантаниды K, Rb, Cs получить намного труднее, чем такие же соединения лития и натрия. Уже упоминалось, что трудности связаны с высокой летучестью  $\text{M}_2\text{O}$ : в условиях синтеза  $\text{K}_2\text{O}$  испаряется в вакууме уже при  $430^\circ\text{C}$ , тогда как  $\text{Li}_2\text{O}$  — только выше  $970^\circ\text{C}$ , а  $\text{Na}_2\text{O}$  — выше  $670^\circ\text{C}$ .

Установлено, что синтез  $\text{KLnO}_2$  по нитратной или карбонатной методике практически невозможен потому, что в условиях разложения  $\text{KNO}_3$  или  $\text{K}_2\text{CO}_3$  оксид калия быстро улетучивается и не успевает прореагировать с  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . Возможно, что отрицательную роль играет реакция



Оказалось, что синтез  $\text{KLnO}_2$  из  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  возможен только в том случае, если спекание оксидов проводить при относительно низкой температуре ( $800^\circ\text{C}$ ) и за очень короткое время (не более 30 мин). Короткое время синтеза  $\text{KLnO}_2$  указывает на большую вероятность их образования, так как амфотерность  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  по отношению к  $\text{K}_2\text{O}$  проявляется еще ярче, чем по отношению к  $\text{Na}_2\text{O}$ . Низкая термическая устойчивость лантанидов калия — результат влияния большой летучести  $\text{K}_2\text{O}$ . Соединения  $\text{KLnO}_2$  еще сильнее гидролизуются во влажной атмосфере, чем  $\text{NaLnO}_2$ . Взаимодействие  $\text{KLnO}_2$  с водой происходит с выделением тепла.

Как указывалось, синтез  $\text{RbLnO}_2$  и  $\text{CsLnO}_2$  крайне затруднен термической устойчивостью перекисей и надперекисей рубидия и цезия. Эти побочные продукты образуются при использовании любой из опробованных в МГУ и в других лабораториях методик синтеза. В то же время оксиды  $\text{Cs}_2\text{O}$  и  $\text{Rb}_2\text{O}$  должны быть более реакционноспособными по отношению к  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . Однако соединения  $\text{CsLnO}_2$  и  $\text{RbLnO}_2$ , вероятно, были бы термически неустойчивыми из-за летучести  $\text{Cs}_2\text{O}$  и  $\text{Rb}_2\text{O}$  и гидролизировались бы на влажном воздухе очень быстро.

Очевидно, что заключение о возможности проявления амфотерности ионами РЗЭ в окисных системах не может быть сделано,

если не учтены кристаллографические факторы соединений  $M^I LnO_2$ . В табл. 11.4 показано, что изменяется тип структуры  $M^I LnO_2$  в зависимости от положения лантанида в ряду  $La—Lu$  и в зависимости от природы щелочного металла.

Образование и устойчивость того или иного структурного типа лантанидата зависит прежде всего от соотношения величин ион-

Таблица 11.4

Структура лантанидатов щелочных металлов

Лантанидат	Тип структуры		
	$LiLnO_2$	$NaLnO_2$	$KLnO_2$
$M^I LaO_2$ } $M^I PrO_2$ } $M^I NdO_2$ }	$\alpha$ - $LiEuO_2$ моноклинная	$\alpha$ - $LiFeO_2$ тетрагональная	$\alpha$ - $NaFeO_2$ (гексагональная)
$M^I SmO_2$ } $M^I EuO_2$ }			
$M^I GdO_2$ } $M^I TbO_2$ }	$\alpha$ - $NaAlO_2$ (ромбическая)	кубическая	
$M^I DyO_2$ } $M^I HoO_2$ }	$\beta$ - $LiYO_2$	$NaDyO_2$ моноклинная	
$M^I ErO_2$ } $M^I TmO_2$ } $M^I YbO_2$ } $M^I LuO_2$ }		$\beta$ - $LiFeO_2$ $NaDyO_2$	

ных радиусов  $M^I$  и  $Ln$ , а также от электронной структуры ионов, определяющей их взаимную поляризуемость и в конечном итоге тип химической связи.

Как видно из табл. 11.4 лантанидаты лития кристаллизуются главным образом в трех структурных типах: соединения  $Li(La—Eu)O_2$  имеют моноклинную структуру типа  $\alpha$ - $LiEuO_2$ ; соединения  $Li(Sm—Tb)O_2$  имеют структуру, близкую к структуре диаспора  $\alpha$ - $NaAlO_2$ ; наконец, соединения  $La(Dy—Lu)O_2$  относятся к типу  $\alpha$ - $LiFeO_2$ .

Лантанидаты натрия кристаллизуются в случае легких РЗЭ в структурном типе  $\alpha$ - $LiFeO_2$ , а тяжелые РЗЭ образуют структуры типа кубической  $\beta$ - $LiFeO_2$ , моноклинной  $\alpha$ - $LiEuO_2$  и, наконец, гексагональной  $\alpha$ - $NaFeO_2$ .

Лантанидаты калия все принадлежат к структурному типу  $\alpha$ - $NaFeO_2$ . Табл. 11.4. показывает, при каких соотношениях величин ионных радиусов металлов в соединениях реализуются те или иные структуры.

Для решения вопроса о том, в какой мере образование нем-ми РЗЭ соединений  $M^I LnO_2$  говорит об амфотерных свойствах

РЗЭ, важно определить, имеется ли в  $M^I LpO_2$  изолированный аннион  $LpO_2^-$  или атомы кислорода в равной мере принадлежат как ионам РЗЭ, так и ионам  $M^I$ . Рассмотрение структур, упомянутых в табл. 11.4 и 11.5, показывает, что структуры  $\alpha-LiEuO_2$  и  $\alpha-HfAlO_2$  скорее могут быть отнесены к двойным окислам или их

Таблица 11.5

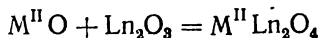
Влияние величин ионных радиусов металлов на тип реализуемой структуры

$r_{M^+}/r_{Lp^{3+}}$	Тип структуры	Симметрия
0,60—0,70	$\alpha-LiEuO_2$	моноклинная
0,68—0,73	$\alpha-HfAlO_2$	ромбическая
0,74—1,00	$\alpha-LiFeO_2$	тетрагональная
1,02—1,60	$\alpha-NaFeO_3$	гексагональная

можно характеризовать как структуры, промежуточные между двойными окислами и структурами солей с анионом  $\{LpO_2^-$ . Интересно, что такой тип структур характерен для литиевых производных легких РЗЭ, т. е. он реализуется в условиях, не способствующих проявлению ионами РЗЭ амфотерности: наименее основной щелочной металл и наиболее основные РЗЭ.

В структуре типа  $\alpha-LiFeO_2$  и  $\alpha-NaFeO_2$  можно выделить элемент, соответствующий аниону, — бесконечный слой, составленный из  $LpO_2^-$ . Здесь разница в поляризующем действии ионов  $Lp^{3+}$  и  $M^+$  существенно больше, чем в структурах типа  $\alpha-HfAlO_2$  и  $\alpha-LiEuO_2$ , поэтому атомы кислорода принадлежат преимущественно ионам РЗЭ, а не ионам  $M^I$ . Таким образом, ион РЗЭ в структурах  $\alpha-LiFeO_2$  и  $\alpha-NaFeO_2$  играет роль анионообразователя, и можно считать, что в этом случае образование соединений  $M^I LpO_2$  доказывает, что РЗЭ проявляют амфотерные свойства.

Лантанидаты щелочноземельных металлов систематически изучены в МГУ Хари Дев Бхаргавой, Ковбой и Мартыненко. Результаты взаимодействия соответствующих оксидов по реакции



представлены в табл. 11.6.

Как видно из табл. 11.6 оксиды магния не реагирует с оксидами РЗЭ. Оксид кальция взаимодействует только с оксидом иттербия — одним из наиболее амфотерных РЗЭ. Это взаимодействие происходит в очень жестких условиях (температура ликвидуса). Охлаждение  $CaYb_2O_4$  до 1000—1200°C приводит к полному распаду соединения. Щелочноземельные металлы стронций и барий, обладающие в этом ряду наиболее основными свойствами, проявляют максимальную активность по отношению к  $Lp_2O_3$ . Из табл. 11.6 видно, что SrO образует соединения с  $Lp_2O_3$  от неоди-

ма от лютеция. Оксид бария не реагирует только с оксидами наиболее основных РЗЭ — лантана и церия. С остальными РЗЭ образуется соединение  $BaLn_2O_4$ . Соединения  $SrLn_2O_4$  и  $BaLn_2O_4$  аналогичны по стехиометрии и структуре ферриту кальция  $CaFe_2O_4$ , где ион  $Fe^{3+}$ , а следовательно, и ионы  $Ln^{3+}$  находятся в октаэдрическом окружении атомов кислорода. Только  $BaYb_2O_4$  и  $BaLu_2O_4$  имеют структуру, отличающуюся от  $CaFe_2O_4$ . Эти соединения относятся к гексагональной сингонии.

Таблица 11.6

Взаимодействие  $Ln_2O_3$  с  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$

Ln/М <sup>II</sup>	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu
Mg	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	!	?
Sr	—	—	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ba	—	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Примечание. — нет взаимодействия; + соединение, изоморфное  $CaFe_2O_4$  (ромбическая сингония); † гексагональная структура; ! неустойчивое при обычных условиях соединение; ? взаимодействие не изучено.

Структурные данные о строении феррита кальция показывают, что длина связей  $Fe^{III}-O^{2-}$  несколько меньше, чем сумма ионных радиусов  $Fe^{3+}$  и  $O^{2-}$ , а сумма ионных радиусов  $Ca^{2+}$  и  $O^{2-}$  несколько больше, чем расстояние  $Ca^{2+}-O^{2-}$ .

Таким образом, связь  $Fe^{3+}-O^{2-}$  обладает значительной степенью ковалентности. Это в какой-то степени относится и к производным РЗЭ —  $SrLn_2O_4$  и  $BaLn_2O_4$ , изоморфным с  $CaFe_2O_4$ . Реакция взаимодействия  $M^{II}O$  и  $Ln_2O_3$  протекает в том случае, если реагируют наиболее основные щелочноземельные металлы и наименее основные РЗЭ. Это говорит о том, что образование соединений  $M^{II}Ln_2O_4$  можно рассматривать как проявление амфотерности РЗЭ.

Гидроксиокомплексонаты РЗЭ, как и других металлов, могут быть отнесены к классу смешанолигандных соединений, если считать, что вхождение иона гидроксидла во внутреннюю координационную сферу есть процесс комплексообразования. Естественно, что ион гидроксидла и комплексонат-ионы взаимно влияют друг на друга, если они одновременно входят в координационную сферу данного катиона-комплексобразователя. Поэтому свойства гидроксиокомплексонатов существенно отличаются от свойств средних комплексонатов, с одной стороны, и от свойств гидроксиокомплексов, например,  $Ln(OH)^{2+}$ ,  $Ln(OH)_2^+$ , — с другой.

Гидроксиокомплексонаты РЗЭ и других металлов зачастую образуются в условиях, сходных с условиями возникновения средних комплексонатов. Напротив, в других случаях эти условия могут существенно различаться. Понятно, что учет образования гидроксиокомплексонатов необходим для правильного описания равновесий, реализующихся в изучаемой системе комплексон — ион РЗЭ — вода — щелочь.

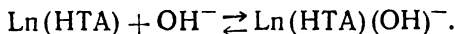
Поэтому в настоящем разделе мы рассмотрим методы изучения гидроксиокомплексонатов, условия их образования, свойства и строение, а также возможные методы практического применения гидроксиокомплексонатов.

### 1. Методы обнаружения и исследования гидроксиокомплексонатов РЗЭ

а) **рН-метрический метод** позволяет в ряде случаев зафиксировать образование гидроксиокомплексонатов путем построения и анализа кривых рН-метрического титрования.

В качестве примера на рис. 12.1 приведены кривые рН-метрического титрования растворов средних комплексов РЗЭ с НТК. Из рис. 12.1 видно, что комплексы  $Ln(HTA)$  в растворах, значе-

ние рН которых близко к величинам рН нейтральной воды, присоединяют один эквивалент ионов  $\text{OH}^-$  и образуют гидроксокомплексонат состава  $\text{Ln}(\text{HTA})(\text{OH})^-$ :



Так как добавляемая к раствору щелочь реагирует с  $\text{Ln}(\text{HTA})$  и образует малодиссоциирующий комплекс  $\text{Ln}(\text{HTA})(\text{OH})^-$ , рН раствора повышается медленно, образуется буферная область, хорошо заметная на рис. 12.1. Только после добавления одного эквивалента щелочи рН раствора резко возрастает: ионы гидроксила больше не связываются в гидроксокомплекс, и их добавление вызывает скачок рН. Таким образом, в благоприятном случае титрование щелочью растворов средних комплексонатов РЗЭ с рН-метрической регистрацией титрования позволяет не только зафиксировать образование гидроксокомплексоната, но и оценить условия его образования и состав. Для этого опре-

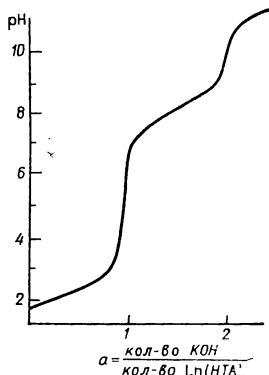


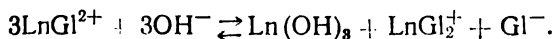
Рис. 12.1. Кривые рН-метрического титрования водного раствора среднего нитрилотриацетата неодима  $[\text{NdCl}_3] = [\text{K}_2\text{H}(\text{HTA})] = 0,01$  моль/л

деляют так называемое гидроксильное число — отношение числа грамм-ионов  $\text{OH}^-$ , присоединившихся к иону металла в буферной области, к числу грамм-ионов  $\text{Ln}^{3+}$  или числу молей  $\text{Ln}(\text{HTA})$ . Кроме того, по рН-метрическим кривым рассчитывают константу устойчивости (или константу образования) гидроксокомплексоната:

$$K_{\text{обр}} = [\text{Ln}(\text{HTA})(\text{OH})^-] / [\text{Ln}(\text{HTA})][\text{OH}^-].$$

К сожалению, не всегда рН-метрические кривые могут быть так просто расшифрованы, как для нитрилотриацетатов РЗЭ. Трудности возникают в трех случаях, когда: 1) средний комплексонат обладает низкой устойчивостью; 2) средний комплексонат чрезвычайно устойчив; 3) комплексообразование сопровождается выпадением осадков.

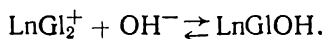
Если средний монокомплексонат имеет невысокую устойчивость, например  $pK < 6$ , то добавление щелочи к раствору такого комплекса вызывает его полное или частичное разрушение и образуется гидроксид. Например, так протекает взаимодействие со щелочью моноглицинатов РЗЭ ( $pK \sim 4$ ), которые можно рассматривать как простейшие комплексонаты РЗЭ:



При этом происходит диспропорционирование и наряду с гидроксидом РЗЭ образуются средние диглицинаты, обладающие большей устойчивостью (общая величина

$$K_{уст}^{общ} = [LnGl_2^+][Ln^{3+}][Gl^-]^2,$$

чем моноглицинаты. Следует отметить, что диглицинаты РЗЭ также реагируют со щелочью, образуя гидроксокомплексонаты



Кривая рН-метрического титрования таких систем носит сложный характер, поскольку является результатом наложения нескольких параллельно протекающих процессов. Поэтому расшифровка таких кривых очень трудоемка и не дает однозначных результатов.

Стремясь подавить диссоциацию малоустойчивых комплексонатов, образованных низкодентатными лигандами (например, глицин, иминодиуксусная кислота), с тем чтобы расширить рН-интервал устойчивости такого комплекса в растворе, исследователь вводит в систему избыток лиганда. При этом возникают новые сложности: незакомплексованный лиганд, как правило, при величинах рН, благоприятствующих комплексообразованию РЗЭ, сохраняет свою бетаиновую структуру (на азоте комплексона все еще находится протон). Поэтому добавление щелочи к системе, содержащей избыток лиганда, вызывает одновременно несколько эффектов: оттитровывание протона свободного лиганда, образование гидроксокомплексоната — производного монокомплекса, высших комплексов (например, ди- или триглицинатов) и, наконец, гидроксокомплексов — производных высших комплексонатов (например, для глицина —  $LnGl_2OH$ ). Таким образом, и при избытке лиганда рН-метрические кривые трудно расшифровывать.

Если средний комплексонат имеет высокую устойчивость, например, если это производные ЭДТК — РЗЭ ( $\lg K \geq 16$ ), то образование гидроксокомплексонатов наступает при очень высоких значениях рН, когда снятие рН-метрических кривых осложняется ошибками работы стеклянного электрода, и буферная область образования гидроксокомплекса накладывается на область кривой, отвечающей разведению щелочи титруемым раствором. В этих условиях расшифровка рН-метрических кривых также весьма затруднена, и поэтому исследование гидроксокомплексонатов, образованных полидентатными лигандами, целесообразно проводить методами, отличными от рН-метрического.

Осадкообразование в системе очень затрудняет снятие рН-метрических кривых, поскольку возникают неравновесные системы. Целесообразнее в этих условиях пользоваться снятием «точечных» кривых — каждой точке на рН-метрической кривой должен соответствовать отдельный раствор с определенным коли-

чеством добавленной к нему щелочи. Измеряя в серии таких растворов значение рН через определенные промежутки времени, исследователь может установить момент достижения равновесия и построить в достаточной мере «равновесную» рН-метрическую кривую.

Осадки, возникающие в системах с комплексонатами РЗЭ, могут иметь различную природу. Это могут быть плохо растворимые протонированные комплексы (например  $\text{HNd}(\text{ЭДТА}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Nd}(\text{ИМДА})$  ( $\text{НИМДА}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и др.), плохо растворимые средние комплексы (например средние гексаметилендиаминтетраацетаты состава  $\text{KNd}(\text{ГМТА}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) и, наконец, гидроксиды или плохо растворимые сильно запolyмеризованные гидроксокомплексоны (например  $\text{K}_{0,5n}[\text{Lp}(\text{ИМДА})(\text{ОН})_{4,5}]_n$ ).

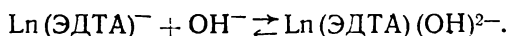
Таким образом, если идентификация осадка другими методами не производилась или в системе образуется сразу несколько нерастворимых соединений, расшифровка даже «равновесных» рН-метрических кривых вызывает серьезные затруднения.

Следует отметить, что и в простейших случаях, когда монокомплексоны достаточно устойчивы, образуют гидроксопроизводные в удобной для измерения области рН и в системе отсутствуют плохо растворимые соединения, анализ рН-метрических кривых все же достаточно сложен. Это связано с протеканием в растворах процессов полимеризации гидроксокомплексонов РЗЭ.

**б) Спектрография высокого разрешения** также может быть использована для изучения состава и устойчивости гидроксокомплексонов.

В качестве примера рассмотрим спектрографическое исследование гидроксоэтилендиаминтетраацетата неодима. Изучение этой системы рН-метрическим методом, как уже отмечалось выше, затруднено, поскольку вхождение гидроксила в координационную сферу среднего комплексоноата неодима происходит лишь при высоких значениях рН из-за большой прочности среднего комплексоноата.

Чтобы установить образование гидроксокомплексоноата, нужно проследить за изменениями в электронных спектрах поглощения при повышении рН раствора средних комплексов. Как видно из рис. 12.2, в спектре поглощения раствора  $\text{Nd}(\text{ЭДТА})^-$  вплоть до рН 12 имеется только одна полоса (4294 Å), отвечающая поглощению среднего монокомплексоноата  $\text{Nd}(\text{ЭДТА})^-$ , но при рН 12,2 происходит расщепление полосы поглощения: появляется компонента 4302 Å. Можно предположить, что протекает реакция



Однако для отнесения полосы 4302 Å следует построить кривую изоляричных серий (или насыщения). На рис. 12.3 изображена такая диаграмма, построенная по величинам оптической плотности полос поглощения комплексов  $\text{Nd}(\text{ЭДТА})^-$  (4294 Å — кривая I)



и предполагаемого гидроксокомплекса  $\text{Nd}(\text{ЭДТА})(\text{ОН})^{2-}$  (4302 Å — кривая 2). Из рис. 12.3 следует, что состав гидроксокомплекса, действительно, отвечает формуле  $\text{Nd}(\text{ЭДТА})(\text{ОН})^{2-}$ .

В табл. 12.1 приведены результаты расчета  $K_{\text{уст}}$  этого комплекса по данным рис. 12.3 с привлечением результатов рН-метрии. Как и следовало ожидать, судя по спектроскопическим данным (рис. 12.3) этот комплекс неустойчив ( $\lg K_{\text{уст}} = 1,78$ ), и нужен избыток ионов  $\text{ОН}^-$ , чтобы он мог быть зафиксирован. По-види-

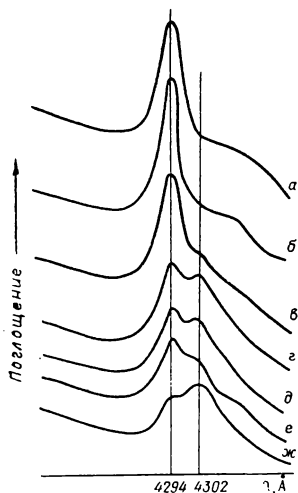
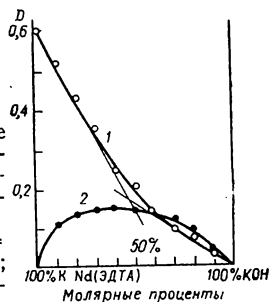


Рис. 12.2. Спектры поглощения водного раствора среднего и гидроксоэтилендиаминтетраацетатов неодима  
 $[\text{NdCl}_3] = [\text{K}_3\text{H}(\text{ЭДТА})] = 0,015$  моль/л; рН 9,1 (а); 11,1 (б); 12,0 (в); 12,2 (г); 12,3 (д); 12,5 (е); 12,8 (ж)

Рис. 12.3. Определение состава гидроксоэтилендиаминтетраацетата неодима методом изомолярных серий  
 $[\text{KNd}(\text{ЭДТА})] + [\text{KOH}] = \text{const} = 0,05$  моль/л;  
 1 —  $\lambda_{\text{max}} = 4294$  Å; 2 — 4303 Å



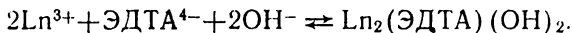
мому, вхождению гидроксила в координационную сферу иона РЗЭ препятствует отрицательный заряд комплекса.

К сожалению, нельзя быть уверенным в том, что спектрографический метод высокого разрешения всегда позволяет зафиксировать превращение среднего комплексоната в гидроксокомплексонат. Мы столкнулись с явлением спектрографической неразличимости средних высших и гидроксокомплексонатов при исследовании комплексов РЗЭ с ЭДДК. Оказалось, что комплексонаты  $\text{Ln}(\text{ЭДДА})$  и  $\text{Ln}(\text{ЭДДА})(\text{ОН})$  имеют одинаковые спектральные характеристики и примерно одинаковые условия образования, что чрезвычайно затрудняет их идентификацию. Расшифровка таких систем возможна лишь при сочетании нескольких методов исследования — рН-метрического, спектрального и препаративно-аналитического.

в) **Препаративно-аналитические методы** исследования также могут быть применены для изучения гидроксокомплексонатов РЗЭ, если эти соединения малорастворимы или кристаллизуются достаточно хорошо, чтобы быть выделенными из раствора.

Примером плохо растворимых гидроксокомплексонатов могут

быть обнаруженные и изученные нами полиядерные гидроксокомплексонаты, образующиеся по реакции



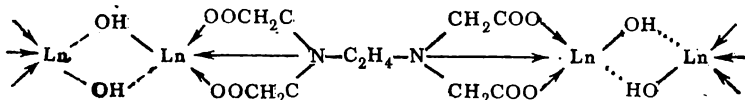
Эти осадки имеют консистенцию гидроксида и, по-видимому, сильно заподимеризованы за счет гидроксильных связей. Анализ выделенного из раствора и высушенного на воздухе комплекса  $Nd_2(\text{ЭДТА})(OH)_2 \cdot nH_2O$  на содержание РЗЭ, углерода и водорода хорошо совпадал с выводом о значении гидроксильного числа, сделанным из рН-метрических данных.

Таблица 12.1

Расчет  $K_{\text{обр}}$  комплекса  $[Nd(\text{ЭДТА})(OH)]^{2-}$  по спектрографическим и рН-метрическим данным

$[NdCl_3]$ , моль/л (исходная)	$[Nd(\text{ЭДТА})^-]$ , моль/л (по спектру)	$[Nd(\text{ЭДТА})(OH)^{2-}]$ , моль/л (по разности)	$[OH^-]$ , моль/л	$\lg K_{\text{обр}}$
0,0350	0,0255	0,0045	0,00199	1,94
0,0300	0,0185	0,0115	0,00355	1,36
0,0250	0,0145	0,0105	0,00794	1,96
0,0200	0,0100	0,0100	0,01259	1,76
0,0100	0,0500	0,0500	0,02512	1,59
$\overline{\lg K_{\text{обр}}} = 1,8 \pm 0,2$				

Примером хорошо кристаллизующегося гидроксокомплексоната могут быть гидроксоэтилендиаминдиацетаты РЗЭ состава  $Ln(\text{ЭДДА})(OH) \cdot nH_2O$ , упоминавшиеся выше. Эти соединения хорошо растворяются в воде и хорошо кристаллизуются при упаривании раствора. По-видимому, они имеют островную структуру — нет необходимости в полимеризации, поскольку число донорных атомов и хелатных циклов в молекуле  $Ln(\text{ЭДДА})(OH)$  достаточно велико. В то же время комплекс  $Ln_2(\text{ЭДТА})(OH)_2$ , несмотря на сходное число донорных атомов, приходящихся на один ион  $Ln^{3+}$ , вероятно, полимерен, поскольку хелатный этилендиаминовый цикл в нем разомкнут



## 2. Условия образования, строение и свойства гидроксокомплексонатов РЗЭ

Как известно, условия образования и строение гидроксокомплексонатов зависят от дентатности лиганда. На самом деле,

если комплексон имеет низкую дентатность, то в образуемом им монокомплексонате используется лишь часть мест в координационной сфере иона  $Ln^{3+}$ , гидратная сфера акваиона РЗЭ в известной мере остается незатронутой, что способствует координации  $OH^-$ . Низкодентатные лиганды, как правило, имеют и невысокий заряд. Поэтому образуемые ими монокомплексонаты оказываются либо катионами, либо нейтральными комплексами. Понятно, что такие комплексонаты представляют собой меньшее препятствие для вхождения ионов  $OH^-$  в координационную сферу  $Ln^{3+}$ , чем анионные комплексы, образованные полидентатными комплексонами. В последнем случае, кроме электростатических препятствий могут возникнуть еще и пространственные затруднения, если ион комплексона или несколько таких ионов (в высших комплексах) занимают все координационные места в окружении иона  $Ln^{3+}$ . Тогда образованию гидроксокомплексоната должно предшествовать высвобождение части донорных групп из координационной сферы  $Ln^{3+}$ , что, конечно, делает условия образования гидроксокомплексоната более жесткими.

Все это приводит к тому, что в ряду монокомплексонатов РЗЭ, образованных лигандами возрастающей дентатности, значенные рН раствора, в котором начинает обнаруживаться гидроксокомплексонат, сильно возрастает.

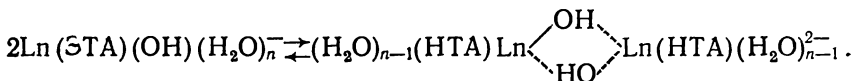
Лиганд	GI	ИМДА <sup>2-</sup>	НТА <sup>3-</sup>	ЭДДА <sup>2-</sup>	ЭДТА <sup>4-</sup>	ДТПА <sup>5-</sup>
Дентатность лиганда	2	2	4	4	6	8
рН образования гидроксокомплексоната	≥6	≥6,5	≥7	>8	>12	не образуется до рН >13

Устойчивость гидроксокомплексонатов в том же ряду падает. Например, величины  $\lg K_{уст} Nd (НТА) (OH)^-$  и  $Nd (ЭДТА) (OH)^{2-}$  равны соответственно 6,1 и 1,8.

Мы уже говорили о том, что структура гидроксокомплексонатов может быть как островной, так и полимерной, в зависимости от геометрии лиганда и степени насыщенности координационной сферы иона РЗЭ. Свойства гидроксокомплексонатов, в частности растворимость, в полной мере определяются их строением. Гидроксокомплексонаты с островной структурой могут быть получены в кристаллическом состоянии, например  $Ln (ЭДДА) (OH)$ . Полимерные гидроксокомплексонаты либо образуют плохо растворимые соединения гидроксидного типа, либо, если степень полимеризации невелика, дают растворы, медленно стареющие и застывающие в виде желе. Быстрое упаривание таких растворов приводит к образованию рентгеноаморфных стекол.

### 3. Полимеризация гидроксокомплексонатов в водных растворах

Склонность многих гидроксокомплексонатов РЗЭ и других металлов к полимеризации, в том числе и в растворах, обусловлена координационной ненасыщенностью ионов-комплексобразователей в указанных комплексонатах, а также не полностью использованными донорными возможностями гидроксила, входящего в состав мономерного гидроксокомплексоната. Образование гидроксильных мостиковых связей можно представить как результат замещения гидратной воды в координационной сфере мономерного гидрокомплексоната на гидроксил, уже принадлежащий другому иону гидроксокомплексоната. Например, это происходит в случае гидроксонитрилотриацетатов РЗЭ



Изучение процессов полимеризации, протекающих в растворе, необходимо для правильного описания состояния растворов. Кроме того, зная свойства полимеров, можно более полно представить себе строение исходных средних комплексонатов, растворенных в воде. В частности, можно оценить внутрисферный гидратный состав средних комплексонатов в растворах. Последнее очень важно, поскольку практически отсутствуют методы, позволяющие проследить изменение строения растворенных комплексов данного состава в ряду РЗЭ. Такое исследование, в свою очередь, необходимо для анализа причин неодинакового хода  $K_{\text{уст}}$  комплексонатов в ряду РЗЭ.

Методика определения внутрисферного гидратного состава посредством оценки степени полимеризации комплексонатов была разработана в МГУ на примере комплексов с ЭДТК Fe (III), Al (III) и Cr (III) и затем была перенесена на комплексонаты РЗЭ. Выбор соединений Fe, Al, Cr (III) в качестве моделей обусловлен тем, что подробно изучено их строение и оценен состав внутренней координационной сферы.

В частности, было установлено, что комплексонат Fe (III) в водных растворах содержит две молекулы воды в координационной сфере, тогда как комплексонаты Cr (III) и Al (III) — только одну молекулу воды.

Из рис. 12.4, а, б, в видно, что буферная область образования гидроксокомплексоната Al (III) и Cr (III) незначительно смещается с разведением раствора, в то время как положение буферной области образования гидроксокомплексоната железа сильно зависит от концентрации исходного раствора.

Расчет  $K_{\text{обр}}$  гидроксокомплексонатов по рН-метрическим кривым, соответствующим различному разведению, показал, что в

случае комплексонатов Cr (III) и Al (III) сходимость величин  $K_{обр}$ , рассчитанных для разных разведений, вполне удовлетворительна, тогда как для комплексоната Fe (III) наблюдается заметное изменение величин  $K_{обр}$  с разведением. Разница в характере взаимодействия со щелочью Fe (ЭДТА) — с одной стороны, и

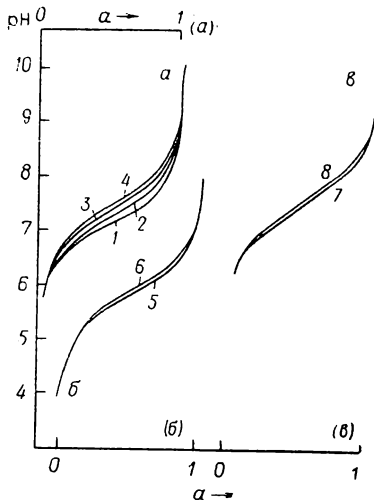


Рис. 12.4. Кривые pH-титрования растворов:  
 а — NaFe(ЭДТА); б — Al(ЭДТА); в —  $[M^{III}(ЭДТА)] = 0,1$  моль/л (1, 5, 7); 0,01 (4, 6, 8); 0,041 (2); 0,0168 (3); 20°C;  $\mu = 0,1$  (KCl)

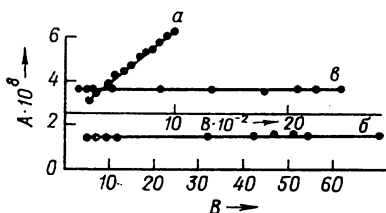


Рис. 12.5. График зависимости  $\frac{[H^+](T_{он} + [H^+] - [OH^-])}{[M^{III}(ЭДТА)]}$  от  $\frac{2[M^{III}(ЭДТА)]}{[H^+]}$  для а — Fe (III); б — Al (III); в — Cr (III)

Al (ЭДТА) — или Cr (ЭДТА) — с другой, хорошо заметна (рис. 12.4, а, б, в).

Из данных Мартелла и Густавсона следовало, что гидроксокомплексы железа (III) образуют димеры  $[Fe(ЭДТА)(OH)]_2^{4-}$ . Мы предположили, что смещение кривых pH-титрования в случае комплексоната  $Fe^{3+}$  связано именно с димеризацией гидроксоэтилендиаминтетраацетата  $Fe^{3+}$ .

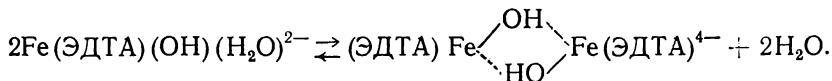
Математическая обработка полученных нами результатов pH-титрования показала, что зависимость  $\frac{[H^+](T_{он} + [H^+] - [OH^-])}{[Fe(ЭДТА)]}$  от  $\frac{2[Fe(ЭДТА)]}{[H^+]}$ , как видно из рис. 12.5, а, описывается прямой наклонной линией, что находится в хорошем соответствии с данными Мартелла. Для гидроксокомплексонатов Al (III) и Cr (III) аналогичная зависимость (рис. 12.5, б, в) также оказалась прямолинейной, однако отвечающие ей прямые в данном случае параллельны оси абсцисс. Этот факт позволяет сделать заключение об отсутствии полимеризации гидроксокомплексонатов хрома и алюминия.

Можно утверждать поэтому, что значительное смещение pH-кривых с разведением, характерное для комплексоната Fe (III), происходит вследствие полимеризации. Напротив, малое смещение pH-кривых с разведением, характерное для Al (ЭДТА)  $(OH)^{2-}$  и

Сг (ЭДТА) (ОН)<sup>2-</sup>, свидетельствует о наличии в растворе только мономеров.

Результаты спектрофотометрического изучения гидроксокомплексонатов Fe<sup>3+</sup> и Сг<sup>3+</sup> хорошо соответствуют рН-метрическим данным: для комплексоната железа обнаруживаются две гидроксоформы с разными спектральными характеристиками, а для комплексоната хрома — только одна.

Было показано, что гидроксокомплексонат Fe (III) подвергается димеризации, тогда как гидроксопроизводные хрома и алюминия мономерны, что можно объяснить тем, что комплексонат Fe (III) в водных растворах включает две молекулы воды в координационную сферу, как это было установлено другими методами, тогда как хром и алюминий — только одну молекулу воды. Таким образом, в щелочных растворах имеет место процесс



Наличие в координационной сфере растворенных в воде комплексонатов Сг (III) и Al (III) только одной молекулы воды делает невозможной димеризацию их гидроксопроизводных<sup>1</sup>.

Можно сформулировать, следовательно, такой критерий: процесс образования гидроксокомплексонатов металлов сопровождается полимеризацией в том случае, когда во внутреннюю координационную сферу среднего комплексоната входит больше чем одна молекула воды. При наличии же в координационной сфере только одной молекулы воды полимеризация гидроксопроизводных комплексонатов металлов не происходит.

Таким образом, анализ рН-метрических кривых в благоприятных случаях позволяет судить о гидратном составе внутренней сферы комплексонатов металлов.

Найденный критерий применен нами для оценки степени гидратации ионов редкоземельных элементов в водных растворах нитрилтриацетатов этих металлов. Рассмотренный выше метод позволил обнаружить изменение степени гидратации растворенных средних нитрилтриацетатов в ряду РЗЭ, т. е. в конечном счете проследить изменение их строения в ряду РЗЭ, относительно которого ранее были сделаны предположения, основанные на результатах исследования твердых гидратов нитрилтриацетатов РЗЭ. С этой целью было проведено рН-метрическое изучение процесса гидролиза этих соединений.

Как видно из рис. 12.6 и 12.7, где в качестве примера приведены кривые рН-титрования щелочью Nd (НТА) и Ho (НТА), разведение существенно смещает величину рН буферной области в

<sup>1</sup> Единственная молекула H<sub>2</sub>O в координационной сфере среднего комплексоната превращается в гидроксил, а возникновение двойного гидроксильного мостика исключается из-за отсутствия других молекул H<sub>2</sub>O, способных замещаться на OH<sup>-</sup>.

сторону больших значений, что может быть результатом протекания полимеризационных процессов, как это было показано выше на примере комплексов железа с ЭДТК. Зависимость, характеризующая протекание димеризации в растворах  $\text{Nd}(\text{ОН}) (\text{НТА})^-$ ,

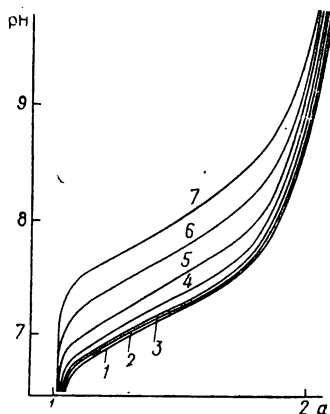


Рис. 12.6. Кривые рН-метрического титрования растворов  $\text{Nd}(\text{HTA})^0$  при разных разведениях:  $[\text{Nd}(\text{HTA})]$  моль/л=0,1 (1); 0,064 (2); 0,050 (3); 0,041 (4); 0,0262 (5); 0,0107 (6); 0,003 (7).  $t=20^\circ\text{C}$ ;  $\mu=0,3$  (KCl)

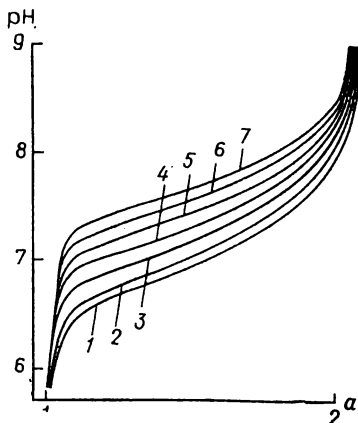


Рис. 12.7. Кривые рН-метрического титрования растворов  $\text{Ho}(\text{HTA})^0$  при разных разведениях:  $[\text{Ho}(\text{HTA})]$  моль/л=0,1 (1); 0,064 (2); 0,050 (3); 0,041 (4); 0,0262 (5); 0,0107 (6); 0,003 (7).  $t=20^\circ\text{C}$ ;  $\mu=0,3$  (KCl)

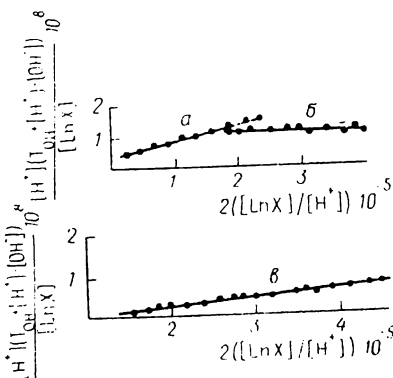


Рис. 12.8. График зависимости  $\frac{[\text{H}^+](T_{\text{он}} + [\text{H}^+] - [\text{ОН}^-])}{2[\text{Ln}(\text{HTA})][\text{H}^+]}$  от  $\frac{2[\text{LnX}]}{[\text{H}^+]}$  для а, б —  $\text{Nd}(\text{HTA})$  и в —  $\text{Ho}(\text{HTA})$

графически выражается двумя прямыми (рис. 12.8). Для разбавленных растворов ( $<0,05 \text{ M}$ ) прямая имеет наклон (т. е. в системе идет димеризация) и отсекает на оси ординат отрезок численно равный  $K_{\text{обр}} \text{Lp}(\text{HTA})(\text{ОН})^-$ . Для концентрированных растворов (0,1—0,05 M) зависимость выражается прямой, параллельной оси абсцисс ( $K_{\text{обр}} \text{Lp}_2(\text{HTA})_2(\text{ОН})_2^{2-} = 0$  и, следовательно, гидроксокомплексонат неодима не подвергается димеризации). Аналогично производному неодима ведет себя гидроксокомплексонат лантана.

Для НТК-комплексов РЗЭ от Sm до Lu исследуемая зависимость (на рис. 12.8 показана на примере Ho (НТА)) описывается для растворов изученных концентраций одной прямой наклонной линией, что говорит о протекании в растворах процесса димеризации гидроксопроизводных.

Согласно сформулированному выше критерию можно предположить, что в состав гидратной сферы нитрилотриацетатов La и Nd в концентрированных растворах входит только одна молекула воды, вследствие чего димеризация их гидроксопроизводных не имеет места. При переходе к разбавленным растворам соединения La (НТА) и Nd (НТА) претерпевают структурную перестройку: во внутреннюю координационную сферу дополнительно входит еще одна молекула воды. В результате в растворах La (ОН) (НТА) и Nd (ОН) (НТА) с концентрацией  $< 0,05$  протекает процесс димеризации.

Из-за присутствия в растворах комплексонов La и Nd различных гидратных форм  $L_n$  (НТА) рН-метрические кривые смещаются с разведением неравномерно: в концентрированных растворах их смещение незначительно, в разбавленных — сильное (см. рис. 12.6).

Для нитрилотриацетатов Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu наблюдается равномерное смещение рН-метрических кривых с разведением, что указывает на протекание только одного процесса.

Наличие на графике зависимости  $[H^+]$  ( $T_{OH} + [H^+] - [OH^-]$ )/[La (НТА)] от  $2 [L_n (НТА)]/[H^+]$  лишь одной прямой с наклоном к оси абсцисс, не равным нулю, говорит о возникновении в растворах димерных гидроксокомплексонов при всех исследованных концентрациях (от Sm до Lu). По-видимому, во внутреннюю координационную сферу ионов РЗЭ от Sm до Lu в нитрилотриацетатах при всех разведениях входят две или больше молекул воды.

Эти выводы хорошо согласуются со способностью  $L_n$  (НТА) легких РЗЭ к образованию гидратных изомеров. Так, были описаны кристаллогидраты Nd (НТА)  $\cdot 3H_2O$  как с одной, так и с двумя молекулами воды во внутренней координационной сфере. В то же время  $L_n$  (НТА) тяжелых РЗЭ в кристаллическом состоянии всегда содержат во внутренней координационной сфере две молекулы воды, что находится в полном соответствии с полученными нами рН-метрическими данными.

Для подтверждения правильности представлений о процессе образования гидроксонитрилотриацетатов было изучено влияние неводного растворителя на степень внутрисферной гидратации комплексного иона в растворе (с помощью определения степени полимеризации гидроксокомплексонов).

Мы полагаем, что введение органического растворителя уменьшит степень гидратации ионов РЗЭ и, следовательно, сделает менее вероятными полимеризационные процессы. Действи-



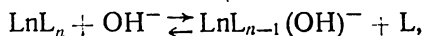
тельно, как показало проведенное нами исследование рН-метрических характеристик водно-спиртовых растворов нитрилотриацетатов трехвалентных La, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er и Yb с помощью разработанного критерия, в исследованных растворах образуются лишь моногидроксиокомплексонаты, что соответствует наличию в нейтральных растворах моногидратов комплексонатов. Видимо, при добавлении спирта происходит вытеснение второй молекулы воды из внутренней координационной сферы  $[Ln(HTA) \cdot 2H_2O]$ . Можно предполагать, что введение спирта уменьшает число молекул внутрисферной воды в растворенных комплексонатах РЗЭ, т. е. происходит частичная пересольватация с замещением молекул воды молекулой спирта.

Хотя этот метод позволяет в ряде случаев получить интересные результаты, он не универсален. Его применимость ограничена обязательным выполнением двух условий: гидроксо соединения должны быть растворимы и образовываться в невысокой области рН. В частности, попытка изучения гидроксокомплексонатов РЗЭ с ЭДТК была неудачной, поскольку буферная область образования гидрокомплексонатов оказалась слишком высоко лежащей.

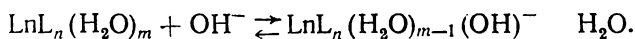
#### 4. Механизм образования гидроксокомплексонатов РЗЭ

Как и любой другой гидролитический процесс, реакция образования гидроксокомплексонатов РЗЭ может рассматриваться с двух точек зрения: 1) как результат вхождения гидроксила извне в координационную сферу РЗЭ (с вытеснением гидратной воды или с замещением части лигандов); 2) как результат нейтрализации внутрисферной воды гидроксильными ионами, пришедшими извне.

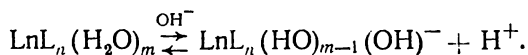
З а м е щ е н и е



или



Н е й т р а л и з а ц и я



Насколько известно, вопрос о возможности экспериментального распознавания этих двух механизмов в литературе не рассматривался (см. раздел о проблеме амфотерности).

Впрочем, если рассматривать гидролиз комплексонатов с первой точки зрения, можно ожидать, что замещение воды на гидро-

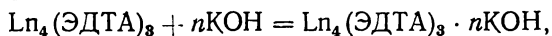
ксил будет протекать легче у легких РЗЭ, где обменные процессы всегда идут с большей скоростью из-за меньшей прочности координационной связи (ион-дипольного взаимодействия  $Ln^{3+}-H_2O$ ). Напротив, нейтрализация воды в координационной сфере должна облегчаться у тяжелых лантанидов, более «кислая», чем в случае легких лантанидов. Вероятно, комплексообразование РЗЭ с комплексонами должно усиливать первый процесс — замещение на гидроксил, если лиганд полидентатен и высокозаряжен, а комплекс прочен. Напротив, механизм гидролиза малопрочных комплексов, образованных лигандами низкой дентатности, вероятно, ближе к механизму нейтрализации, предполагаемому для свободных акваионов.

Целесообразно проводить экспериментальное исследование процессов гидролиза в следующем направлении. Если при прочих равных условиях гидролиз комплексонатов легких лантанидов протекает в более мягких условиях (при малой концентрации  $OH^-$ ), то это гидролиз-замещение. Если зависимость обратная, легче гидролизуются комплексы тяжелых РЗЭ, то это гидролиз-нейтрализация.

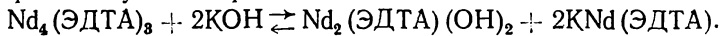
## 5. Практическое использование гидроксокомплексонатов РЗЭ

Сейчас можно назвать только две работы, в которых отмечалась возможность практического использования гидроксокомплексонатов РЗЭ.

а) **Полиядерные гидроксоэтилендиаминтетраацетаты РЗЭ.** Исследование реакции

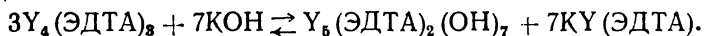


выполненное в МГУ Мартыненко с сотрудниками показало, что она протекает по-разному, в зависимости от положения РЗЭ в ряду лантанидов. Для цериевых РЗЭ (например для неодима) характерен следующий процесс:



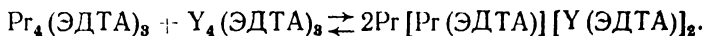
Полиядерный или по крайней мере двоядерный комплекс  $Nd_2(ЭДТА)(OH)_2$  выпадал в осадок, а соль  $KNd(ЭДТА)$  оставалась в растворе.

Обработка щелочью растворов, содержащих комплекс  $Ln_4(ЭДТА)_3$ , образованный иттриевыми РЗЭ, не приводила к выпадению осадка. При этом (например для иттрия) протекала реакция



Казалось, что обработка щелочью смеси, например  $Y_4(ЭДТА)_3$  и  $Pt_4(ЭДТА)_3$  не приведет к удовлетворительному разделению смеси иттрий — празеодим, поскольку в такой системе должно установиться равновесие, в результате которого практически весь

иттрий будет закомплексован, а на «внешней сфере» комплекса  $\text{Ln}[\text{Ln}(\text{ЭДТА})]_3$  окажется преимущественно празеодим



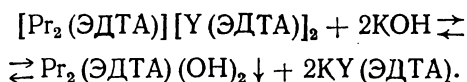
Можно было предполагать, что гидроксокомплексонат (осадок), выпавший в такой системе, будет содержать как празеодим, так и иттрий. На практике оказалось, однако, что почти весь празеодим переходит в осадок, а почти весь иттрий остается в растворе (табл. 12.2).

Таблица 12.2

Разделение смеси Pr — Y осаждением  $\text{Pr}_2(\text{ЭДТА})(\text{ОН})_2$

Объект анализа	Содержание, мол. %			
	I опыт		II опыт	
	Pr	Y	Pr	Y
Исходный раствор	50	50	30	60
Осадок	основа	5	основа	5
Фильтрат	7	основа	3	основа

Из табл. 12.2 следует, что практически реализовалась реакция



Поэтому большая часть празеодима оказалась в осадке, а иттрия — в растворе. Мы объяснили предпочтительное вхождение празеодима в гидроксокомплексонат тем, что комплекс  $\text{Pr}(\text{ЭДТА})^-$  как менее прочный, чем  $\text{Y}(\text{ЭДТА})^-$ , в большей мере склонен образовать в растворе полиядерные соединения  $\text{Ln}_2(\text{ЭДТА})^{2+}$ , чем иттрий. Добавление щелочи к системе только фиксирует образование в растворе полиядерных комплексов цериевых РЗЭ, выделяя их в виде осадков.

Позднее было доказано другими методами (спектрография, ионный обмен и др.), что, действительно, комплексы  $[\text{Ln}(\text{ЭДТА})^-]$  тяжелых лантанидов практически не закомплексовывают внешнесферные ионы  $\text{Ln}^{3+}$ . Такие же комплексы цериевых РЗЭ распределяют свой комплексон между двумя ионами  $\text{Ln}^{3+}$ , по-видимому, с размыканием этилендиаминового цикла. Проявление такой способности и обуславливает специфические свойства полиядерных гидроксокомплексонатов цериевых РЗЭ: осаждается не смешано-металльный полиядерный комплекс, а гидроксокомплексонат, включающий только цериевые РЗЭ.

Поскольку комплекс с ЭДТК широко используется в практике разделения смесей РЗЭ, фракционное осаждение гидроксокомплексонатов РЗЭ с ЭДТК может оказаться полезным способом

группового разделения смесей цериевых и иттриевых РЗЭ без дополнительного расхода дорогостоящих реактивов.

Можно рекомендовать следующую простую методику для разделения смесей цериевых и иттриевых РЗЭ. К раствору смеси хлоридов РЗЭ добавить столько раствора солей ЭДТК, чтобы были закомплексованы все иттриевые и половина цериевых РЗЭ. Затем добавлением щелочи довести рН раствора до 6,5—7,0 (бу-

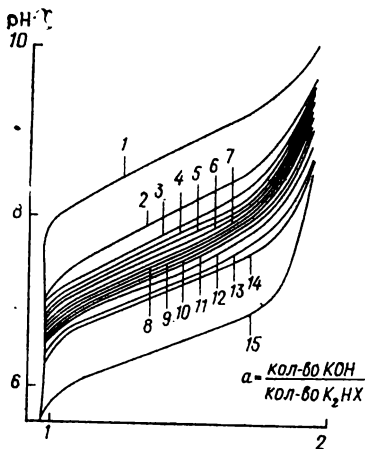


Рис. 12.9. Кривые рН-метрического титрования растворов мононитратотриацетатов РЗЭ, где 1 — Ln=La, 2 — Ce, 3 — Pr, 4 — Nd, 5 — Sm, 6 — Eu, 7 — Gd, 8 — Y, 9 — Tb, 10 — Ho, 11 — Er, 12 — Tu, 13 — Yb, 14 — Lu, 15 — Sc;  $t=20^{\circ}\text{C}$ ;  $\mu=0,2(\text{KNO}_3)$

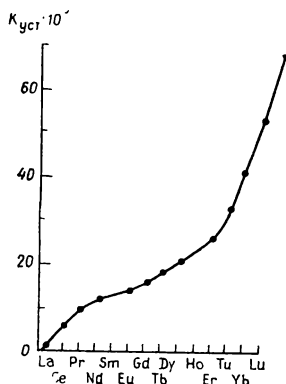


Рис. 12.10. Зависимость  $\lg K_{\text{обр}} \text{Ln}(\text{HTA})\text{OH}^-$  от атомного номера РЗЭ

ферная область образования полиядерных гидросокомплексонатов). Выпавший осадок, содержащий гидросокомплексонаты РЗЭ цериевой подгруппы, отделить от раствора, содержащего средние комплексонаты РЗЭ иттриевой подгруппы. Осадок можно легко растворить добавлением любой кислоты, в том числе ЭДТК. Полученные таким образом растворы комплексонатов РЗЭ цериевой и иттриевой подгруппы могут быть использованы без доработки для дальнейшего разделения на индивидуальные РЗЭ как методом ионообменной хроматографии, так и методом экстракции (например, с ТБФ).

б) Гидроксонитратотриацетаты РЗЭ. В МГУ было показано (рис. 12.9), что буферная область образования гидросокомплексонатов равномерно смещается по ряду РЗЭ таким образом, что превращение средних Ln(HTA) в гидросоединения Ln(HTA)(OH)<sup>-</sup> происходит при наиболее низком значении pH у

производных Lu, Sc, а при наиболее высоком значении рН — у производных La, Ce, Pr.

Разница в величинах  $K_{обр}$  Ln (НТА) (ОН)-соседних РЗЭ, как видно из рис. 12.9 и 12.10, довольно велика и особенно существенна для иттриевых РЗЭ. По-видимому, представляет определенный интерес использование Ln (ОН) (НТА)-при ионообменном разделении смесей РЗЭ, особенно если учесть, что разница в величинах  $K_{уст}$  Ln (НТА) соседних РЗЭ иттриевой подгруппы слишком мала для получения хорошего разделения.

## Глава 13

# КОМПЛЕКСЫ РЗЭ, ОБРАЗОВАННЫЕ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИМИ КОМПЛЕКСОНАМИ

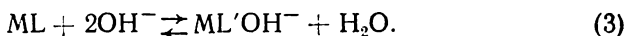
Введение в молекулу комплексона дополнительных функциональных групп приводит в ряде случаев к повышению устойчивости комплексов и проявлению лигандами селективного действия. Наибольший эффект стабилизации комплекса наблюдается при введении функциональной группы в  $\beta$ -положение алифатического и орто-положение ароматического радикалов по отношению к иминодиацетатной группе. Такое расположение донорных атомов обеспечивает возможность замыкания наиболее устойчивого пятичленного хелатного цикла.

Среди полифункциональных комплексобразующих реагентов особую роль играют комплексы с оксигруппами. Кислород гидроксил-иона обладает высоким отрицательным зарядом, имея две, а если ОН-группа находится в диссоциированном состоянии, — три неподделенные пары электронов. В связи с этим гидроксил обладает высокой способностью к координации катионами. Наличие в структуре комплексона универсально действующих тридентатных иминодиацетатных группировок и монодентатного гидроксила оказывает существенное влияние на прочность образуемых комплексов и специфику хелатообразования. Эти «гибридные» комплексобразующие соединения сочетают в себе одновременно структурные элементы amino- и оксикислот, а значит, в какой-то мере и их свойства.

Несмотря на значительное число исследований, посвященных синтезу этих соединений и изучению их комплексобразующих свойств, вопрос об участии гидроксила в координации остается до настоящего времени дискуссионным, а механизм комплексобразования не всегда ясен.

Рассмотрение литературных данных дает возможность сделать вывод, что, вероятно, гидроксил участвует в координации иона металла, однако в большинстве случаев нет прямых доказательств этого. Особенно трудно обнаружить депротонизацию гидроксиль-

ных групп при их координации катионами (даже если комплексообразование протекает в щелочных средах). Поэтому вопрос о строении гидроксилсодержащих комплексонатов остается открытым. В щелочных растворах может происходить либо диссоциация (1) спиртовой группы, либо присоединение к катиону металла гидроксильной группы из воды (2) с образованием гидроксокомплекса, либо оба процесса одновременно (3)

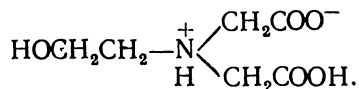


В связи с тем что комплексообразование в сильно щелочной области трудно зафиксировать потенциометрически, многие авторы не проводят титрования в щелочной области и расчет  $K_{уст}$  комплексов ведется без учета диссоциации координированного гидроксила. Это приводит к заниженным значениям  $K_{уст}$  средних комплексов и неправильному выводу о механизме комплексообразования.

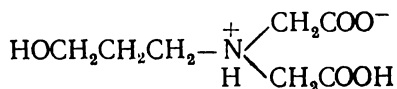
Возможность координации гидроксила в значительной степени зависит от природы катиона-комплексообразователя. Очевидно, что свойства и поведение комплексонов, содержащих OH-группы, различаются в зависимости от их принадлежности к алифатическому или ароматическому ряду из-за особенностей поведения спиртового и фенольного гидроксила.

## 1. Примеры гидроксилсодержащих комплексонов, их кислотно-основные свойства

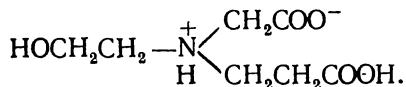
а) Гидроксил-производные иминодиуксусной кислоты. Одним из наиболее изученных комплексонов, содержащих оксиалкильную группу, является гидроксипропилиминодиуксусная кислота (ГЭИМДК), которая рассматривается как модель



Близки к ГЭИМДК по строению 3-оксипропилиминодиуксусная кислота (ОПИМДК)



и 2-оксиэтилимнодипропионовая (ОЭИМДПК)



ГЭИМДК — трехосновная кислота, две ступени диссоциации которой четко фиксируются потенциометрически. Диссоциация третьего, спиртового протона происходит только в сильнощелочной среде.

В табл. 13.1 приведены константы кислотной диссоциации гидроксилсодержащих комплексонов. Для сравнения приведены также значения  $pK$  диссоциации ИМДК и НТК. Эти данные взяты

Таблица 13.1

Отрицательные логарифмы констант диссоциации гидроксилсодержащих комплексонов, ИМДК и НТК

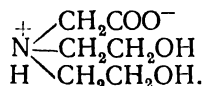
$pK$	ИМДК	НТК	ГЭИМДК	ОПИМДК	ОЭИМДПК
$pK_1$	2,54	1,89	1,96	2,06	3,93
$pK_2$	9,12	2,49	8,78	9,24	8,91
$pK_3$	—	9,73	13,70	—	—

из работ Шварценбаха с сотрудниками, за исключением значения  $pK_3$  ГЭИМДК, которое определено Жадановым. Значение  $pK_3$  содержит, вероятно, значительную ошибку, поскольку титрование спиртового протона протекает лишь в сильнощелочных средах ( $pH \sim 12$ ), где точное измерение  $pH$  затруднено.

Наличие в ГЭИМДК оксиэтильной группировки понижает величину первой константы диссоциации кислоты по сравнению с ИМДК (на 0,5 ед.  $pK$ ), однако не в такой степени, как введение метиленкарбоксила (НТК). Значение  $pK_2$  у ГЭИМДК ниже, чем у ИМДК ( $\Delta pK \approx 0,3$ ), поскольку оксиэтильная группа, обладая индукционным эффектом, понижает основность (повышает кислотность) атома азота, и диссоциация протекает более легко.

Включение в оксиалкильный радикал добавочной метиленовой группы (ОПИМДК) приводит к значительному затуханию индукционного эффекта гидроксильной группы, поэтому основность атома азота ОПИМДК и ИМДК практически одинакова.

На примере диэтанолглицина (N, N-ди-2-оксиэтил)амин-N-уксусной кислоты) можно видеть влияние сочетания в молекуле комплексона двух оксиэтильных групп с одной карбоксильной

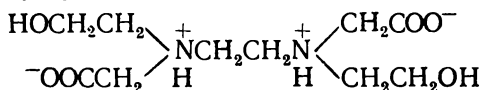


На кривой  $pH$ -метрического титрования этого комплексона наблюдается одна площадка, отвечающая нейтрализации только

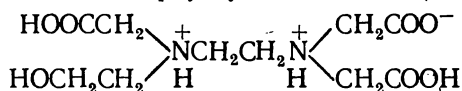


бетаинового протона ( $pK=8,02$ ). Такое значительное понижение основности атома азота по сравнению с глицином ( $pK=9,78$ ) обусловлено, вероятно, не только индукционным эффектом оксиалкильных групп, но и возможностью образования водородных связей между гидроксильными группами и азотом, что облегчает процесс диссоциации бетаинового протона.

**б) Гидроксил-производные этилендиаминтетрауксусной кислоты.** При замещении карбоксилалкильных групп в ЭДТК оксиалкильными был получен ряд комплексобразующих соединений, наиболее важными из которых являются: N, N'-ди-2-оксиэтил-этилендиаминдиуксусная кислота ГЭЭДДК



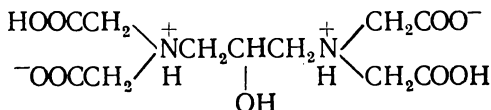
и 2-оксиэтилэтилендиаминтриуксусная кислота (ГЭЭДТК)



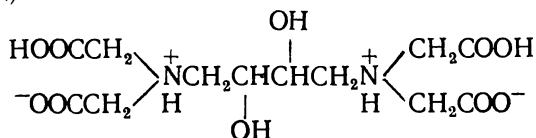
Замещение ацетатной группы в ЭДТК на оксиэтильную снижает основность связанного с ней атома азота, что видно из сравнения констант диссоциации, приведенных в табл. 13.2.

**в) Производные полиметилendiаминтетрауксусных кислот.** Известен ряд производных полиметилendiаминтетрауксусных кислот, дентатность которых увеличена за счет гидроксильных групп, присоединенных к основной алифатической углеводородной цепи. К ним относятся, например:

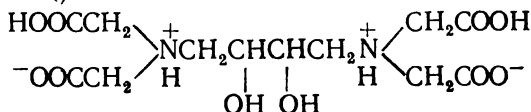
2-окси-1,3-диаминпропан-N, N, N', N'-тетрауксусная кислота (2-ОПДТК)



DL-2,3-диокси-1,4-диаминбутан-N, N, N', N'-тетрауксусная кислота (DL-ДОБТК)



мезо-2,3-диокси-1,4-диаминбутан-N, N, N', N'-тетрауксусная кислота (мезо-ДОБТК)



pH-метрическое изучение кислотно-основных свойств этих комплексонов показало, что их кривые нейтрализации практически одинаковы: наблюдаются буферные области титрования только четырех протонов, протоны гидроксильных групп нейтрализуются при очень высоких значениях pH, что указывает на сходство кислотно-основных свойств этих комплексонов.

Таблица 13.2

Константы кислотной диссоциации гидроксилсодержащих комплексонов

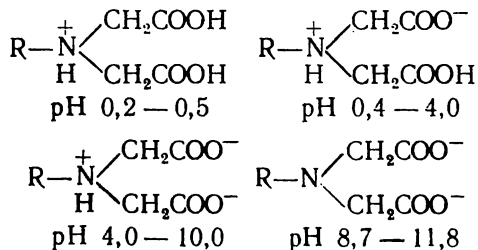
$pK$	ЭДТК	ГЭЭДТК	ГЭЭДДК
$pK_1$	2,00	2,64	4,70
$pK_2$	2,67	5,33	8,60
$pK_3$	6,13	9,73	—
$pK_4$	10,26	—	—

На основании ИК-спектроскопических, pH-метрических исследований, а также по аналогии с диссоциацией полиаминополикарбонатовых и оксикислот Дятлова с сотрудниками предполагают следующий порядок диссоциации этих соединений: первыми диссоциируют два атома водорода карбоксила, затем бетаиновых и последними — атомы водорода гидроксильных групп. Константы диссоциации комплексонов, рассчитанные путем математической обработки кривых нейтрализации, приведены в табл. 13.3.

## 2. Строение комплексонов

ИК-спектроскопические данные из литературы указывают на бетаиновое строение протонированных форм гидроксилсодержащих комплексонов в растворе и в твердом состоянии.

Накамото установил, что в растворе в зависимости от pH существуют следующие формы оксиалкилиминодиуксусных кислот:



Проведенные в МГУ ИК-спектроскопические исследования твердых ГЭИМДК и ГЭЭДТК также показали, что и комплексоны, и их кислые соли имеют бетаиновое строение. Однако большая

Константы кислотной диссоциации гидроксилсодержащих комплексонов

$pK$	ЭДТК	2-ОПДТК	1-ОПДТК	DL-ДОБТК	Мезо-ДОБТК
$pK_1$	2,00	2,13	2,45	2,2	2,2
$pK_2$	2,67	2,58	3,38	3,18	3,18
$pK_3$	6,13	7,00	5,68	7,52	7,52
$pK_4$	10,26	9,60	9,80	9,26	9,26
$pK_5$	—	11,00	10,98	11,20	11,20
$pK_6$	—	—	—	11,75	11,75

разница в ИК-спектрах поглощения этих комплексонов, ИМДК и ГЭЭДТК, особенно в области поглощения связей С—О, свидетельствует о значительных различиях в строении ИМДК, ЭДТК и их гидроксилсодержащих производных (рис. 13.1). Эти различия, вероятно, связаны с особенностями системы водородных связей в гидроксилсодержащем комплексе и его производных. В частности, гидроксилсодержащие комплексы могут образовывать межмолекулярные водородные связи типа

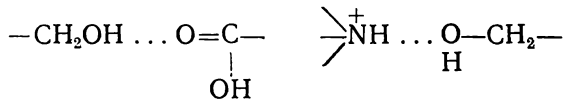
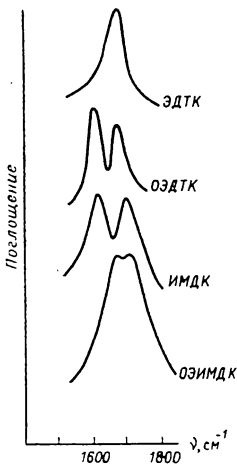


Рис. 13.1. ИК-спектры некоторых твердых гидроксилсодержащих комплексонов в области 1500—1800  $\text{см}^{-1}$

### 3. Комплексообразование в растворах

а) Гидроксиэтилиминодиуксусная кислота. Наличие в комплексе ГЭИМДК гидроксильной группы, как указывалось выше, приводит к уменьшению основности атома азота по сравнению с ИМДК. Это должно сопровождаться уменьшением комплексообразующей способности ГЭИМДК, если этот комплексон проявляет дентатность, равную трем. Если же предположить, что рассматриваемый комплексон четырехдентатен и координация гидроксила сопровождается отщеплением протона, то по своей устойчивости 2-гидроксиэтилиминодиацетаты приближались бы к нитрилотриацетатным комплексам. Значительную роль также играет и сродство ряда катионов к гидроксилу. Имеющиеся в литературе данные о механизме координации ОН-группы ГЭИМДК противоречивы.

В табл. 13.4 приведены значения логарифмов  $K_{уст}$  комплексов ГЭИМДК, ИМДК и НТК с рядом катионов. Из табл. 13.4 видно, что устойчивость комплексов металлов с ГЭИМДК превышает устойчивость комплексов с ИМДК. Исходя из этого можно допустить взаимодействие комплексообразующих катионов с кислородом гидроксила, однако без отщепления протона гидроксила. Об отсутствии депротонизации гидроксила свидетельствуют кривые

Таблица 13.4

Логарифмы  $K_{уст}$  комплексов ИМДК, НТК и ГЭИМДК с катионами металлов

Катион	НТК	ГЭИМДК		ИМДК	
	$\lg K_{ML}^-$	$\lg K_{ML}$	$\lg K_{ML_2}^-$	$\lg K_{ML}$	$\lg K_{ML_2}^-$
$Cu^{2+}$	12,90	10,60	4,23	10,60	5,65
$Ni^{2+}$	11,50	9,54	5,15	8,30	6,35
$Co^{2+}$	10,30	8,27	4,44	7,00	5,34
$Mn^{2+}$	7,40	5,60	3,93	—	—
$Zn^{2+}$	10,60	8,57	4,10	7,00	5,14
$Cd^{2+}$	9,80	7,10	5,12	5,30	4,18
$Mg^{2+}$	5,40	3,58	—	3,60	—
$Ca^{2+}$	6,40	4,81	—	3,40	—

pH-титрования, судя по которым даже при избытке комплексообразующего катиона из комплексона вытесняются всего два эквивалента водорода.

По мнению Дятловой с сотрудниками, донорные функции атомов азота могут изменяться в зависимости от природы катиона. В частности, для комплексов катионов  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , константы устойчивости которых ниже соответствующих  $K_{уст}$  нитрилтриацетатов, определяющую роль играет понижение основности координируемого атома азота в гидроксилсодержащих комплексонах.

Авторы считают, что донорно-акцепторная связь, образующаяся за счет неподеленной пары электронов атома кислорода недиссоциированного гидроксила, сравнительно слаба и при наличии в растворе избытка лиганда заменяется на энергетически более выгодную в данном случае связь катиона металла с кислородом карбоксильной группы другой молекулы лиганда. Доказательством этого могут служить величины  $K_{уст}$  комплексов ГЭИМДК состава 1 : 2. Так, комплексы ГЭИМДК с катионами тяжелых переходных металлов состава 1 : 2 имеют меньшую устойчивость, чем соответствующие комплексы ИМДК. Вероятно, это связано с тем, что катионы с КЧ, равным шести, не могут координировать все донорные группы ГЭИМДК, которая выступает в качестве тридентатного лиганда.

Такие катионы, как  $Fe^{3+}$ ,  $Ln^{3+}$ , очевидно, образуют более

прочные связи с кислородом гидроксила. Исследование комплексообразования ГЭИМДК с РЗЭ и  $Fe^{3+}$  в области рН, где возможна диссоциация гидроксила, указывает на координацию гидроксила с одновременной диссоциацией протона. Этот вывод вытекает из кривых нейтрализации ГЭИМДК в присутствии катионов  $Ln^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ . Это также подтверждают ИК-спектры растворов ГЭИМДК в  $H_2O$  и  $D_2O$  при различных рН в области  $800-1200\text{ см}^{-1}$  (область валентных колебаний  $C-S$ ,  $C-O_{\text{спирт}}$ ,  $C-N$ , причем наблюдаемые различия в спектрах при переходе от рН 10 к рН 12 объяснены диссоциацией протона оксигруппы.

Исследование взаимодействия ГЭИМДК с  $Ln^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  показало, что в зависимости от рН образуются комплексы различного состава:  $ML^+$ ,  $ML'$ ,  $ML_2^-$  (табл. 13.5).

Таблица 13.5

Логарифмы  $K_{уст}$  комплексов РЗЭ и  $Fe^{3+}$  с НТК, ИМДК и ГЭИМДК

Катион	$lg K_1$				$lg K_2$		
	ИМДК	ГЭИМДК		НТК	ИМДК	ГЭИМДК $ML_2^-$	НТК
		$ML^+$	$ML'$				
$La^{3+}$	5,90	7,33	10,33	10,37	4,09	6,57	7,25
$Ce^{3+}$	—	—	—	10,83	4,53	—	7,88
$Pr^{3+}$	6,87	8,01	—	11,07	4,73	—	8,22
$Nd^{3+}$	6,94	8,12	12,44	11,25	4,89	6,56	8,51
$Sm^{3+}$	7,10	8,71	—	11,51	5,24	—	9,05
$Eu^{3+}$	7,26	8,99	13,12	11,49	5,38	7,27	9,27
$Gd^{3+}$	7,02	8,90	12,96	11,54	5,39	—	9,34
$Tb^{3+}$	7,20	9,01	—	11,58	5,46	7,41	9,45
$Dy^{3+}$	7,32	9,08	13,07	11,71	5,43	7,52	9,48
$Ho^{3+}$	—	9,10	—	11,85	5,50	—	9,41
$Er^{3+}$	7,40	—	—	12,00	5,59	—	9,29
$Tm^{3+}$	7,50	9,18	13,32	12,20	5,68	7,31	9,25
$Yb^{3+}$	7,73	9,38	13,64	12,37	5,85	—	9,33
$Lu^{3+}$	—	9,40	13,60	12,47	6,12	6,98	9,44
$Y^{3+}$	7,11	8,38	12,40	11,46	5,52	7,31	9,03
$Fe^{3+}$	—	11,61	20,02	15,87	—	—	—

$K_{уст}$  комплексов  $ML'$ , рассчитанные с учетом диссоциации оксиэтильной группы ОЭИМДК, для РЗЭ близки к соответствующим  $K_{уст}$  комплексов НТК, а для  $Fe^{3+}$  превосходят  $K_{уст}$  НТК на пять порядков (табл. 13.5). Подобную стабилизацию комплексов можно объяснить усилением хелатного эффекта за счет замыкания новых циклов с участием депротонированной ОН-группы. Следовательно, в комплексах  $Fe^{3+}$  и  $Ln^{3+}$  ГЭИМДК проявляет денатность, равную четырем.

Костроминной были исследованы электронные спектры поглощения растворов  $Nd^{3+}$  и ГЭИМДК при различных соотношениях реагентов в кислых растворах (спектрограф высокого разреше-

ния). При этом наблюдался незначительный нефелоксетический эффект для комплексов ОЭИМДК эквимолекулярного состава по сравнению с комплексами такого же состава ИМДК (табл. 13.6). В работах Костроминой допускается возможность координации ОН-группы в комплексах ГЭИМДК, а отсутствие дополнительного сдвига полос в длинноволновую область объяснено тем, что координация гидроксила происходит через молекулу воды.

Таблица 13.6

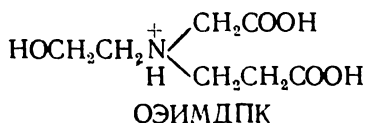
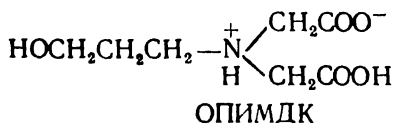
Положение полос в спектрах комплексов  $Nd^{3+}$  с ИМДК, ГЭИМДК и НТК

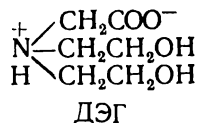
Комплексы	$\lambda$	$\text{см}^{-1}$	Сдвиг по отношению к $Nd(H_2O)_n^{3+}$ , $\text{см}^{-1}$
$Nd(H_2O)_n^{3+}$	4273	23 400	—
$Nd(ИМДА)^+$	4285	23 334	66
$Nd(ИМДА)_2^-$	4293	23 294	109
$Nd(ГЭИМДА)^+$	4285	23 337	66
$Nd(ГЭИМДА)_2^-$	4297	23 272	131
$Nd(НТА)$	4286	23 332	71
$Nd(НТА)_2^{3-}$	4297	23 272	131

Мартыненко с сотрудниками в МГУ исследована возможность образования высших трис-комплексов  $Nd^{3+}$  и ГЭИМДК при избытке лиганда и  $pH > 8$ . При этом в спектрах не обнаружены новые полосы, кроме полос моно- и дикомплекса, что указывает на отсутствие комплексов состава 1 : 3, в отличие от аминоктоацетатов, для которых в этих условиях ранее были обнаружены трис-комплексы. Это служит дополнительным доказательством использования максимальной дентатности ОЭИМДК, равной четырем, при образовании координационной связи с ионами в комплексах состава  $MnL^+$ ,  $M(НL)_2^-$ .

Иной ход величины  $K_{уст}$  (табл. 13.5; 13.6; рис. 13.2) при переходе от La к Lu в случае производных ГЭИМДК по сравнению с производными ИМДК, несомненно, связан с существенными различиями в строении этих двух типов комплексонов.

**б) 3-Оксипропилиминодиуксусная, гидроксиэтилиминодипропионовая кислоты и диэтанолглицин**





Как отмечалось выше, основность азота в ОПИМДК и ИМДК почти одинакова, однако устойчивость комплексов с катионами металлов для ОПИМДК выше, чем для ИМДК, что свидетельствует о влиянии ОН-группы на координацию. Сравнение  $K_{уст}$

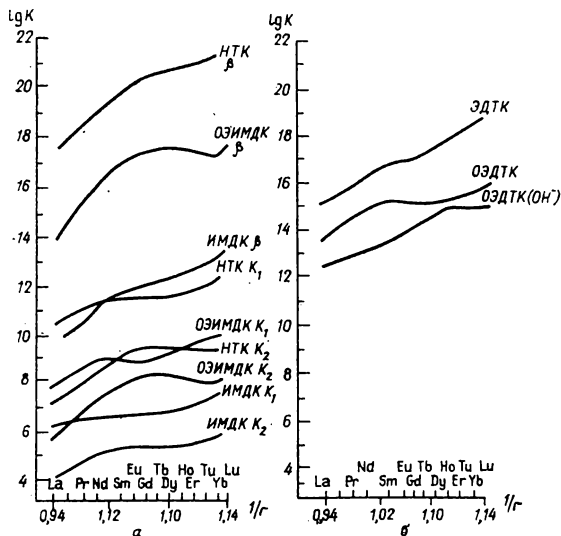


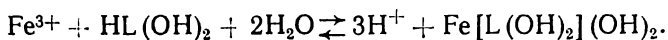
Рис. 13.2. а — ход  $K_{уст}$  комплексов РЗЭ с ИМДК, НТК, ОЭИМДК; б — ход  $K_{уст}$  комплексов РЗЭ с ЭДТК, ОЭДТК

ГЭИМДК и ОПИМДК позволяет установить уменьшение стабильности хелатов (состава 1 : 1) ОПИМДК на 0,4—0,9 ед. по сравнению с комплексами ОЭИМДК; это связано, по-видимому, с уменьшением размера хелатного цикла.

Значения  $K_{уст}$  для комплексов ДЭГ с двухвалентными металлами ( $\lg K_{CuL^+} = 8,15$ ;  $\lg K_{MgL^+} = 3,28$ ) свидетельствуют о том, что замещение двух протонов аминогруппы в молекуле глицина ( $\lg K_{CuGI^+} = 8,62$ ;  $\ln K_{MgGI^+} = 3,44$ ) на две оксигенильные группы не увеличивают комплексообразующей способности лиганда. В данном случае это объясняется, вероятно, малой основностью азота, а не отсутствием координации с ОН-группами.

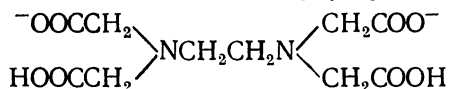
На основании рН-метрических данных и спектров ЯМР Най-

тингел предложил следующий механизм комплексообразования ДЭГ с  $Fe^{3+}$ :



При этом предполагается, что анион комплексона  $L(OH)_2^-$  проявляет дентатность, равную четырем, и координирует железо атомом азота и атомами кислорода карбоксильной группы, а также двух спиртовых групп (без диссоциации последних). Координационное число  $Fe^{3+}$  дополняется до шести за счет двух гидроксидов (депротонизация молекул внутрисферной воды).

### в) Гидроксиэтилендиаминтриуксусная кислота



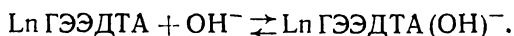
В табл. 13.7 приведены значения  $K_{уст}$  комплексов ГЭЭДТК с рядом катионов. Меньшая основность связанного с ОН-группой атома азота является причиной меньшей устойчивости комплексов с щелочноземельными и некоторыми переходными металлами (на 2 лог. ед.).

Таблица 13.7

Логарифмы  $K_{уст}$  комплексов ГЭЭДТК и ЭДТК с переходными металлами и РЗЭ

Катион	ГЭЭДТК	ЭДТК	Катион	ГЭЭДТК	ЭДТК	Катион	ГЭЭДТК	ЭДТК
$Cu^{2+}$	17,40	18,30	$La^{3+}$	13,22	15,13	$Dy^{3+}$	15,08	18,00
$Ni^{2+}$	17,00	18,40	$Ce^{3+}$	14,08	15,80	$Ho^{3+}$	15,06	18,10
$Co^{2+}$	14,40	16,10	$Pr^{3+}$	14,34	16,20	$Er^{3+}$	15,17	19,00
$Zn^{2+}$	14,50	16,10	$Nd^{3+}$	14,71	16,40	$Tu^{3+}$	15,38	18,60
$Cd^{2+}$	13,00	16,40	$Sm^{3+}$	15,15	16,90	$Yb^{3+}$	15,64	19,70
$Fe^{2+}$	11,60	14,50	$Eu^{3+}$	15,21	17,30	$Lu^{3+}$	15,79	19,10
$Mn^{2+}$	10,70	13,40	$Gd^{3+}$	15,10	17,10	$Y^{3+}$	14,49	17,80
$Ca^{2+}$	8,00	10,60	$Tb^{3+}$	15,10	17,60			

Этот комплексон образует с РЗЭ комплексы эквимолекулярно состава. Обнаружено также образование нестойких комплексов состава 1:2. В щелочной среде происходит образование гидроксокомплекса. Согласно данным Томпсона и Гупта протекает реакция



Величины констант устойчивости нормальных комплексов приведены в табл. 13.7. По устойчивости нормальные комплексы  $Sm$ — $Er$  очень близки между собой.

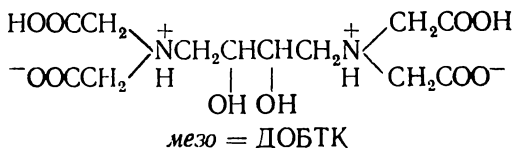
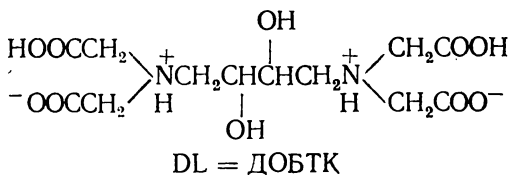
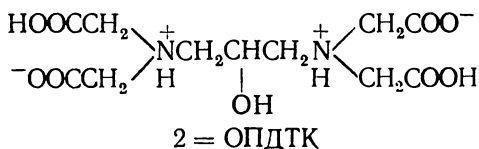
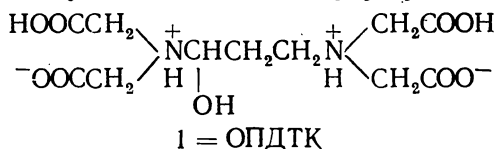
Некоторые авторы полагают, что при образовании комплексов ГЭЭДТК с  $Fe^{3+}$  и РЗЭ происходит координация оксигруппы с ее



диссоциацией в щелочной среде, что приводит к стабилизации комплекса в результате замыкания дополнительного хелатного цикла.

Положение полос поглощения в электронном спектре комплекса  $Nd^{3+}$  с ГЭЭДТК состава 1:1 в области от pH 3 до 6,9 такое же, как и в спектре производного ЭДТК: 4292 Å; при повышении pH растворов в их спектрах появляется полоса 4302 Å. Костромина объясняет это образованием в обоих случаях гидросокомплекса с присоединением гидроксильной группы из воды (без отщепления протона спиртовой группы в комплексе ГЭЭДТК). Однако в другой работе, где изучались спектры ЯМР растворов комплексов  $Lp^{3+}$  с ГЭЭДТК, Костромина делает вывод о том, что в щелочной области (pH > 10) ионы  $Lp^{3+}$  образуют средние комплексы  $Lp$  ГЭЭДТА<sup>-</sup> с отщеплением протона гидроксильной группы. Пока эти две позиции не согласованы.

г) 1- и 2-Гидрокситропинэтилендиаминтриуксусная и DL- и мезо-диоксибутанэтилендиаминтетрауксусная кислоты



Значения  $K_{уст}$  комплексонатов, образованных щелочноземельными металлами, определенные из кривых pH-метрического титрования, указывают на то, что оксигруппа при взаимодействии со щелочноземельными элементами не участвует в замыкании дополнительного хелатного цикла. Снижение основности атомов азота

в гидроксилсодержащих комплексонах по сравнению с тетраметилдиаминтетрауксусной кислотой (ТМТК) приводит к различию в  $K_{уст}$  комплексов (табл. 13.8).

DL-ДОБТК образует комплексы составов 1:1 и 2:1. В биядерных комплексах допускается возможность координации ОН-группы. Изучение взаимодействия рассматриваемых комплексонов с ионами переходных металлов показало, что в комплексоне с одной оксигруппой (ОПДТК) не наблюдается какого-либо влия-

Таблица 13.8

Логарифмы  $K_{уст}$  комплексов ТМТК, 1- и 2-ОПДТК, DL- и мезо-ДОБТК с некоторыми металлами

Катион	1-ОПДТК 1:1	2-ОПДТК 1:1	DL-ДОБТК		Мезо-ДОБТК		ТМТК 1:1
			1:1	2:1	1:1	2:1	
Mg <sup>2+</sup>	—	5,40	4,11	3,95	—	—	6,21
Ca <sup>2+</sup>	11,64	7,50	5,73	3,69	—	—	7,28
Fe <sup>3+</sup>	—	—	20,83	11,59	—	—	—
Al <sup>3+</sup>	—	—	23,29	10,31	—	—	—
Y <sup>3+</sup>	—	20,10	—	—	—	—	14,40
La <sup>3+</sup>	—	15,40	—	—	—	—	11,23
Nd <sup>3+</sup>	—	17,68	—	—	—	—	12,36
Yb <sup>3+</sup>	—	20,30	—	—	—	—	—

ния гидроксила на комплексообразование. Сопоставление значений  $K_{уст}$  комплексов 2-ОПДТК с ионами переходных металлов и соответствующих комплексов ТМТК приводит к выводу, что оксигруппа, по-видимому, не участвует в образовании дополнительных циклов, так как устойчивость комплексов 2-ОПДТК ниже, чем комплексов ТМТК. Исключение составляют комплексы меди и свинца, но их повышенная прочность, по данным ИК-спектров, обусловлена не координацией ОН-группы, а более ковалентным характером связи М—О<sub>карб</sub>, чем в комплексах других металлов.

Для комплексов с двумя оксигруппами (DL- и мезо-ДОБТК) влияние гидроксильных групп на комплексообразование с переходными металлами проявляется сильнее. При взаимодействии DL-ДОБТК с Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> и особенно Cu<sup>2+</sup> (соотношение 1:1) наблюдается диссоциация пяти протонов, что связано с депротонизацией одной из оксигрупп. При образовании биядерных комплексов состава (2:1) наблюдается диссоциация обеих оксигрупп. При этом ряд авторов полагают, что в биядерных комплексах переходных металлов образуются равноценные симметричные координационные сферы с координацией депротонированных гидроксильных групп.

В частности, исследование ИК-спектров ДОБТК с Fe<sup>3+</sup> показало, что в мооядерном комплексе реализованы не все связи, но положение полосы поглощения, отвечающей валентным колебаниям С—О<sub>спирт</sub> (1060 см<sup>-1</sup>), подтверждает образование в комплек-

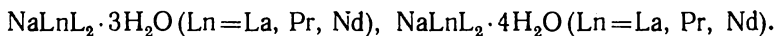
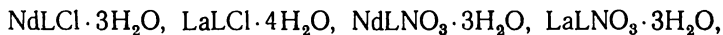
се связи  $M-O_{\text{спирт}}$  с диссоциацией протона. Усиление этой полосы в биядерном комплексе, а также изменение положения полос валентных колебаний карбоксильных групп указывает на то, что в биядерном комплексе  $Fe^{3+}$  с DL-ДОБТК координированы все функциональные группы комплексона. Исследование методом электрофореза водных растворов этих комплексов позволило установить анионный характер мооядерных комплексов и нейтральный — биядерных комплексов. Следовательно, ДОБТК при комплексообразовании выступает как восьмидентатный лиганд с замещением всех шести протонов. Аналогичным образом взаимодействует DL-ДОБТК с  $Al^{3+}$ , образуя прочные комплексы состава 1 : 1 и 2 : 1.

Комплексообразование РЗЭ этими комплексонами исследовано в работах Ластовского, Дятловой, Селиверстовой и Жаданова. Установлено, что РЗЭ с ДОБТК образует комплексы состава  $L_nL$  и  $L_nL_2$ , для 2-ОПДТК —  $L_nL$ , а для легких РЗЭ — также  $L_nL_2$ . Прочность образующихся комплексов равна или выше прочности соответствующих комплексов с аналогичными комплексонами, не содержащими оксигруппы. Поскольку основность атомов азота в гидроксилсодержащих комплексонах понижена, стабилизацию комплексов авторы объяснили усилением хелатоэффекта за счет замыкания новых циклов с участием депротонированных оксигрупп. Для DL- и мезо-ДОБТК было отмечено влияние расположения ОН-групп в пространстве на их диссоциацию при комплексообразовании: в случае биядерных комплексов расположение оксигрупп в DL-ДОБТК более благоприятно, вероятно, вследствие меньшей напряженности образующегося хелатного цикла.

#### 4. Твердые комплексонаты

В литературе сравнительно мало данных, посвященных исследованию твердых гидроксилсодержащих комплексонатов. Почти все работы, опубликованные до последнего времени, имели препаративный характер.

Вольфом с сотрудниками выделены оксэтилиминодиацетаты состава



Проведено термографиметрическое исследование этих комплексов и сделаны некоторые предположения об их строении, причем авторы ошибочно полагали, что во всех соединениях КЧ ионов РЗЭ равно шести.

Храмовым и Алиевым синтезированы комплексы ГЭИМДК следующего состава:  $LaLNO_3 \cdot H_2O$ ,  $PrLNO_3 \cdot H_2O$ ,  $SmLNO_3 \cdot 3H_2O$ ,  $CeLNO_3$  б/в; определена растворимость этих комплексов при  $25^\circ C$ . Рентгенофазовый анализ комплексов указывает на их неизострук-

турность, что, по мнению авторов, объясняется различной ролью гидратной воды в комплексах. Авторами сняты ИК-спектры выделенных комплексов. Однако отнесение важнейших полос поглощения сделано без привлечения ИК-спектров дейтеропроизводных и зачастую ошибочно: так, полосы в области  $3280\text{—}3300\text{ см}^{-1}$  отнесены к поглощению  $\text{N—C—O}$ , в то время как известно, эти связи поглощают в области  $800\text{—}1300\text{ см}^{-1}$ .

Для всех РЗЭ выделены комплексы с ГЭИМДК состава  $\text{LnLCl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{KLnL}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ln}_2\text{L}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Эти комплексы исследованы методами рентгенофазового, термографического и ИК-спектроскопического анализа. Установлено, что в ряду РЗЭ как у моно-, так и у дикомплексов происходит изменение строения (гидратный состав, термическая устойчивость, кристаллическая решетка), причем ход этого изменения совпадает с таковым для комплексов в водном растворе (рассмотрение хода  $K_{\text{уст}}$  моно- и дикомплексов см. на рис. 13.2). Данные ИК-спектроскопии для монооксиэтилиминодиацетатов РЗЭ указывают на полимерный характер строения, а для диоксиэтилиминодиацетатов — островной. Рентгеноструктурный анализ<sup>1</sup> литиевой и гуанидиниевых солей диоксиэтилиминодиацетата иттербия ( $\text{LiYbL}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{GuYbL}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) подтвердил предположение об островном характере твердых дикомплексов. Ион  $\text{Yb}^{3+}$  координирует помимо атомов азота и кислорода карбоксильных групп каждого лиганда и атом кислорода гидроксильной группы.

В МГУ синтезированы и исследованы также комплексы ГЭИМДК с рядом переходных металлов  $\text{M}^{\text{II}}$  ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ) состава  $\text{M}^{\text{II}}\text{L}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{M}_2^{\text{II}}\text{L}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Методом рентгеноструктурного анализа показано, что во всех монооксиэтилиминодиацетатах гидроксильная группа координируется ионом металла. В частности, в соединениях  $\text{CuL}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MnL}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  расстояние  $\text{M—O}_{\text{гидр}}$  найдено соответственно 2,35 и 2,38 Å, что указывает на сравнительно непрочную связь  $\text{M—O}_{\text{гидр}}$ . В  $\text{NiL}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  связь  $\text{M—O}_{\text{гидр}}$  более прочная и расстояние  $\text{Ni—O}_{\text{гидр}}$  равно 2,13 Å. В комплексах типа  $\text{M}_2^{\text{II}}\text{L}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$  обе гидроксильные группы не координируются ионом металла.

Вольфом с сотрудниками синтезированы комплексы РЗЭ *o*-оксициклогексиминодиуксусной кислотой состава  $\text{LnLNO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LnLCl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Описаны также комплексы ОПДТК с  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  состава  $\text{H}_2\text{ZnL}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{CuL}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{ZnL}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CuL}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Имеются сведения о моно- и биядерных комплексах  $\text{Fe}^{3+}$  с ДОБТК.

Дятловой с сотрудниками получены комплексы катионов переходных металлов и РЗЭ с оксифенилиминодиуксусной кислотой состава  $\text{ML}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ln}_2\text{L}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

В работах Мерсини с сотрудниками впервые описаны твердые

<sup>1</sup> Рентгеноструктурные исследования выполнены в лаборатории кристаллохимии МГУ.

комплексы некоторых РЗЭ с ГЭЭДТК, определена растворимость, гидратный состав, получены ИК-спектры этих соединений. Однако исследования проводились для препаратов, предварительно высушенных при  $100^{\circ}\text{C}$ , в результате чего комплексы могли претерпеть изменения, в том числе и структурную перестройку. На основании различий в ИК-спектрах комплексов с ГЭЭДТК в области  $1200\text{—}1300\text{ см}^{-1}$  этими авторами сделан вывод о координации ОН-группы в гидратах комплексов цериевых РЗЭ и об отсутствии таковой в комплексах иттриевых РЗЭ.

В МГУ выделены твердые гидраты комплексов ГЭЭДТК для всех РЗЭ. Установлено, что РЗЭ образуют несколько неизоструктурных групп различного гидратного состава: La—Pr, Nd—Gd, Tb—Ho, Er—Lu. По данным термографического анализа гидратная вода во всех комплексах связана неодинаково прочно. Во всех случаях удастся выделить одну молекулу воды, связанную более прочно, чем остальные. В комплексах La и Pr имеется одна молекула воды, связанная «особо» прочно, она удаляется в интервале температур  $225\text{—}280^{\circ}\text{C}$ .

Результаты ИК-спектроскопического анализа показывают, что комплексы легких и тяжелых РЗЭ имеют неодинаковое строение, в частности, комплексы La, Pr и тяжелых РЗЭ имеют в своем составе карбоксильные группы, связанные по-разному. На основании ИК-спектроскопических данных сделан вывод о полимерном строении комплексов состава  $\text{LnL} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Рентгеноструктурный анализ  $\text{LaL} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  подтвердил этот вывод: полимерность осуществляется за счет цепочечных карбоксильных групп. Атом кислорода гидроксильной группы координируется атомом La. Изменения в строении, обнаруженные для твердых комплексонатов РЗЭ с ГЭЭДТК, симбатны, в общем, с ходом  $K_{\text{уст}}$  растворенных комплексов: наблюдается замедление роста и даже уменьшение  $K_{\text{уст}}$  в области Gd—Ho, затем дальнейший рост в области Er—Lu (рис. 13.2).

### Номенклатура смешанных комплексов

Смешанные комплексные соединения (СК) представляют собой распространенный тип комплексных соединений, координационная сфера которых неоднородна. Координационная сфера комплексного соединения называется однородной, или гомогенной, если все донорные атомы, окружающие атом металла, одинаковы, например:  $[M(H_2O)_6]^{n+}$ ,  $[M(NH_3)_6]^{n+}$ ,  $[MEn^3]^{n+}$ . В противном случае координационная сфера неоднородна и содержит либо донорные атомы различных лигандов:  $[Cr(H_2O)_5NH_3]^{3+}$ , либо различные донорные атомы одного лиганда:  $[LnA^-]$ , где  $A^{4-}$  — остаток этилендиаминтетрауксусной кислоты. Если различные донорные атомы относятся к одной и той же молекуле лиганда, то это смешанный донорный комплекс, а если к различным молекулам, то это смешанный лигандный комплекс.

В последнее время чаще используются термины «разнолигандный» и «однороднолигандный» комплекс, а не «смешанный» или «простой» комплекс. Донорные атомы, будучи одинаковыми по своей природе, могут находиться в различных степенях окисления, например  $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]$ . Различают также СК по типу входящих в него лигандов: ододентатный — ододентатный СК,  $[HgClBr(H_2O)_2]$ , или полидентатный — полидентатный СК,  $[LnACit]^{4-}$ .

Обычно при рассмотрении СК в их число не включают соединения, содержащие в качестве лиганда молекулы воды (аквакомплексы) или гидроксильные группы (гидроксокомплексы), а выносят их в особые классы комплексных соединений. Отдельную группу смешанных комплексов составляют «смешанометалльные», полиядерные или «гетерометалльные» комплексы.

#### Специфические свойства СК и их роль в аналитической химии

Смешанные комплексы широко применяются в аналитической химии. Образование комплексного соединения одним центральным

ионом с двумя (а иногда с тремя и более) лигандами приводит к повышенной селективности аналитических реакций, так как уменьшается вероятность взаимодействия других ионов-комплексобразователей с лигандами. Кроме того, синтез лигандов с несколькими функциональными донорными группами затруднен, а образование СК позволяет создать ту же координационную сферу иона металла с помощью легкодоступных различных лигандов. Специфичность аналитического обнаружения СК также повышается благодаря тому, что СК имеют более богатые спектры поглощения с полосами большой интенсивности. СК существенно отличаются от соответствующих однородных комплексов по растворимости, скорости экстракции, скорости ионного обмена и многим другим свойствам, что также может быть использовано при их практическом применении.

### Возможности образования смешанных комплексов

Если в растворе присутствуют ион металла-комплексобразователя и два различных лиганда, то принципиально всегда возможно образование СК. Образованию СК способствует такая ситуация, когда число донорных групп лиганда, например полидентатного А, меньше координационного числа металла или когда координация всех донорных групп лиганда А стерически невозможна. В этом случае оставшиеся свободными места в координационной сфере иона металла могут быть заняты донорными атомами второго лиганда В. При образовании СК возможно частичное вытеснение донорных групп одного лиганда донорными группами второго или расширение координационной сферы металла, например превращение квадратно-плоского комплекса в октаэдрический.

### Характеристики устойчивости смешанных комплексов

Для металла М и лигандов А и В можно записать следующие реакции образования «простых», или однородных, комплексов:



Ступенчатые константы устойчивости  $K$  связаны с полными константами устойчивости  $\beta$  соотношениями

$$\beta_{110} K_{120} = \beta_{120}, \quad \beta_{101} K_{102} = \beta_{202}.$$

Нижние индексы отвечают количеству в комплексе атомов металла, лигандов А и В соответственно.

Образование СК можно характеризовать различными константами равновесия в зависимости от механизма реакции.





интерес к изучению СК возродился, так как появились реальные возможности их исследования. Кроме того, к этому времени накопилось достаточно сведений о важной роли СК в некоторых химических и биологических системах.

Основной проблемой образования и устойчивости СК является совместимость различных лигандов в одной координационной сфере. Это было впервые сформулировано и высказано Иоргенсеном в 1964 г.

Маркусом и Элизером в 60-х годах были рассмотрены факторы, влияющие на устойчивость СК: 1) статистический фактор; 2) взаимное отталкивание лигандов; 3) геометрия молекулы СК; 4) дипольное взаимодействие СК с растворителем; 5) тип химической связи в однородных и смешанном комплексах.

Авторами была предложена поляризационная модель образования СК и выполнен теоретический расчет константы устойчивости СК на основании данных о поляризуемости иона металла и лигандов, заряде и радиусе ионов, участвующих в образовании СК. Были учтены также уменьшение сольватации СК по сравнению с сольватацией однородных комплексов, нейтрализация заряда центрального иона возросшим суммарным зарядом лигандов, соответствие геометрии простых комплексов геометрии образующегося СК. Маркус и Элизер отметили, что «чем более несходны, непохожи друг на друга лиганды, тем устойчивее СК за счет асимметрии координационной сферы». Идея о «несходстве» лигандов вскоре была принята и даже было предложено проводить корреляцию устойчивости СК с разницей в константах устойчивости соответствующих однородных комплексов, а именно:

$$\lg \beta_{111} \sim \lg \beta_{102} - \lg \beta_{120}.$$

Дальнейшие исследования показали, что эта корреляция в большинстве случаев весьма условна, а «несходство» лигандов является чисто внешним критерием абсолютной устойчивости СК.

Первым физико-химическим методом, успешно примененным для расчета констант устойчивости СК, был спектрофотометрический метод, с помощью которого Кида и Уоттерс исследовали многочисленные СК меди, никеля, кобальта. Этими авторами был развит также метод изомолярных серий в приложении к системам, содержащим два лиганда. При спектрофотометрическом исследовании систем со смешанными комплексами были отмечены высокие коэффициенты экстинкции СК.

Подробное изучение систем, содержащих СК меди, никеля, кобальта, цинка, кадмия, а также РЗЭ, было выполнено в работах Израэли с сотрудниками методом рН-метрического титрования. В качестве лигандов, участвующих в образовании СК, были выбраны этилендиамин, простейшие оксикислоты, аминокислоты, оксалат-ион. Работы в этом направлении ведутся и в настоящее время, причем рассматриваются СК, содержащие полидентатные

лиганды-комплексоны. Важной особенностью этих работ является высокая точность расчета констант устойчивости СК за счет применения методов математической статистики.

В СССР работы Фридмана с сотрудниками посвящены изучению устойчивости и теории образования СК. Автор исходит в предложенной им теории образования и устойчивости СК из окислительно-восстановительных потенциалов иона металла и лигандов. Надо отметить, что окислительно-восстановительные потенциалы можно вычислить, лишь зная радиус, заряд и некоторые другие свойства иона. Однако эти сведения, достаточно полные для ионов металлов, отсутствуют для большинства лигандов, в особенности для комплексонов. Поэтому применение теории Фридмана к определению констант устойчивости и описанию термодинамических характеристик СК возможно лишь для простых лигандов.

В 1968 г. Бек в Венгрии изучил СК ртути, затем также цинка и кадмия с галоидами, псевдогалоидами, этилендиамином и оксалатом. Было отмечено, что константы устойчивости СК тем выше, чем менее устойчивы исходные однородные комплексы. В своей работе Бек на основании многочисленных данных литературы и результатов своих исследований опроверг корреляцию Маркуса, показав, что функция  $\lg \beta_{111} = f(\beta_{102}, \beta_{120})$  нелинейна, а сама корреляция сомнительна.

Яцимирский в 1971 г. предложил характеризовать совместимость лигандов в СК «матрицами совместимости», представляющими собой таблицы констант устойчивости и констант сопропорционирования комплексов данного лиганда с различными металлами и для данного металла с различными лигандами. Составление таблицы-матрицы связано с привлечением большого числа экспериментальных данных о константах устойчивости, причем полученных в аналогичных условиях и с приблизительно одинаковой точностью. Преимущество такого сопоставления состоит в том, что в ряде случаев можно не только оценить константы устойчивости СК, но и сделать некоторые выводы об их строении.

На основании данных литературы можно сделать некоторые выводы о специфических свойствах СК:

а) Особенностью СК является асимметрия поля лигандов. Отсюда вытекают такие свойства СК, как высокие коэффициенты экстинкции, легкость экстракции органическими растворителями.

б) СК, как правило, не полимеризуются, что можно объяснить отсутствием достаточного количества молекул воды в их координационной сфере, а также большим числом донорных атомов лигандов, исключающих необходимость образования мостиковых связей.

в) Устойчивость СК тем выше, чем меньше использовано в соответствующих однородных комплексах предельное координационное число иона металла и чем ниже дентатность лигандов в простых комплексах.

## Методы определения констант устойчивости смешанных комплексов

Для определения констант устойчивости СК применяются те же физико-химические методы, что и для определения констант устойчивости простых комплексов. Однако необходимо отметить, что уравнения расчета констант устойчивости СК значительно сложнее. Особо важной в случае расчета констант устойчивости СК становится точность расчета, так как полные константы устойчивости СК не намного выше констант устойчивости простых комплексов.

Для определения констант устойчивости СК наиболее широко применяется метод потенциометрического титрования в различных его вариантах. В ранних работах по СК было описано применение спектрофотометрического метода для расчета констант устойчивости. Этот метод и сейчас также находит применение. Надо отметить, что при спектрофотометрическом изучении систем, содержащих СК, разработан метод изомолярных серий применительно к системам трех компонентов. В некоторых случаях для определения констант устойчивости СК применялся метод экстракции.

Сочетание метода рН-метрического титрования и метода поляриметрии в ряде случаев позволило рассчитать константы устойчивости СК, содержащих оптически активные лиганды.

В связи с изучением СК в растворе в 1955 г. Ж. Лефевром был разработан принципиально новый метод определения констант устойчивости комплексов по рН-метрическим данным — метод потенциометрических поверхностей. Измеряя в растворе потенциал лишь одного электрода — стеклянного, — при помощи этого метода можно определить «потенциалы», а точнее, отрицательные логарифмы концентраций всех других компонентов раствора. Отличие метода потенциометрических поверхностей от других состоит в том, что расчет констант устойчивости проводится не по точкам кривых титрования, а по площадям, ограниченными кривыми титрования и осями координат.

Надо отметить, что расчет констант устойчивости СК по данным рН-метрического титрования, как правило, требует применения метода итерации (последовательного приближения) для решения систем многих нелинейных уравнений. Все подобные расчеты целесообразно проводить на ЭВМ.

### Смешанные комплексы, содержащие аминополикарбонные кислоты

Смешанные комплексы, содержащие комплексоны, представляют значительный интерес, так как в них часто меняется дентатность лиганда, перестраивается координационная сфера, изменяется координационное число иона металла, а также проявляется несовместимость лигандов.

Для СК с полидентатными лигандами, например с комплексо-нами, устойчивость СК часто оказывается тем выше, чем меньше разница в устойчивости простых комплексов. Это противоречит правилу, предложенному Маркусом. Так, в работе Джейкобса и Маржерума определение констант устойчивости СК типа  $[Ni(AB)]$  (где А—ЭДТК, НТК, ЭДДК, ГЭЭДТК; В — аммиак, оксалат-ион, этилендиамин, глицин) показало, что устойчивость комплекса  $[Ni(HTA)$  (этилендиамин)] наибольшая ( $\lg \beta = 18,46$ ), а разница в устойчивости простых комплексов равна 1,90 лог. ед.

Особенно интересным большинство авторов справедливо считают проявление совместимости или несовместимости лигандов в СК. При этом вступление в комплекс второго лиганда, как и в случае высших простых комплексов, ослабляет первичную связь иона металла с лигандом. Подобная дестабилизация может происходить из-за нарушения вторым лигандом структуры первоначально образовавшегося комплекса, причем большую роль играют взаимное отталкивание лигандов, уменьшение числа хелатных колец и т. д.

Совместимость или несовместимость в СК двух полидентатных лигандов, например комплексонов, прежде всего зависит от координационного числа иона металла. Известно, что СК чаще всего образуют переходные металлы, имеющие координационное число больше четырех. С другой стороны, как было отмечено Шварценбахом, полидентатные комплексоны, например ЭДТК, не всегда проявляют максимальную дентатность. Факт образования гидроксокомплексонатов многих металлов показал, что высокодентатные комплексоны, как ЭДТК, ГЭЭДТК, не заполняют целиком координационную сферу иона металла. Даже при высокой дентатности лиганда (6 для ЭДТК) металл с координационным числом более шести, например титан, цирконий, уран, РЗЭ, способен образовывать СК.

Смешанные комплексы, содержащие ЭДТК, были впервые обнаружены в растворе Мартеллом и Инторре, которые методом рН-метрического титрования показали, что цирконий (IV) образует в растворе СК состава  $[Zr(A)(B)]$ , где А — ГЭЭДТА, ЭДТА, ЦДТА, НТА; В — тирон, 8-оксихинолин, винная, лимонная, молочная кислоты. Эти СК имели эквимольярный состав  $Zr : A : B = 1 : 1 : 1$ .

Изучению СК, содержащих комплексон, посвящено значительное число работ, причем в большинстве из них основное внимание уделяется изучению СК в растворе различными физико-химическими методами и определению констант устойчивости СК. Выделение СК из растворов представляет более сложную задачу.

### Смешанные комплексы редкоземельных элементов

Ионы РЗЭ способны проявлять высокие координационные числа — от 9 до 12, и поэтому они могут образовывать СК не

только с низкодентатными, но и полидентатными лигандами. Так как высокодентатный лиганд (комплексон) в ряде случаев не заполняет целиком координационную сферу иона РЗЭ, то оставшиеся места, первоначально занятые молекулами воды, становятся доступными для дополнительных атомов какого-либо другого лиганда.

Смешанные комплексы, содержащие ЭДТК, а также второй полидентатный лиганд В — ГЭЭДТК, ЦДТК, НТК, тирон, винную кислоту, лимонную кислоту — были впервые обнаружены Томпсоном и Лораас в 1963 г. Ими было выполнено рН-метрическое титрование водных растворов, содержащих ионы РЗЭ и два комплексона, и было показано, что СК имеют эквимоллярный состав, а константы их образования (присоединения) колеблются от  $10^3$  до  $10^5$ . За последние 10—15 лет интерес к СК РЗЭ значительно возрос по следующим причинам: во-первых, в связи с необходимостью описания механизма ионообменного разделения смесей РЗЭ с помощью смешанного элюанта; во-вторых, из-за проявления ионами некоторых металлов высоких координационных чисел; в-третьих, из-за склонности РЗЭ к образованию аддуктов, которые по своей природе являются смешанными комплексами. Кроме того, СК РЗЭ являются удобным объектом для изучения закономерностей образования СК, на их примере также были разработаны некоторые расчетные методы определения констант равновесия в сложных системах.

В литературе к настоящему времени достаточно широко представлен класс СК РЗЭ состава  $L_n$ —ЭДТК—В (табл. 14.1). Обширен также класс СК РЗЭ с  $\beta$ -дикетонами, органическими растворителями, аминами или нейтральными молекулами, которые называют «аддуктами».

Как правило, СК РЗЭ имеют эквимоллярный состав. Комплексы РЗЭ, содержащие три полидентатных лиганда, известны лишь для *трис*-комплексов метил-гидразиниминодиуксусной кислоты и ИМДК.

Сопоставление данных о константах образования (присоединения) СК показывает (табл. 14.1), что обычно присоединение к первичному комплексу РЗЭ второго лиганда независимо от его природы и дентатности происходит с константой образования порядка  $10^3$ — $10^4$ . Так бывает в том случае, когда первичным является комплекс РЗЭ с ЭДТК. При образовании СК второй лиганд не полностью проявляет свои донорные возможности. Это можно объяснить уменьшением координирующей способности центрального иона РЗЭ, а также стерическими затруднениями и взаимным отталкиванием лигандов.

Известно, что для разделения смесей РЗЭ ионообменным методом применяется смешанный элюант, содержащий комплексон (обычно ЭДТК) и оксикислоту (винную, молочную, лимонную). Как было показано Мартыненко с сотрудниками, улучшение разделения при использовании смешанного элюанта невозможно объяснить только буферным действием оксикислоты, а необходи-

Смешанные комплексы РЗЭ состава LnAB

РЗЭ	Лиганд А (комплексон)	Лиганд В	Логарифм константы присоединения, $\lg K_f$
Ln	ГЭЭДТК	глицин	3,10—4,40
	»	ЭДТК	3,9
	»	ИМДК	3,20—4,50
	»	ГЭИМДК	4,0 —4,8
	»	НТК	5,5 —6,2
	»	ЭДТК	3,20—2,40
Ln	ЭДТК	НТК	3,8—3,5
	»	ИМДК	3,8—4,5
	»	лимонная кислота	3,8
	»	винная кислота	3,5—4,5
	»	тирон	5,8—7,5
	»	пирокатехол	5,5—8,2
	»	сульфосалициловая	—
	»	бифгалат	—
Ln	ЭДТК	аденозинтрифосфат	4,0—5,0
	»	триполифосфат	4,0—5,0
	»	2, 3-диоксинафталин	5,5—8,2
	»	диоксивинная кислота	4,0
	»	ацетилацетон	2,5—3,0
Ho, Er	ТТГК ДТПК ЭДТК ЦДТК НТК ИМДК	сульфосалициловая	2,9—3,8
		»	
		»	
		»	
		»	
		»	
Ln Sm, Eu.	НТК	8-оксихинолин	—
	ГМТК	укусная кислота	3,5—3,7

мо принять во внимание образование в подобных системах СК. Теми же авторами в МГУ были обнаружены СК, содержащие ЭДТК и лимонную кислоту, а затем СК, содержащие ЭДТК и винную кислоту, НТК, ИМДК и лимонную кислоту. Изучение СК спектрографическим методом показало, что они имеют эквимольный состав и, как правило, не содержат протонированных форм кислот. Константы устойчивости СК были найдены по данным спектрографии (для СК неодима), а также для всего ряда РЗЭ методом рН-метрического титрования с обработкой данных на ЭВМ.

В работах Костроминой с сотрудниками методами спектрографии и ПМР были изучены СК РЗЭ с двумя комплексонами. Было показано, что полосы поглощения в спектрах, отвечающие СК и соответствующим дикомплексам с полидентатными комплексонами, совпадают; это объясняется полным координационным насыщением иона РЗЭ в высших комплексах и в СК.

Интересно отметить, что, судя по данным о константах устойчивости СК, несовместимыми с ЭДТК и ГЭЭДТК являются лиганды: салициловая и сульфосалициловая кислоты, а также фталевая кислота. Подобная несовместимость наблюдалась также в случае взаимодействия Ni с НТК и салициловой кислотой. Вероятно, большую роль здесь играют пространственные факторы, а выигрыш в энергии образования за счет энтропийного члена невелик. Из табл. 14.1 следует, что исключением из общего ряда констант образования являются СК РЗЭ и ЭДТК, содержащие тирон и пирокатехол. Эти лиганды присоединяются к первичному комплексу РЗЭ с ЭДТК с необычно высокой константой  $10^7$ , что можно объяснить вовлечением иона РЗЭ в дополнительный хелатный цикл.

Характер изменения констант устойчивости или констант присоединения СК по ряду РЗЭ обычно аналогичен таковому для высших комплексов: диэтилендиаминтетраацетатов, *трис*-иминодиацетатов или для комплексов с полидентатными лигандами, например с ДТПК, когда в цериевой группе РЗЭ устойчивость комплексов растет, а в иттриевой группе либо сохраняется постоянной, либо падает к концу ряда. Увеличение устойчивости комплексов, в том числе и СК РЗЭ, в цериевой группе объясняется вытеснением молекул воды из гидратной оболочки первичного комплексоната. В иттриевой же группе вторичный лиганд внедряется в координационную сферу иона РЗЭ, часто нарушая структуру первичного комплексоната, что приводит к уменьшению полной константы устойчивости.

### **Место смешанных комплексов в химии координационных соединений**

Как следует из данных литературы, класс СК, обладающих многими специфическими свойствами, занимает особое место в химии координационных соединений, а также имеет большое значение в других областях химии и в биологии. Изучение СК расширяет некоторые фундаментальные представления координационной химии, например представления об эффектах транс- и цис-влияния. Эти эффекты в химии СК выражаются в ненаправленном влиянии лигандов, осуществляемом через орбитали центрального иона металла.

Изучение СК особенно важно при исследовании кинетики реакций замещения лигандов в комплексных соединениях, при

изучении каталитических процессов, идущих в присутствии комплексных соединений. СК играют большую роль в процессах окисления-восстановления. СК могут быть мостиками в полимерных цепях комплексных соединений. В работах последних лет доказано участие СК в процессах, протекающих во многих биологических системах. Так, СК присутствуют в крови, лимфе живого организма, участвуют в энзиматических реакциях, определяют течение многих жизненно важных процессов.



## Глава 15

# ФТОРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В настоящем руководстве фториды РЗЭ рассматриваются как примеры комплексов РЗЭ с неорганическими лигандами, имеющих практическое значение и интересных в теоретическом отношении.

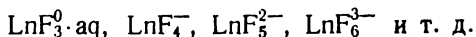
### Фторокомплексы РЗЭ в водных растворах

При добавлении ионов фтора к растворам солей редкоземельных элементов, или, иными словами, при осаждении трифторидов из водных растворов в присутствии большого избытка осадителя (плавиковой кислоты) наблюдается значительная растворимость осадка. Заметная растворимость осадка  $\text{LnF}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  отмечается также при осаждении трифторидов избытком фторида аммония и фторидами щелочных металлов. Это связано с образованием растворимых фторидных комплексов РЗЭ (III).

Изучение растворимости в системах  $\text{LnF}_3\text{—MF—H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ ;  $\text{Ln}=\text{Er}$ ,  $\text{Tm}$ ,  $\text{Yb}$ ,  $\text{Lu}$ ) показало, что при молекулярном соотношении  $n^* = \text{MF}/\text{LnF}_3 = 1$  трифторид в осадок не выпадает вследствие образования в растворе катионов  $\text{LnF}^{2+}$ . Увеличение  $n^*$  до трех приводит к образованию осадка гидратированного трифторида РЗЭ, который можно представить как  $[\text{LnF}^{2+}] \cdot 2\text{F}^- \cdot n \text{H}_2\text{O}$ , а при  $n^* > 3$  дают двойные фториды состава  $\text{MLn}_2\text{F}_7 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{M}_2\text{Ln}_3\text{F}_{11} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ . Аналогичное взаимодействие имеет место и при осаждении ионов РЗЭ фторидом аммония — были выделены, например, соединения



Таким образом, при последовательном присоединении к катиону  $\text{LnF}^{2+}$  иона фтора возможно образование целого ряда фторокомплексов:



Трехзарядные катионы лантанидов и иттрия образуют комплексные ионы с фтором менее прочные, чем комплексы алюминия и скандия, но более устойчивые, чем другие галогенсодержащие комплексы РЗЭ. В табл. 15.1 приведены константы устойчивости комплексных ионов  $\text{LnF}^{2+}$  по реакции

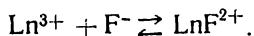


Таблица 15.1

Константы устойчивости катионов  $\text{LnF}^{2+}$

Элемент	$\lg K_n$			Элемент	$\lg K_n$		
	$\mu = 0$	$\mu = 0,5$	$\mu = 1$		$\mu = 0$	$\mu = 0,5$	$\mu = 1$
Al	—	6,32	—	Gd	4,26	3,37	3,37
Sc	—	6,18	—	Tb	—	—	3,43
Y	3,6	3,93	—	Dy	—	3,58	3,46
La	4,0	2,68	2,67	Ho	—	—	3,52
Ce	—	3,11	2,81	Er	—	3,53	3,54
Pr	—	—	3,01	Yb	—	3,60	3,58
Sm	—	—	3,12	Lu	—	3,47	3,60
Eu	—	—	3,19				

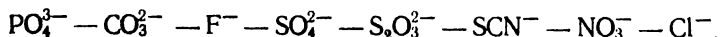
Фторокомплексы РЗЭ относятся к внутрисферным комплексным соединениям. Относительная устойчивость данных комплексов по сравнению с комплексами, например, типа  $\text{Ln}(\text{Hal})_n^{(3-n)+}$  ( $\text{Hal}=\text{Cl}$ ), объясняется большой положительной величиной энтропии образования для иона  $\text{LnF}^{2+}$  (табл. 15.2). Как известно, с

Таблица 15.2

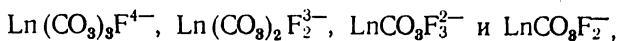
Термодинамические характеристики реакции  
 $\text{Ln}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{LnF}^{2+}$  ( $25^\circ\text{C}$ ;  $\mu = 1$ )

Элемент	$-\Delta G^\circ$ , ккал/моль	$\Delta H^\circ$ , ккал/моль	$\Delta S^\circ$ , э. е.	Элемент	$-\Delta G^\circ$ , ккал/моль	$\Delta H^\circ$ , ккал/моль	$\Delta S^\circ$ , э. е.
Y	4,91	8,32	44,5	Tb	4,67	7,51	40,8
La	3,64	4,00	25,6	Dy	4,72	7,03	39,4
Ce	3,84	4,82	29,0	Ho	4,80	7,26	40,4
Pr	4,11	5,74	33,1	Er	4,83	7,43	41,2
Nd	4,21	6,83	36,9	Tu	4,86	8,66	45,4
Sm	4,25	9,39	45,8	Yb	4,89	9,56	48,5
Eu	4,35	9,22	45,4	Lu	4,93	9,53	48,5
Gd	4,52	8,90	45,1				

уменьшением ионного радиуса  $\text{Ln}^{3+}$  устойчивость комплексов  $\text{LnF}^{2+}$  возрастает. Стабильность комплексов РЗЭ с различными неорганическими лигандами уменьшается по ряду



Для РЗЭ известны также смешанные комплексы, образующиеся при присоединении к  $\text{LnF}^{2+}$  некоторых анионов, отличных от фтора. Так, в присутствии иона фтора в карбонатных растворах РЗЭ получают фторкарбонатные комплексы типа



которые образуются также при взаимодействии рассчитанных количеств фтористоводородной кислоты с карбонатами РЗЭ.

Комплексные соединения четырехвалентных РЗЭ в растворе неизвестны, за исключением цериевых фторокомплексов, которые, по-видимому, осаждаются при действии избытком плавиковой кислоты на гидратированный тетрафторид. На это указывает повышенная растворимость свежесосажденного  $\text{CeF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в воде в присутствии избытка осадителя. Состав комплексов неизвестен. Однако доказано образование анионов  $\text{CeF}_5^-$ ,  $\text{CeF}_6^{2-}$ ,  $\text{CeF}_7^{3-}$ . Редокс-устойчивость этих анионов зависит от стабильности в них церия (IV), который, как известно, способен в присутствии восстановителя переходить в церий (III).

По ряду  $\text{LnF}^{2+} \rightarrow \text{LnF}_3 \cdot \text{aq}$  устойчивость комплексов понижается, а дальнейшее присоединение иона фтора приводит к увеличению стабильности соответствующих анионов:  $\text{LnF}_4^-$ ,  $\text{LnF}_5^{2-}$ ,  $\text{LnF}_6^{3-}$  и т. д. Например, для иттрия константы равновесия образования ионов  $\text{YF}^{2+}$ ,  $\text{YF}_2^+$ ,  $\text{YF}_3 \cdot \text{aq}$ ,  $\text{YF}_4^-$  равны соответственно 10; 2; 2; 10. В водных растворах, вероятно, именно анионные комплексы РЗЭ являются наиболее устойчивыми комплексами. Катионные фторокомплексы РЗЭ при их длительном выдерживании в обычных условиях «стареют» (происходит, по-видимому, перегруппировка атомов фтора около центрального атома), в результате чего происходит постепенное выпадение из растворов гидратированных трифторидов РЗЭ. Эффект старения заметен также и в случае церия (IV). Напротив, анионные комплексы РЗЭ в водной среде существуют длительное время, и их можно выделить в твердом виде, тогда как твердые катионные комплексы  $\text{LnF}_n^{(3-n)+}$  неизвестны.

## Методы синтеза и свойства различных фторокомплексов РЗЭ

### 1. Трифториды РЗЭ

Трифториды РЗЭ можно рассматривать как фторокомплексы состава  $(\text{LnF}^{2+}) \cdot 2\text{F}^-$  или  $\{\text{LnF}_3^0\}$ , хотя устойчивость  $\text{LnF}_3^0$  ниже, чем это имеет место для  $\text{LnF}^{2+}$  и  $\text{LnF}_4^-$ .

Трифториды РЗЭ — наиболее обычные и широко используемые в практике соединения. Их применяют, например, в радиоэлектронике, лазерной технике и как сырье для получения метал-

лических РЗЭ. Соединения  $\text{LnF}_3$  и  $\text{LnF}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  плохо растворимы в воде, поэтому данные об их свойствах и строении, как правило, относятся к твердому состоянию.

Самый простой и ранее остальных предложенный способ синтеза трифторидов РЗЭ состоит в том, что продукт осаждается из хлоридного или нитратного раствора РЗЭ фтористоводородной кислотой (реже одной из ее растворимых солей). Данный способ, несмотря на его простоту, не всегда применим, так как при этом получается гидратированный фторид  $\text{LnF}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ , причем в зависимости от методики в полученных гидратах содержится от 1,0 до 0,5 молей воды. Недостатком данного метода является то, что при его использовании обычно получаются слабо закристаллизованные препараты. Лишь длительное нагревание гидрата при  $100^\circ\text{C}$  под слоем плавиковой кислоты способно вызывать частичную кристаллизацию  $\text{LnF}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ .

Безводные трифториды получают различными способами. Наиболее предпочтительным является метод термического разложения фтораммонийных комплексов, образующихся при действии на водные растворы солей РЗЭ (III) фтористого аммония. Выпадающие в осадок вещества ( $x \text{LnF}_3 \cdot y \text{NH}_4\text{F} \cdot z \text{H}_2\text{O}$ ) не имеют стехиометрического состава. Их разложение по схеме  $x \text{LnF}_3 \cdot y \text{NH}_4\text{F} \cdot z \text{H}_2\text{O} \rightarrow x \text{LnF}_3 + y \text{NH}_4\text{F} + z \text{H}_2\text{O}$  рекомендуется проводить в атмосфере аргона при  $500^\circ\text{C}$ .

Безводные трифториды также образуются при термическом разложении фтораммонийных комплексов  $(\text{NH}_4)_n \text{LnF}_{3+n}$ , которые получаются в процессе растворения окислов РЗЭ в расплаве бифторида аммония.

Часто для получения безводных  $\text{LnF}_3$  проводят дегидратацию  $\text{LnF}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  в атмосфере фтористого водорода при температуре от  $400$  до  $800^\circ\text{C}$ . Однако наиболее чистые безводные трифториды образуются лишь в результате плавления  $\text{LnF}_3$  в вакууме либо возгонкой при температуре выше  $2000^\circ\text{C}$ .

Показателем чистоты обезвоженных трифторидов РЗЭ является содержание в них оксифторидов, или, как часто говорят, «кислорода». Содержание кислорода в трифторидах, полученных дегидратацией при  $300^\circ\text{C}$  и давлении  $0,01$  мм рт. ст., обычно не превышает  $0,02\%$ . Однако в целом ряде случаев его содержание растет до  $0,1\%$ . Кроме того, порошки трифторидов обычно загрязняются за счет адсорбции влаги воздуха при хранении. Поэтому рекомендуется хранить трифториды в переплавленном компактном виде.

Трифториды РЗЭ представляют собой твердые кристаллические вещества, имеющие окраску, соответствующую цвету иона  $\text{Ln}^{3+}$ , только несколько ослабленную. Температуры плавления и кипения  $\text{LnF}_3$  весьма высоки (табл. 15.3).  $\text{LnF}_3$  конгруэнтно плавятся примерно при  $1200^\circ\text{C}$  и возгоняются при температуре  $2200^\circ\text{C}$ . Важно, что при этом примеси оксифториды РЗЭ, часто присутствующие во фторидах, разлагаются на трифторид и оксид.

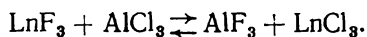
Таблица 15.3

## Физико-химические свойства трифторидов РЗЭ (данные О. Г. Поляченка)

LnF <sub>3</sub>	T. пл., °C	T. кип., °C	Плотность, г/см <sup>3</sup>	n <sub>D</sub> <sup>25°C</sup>	ΔH <sub>плав</sub> <sup>1</sup> , ккал/моль	ΔH <sub>исп</sub> <sup>1</sup> , ккал/моль	-ΔH <sub>обр</sub> <sup>0</sup> , ккал/моль	-ΔG <sub>обр</sub> <sup>0</sup> , ккал/моль	Степень ионности связи
La	1493	2300	5,04	1,600	8	62	405	397	0,95
Ce	1430	2300	5,87	1,604	9	62	(402)	394	0,96
Pr	1395	2300	6,09	1,606	8	62	401	393	0,96
Nd	1374	2300	6,16	1,612	8	78	395	387	0,96
Sm	1306	2300	6,64	1,608	8	60	(393)	385	0,94
Eu	1276	2280	6,79	1,600	8	60	(390)	382	0,91
Gd	1231	2280	6,47	1,581	8	60	389	381	0,91
Tb	1172	2280	6,77	1,583	8	60	(385)	377	0,93
Dy	1154	2230	7,01	1,590	8	60	(382)	374	0,93
Ho	1143	2230	7,40	1,580	8	60	(380)	372	0,91
Er	1140	2230	7,43	1,579	8	60	378	370	0,91
Tu	1158	2230	7,73	1,582	8	60	(375)	367	0,92
Yb	1157	2230	8,12	1,594	8	60	372	364	0,90
Lu	1182	2230	8,33	1,588	8	60	370	362	0,89

Последний улетучивается при более высокой температуре, чем трифторид, что позволяет эффективно освобождать LnF<sub>3</sub> от «кислорода»-примеси.

Для получения термодинамических характеристик трифторидов РЗЭ были изучены реакции.



В табл. 15.3 (колонка 8) приведены энтальпии образования LnF<sub>3</sub>. В последнее время термодинамические характеристики уточнены методом ЭДС (табл. 15.4).

Трифториды РЗЭ имеют несколько кристаллических модификаций. Структура LaF<sub>3</sub>, или «тисонита», исследовалась неоднократно, однако до настоящего времени пространственная группа окончательно не установлена. По-видимому, кристаллы LaF<sub>3</sub> относятся к тригональной сингонии с пространственной группой  $R\bar{3}C1 (D_{3h}^4)$ , z=6, КЧ лантана равно шести. Атомы фтора в этой структуре образуют гофрированные слои, состоящие из шестичленных колец. Они лежат по обе стороны от плоских слоев таким образом, что ионы лантана кроме шести атомов фтора, окружающих его по октаэдру, имеют еще седьмой атом фтора. Пять атомов фтора находятся от лантана на расстоянии 2,4—2,6 Å, а два — на расстоянии 3,0 Å. Подвижность атомов фтора, вызывающая некоторое их смещение относительно идеальной модели, объясняет наличие в решетке LaF<sub>3</sub> дефектов структуры — вакансий. Структура LaF<sub>3</sub> реализуется у фторидов легких РЗЭ (La—Nd) в обычных условиях.

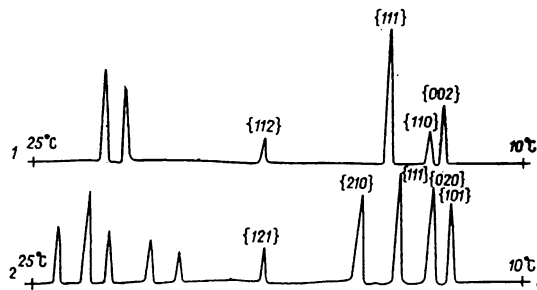
Другая структура, встречающаяся у трифторидов РЗЭ, типа трифторида иттрия (рис. 15.1), близка к структуре Fe<sub>2</sub>C

Термодинамические характеристики трифторидов РЗЭ  
(данные Т. Н. Резухиной с соавторами)

$\text{LnF}_3$	$\Delta H_f^\circ, 298$ $\text{LnF}_3$ , крист. ккал/моль	$\Delta S_f^\circ, 298$ $\text{LnF}_3$ , крист. э. е.	$S_{298}^\circ$ $\text{LnF}_3$ , крист. э. е.
La	-414,2	62,69	23,57
Ce	-414,2	62,66	26,2
Pr	-408,9	62,41	27,8
Nd	-409,7	63,28	26,4
Gd	-409,9	63,56	25,4
Tb	-408,4	63,74	26,5
Dy	-410,9	65,94	24,7
Ho	-409,7	63,59	27,0
Er	-411,7	66,84	23,3
Tm	-411,1	65,68	24,67
Lu	-406,6	62,27	22,6
Sm	-410,5*	63,3*	24,5*
Yb	-411,9*	63,9*	24,0*
Максимальная погрешность	$\pm 1,5$	$\pm 1,7$	$\pm 2,5$
Минимальная погрешность	$\pm 0,9$	$\pm 1,0$	$\pm 1,7$

\* — оценка.

(цементит). Структура цементита, так же как и тисонита, описывается на основе упаковки гофрированных атомных сеток из ато-

Рис. 15.1. Дифрактограммы: 1 —  $\text{CeF}_3$ ; 2 —  $\text{TbF}_3$ 

мов F. На рис. 15.2 показано расположение атомов F в сетках  $3^2 434 + 3^2 4^2$  (1:2)<sup>1</sup>, параллельных плоскостям (031). У атомов Y по 6 соседей:  $4F_{(2)}$  и  $2F_{(1)}$ .

Фторид иттрия кристаллизуется в орторомбической решетке с пространственной группой  $Pnma (D_{2h}^{16})$ ,  $z = 4$ ,  $KЧ\text{Ln}^{3+} = 4$ . Распо-

<sup>1</sup> Символы Шлефли см.: Пирсон Р. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов, т. 1. М., «Мир», 1977.

ложение атомов фтора в структуре приближается к плотной упаковке. Фториды РЗЭ в ряду от самария до лютеция при обычных

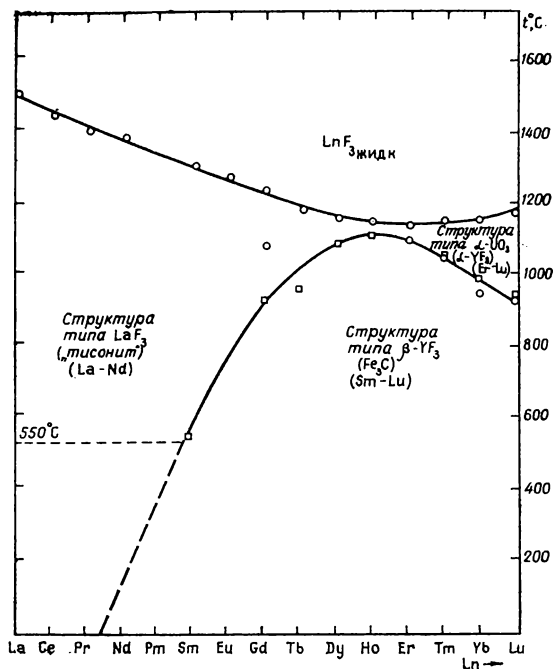


Рис. 15.2. Расположение атомов F в плоскостях, параллельных плоскости (031) в структуре  $\ll \beta\text{-YF}_3 \gg$

условиях кристаллизуются в орторомбической структуре, склонны к полиморфизму (рис. 15.3).

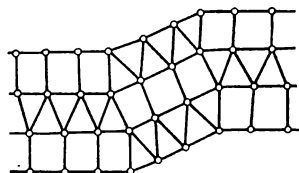


Рис. 15.3. Полиморфизм  $hPnF_3$

Методом высокотемпературной рентгенографии обнаружена третья модификация трифторидов РЗЭ. Полагают, что ее возникновение вызывается наличием примесей кислорода во фторидах РЗЭ. Эта фаза ( $\alpha\text{-YF}_3$ ) фактически изоструктурна  $\alpha\text{-UO}_3$ . Ее наличие отмечено для трифторидов РЗЭ от эрбия до лютеция (рис. 15.3). Элементарная ячейка у фторидов с такой структурой

тригональная с пространственной группой  $C\bar{3}m1(D_{3d}^3)$ ,  $z=1$ , КЧ  $Lp^{3+}=8$ . В табл. 15.5 приведены кристаллографические характеристики трифторидов РЗЭ для всех трех структурных групп.

Ряд трифторидов РЗЭ (так же как и их полуторных окислов) представляет яркий пример закономерного изменения структуры при постепенном изменении ионного радиуса катиона. Полиморфные превращения в ряду  $La \rightarrow Lu$  сопровождаются изменением молярных объемов  $LnF_3$ .

Химическая связь  $Ln^{(III)}-F$  во фторидах РЗЭ практически ионная (отклонения от единицы в расчете на одну связь малы и максимальны у лютеция — 0,11) (см. табл. 15.3).

Зафиксировано некоторое участие  $f$ -оболочек в образовании слабой ковалентной составляющей связи. Молекулярные орбитали, образованные с участием  $f$ -АО, имеют в основном  $\sigma$ -характер. Кроме того, для части атомов F существует еще молекулярная орбиталь с  $s$ -характером, которая свидетельствует о небольшом вкладе в связь гибридной  $sp^2$ -орбитали.

## 2. Фторокомплексы трехвалентных РЗЭ

Ранее упоминалось, что из водных растворов можно выделить гидратированные фторокомплексы РЗЭ различного состава. Здесь рассмотрим только безводные соединения, поскольку именно для них имеется надежная информация.

Безводные фторидные комплексы РЗЭ со щелочными и щелочноземельными металлами на внешней сфере изучали в основном при исследованиях систем  $MF-LnF_3$  или  $MF_2-LnF_3$ . На основании большого экспериментального материала был предложен эмпирический критерий возможности образования соединений в системах  $MF-LnF_3$  (Томá). Предлагается рассматривать значение отношений ионных радиусов  $Ln^{3+}$  и  $M^+$  или отношений напряженностей полей катионов  $Ln^{3+}$  и  $M^+$ . При отношении  $n^* = r_{M^+} / r_{Ln^{3+}} \leq 0,7$  постулируется невозможность существования соединений, при  $0,7 < n^* < 1,4$  в системе  $MF-LnF_3$  существуют соединения  $MLnF_4$ , а при  $n^* \gg 1,40$  трифториды образуют с MF соединения  $M_3LnF_6$ .

Соединения состава  $M_3LnF_6$  плавятся конгруэнтно, тогда как соединения состава  $MLnF_4$  плавятся с разложением. Термическая устойчивость  $M_3LnF_6$  увеличивается по ряду  $Na-Cs$ . В системах  $CsF-LnF_3$  реализуются соединения  $Cs_3LnF_6$  для всех РЗЭ от Ce до Lu. В системах  $RbF-LnF_3$  соединения состава 3 : 1 образуются начиная с празеодима, а в системах  $KF-LnF_3$  подобные соединения образуются лишь начиная с самария.

Фториды  $M_3LnF_6$  можно синтезировать фторированием смеси хлоридов щелочного металла и РЗЭ<sup>1</sup> в молярном соотношении

<sup>1</sup> Кроме Ce, Pr, Nd, Tb, Dy.



Кристаллографические характеристики трифторидов PЗЭ

LnF <sub>3</sub>	Структурный тип тисонита ( $\alpha$ - LaF <sub>3</sub> )			Температура перехода LaF <sub>3</sub> $\rightleftharpoons$ $\beta$ - - YF <sub>3</sub> , °C	Структурный тип $\beta$ - YF <sub>3</sub> (Fe <sub>2</sub> C)				Температура перехода $\beta \rightleftharpoons \alpha$ - - YF <sub>3</sub> , °C	Структурный тип $\alpha$ - YF <sub>3</sub> ( $\alpha$ - UO <sub>2</sub> )		
	параметры ячейки, Å		V <sub>мол.</sub> , Å <sup>3</sup>		параметры ячейки, Å			V <sub>мол.</sub> , Å <sup>3</sup>		параметры ячейки, Å		V <sub>мол.</sub> , Å <sup>3</sup>
	a <sub>0</sub>	c <sub>0</sub>			a <sub>0</sub>	b <sub>0</sub>	c <sub>0</sub>			a <sub>0</sub>	c <sub>0</sub>	
La	7,186	7,352	54,79	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ce	7,125	7,292	53,43	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Pr	7,078	7,239	52,34	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nd	7,030	7,200	51,36	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Pm	6,970	7,190	50,41	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sm	6,962	7,128	49,87	555	6,669	7,059	4,405	51,84	—	—	—	—
Eu	6,940	7,100	49,35	700	6,622	7,019	4,396	51,08	—	—	—	—
Gd	6,890	7,076	48,48	900	6,570	6,984	4,393	50,39	—	—	—	—
Tb	6,865	7,026	47,79	950	6,513	6,949	4,384	49,66	—	—	—	—
Dy	6,836	7,009	47,27	1300	6,460	6,906	4,376	48,81	—	—	—	—
Ho	6,802	6,961	46,42	1070	6,404	6,875	4,379	48,20	—	—	—	—
Er	—	—	—	—	6,354	6,846	4,380	47,63	1075	4,024	4,125	57,84
Tu	—	—	—	—	6,283	6,811	4,408	47,16	1030	4,059	4,175	59,57
Yb	—	—	—	—	6,216	6,786	4,434	46,76	985	4,036	4,160	58,68
Lu	—	—	—	—	6,145	6,761	4,472	46,45	945	4,018	4,150	58,02

3 : 1 при температуре 300—400°C или спеканием смеси фторида щелочного металла и трифторида РЗЭ в атмосфере азота (аргона). Следует отметить, что спекание лучше проводить в течение двух часов при температуре на 50° ниже температуры плавления образующегося комплекса. (Особенно это относится к рубидий- и цезийсодержащим комплексам.) Применение другого режима синтеза зачастую приводит к загрязнению продукта из-за взаимодействия с материалом реактора либо к непомерному увеличению времени синтеза, что, впрочем, не исключает заметной коррозии реактора.

Структурные данные для фторокомплексов  $M_nLnF_{3+n}$  неполны. Рентгеноструктурные исследования монокристаллических фторокомплексов проводились лишь для  $NaNdF_4$  и  $KNdF_4$ .

Соединение  $NaNdF_4$  имеет структуру типа гагаринита. Элементарная ячейка  $NaNdF_4$  содержит  $3/2$  формульные единицы и катионы в трех позициях: в первой расположены ионы неодима (1 на ячейку), во второй статистически (по  $1/2$ ) располагаются ионы неодима и натрия, в третьей ионы натрия статистически чередуются с вакансиями. Ионы неодима находятся в окружении девяти фтор-ионов. Двойные фториды  $MLnF_4$  гексагональны и изоструктурны по всему ряду РЗЭ (пространственная группа  $P6(C^{13}_h)$ ) либо обладают сходной структурой. Некоторые отличия в симметрии решетки, наблюдающиеся при замещении ионов  $Nd^{3+}$  на ионы других РЗЭ, объясняются частичным смещением катионов, находящихся в различных позициях.

Высокотемпературная модификация  $NaNdF_4$  имеет структуру типа  $CaF_2$ , причем ионы  $Na^+$  и  $Nd^{3+}$  статистически распределяются по местам катионов данной решетки.

На основании исследований монокристаллов низкотемпературной формы  $KNdF_4$  установлена принадлежность их к ромбической сигнонии с пространственной группой  $Pnma$  и  $z=4$ .

Кристаллографические свойства комплексов различного состава, определенные из порошкограмм, представлены в табл. 15.6, 15.7. Большинство комплексов РЗЭ обладает полиморфизмом.

### 3. Тетрафториды РЗЭ

Тетрафториды РЗЭ также можно рассматривать как электронейтральные комплексы, хотя рассмотрение тетрафторидов с этой точки зрения затрудняется из-за высоких окислительно-восстановительных потенциалов центрального иона. В то же время аномально высокая растворимость свежесажженного тетрафторида церия в избытке осадителя (плавиковая кислота) показывает, что и в данном случае возможно по крайней мере для церия образование в водной среде комплексов  $(CeF_n)^{(n-4)+}$ . В случае празеодима и тербия аналогичные катионы, видимо, можно обнаружить в среде безводной плавиковой кислоты, хотя их устойчивость и будет понижена из-за возможности восстановления фтора из  $HF$ .

Таблица 15.6

Кристаллографические характеристики фторокомплексов РЗЭ (III)

Соединения $K_2LnF_6$	Параметры элементарных ячеек гексафторлантанидов калия						
	$\alpha - K_2LnF_6$	$\beta - K_2LnF_6$		$\gamma - K_2LnF_6$			
	кубическая, пространственная группа $Fm\bar{3}m$ ( $z = 4$ )	тетрагональная, пространственная группа $I4/mmm$ ( $z = 2$ )		моноклинная, пространственная группа $P2_1/a$ ( $z = 2$ )			
Sm	9,329	6,597	9,329	—	—	—	—
Eu	9,310	6,584	9,310	6,371	6,522	9,077	90°43'
Gd	9,305	6,580	9,305	6,368	6,520	9,069	90°40'
Tb	9,270	6,556	9,270	6,355	6,514	9,053	90°36'
Dy	9,266	6,553	9,266	6,351	6,509	9,048	90°34'
Ho	9,237	6,533	9,237	6,349	6,505	9,032	90°33'
Er	9,223	6,522	9,223	6,308	6,502	9,010	90°31'
Tu	9,206	6,510	9,206	6,288	6,466	8,968	90°24'
Yb	9,195	6,504	9,195	6,265	6,446	8,955	90°20'
Lu	9,187	6,497	9,187	6,259	6,432	8,948	90°19'

Примечание. Параметры ячейки  $\delta$ -модификации не приведены.

Таблица 15.7

Параметры элементарных ячеек гексафторлантанидов рубидия и цезия

Соединения $Cs_2LnF_6$ , $Rb_2LnF_6$	Рубидийсодержащие препараты			Цезийсодержащие препараты		
	$\alpha - Rb_2LnF_6$	$\beta - Rb_2LnF_6$		$\alpha - Cs_2LnF_6$	$\beta - Cs_2LnF_6$	
	кубическая, пространственная группа $Fm\bar{3}m$	тетрагональная, пространственная группа $I4/mmm$		кубическая, пространственная группа $Fm\bar{3}m$	тетрагональная, пространственная группа $I4/mmm$	
La	—	—	—	—	—	—
Ce	9,42	—	—	—	—	—
Pr	9,462	6,691	9,462	9,865	6,976	9,865
Nd	9,433	6,671	9,433	9,836	6,956	9,836
Sm	9,392	6,642	9,392	—	6,916	9,821
Eu	9,381	6,635	9,381	—	6,909	9,810
Gd	9,377	6,632	9,377	—	6,904	9,803
Tb	9,350	6,612	9,350	*	6,873	9,796
Dy	9,329	6,597	9,329	—	6,859	9,788
Ho	9,291	6,570	9,291	—	6,851	9,777

Среди РЗЭ тетрафториды известны только для церия, празеодима и тербия. Безводные тетрафториды церия и тербия образуются при взаимодействии окислов или трифторидов соответствующих элементов с элементарным фтором, фторидами ксенона и трифторидом хлора при температуре от 300 до 450°C. Как показано работами Киселева, Спицына и других тетрафториды

РЗЭ образуются также при комнатной температуре в среде безводного фтористого водорода при фторировании высших окислов РЗЭ с помощью дифторида криптона. Ранее предлагался способ синтеза тетрафторида празеодима, основанный на инконгруэнтности растворения в безводной HF фторокомплексов состава  $\text{Na}_x\text{PrF}_{x+4}$ . Однако этот метод не позволяет осуществить синтез чистого тетрафторида празеодима.

Тетрафториды РЗЭ — белые кристаллические соединения, практически нерастворимые в безводных растворителях. При комнатной температуре тетрафториды церия и тербия относительно устойчивы к действию воды и довольно долго не разлагаются. В то же время тетрафторид празеодима бурно гидролизуетсся с образованием гидратированного трифторида празеодима. Тетрафториды церия и тербия при нагревании в присутствии паров воды разлагаются до трифторидов. Интересно, что безводный тетрафторид тербия при большой концентрации воды в реакционном объеме уже при нагревании до  $60^\circ\text{C}$  гидратируется до  $\text{TbF}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Тетрафторид церия в этих условиях с водой не взаимодействует.

Тетрафториды РЗЭ термически неустойчивы.  $\text{CeF}_4$  распадается при нагревании до  $400^\circ\text{C}$ ,  $\text{TbF}_4$  — до  $230$ ,  $\text{PrF}_4$  — до  $100^\circ\text{C}$ . Во всех случаях продуктами термоллиза  $\text{LnF}_4$  являются трифториды РЗЭ и элементарный фтор. В вакууме тетрафториды РЗЭ ведут себя по-разному. Если  $\text{CeF}_4$  способен при температуре около  $600^\circ\text{C}$  частично улетучиваться без разложения (правда, степень возгонки очень мала), то тетрафторид тербия разлагается уже при  $200^\circ\text{C}$ . Над  $\text{PrF}_4$  даже при комнатной температуре имеется давление пара фтора около  $0,5$  мм рт. ст., т. е. разложение  $\text{PrF}_4$  протекает даже при обычных условиях. Тетрафториды РЗЭ кристаллизуются в моноклинной сингонии (пространственная группа  $C2/c$ , структурный тип  $\text{UF}_4$ ). В структуре типа тетрафторида урана существует повторяющаяся структурная группа, состоящая из пяти атомов урана, образующих искаженную пирамиду, в основании которой (форма ромба) находятся четыре атома урана и пятый — в вершине. На каждом ребре этой пирамиды расположено по одному атому фтора. Атомы урана окружены восемью атомами фтора, которые образуют несколько искаженную антипризму.

Тетрафториды  $\text{CeF}_4$ ,  $\text{TbF}_4$  и  $\text{PrF}_4$  изоструктурны тетрафториды циркония, гафния и актинидов. (Параметры элементарной ячейки тетрафторидов РЗЭ приведены в табл. 15.8.) Это позволяет считать, что связь  $\text{Ln}^{\text{IV}}-\text{F}$  в них аналогична связи, например,  $\text{Zr}^{\text{IV}}-\text{F}$  и  $\text{Th}^{\text{IV}}-\text{F}$ . Для последних известно, что степень ковалентности связей составляет около 50%, поэтому можно полагать, что и связи  $\text{Ln}^{\text{IV}}-\text{F}$  частично ковалентны. Различие в летучести тетрафторидов РЗЭ в вакууме может в то же время указывать на различия в степени ковалентности, в характере и прочности связи  $\text{Ln}^{\text{IV}}-\text{F}$ .

Термодинамические характеристики тетрафторидов церия,

празеодима и тербия приведены в табл. 15.9. Здесь же даны оцененные величины энтальпий образования других тетрафторидов легких РЗЭ. Сейчас доказана термодинамическая возможность получения тетрафторидов неодима — гадолиния. В то же время

Таблица 15.8

Кристаллографические характеристики тетрафторидов РЗЭ

Фторид РЗЭ	Параметры элементарной ячейки, Å			
	$a_0$	$b_0$	$c_0$	$\beta$ , град
CeF <sub>4</sub>	12,587	10,473	8,041	126,15
PrF <sub>4</sub>	12,27	10,19	7,96	126,5
TbF <sub>4</sub>	12,108	10,142	7,928	126,15

зафиксированы серьезные кинетические препятствия в образовании NdF<sub>4</sub>—GdF<sub>4</sub>, связанные с понижением в ряду РЗЭ температуры разложения LnF<sub>4</sub> и уменьшением скорости образования тетрафторидов из-за возрастания энергий решетки исходных веществ и продуктов реакции в ряду РЗЭ.

Таблица 15.9

Термодинамические характеристики тетрафторидов РЗЭ

LnF <sub>4</sub>	$\Delta H_{f,298}^0$ LnF <sub>4,крист</sub> (эксперимент), ккал/моль	$\Delta H_{f,298}^0$ LnF <sub>4,крист</sub> (оценка), ккал/моль	$S_{298}^0$ LnF <sub>4,крист</sub> э. е.	$\Delta G_{f,298}^0$ LnF <sub>4,крист</sub> ккал/моль
Ce	—422,6	—423	38,4	—400
Pr	—415,4	—415	38,0	392
Nd	—	—395	38*	—372*
Sm	—	—355	38*	—333*
Eu	—	—334	38*	—314*
Gd	—	—320	38*	—297*
Tb	—417,0	—	31,9	—

\* — оценка.

Основной причиной нестабильности тетрафторидов РЗЭ является высокий окислительный потенциал Ln<sup>4+</sup>/Ln<sup>3+</sup>. Так, для праеодима и тербия величина потенциала, по современным оценкам, равна 3,1 В. Напомним, что аналогичная величина для пары O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> равна 2,0 В, а для пары F<sub>2</sub>/2F<sup>-</sup> — 2,8 В.

В связи с этим интересно рассмотреть вопрос об устойчивости гидратированных тетрафторидов церия и тербия. Гидратированный тетрафторид церия образуется из водного раствора осаждением плавиковой кислотой. Гидрат тетрафторида тербия образует-

ся только при гидратации безводного тетрафторида, как указано выше. Данные фториды имеют состав  $CeF_4 \cdot 0,7H_2O$  и  $TbF_4 \cdot 0,5H_2O$ .

Термический распад  $TbF_4 \cdot 0,5H_2O$  протекает двустадийно. Стадии, связанной с восстановлением Tb (IV) до Tb (III), отвечает температура  $160^\circ C$ . Распад  $CeF_4 \cdot 0,7H_2O$  проходит более сложно. (В обоих случаях в результате восстановления водой образуются соответствующие трифториды.)

Однако в отличие от тербия, восстановление Ce (IV) до Ce (III) водой происходит при температуре  $\leq 300^\circ C$ . Это может свидетельствовать о небольших различиях в окислительных потенциалах церия и тербия.

#### 4. Фторокомплексы четырехвалентных РЗЭ

Фторокомплексы четырехвалентных РЗЭ (Pr, Nd, Tb, Dy) в присутствии воды гидролизуются с восстановлением Ln (IV) до Ln (III). Единственным элементом, который образует фторокомплексы из раствора, является церий.

Гидратированные фторокомплексы четырехвалентного церия образуются из растворов, содержащих помимо церия (IV) ионы щелочных металлов и аммония. Определение состава данных соединений проводилось исключительно при исследовании тройных систем типа  $MF-CeF_4-H_2O$  ( $M^+ = NH_4, Na, K$ ). Так, были выделены комплексы с молярным соотношением  $[KF] : [CeF_4] = 3 : 1, 2 : 1, 5 : 3, 1 : 1$ . В случае натрия комплексы имели составы 3 : 2 и 5 : 3. Для аммонийных фторокомплексов известны соединения с соотношением  $[NH_4F] : [CeF_4] = 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1$ , в некоторых случаях изучена их структура.

Гептафторцерат аммония имеет моноклинную решетку (пространственная группа  $C2/c$ ) и обычно выделяется из раствора соли Ce (IV) в виде моногидрата. Рентгенографически показано, что в данном соединении имеются фактически димерные фрагменты  $Ce_2F_{14}^{6-}$ , образованные двумя соединяющимися по грани трапецоидами.

Гексафторцерат аммония имеет ромбическую ячейку (пространственная группа  $Pbcn$ ). Как показали данные рентгеноструктурного анализа, димеризация аналогично  $Ce_2F_{14}^{6-}$  в данном случае не происходит.

Известно большое число безводных фторокомплексов четырехвалентных РЗЭ с аммонием и щелочными металлами на внешней сфере. Универсальным методом синтеза таких фторокомплексов является фторирование смеси хлоридов щелочного металла и хлорида соответствующего РЗЭ (Ce, Pr, Nd, Tb, Dy). Используется также фторирование фторидами ксенона, криптона и фтором фторокомплексов трехвалентных РЗЭ (Ce, Pr, Tb).

Томá предложил эмпирический критерий возможности комплексообразования в системах  $MF-MF_4$ , как и для фторидных

комплексов трехвалентных РЗЭ. Данный критерий пригоден и для фторидных комплексов четырехвалентных актинидов. Комплексы состава  $M_3LnF_7$  образуются в широком интервале  $n^* = r_{M^+}/r_{Ln^{4+}}$  (от 0,69 до 2,12). Комплексы  $M_2LnF_6$  в соответствии с тем же критерием должны получаться также в этом интервале  $n^*$ . Соединения  $MLnF_5$  образуются при  $n^* > 0,99$ . Вещества с соотношением  $[MF] : [LnF_4] = 7 : 6$  получают также при  $n^* > 0,99$ . Предсказаны комплексы с другим соотношением  $[MF] : [LnF_4]$ . Однако рассмотренные комплексы выделены далеко не во всех случаях.

Структура соединений с соотношением  $[MF] : [LnF_4] = 3 : 1$  по ряду натрий — цезий изменяется таким образом, что симметрия решетки повышается от тетрагональной до кубической (соответственно пространственные группы  $I4/mmm$  и  $Fm3m$ ). Для состава 2 : 1 в том же ряду наблюдается, наоборот, понижение симметрии кристаллов от гексагональной (пространственная группа  $C62m$ ) до ромбической (пространственная группа  $Cmcm$ ). Структура комплексных фторидов четырехвалентных РЗЭ с другим соотношением  $[MF] : [LnF_4]$  здесь не рассматривается и, как правило, является более сложной. Структурные исследования фторокомплексов РЗЭ (IV) проведены только методом рентгенографии порошка.

Таблица 15.10

Формальные окислительные потенциалы  
некоторых элементов

Элемент	$E^\circ$ (III—IV), В	Элемент	$E^\circ$ (III—IV), В
Ce	-1,75	Th	+3,6
Pr	-3,2	U	+0,69
Nd	-4,4	Np	-0,17
Sm	-5,1	Pu	-1,00
Tb	-3,1	Am	-2,50
Dy	-4,9	Cm	-4,20
Ho	-6,0	Bk	-1,62
Er	-6,1	Cf	-3,30

Химические свойства фторидных комплексов четырехвалентных РЗЭ почти не изучены. Известно только, что рубидий- и цезий-содержащие комплексы состава 3 : 1 весьма гигроскопичные соединения и, видимо, растворяются инконгруэнтно. Для празеодима, неодима, диспрозия и, вероятно, тербия в этом случае происходит также довольно быстрое восстановление Ln (IV) до Ln (III).

Как уже отмечалось выше, с помощью фтора,  $XeF_n$ ,  $KrF_2$  удастся получить соединения четырехвалентных неодима и диспрозия в виде комплексов состава  $Cs_3LnF_7$ . Данные соединения имеют

желтую окраску. Это позволило Ньюдженту с сотрудниками сделать вывод о переносе заряда в рассматриваемых соединениях.

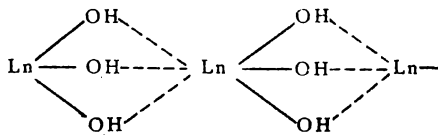
Полученные ими спектроскопические данные были обработаны теоретически (по Йоргенсену) и на основании этого оценены формальные окислительные потенциалы  $E^0$  (III—IV). Свойства тетрафторидов РЗЭ ясно указывают на неточность данного метода оценки потенциалов. Тем не менее величины представляют интерес и приведены в табл. 15.10.

Из приведенных здесь сведений следует, что фторидные комплексы РЗЭ (III) и (IV) представляют собой интересный класс соединений, впрочем, еще недостаточно изученный. Исследование фторидных комплексов РЗЭ (IV) важно помимо всего прочего и для решения проблемы стабилизации металлов в аномальных степенях окисления.



1. Комплексы с неорганическими  
и органическими лигандами

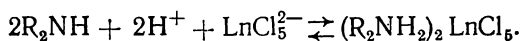
**Гидросокомплексы.** В процессе гидролиза  $Ln^{3+}$  образуются гидроксионы состава  $Ln(OH_2)_n(OH)_{3-n}$ . Значение  $n$  может быть  $\geq 6$ . Такие гидросокомплексы, как  $Na[Yb(OH)_6]$  и  $Na[Lu(OH)_6]$ , описаны в литературе. Совершенно очевидно, что соединения, где  $n < 6$ , также относятся к числу гидросокомплексов. Правда, они являются координационно-ненасыщенными по отношению к иону гидроксила. Свободные места в координационной сфере иона РЗЭ заполняются либо молекулами воды, либо гидроксильными группами, принадлежащими соседним гидроксионам (мостиковые гидроксильные группы). С этой точки зрения гидроксиды РЗЭ также могут быть причислены к гидросокомплексам, где  $n = 3$ . Малая растворимость гидроксидов большинства металлов, в том числе  $Ln(OH)_3$ , как известно, объясняется наличием «оловых» связей



Согласно данным литературы, разница в  $K_{уст}$  моногидросокомплексов  $La(OH)^{2+}$  и  $Lu(OH)^{2+}$  составляет один порядок ( $K_1(La(OH)^{2+}) = 4 \cdot 10^5$ ,  $K_1(LuOH^{2+}) = 4 \cdot 10^6$ ). Это небольшая величина, но все же гидроксиды РЗЭ (одна из форм гидросокомплексов) могут использоваться для разделения смесей РЗЭ. Так, в настоящее время применяется метод фракционного осаждения гидроксидов РЗЭ из растворов нитратов с помощью воздушно-аммиачной смеси. Гидроксиды РЗЭ иттриевой подгруппы осаждаются при  $pH \geq 6,5$ , гидроксиды цериевых РЗЭ — при  $pH \geq 7-8$ . Предложены различные приемы, позволяющие повысить эффек-

тивность разделения смесей РЗЭ (постепенное повышение рН путем гомогенного гидролиза, например гидролитический распад мочевины при кипячении ее раствора, насыщение раствора  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  нитратом аммония для закомплексования РЗЭ в комплексные нитраты и постепенного высвобождения их из нитратов с образованием гидроксидов и т. д.). Однако ни один из предложенных способов не позволил перевести метод фракционного осаждения гидроксидов из методов «группового» разделения смесей РЗЭ в методы, пригодные для выделения индивидуальных РЗЭ высокой частоты.

**Галоидсодержащие комплексы.** Галоиды РЗЭ представляют собой очень слабые комплексы, хотя показано, что в достаточно концентрированных водных растворах хлоридов ионы РЗЭ присутствуют в виде акваионов, включающих во внутреннюю координационную сферу ион хлора:  $\text{LnCl}_2^+ \cdot \text{aq}$ . Большое число ионов  $\text{Cl}^-$  и других галогенид-ионов может быть введено во внутреннюю координационную сферу  $\text{Ln}^{3+} \cdot \text{aq}$  лишь в очень концентрированных растворах. Анионные галоидные комплексы, по-видимому, очень неустойчивы. Однако их образование предполагается, например, в ходе экстракции аминами



Двойные хлориды типа  $\text{Cs}_3\text{LnCl}_6$  очень неустойчивы. Имеют практическое значение и более стабильны комплексные фториды РЗЭ состава:  $\text{M}_3^I \text{LnF}_6$ . Они образуются при спекании твердых  $\text{LnF}_3$  и избытка  $\text{M}^I\text{F}$ . Разложение при высокой температуре комплексов  $(\text{NH}_4)_3\text{LnF}_6$  используется для синтеза практически важных безводных трифторидов РЗЭ.

**Нитратные комплексы РЗЭ.** Нитратные комплексы РЗЭ еще менее устойчивы, чем хлоридные. В отличие от хлоридов, в разбавленных водных растворах нитратов ионы РЗЭ присутствуют в виде акваионов, не содержащих иона исходной соли ( $\text{NO}_3^-$ ) во внутренней координационной сфере.

Однако в концентрированных растворах нитратные комплексы, по-видимому, все же существуют. Это подтверждают исследования спектров поглощения таких растворов, а также существование твердых двойных нитратов. Последние широко известны, как вещества, применяемые для разделения смесей РЗЭ методом дробной кристаллизации.

Так, соединения состава  $(\text{NH}_4)_2\text{Ln}(\text{NO}_3)_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  применяются для разделения смеси легких цериевых РЗЭ (метод предложен Менделеевым для очистки лантана, использован Ауэр фон Вельсбахом для выделения из «дидима» неизвестных ранее неодима и празеодима). Двойные нитраты РЗЭ с магнием использовались при фракционной кристаллизации более тяжелых цериевых РЗЭ. Нитратные комплексы РЗЭ применяются при экстракции с трибутилфосфатом. Предложен метод разделения смесей РЗЭ в виде

нитратных комплексов на анионообменных смолах. В неводных растворителях диссоциация нитратов РЗЭ происходит лишь в малой степени.

**Сульфатные комплексы.** Сульфатные комплексы РЗЭ более прочные, чем галогенидные и нитратные. Анионные сульфатные комплексы иттриевых РЗЭ устойчивее, чем у цериевых. Этим объясняется большая растворимость иттриевых РЗЭ, чем цериевых в сульфатных системах. Осаждающие иттрий реагенты  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  не выделяют его из раствора, содержащего избыток  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов.

Один из старейших, но все же применяющихся методов группового разделения смесей РЗЭ основан на том, что РЗЭ цериевой подгруппы образуют в таких системах плохо растворимые двойные сульфаты состава  $\text{M}_2^1\text{SO}_4 \cdot \text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а РЗЭ иттриевой подгруппы переходят в раствор в виде комплексных сульфатов, обладающих значительной растворимостью.

**Ферроцианидные комплексы РЗЭ.** Ионы РЗЭ (III) с ферроцианид-ионом образуют плохо растворимые соединения состава



Они для разных РЗЭ различаются по растворимости и применялись одно время для фракционного разделения смесей РЗЭ.

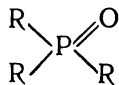
**Комплексные соединения РЗЭ с фосфорными кислотами.** Комплексные орто-, пиро- и метафосфаты РЗЭ изучались многими авторами. Наибольшее практическое применение нашли пирофосфаты  $\text{Ln}(\text{P}_2\text{O}_7)^-$ ,  $\text{Ln}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{5-}$ , которые сходны с элюантом молочной кислоты по эффективности ионообменного разделения на сульфокатионитах.

**Комплексы РЗЭ с производными фосфорорганических кислот.** Наиболее известно применение трибутилфосфатных комплексов РЗЭ, образующихся в процессе разделения смесей РЗЭ методом экстракции:

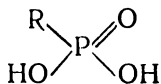


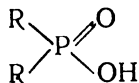
Эти же комплексы использовались при разделении смесей РЗЭ методом экстракционной хроматографии (носитель — силикагель).

Используются не только трибутилфосфат, но и его многочисленные арильные и алкильные аналоги, а также триалкилфосфиноксиды

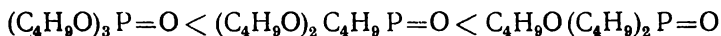


и различные эфирные производные алкилфосфоновой кислоты





Увеличение электроотрицательности радикалов при фосфорильной группировке способствует усилению экстракционных свойств фосфорорганического соединения. Так, экстракция усиливается в ряду



благодаря большей электроотрицательности радикалов  $\text{R}^-$  по сравнению с эфирным радикалом  $\text{OR}^-$ .

Константы устойчивости триалкилфосфатных комплексов не определены. Известны только коэффициенты распределения и разделения, а также константы равновесия экстракции. Как правило, коэффициенты разделения смесей соседних ионов ряда РЗЭ при такой экстракции равны двум или немного больше двух. При экстракции фосфорорганическими кислотами образуются комплексы,  $\lg K$  которых не  $> 2-3$ . Изменение величины  $\lg K$  в ряду РЗЭ от La к Lu для таких комплексов также невелико — 1,0—1,5 единиц  $\lg K$ . Однако эффективность экстракционного разделения смесей РЗЭ с производными фосфорной кислоты в ряде случаев намного выше, чем эффективность хроматографического ионообменного разделения, например, с комплексонами. Несмотря на существенно более высокую устойчивость многих комплексонов РЗЭ ( $\lg K^{\text{Ln(ДТПА)}^{2-}} \approx 22$ ), коэффициенты разделения для соседних РЗЭ имеют примерно тот же порядок, что и при экстракции (2—3,5). Однако концентрации растворов РЗЭ, с которыми имеет дело экстракция фосфорнокислых производных РЗЭ цериевой подгруппы, на 1—2 порядка выше, чем концентрации комплексонов РЗЭ при ионном обмене (сотни г/л в расчете на  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  при экстракции и единицы г/л  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  при ионном обмене).

## 2. Комплексы с органическими лигандами

**$\beta$ -Дикетонаты РЗЭ.** Эти соединения используются как лазерно-активные вещества, сдвигающие реагенты в ЯМР-исследованиях, при экстракционном разделении смесей РЗЭ; при разделении смесей РЗЭ методами фракционной сублимации, а также как активные вещества при ГЖХ (препаративной и аналитической); как активные вещества при синтезе методом транспорта и т. д.

Проблема летучести  $\beta$ -дикетонатов РЗЭ очень интересна, но пока не получила окончательного разрешения.

**Комплексы с дикарбоновыми кислотами.** Сюда относятся оксалаты, малонаты, сукцинаты (янтараты) и т. д.



↓  
уменьшение устойчивости комплексов с РЗЭ

Практически для осаждения РЗЭ из растворов используются плохо растворимые нейтральные оксалаты, которые, конечно, имеют комплексную природу связи металл—лиганд. Малая растворимость этих соединений—следствие их цепочечного строения. Элементы иттриевой подгруппы дают осадки, заметно растворимые в избытке оксалата аммония вследствие комплексообразования.

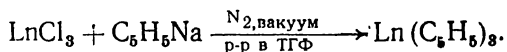
**Комплексы с монокарбоновыми кислотами.** Монокарбоновые кислоты (смесь  $\text{C}_7$ — $\text{C}_{30}$ ) используются при экстракции, в частности как добавки при экстракции ТБФ. Вероятно, при этом образуются комплексы РЗЭ, природа и свойства которых изучены недостаточно.

**Производные оксикислот.** Применяются в анализе, в хроматографии (как самостоятельные элюирующие агенты и как добавки при смешанном комплексообразовании). Структура их неизвестна. До сих пор открытым является вопрос об участии оксигруппы в координации.

**Комплексы РЗЭ с аминами.** Комплексы РЗЭ с аммиаком и его производными неустойчивы. Исследование и применение связано с использованием неводных растворителей. Сейчас разрабатываются экстракционные методы разделения смесей РЗЭ с аминами в качестве экстрагентов. Связь  $\text{Lu}^{3+}$ —N может быть стабилизирована в хелатных соединениях, в частности в комплексо-натах.

**Комплексонаты РЗЭ.** Комплексонаты РЗЭ—наиболее изученный и практически важный класс комплексных соединений, используемый в технологии разделения смесей РЗЭ (см. гл. 1 и пункт 2 настоящей главы).

**Металлоорганические соединения РЗЭ.** Наиболее интересны производные циклопентадиена



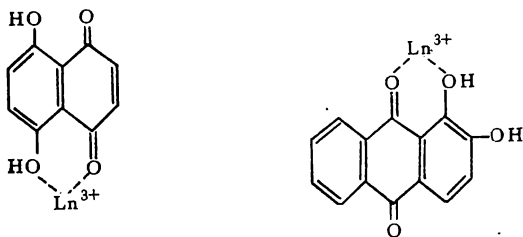
Они растворимы в органических неполярных растворителях. Могут использоваться в процессах сублимации и для синтеза монокристаллов. Вероятно, для практики перспективны как летучие соединения. Однако устойчивость этих соединений на воздухе (даже следы кислорода и влаги вызывают их полное осмоление) препятствует их широкому практическому использованию.

**Окрашенные соединения РЗЭ.** Для аналитических целей важны окрашенные комплексы РЗЭ. Чтобы комплекс был интенсивно окрашен, лиганд должен обладать а) возможно более длинной системой (цепью) сопряженных связей, т. е.  $\pi$ -электронной

системой, обуславливающей окраску реактива; б) функциональными группами для образования хелата с РЗЭ. Первому требованию удовлетворяют ароматические диазосоединения (производные бензола, нафталина, антрацена, трифенилметана, а также азо- и диазопроизводные). Второму требованию удовлетворяют лиганды, содержащие карбоксильные, гидроксильные и другие комплексообразующие группы. Особенно прочные связи возникают, если функциональные группы находятся в орто-положении (как в ализарине, алюминоне. Пирокатехиновом фиолетовом). Если же группы не находятся в орто-положении, то структура органического вещества должна быть гибкой, чтобы одновременно могли координироваться две функциональные группы (как в ализариновом комплексе, метилтимоловом синем, ксиленоловом оранжевом).

Как правило, тип связи в таких комплексах чисто ионный, поэтому окраска красителя в комплексе с РЗЭ отвечает ионизированной форме реактива. На диазогруппы, например арсеназо III, ион РЗЭ действует аналогично протону. Это кажущееся отклонение от общей закономерности объясняется побочным взаимодействием диазогруппы с ионами РЗЭ.

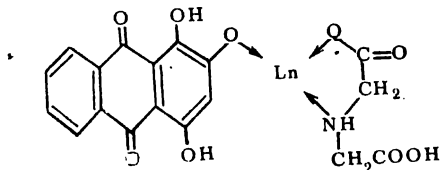
**Примеры окрашенных соединений РЗЭ, применяемых в анализе.** Нафтазарин — 5,8-диоксинафтохинон



**А л и з а р и н** — 1,2-диоксиантрахинон образует с РЗЭ малорастворимые лаки. Используется в бумажной хроматографии (цветная пленка), колориметрии в отраженном свете при  $\lambda_{\max} = 520$  нм,  $\epsilon = 79000$ .

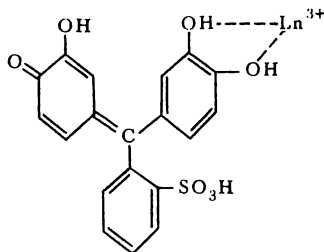
Ализарин S, в отличие от ализарина, содержит еще и сульфогруппы в мета-положении. В присутствии оксихинолина или ТБФ ализаринаты РЗЭ экстрагируются спиртами.

**А л и з а р и н о в ы й комплексон**

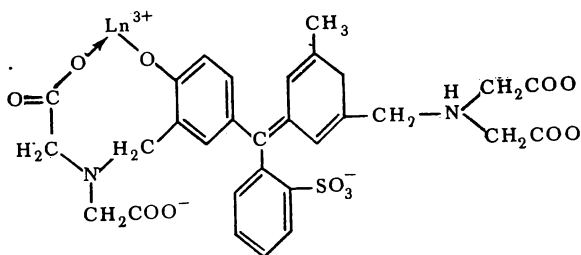


Комплекс РЗЭ окрашен в красный цвет

**Трифенилметановые красители.** Пирокатехиновый фиолетовый — 3, 3', 4'-триоксифуксон-2-сульфокислота, синие комплексы состава 1 : 1 при  $\lambda_{\max}=590$  нм,  $\epsilon=19000$ ; при  $\lambda_{\max}=665$  нм,  $\epsilon=250000$ . С помощью пирокатехинового фиолетового можно определять 0,05 мг РЗЭ.



**Ксиленоловый оранжевый**



Красно-фиолетовый комплекс состава 1 : 1  $K_{уст}=8,4 \cdot 10^8$  ( $Ln^{3+}$ );  $1,1 \cdot 10^7$  ( $Y^{3+}$ );  $\epsilon=2,6 \cdot 10^4$ .

### 3. Применение комплексов РЗЭ в технологии

Современная технология использует в основном два метода, связанных с применением комплексов РЗЭ, — это экстракции и ионообменная хроматография. Кроме того, последние несколько лет разрабатываются методы разделения, основанные на использовании свойств некоторых комплексов РЗЭ, образованных органическими лигандами, возгоняющимися при довольно низкой температуре (100—200°C).

Охарактеризуем современное состояние и перспективы развития этих трех методов разделения смесей РЗЭ.

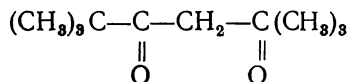
**а) Методы, использующие летучие комплексы РЗЭ.** К наиболее изученным типам комплексов РЗЭ, способных возгоняться без разложения при невысоких температурах, принадлежат некоторые  $\beta$ -дикетонаты РЗЭ и производные РЗЭ циклопентадиена. Уже упоминалось, что циклопентадиеновые комплексы РЗЭ можно

синтезировать и исследовать лишь в условиях, исключающих их окисление кислородом. Для этого необходимы достаточно глубокий вакуум и обескислороживание аппаратуры. Высокая реакционная способность циклопентадиенильных комплексов РЗЭ объясняется непрочностью  $\pi$ -связей, образуемых ионами РЗЭ с циклопентадиенильным кольцом. В СССР работы с пентадиеновыми комплексами успешно проводятся в Горьковском государственном университете.

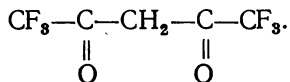
Однако широкому внедрению циклопентадиенильных комплексов в технологическую практику, по-видимому, будет препятствовать их неустойчивость.

Более удобны летучие  $\beta$ -дикетонаты РЗЭ, обладающие значительной стабильностью при обычных условиях. Для работы с ними не нужны глубокий вакуум и полное удаление кислорода из системы.

Из летучих  $\beta$ -дикетонатов РЗЭ наиболее изучены производные РЗЭ диваллоилметана



и ряда фторированных  $\beta$ -дикетонатов, например, гексафторацетилацетона



В МГУ в течение ряда лет по инициативе В. И. Спицына проводятся исследования диваллоилметанатов РЗЭ, имеющие целью разработку методик технологического разделения смесей РЗЭ. В литературе описаны и в МГУ усовершенствованы две методики такого разделения — фракционная сублимация и фракционная дистилляция комплексов РЗЭ.

Фракционная сублимация состоит в возгонке диваллоилметанатов РЗЭ в вакуумной системе, где обеспечен градиент температур. Температура так называемых зон перекристаллизации индивидуальных комплексов РЗЭ изменяется по ряду РЗЭ на  $50^\circ\text{C}$ . Однако РЗЭ при совместном присутствии в значительной мере теряет свою индивидуальность. Поэтому для получения таким методом препаратов чистых РЗЭ необходимо многократно повторять сублимацию. Затруднения, с которыми связано широкое внедрение метода фракционной сублимации  $\beta$ -дикетонатов в практику, носят в основном аппаратурный характер. Кроме того, дефицитен и сам диваллоилметан.

Фракционная дистилляция состоит в дробной перегонке растворов  $\beta$ -дикетонатов РЗЭ в высококипящих органиче-



ских растворителях. В этом методе, предложенном Сиверсом, мы уточнили температурные интервалы и условия перегонки.

Одна из разработанных в МГУ методик состоит в перегонке разбавленного раствора дипивалоилметаната РЗЭ в трансформаторном масле. Масло кипит при температуре, близкой к температуре возгонки дипивалоилметанатов РЗЭ; раствор должен быть разбавленным (1 : 100). При больших концентрациях РЗЭ перегонка не происходит. Мы полагаем, что разведение способствует деполимеризации дипивалоилметанатов РЗЭ.

Известна структура  $[\text{Pr}(\text{ДПМ})_3]_2$ , из которой следует, что комплекс димеризован, в результате чего КЧ иона празеодима (III) равно семи. Такая координация достигается путем обобществления двумя ионами празеодима двух атомов кислорода ДПМ — по одному атому из каждой молекулы  $\text{Pr}(\text{ДПМ})_3$ . Способность димеризоваться уменьшается к концу ряда РЗЭ, что связано, вероятно, с большей степенью насыщения координационной сферы ионов тяжелых лантанидов шестью кислородными атомами в мономерном комплексе типа  $\text{Lu}(\text{ДПМ})_3$  по сравнению с комплексами легких лантанидов типа  $[\text{La}(\text{ДПМ})_3]_2$ .

По-видимому, изменение степени полимеризации дипивалоилметанатов в ряду РЗЭ является одной из причин понижения температуры возгонки комплексов тяжелых РЗЭ по сравнению с комплексами легких РЗЭ. В то же время, возможно, влияет и увеличение ковалентности связи лантанид — ДПМ в ряду  $\text{La}—\text{Lu}$ .

Сейчас методика фракционной дистилляции находится в стадии переселения из лабораторных условий в полупромышленные. Препятствием для широкого внедрения в производство методов фракционной дистилляции и сублимации летучих  $\beta$ -дикетонатов РЗЭ является высокая стоимость и дефицитность  $\beta$ -дикетонатов, образующих летучие комплексы РЗЭ. Поэтому в МГУ ведутся работы, цель которых — найти более дешевые и доступные для широкого внедрения комплексы РЗЭ. Решению этой практической проблемы очень помогла бы теоретическая разработка вопроса о том, как должны быть построены комплексы РЗЭ, чтобы обладать летучестью. Необходимо объяснить, почему нелетучи ацетил-ацетонаты, бензоилацетонаты РЗЭ и т. д. Из литературы известно, что летучести препятствует гидратация ацетилацетонатов и других  $\beta$ -дикетонатов РЗЭ, поскольку при нагревании таких кристаллогидратов протекает их гидролиз, результатом которого является образование полимерных и поэтому нелетучих гидроксокомплексов, например ацетилацетонатов РЗЭ.

Были предприняты попытки вытеснить воду из внутренней координационной сферы  $\beta$ -дикетонатов РЗЭ дополнительными лигандами, которые, удаляясь из комплекса при нагревании, не будут вызывать его полимеризацию подобно воде, превращающейся при этом в гидроксил и образующей гидроксильные мостики. Нам удалось ввести в координационную — сферу дипивалоилметанатов молекулы алкильных производных оксида фосфина диал-

килсульфоксидов и др. Комплексы летучи при температуре ниже  $200^{\circ}\text{C}$ , что позволяет надеяться на успех в их практическом использовании.

К сожалению, такие комплексы в случае ацетилацетонатов РЗЭ термически неустойчивы. Любая предпринятая попытка возогнать аддукты приводела к их разложению. Образующиеся при этом безводные ацетилацетонаты не обладали летучестью.

Оценивая состояние и перспективы развития технологии разделения смесей РЗЭ с помощью летучих комплексов, следует подчеркнуть важность развития как теоретических исследований в этой области, так и усовершенствования аппаратурного оформления процесса.

**б) Экстракционные методы разделения смесей РЗЭ.** Как известно, среди комплексов РЗЭ способностью экстрагироваться из водного раствора в органический растворитель обладают некоторые хелаты и комплексы, образованные алкил- или арил-производными фосфорной кислоты, или оксиды фосфина. В экстрагирующих хелатах ион РЗЭ должен быть окружен гидрофобной оболочкой. Этому условию удовлетворяют, в частности,  $\beta$ -дикетонаты РЗЭ. Производные комплексонатов РЗЭ, напротив, не могут экстрагироваться. Этому мешает обилие кислородных атомов ацетогрупп комплексонов, образующих с водой-растворителем прочные водородные связи, удерживающие комплексонат РЗЭ в водной фазе.

В технологическом отношении наиболее важными экстрагирующими соединениями РЗЭ являются производные фосфорной кислоты и фосфинооксида, поскольку только в этом случае достигается высокая концентрация РЗЭ в органической фазе (несколько сот граммов РЗЭ в пересчете на оксид), а следовательно, и высокая производительность экстракционного метода.

Наиболее доступным экстрагирующим реагентом является трибутилфосфат, образующий с нитратами РЗЭ комплексы  $\text{Lp}(\text{NO}_3)_3$ , хорошо растворимые как в самом ТБФ, так и в инертных органических растворителях (бензол, толуол и др.). В технических целях часто в качестве инертного растворителя используют керосин, добавки которого в ТБФ делают органическую фазу более легкой, и тем самым облегчают расслаивание водной и органической фаз.

ТБФ экстракция-нитратов РЗЭ была впервые описана Пеппардом около 15-лет тому назад. Он нашел, работая с индикаторными количествами РЗЭ, что оптимальное разделение смесей РЗЭ достигается в системах с растворами, насыщенными 15,6 н. азотной кислотой. Работая с нейтральными растворами нитратов РЗЭ и ТБФ, Пеппард не получил разделения смесей РЗЭ.

Вместе с тем работа с «укрепленной» 15,6 н.  $\text{HNO}_3$ , получасовой смесью с продажной кислоты и специально полученным 100%-ным раствором  $\text{HNO}_3$ , в техническом отношении весьма не-

желательна: повышается требование к аппаратуре, экстракция должна вестись под тягой и т. д.

В МГУ была разработана методика так называемой «бескислотной» трибутилфосфатной экстракции. Эта методика подвергалась широкому обсуждению и послужила основой для методики экстракционного разделения смесей РЗЭ, сейчас широко используемой в технологии.

Оказалось, что вопреки данным Пеппарда и в отсутствие больших количеств  $\text{HNO}_3$  может быть достаточно высокий эффект разделения, если обеспечены условия для конкурентного отбора нитратов РЗЭ, переходящих в фазу ТБФ. В бескислотных системах конкуренция за ТБФ достигалась путем контактирования органической фазы с водными растворами, содержащими избыток нитратов РЗЭ (по сравнению с тем количеством РЗЭ, которое могло быть связано с ТБФ при полном его насыщении нитратами РЗЭ). Кроме того, в водную фазу вводился высаливатель — безводный нитрат лития, который, гидратируясь, связывал воду, принадлежавшую ранее нитратам РЗЭ, и тем самым облегчал переход нитратов РЗЭ в органическую фазу. В «азотнокислых» опытах Пеппарда конкуренция за ТБФ также имела место, но конкурентом экстрагирующихся РЗЭ были не их нитраты, а азотная кислота, образующая в этих условиях соединение с ТБФ состава 1:1. Когда Пеппард устранял  $\text{HNO}_3$  из системы, происходило валовое извлечение индикаторных количеств РЗЭ из водной фазы в органическую, не было конкуренции за ТБФ — не было и разделения.

Коэффициенты разделения смесей соседних РЗЭ, реализуемые при экстракции ТБФ, а также при использовании других подобных экстрагентов, как правило, колеблются между величинами 2—3. Таким образом, этот однократный коэффициент разделения значительно более низкий, чем даже для такой относительно плохо разделяемой пары, как Zr—Hf. Однако для РЗЭ это хороший результат, особенно если учесть, что разделение подвергаются концентрированные растворы, а экстрагент достаточно дешев.

Теория экстракционного процесса изучена недостаточно, однако многое уже сделано. В частности, важный вклад в химию комплексов РЗЭ с производными фосфорной кислоты внесли киевские химики (Шека и др.).

Развитие экстракционного разделения смесей РЗЭ идет по пути поисков новых более эффективных экстрагентов, а также по пути введения в водную и органическую фазы различных добавок: комплексонов, карбоновых кислот и другие, которые повышают эффективность метода.

**в) Ионообменная комплексобразовательная хроматография.** Несмотря на широкое внедрение в практику экстракционных методов разделения смесей РЗЭ, хроматографические методы не потеряли своего значения. В частности, хроматография продолжает оставаться лучшим методом для глубокой очистки концентратов,

полученных при экстракции, при очистки малых количеств РЗЭ, например препаратов редких РЗЭ.

Важнейшими сторонами, определяющими успех хроматографического разделения смесей РЗЭ путем ионного обмена, по-видимому, следует считать выбор комплексобразующего агента и обеспечение условий разделения, при которых наиболее ценные свойства комплексов РЗЭ нашли бы свое полное выражение.

Каким должен быть комплексобразующий агент, чтобы эффект разделения смесей РЗЭ был максимальным?

Очевидно, что это должно быть вещество, образующее с РЗЭ комплексы, максимально различающиеся по устойчивости в водных растворах как во всем ряду РЗЭ, так и для любой пары РЗЭ.

Максимальный рост устойчивости комплексов данного состава в ряду La—Lu наблюдается для лигандов, дентатность которых и заряд аниона максимальны. Это и понятно, если учесть, что основной вклад в образование комплексов РЗЭ с органическими лигандами вносят силы электростатической природы.

В МГУ в течение 20 лет проводились работы, которые показали, что изменение строения комплекса данного состава в ряду РЗЭ в большинстве случаев процесс, отрицательно сказывающийся на устойчивости комплексов РЗЭ. По-видимому, оптимальными свойствами обладают комплексы, образованные достаточно гибкими лигандами, сохраняющие в ряду La—Lu неизменным и число координированных групп, и способ их координации. Если с уменьшением радиуса иона РЗЭ в структуре комплекса возникают критические напряжения, как правило, перестройка комплекса приводит (например, в случае комплексов) к высвобождению части донорных атомов лиганда и замене их молекулами воды. Устойчивость такого комплекса меньше, чем более высокодентатного, и она менее быстро растет в ряду РЗЭ, и эффект разделения уменьшается (см. гл. 1).

Одна из наименее изученных сторон процесса хроматографического разделения — механизм ионного обмена. Именно с неизученностью механизма гетерогенного процесса обмена ионами РЗЭ между фазами катионит — водный раствор комплексона связана часто наблюдаемая невозможность реализации максимальных характеристик комплексов РЗЭ, установленных для водных растворов в отсутствие ионитов.

В качестве примера можно привести работу Севостьяновой и Мартыненко, выполненную в МГУ с интересным комплексом — ЭДДК. Для дикомплексонов РЗЭ — производных ЭДДК — из величин констант устойчивости рассчитывается очень высокая величина коэффициента разделения. Так, для пары Nd—Pr она составляет 6,5. Для комплексов широко используемой ЭДТК на практике эта величина равна только двум. Тем не менее оказалось, что при проведении хроматографического процесса для ЭДДК может быть получен коэффициент разделения не выше 2,5.

Проведенное нами исследование показало, что в данной сис-

теме происходит ионообменная сорбция катионитом катионных монокомплексов, образованных ЭДДК с РЗЭ, благодаря чему равновесие устанавливается не между акваионами РЗЭ в фазе катиона и дикомплексами РЗЭ в фазе раствора, а между дикомплексами в растворе и монокомплексами в смоле. Результат — резкое снижение коэффициента разделения по сравнению с теоретически рассчитанными. Пути устранения этого неприятного явления — изыскание способов подавления неионообменной сорбции комплексонов РЗЭ. Не менее важным фактором, влияющим на процесс хроматографического разделения, является кинетика обмена лигандами и центральными ионами в системе катионит — комплексон — РЗЭ.

Экспериментально установлена неидентичность кинетики обмена цериевыми и иттриевыми РЗЭ в системах с ЭДТК. Оказалось, что наблюдаемая на опыте существенно худшая разделяемость смесей иттриевых РЗЭ по сравнению с цериевыми объясняется инертностью этилендиаминтетраацетатов иттриевых РЗЭ к электрофильному замещению.

Найден способ лабильзации комплексонов иттриевых РЗЭ введением в систему дополнительного лиганда — оксикислоты, что позволило повысить эффективность метода хроматографического разделения смесей РЗЭ.

В связи с этим необходимо сказать о важности кинетических исследований комплексов РЗЭ, проводимых в Киеве Яцимирским, Будариным и др. Помимо теоретической значимости эти работы важны для научного обоснования выбора оптимальных условий разделения смесей РЗЭ методами, использующими комплексообразование.

Таким образом, методы разделения смесей РЗЭ быстро развиваются и совершенствуются, а теоретические исследования являются основой дальнейшего прогресса в этой области.

## Глава 1

1. Давиденко Н. К. Спектры и строение комплексных соединений лантанидов.— Автореф. докт. дис. Киев, 1971.
2. Аслашов Л. А. Стереохимия координационных соединений РЗЭ (по результатам рентгеноструктурного анализа). Автореф. докт. дис. М., 1973.
3. Мартыненко Л. И. Исследование комплексообразования РЗЭ с некоторыми органическими лигандами. Автореф. докт. дис. М., 1973.
4. Химия комплексных соединений РЗЭ. Под ред. К. Б. Яцимирского. Киев, «Наукова думка», 1966.
5. Спицын В. И., Мартыненко Л. И. Исследование строения и свойств комплексных соединений РЗЭ.— «Изв. АН СССР. Сер. химия», 1974, № 5, с. 974—994.

## Глава 2

1. Химия комплексных соединений РЗЭ. Под ред. К. Б. Яцимирского. Киев, «Наукова думка», 1966.
2. Современная химия координационных соединений. М., ИЛ, 1963, гл. 4.
3. Choppin G. R. Structure and thermodynamics of Lanthanide and Actinide Complexes in Solutions.— «Pure and Appl. Chem.», 1971, v. 27, N 1/2, p. 23—42.

## Глава 3

1. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. Изучение комплексов в растворе. М., «Мир», 1971.
2. Лэнгфорд К., Грей Г. Процессы замещения лигандов. М., «Мир», 1969.
3. Мартыненко Л. И., Спицын В. И. Влияние кинетических особенностей комплексов РЗЭ на механизм процесса ионообменного разделения.— В кн.: Межвузовский сборник. Вопросы кинетики и катализа. Иваново, Изд-во Ивановского химико-технологического ин-та, 1974, № 2, с. 3—10.
4. Spitsine V. I., Martynenko L. I. Effets des particularités cinétiques des complexes des éléments des terres rares sur le mécanisme du processus de séparation par échange ionique.— «Rev. Roumaine de Chimie», 1977, v. 22, N 5, p. 773—779.

## Глава 4

1. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.—Л., «Химия», 1964.
2. Шлефер Г. Комплексообразование в растворе. М.—Л., «Химия», 1964.
3. Tockstein A. Potentiometrische Untersuchung von Reaktionsprodukten und Komplexeleichgewichten.— «Z. Chem.», 1963, Bd. 3, N 7, S. 249—262.

4. Chaberek S. I., Martell A. E. Stability of Metal Chelates. N,N'-Ethylenediaminediacetic Acid and N,N'-Ethylenediaminediacetic-N,N'-dipropionic acid.—*J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, v. 74, p. 6228—6231.
5. Chaberek S. I., Martell A. E. Stability of Metal Chelates nitrilotricarboxylic acids.—*J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, v. 74, p. 2888—2893.
6. Schwarzenbach G., Ackermann H. Die Homologen der Ethylen-diamin-tetraessigsäure und ihre Erdalkalikomplexe.—*Helv. Chim. Acta*, 1948, Bd. 31, S. 1029—1048.

#### Глава 5

1. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений. Под ред. В. М. Вдовенко. М.—Л., «Химия», 1964, гл. 1, 2.
2. Драго Р. Физические методы в неорганической химии. М., «Мир», 1967.
3. Яцимирский К. Б., Давиденко Н. К., Костроминна Н. А. Определение химического строения координационных соединений лантановидов на основе их спектров поглощения.—*Теор. и эксперим. химия*, 1965, т. 1, с. 100.
4. Костроминна Н. А., Терновая Т. В., Романенко Э. Д. и др. Спектрографический метод определения констант устойчивости комплексов редкоземельных элементов.—*Теор. и эксперим. химия*, 1966, т. 2, № 5, с. 673.
5. Ельяшевич М. А. Спектры редких земель. М., Гостехиздат, 1953.

#### Глава 6

1. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений. Под ред. В. М. Вдовенко. М.—Л., «Химия», 1964, гл. 6—8.
2. Драго Р. Физические методы в неорганической химии. М., «Мир», 1967, гл. 5, 7.
3. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1963.
4. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение неорганических соединений. М., «Мир», 1965.
5. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., «Мир», 1966.
6. Митрофанова Н. Д. Исследование процесса комплексообразования РЗЭ с НТК. Автореф. канд. дис. М., 1966.
7. Жаданов Б. В. Исследование некоторых комплексонов и их комплексов в водных растворах методом ИК-спектроскопии. Автореф. канд. дис. М., 1969.
8. Ривина З. М. Исследование комплексообразования лимонной кислоты с РЗЭ. Автореф. канд. дис. М., 1966.
9. Пруткова Н. М. Исследование иминодиацетатов РЗЭ. Автореф. канд. дис. М., 1967.
10. Юхневич Г. В. Успехи в применении ИК-спектроскопии для характеристики ОН-связей.—*Усп. химии*, 1963, т. 32, с. 1397.

#### Глава 7

1. Суханова Л. С. Исследование глицинатов РЗЭ. Автореф. канд. дис. М., 1969.
2. Варламова Г. Л. Исследование комплексообразования РЗЭ с ДТПК. Автореф. канд. дис. М., 1971.
3. Жаданов Б. В. Исследование некоторых комплексонов и их комплексов в водных растворах методом ИК-спектроскопии. Автореф. канд. дис. М., 1969.
4. Мартыненко Л. И., Потапова Н. П., Спицын В. И. Изменение строения протонированных этилендиаминтетраацетатов в ряду РЗЭ.—*Ж. неорган. химии*, 1972, т. 17, с. 98.
5. Мартыненко Л. И., Потапова Н. П., Спицын В. И. ИК-спектроскопическое исследование кислого этилендиаминтетраацетата лантана.—*Изв. АН СССР. Сер. химия*, 1971, № 11, с. 2464.
6. Бадалова Р. И., Куприянова Г. Н., Митрофанова Н. Д. и др. Синтез и исследование иминодиацетатов редкоземельных элементов состава  $HLnZ_2$ .—*Ж. неорган. химии*, 1971, т. 16, с. 2929.
7. Мартыненко Л. И., Печурова Н. И., Григорьев А. И. и др.

ИК-спектроскопическое исследование строения этилендиаминтетрауксусной кислоты и ее солей.— «Изв. АН СССР. Сер. химия», 1970, № 6, с. 1236.

#### Глава 8

1. Мартыненко Л. И., Печурова Н. И., Спицын В. И. и др. О влиянии внешних сферных катионов на термическую устойчивость гидратов этилендиаминтетраацетатов железа (III).— «Изв. АН СССР. Сер. химия», 1970, № 12, с. 2659.
2. Мартыненко Л. И. Исследование комплексообразования РЗЭ с некоторыми лигандами. Автореф. докт. дис., М., 1973.
3. Спицын В. И., Мартыненко Л. И. Исследование строения и свойств комплексных соединений редкоземельных элементов.— «Изв. АН СССР. Сер. химия», 1974, № 5, с. 974.

#### Глава 9

1. Робертс Дж. Ядерный магнитный резонанс. Применение в химии. М., ИЛ, 1961.
2. Костромин Н. А. Применение ПМР для исследования комплексонов.— «Усп. химии», 1972, т. 42, с. 585.
3. Федин Э. И. Ядерный магнитный резонанс в химии.— «Усп. химии», 1970, т. 40, с. 839.

#### Глава 10

1. Терни Т. Механизм реакций окисления-восстановления. М., «Мир», 1968.
2. Бейлар Д. Химия координационных соединений. М., ИЛ, 1960.
3. Химия комплексных соединений РЗЭ. Под ред. К. Б. Яцимирского. Киев, «Наукова думка», 1966.
4. Сборник статей по общей химии. Под ред. С. Н. Данилова. М.—Л. Изд-во АН СССР, 1953, т. 1, с. 200.
5. Барнард А. Теоретические основы неорганической химии. М., «Мир», 1968.
6. Капустинский А. Ф. Универсальное уравнение энергии решетки ионных кристаллов.— «Ж. общей химии», 1948, т. 13, с. 497.
7. Schmulbach C. D. Stabilization of High Oxidation States of Representative Elements by Complexation.— «Inorg. Chem.», 1965, v. 4, N 8, p. 1232.
8. Кендлин Д., Тейлор К., Томпсон Д. Реакции координационных соединений переходных металлов. М., «Мир», 1970.
9. Дей К., Селби Д. Теоретическая неорганическая химия. М., «Химия», 1969.
10. Яцимирский К. Б. Кинетические методы анализа. М., «Химия», 1967.
11. Печурова Н. И., Спицын В. И., Богданович Н. Г. и др. Стабилизация марганца (III) комплексодами.— ДАН, 1971, т. 198, с. 347.
12. Малинина Е. А. Исследование взаимодействия трехвалентного церия с комплексодами. Автореф. канд. дис. М., 1969.
13. Богданович Н. Г. Исследование стабилизации празеодима, тербия и марганца. Автореф. канд. дис., М., 1971.
14. Яковлева Э. Г. Исследование взаимодействия церия (IV), титана (III) и железа (II) с некоторыми комплексодами в водном растворе. Автореф. канд. дис. М., 1974.
15. Тищенко Р. П. Исследование взаимодействия ванадия (III, IV, V) с комплексодами. Автореф. канд. дис. М., 1975.
16. Векшин В. В., Печурова Н. И., Мартыненко Л. И. и др. Об окислительно-восстановительном взаимодействии таллия (III) с комплексодами.— ДАН, 1977, т. 235, с. 111.
17. Векшин В. В. Исследование взаимодействия таллия (III) с комплексодами. Автореф. канд. дис. М., 1978.
18. Вахрамова Г. П. Исследование взаимодействия церия (IV) с некоторыми органическими лигандами. Автореф. канд. дис. М., 1976.

#### Глава 11

1. Нгуен Динь Нго. Гидролитические реакции ионов РЗЭ. Автореф. канд. дис. М., 1974.



2. Муравьева П. А. Взаимодействие окислов РЗЭ с окислами щелочных металлов. Автореф. канд. дис. М., 1971.

#### Глава 12

1. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Колпакова И. Д. Комплексоны. М., «Химия», 1970.
2. Химия комплексных соединений РЗЭ. Под ред. К. Б. Яцимирского. Киев, «Наукова думка», 1966.
3. Мартыненко Л. И. Исследование комплексообразования РЗЭ с некоторыми органическими лигандами. Автореф. докт. дис. М., 1973.
4. Спицын В. И., Мартыненко Л. И. Исследование строения и свойств комплексных соединений РЗЭ.— «Изв. АН СССР. Сер. химия», 1974, № 5, с. 974—994.
5. Координационная химия РЗЭ. Методическое пособие. Ч. 1. Под ред. В. И. Спицына, Л. И. Мартыненко. М., Изд-во Моск. ун-та, 1974, с. 16—20.

#### Глава 13

1. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Колпакова И. Д. Комплексоны. М., «Химия», 1970.
2. Филиппова Э. Д., Митрофанова Н. Д., Мартыненко Л. И. и др. ИК-спектроскопическое исследование твердой бета-оксипиридинокислотной кислоты и ее калиевых солей.— «Изв. АН СССР. Сер. химия», 1974, № 8, с. 1706; ИК-спектроскопическое исследование бета-оксипиридинокислотной кислоты и ее калиевых солей.— «Изв. АН СССР. Сер. химия», 1975, № 4, с. 782; Гидратный состав оксипиридинокислотной кислоты РЗЭ.— «Изв. АН СССР. Сер. химия», 1976, № 1, с. 10; ИК-спектроскопическое исследование оксипиридинокислотной кислоты РЗЭ.— «Изв. АН СССР. Сер. химия», 1976, № 10, с. 2161.
3. Костромина Н. А. Определение дентатности, проявляемой комплексонами в некоторых комплексах неодима по их спектрам поглощения.— «Укр. хим. ж.», 1969, № 12, с. 1243.
4. Брюхер Э., Костромина Н. А. Исследование комплексов лантана, иттрия и лютеция с гидроксипиридинокислотной кислотой методом ЯМР.— «Теор. и эксперим. химия», 1972, т. 8, с. 280.
5. Митрофанова Н. Д., Филиппова Э. Д., Федоров Б. М. Спектрографическое исследование комплексов неодима с оксипиридинокислотной кислотой.— «Ж. неорганич. химии», 1977, т. 22, 1235.

#### Глава 14

1. Фридман Я. Д. Устойчивость смешанных комплексов в растворе. Фрунзе, ИЛИМ, 1971.
2. Marcus Y., Eliezer I. The stability of mixed complexes in solution.— «Coord. Chem. Revs.», 1969, v. 4, p. 273—322.
3. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования в растворе. М., «Мир», 1973, гл. 8.

#### Глава 15

1. Химия комплексных соединений РЗЭ. Под ред. К. Б. Яцимирского. Киев, «Наукова думка», 1966.
2. Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. М., Атомиздат, 1972.
3. Бачанова Л. Р. Фториды РЗЭ.— «Усп. химии», 1971, т. 41, с. 945.
4. Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений. М., «Наука», 1970.
5. Каминский А. А., Осико В. В. Лазерные кристаллы. М., «Наука», 1975.
6. Лантаноиды и актиноиды. Сборник статей. М., Атомиздат, 1977.
7. Киселев Ю. М., Севастьянов В. Г. Стабильность тетрафторидов РЗЭ.— «Изв. АН СССР. Сер. химия», 1976, № 5, с. 956.
8. Спицын В. И., Киселев Ю. М., Мартыненко Л. И. и др. Сятез тетрафторида празеодима.— ДАН, 1974, т. 219, с. 621.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
Глава 1. Особенности комплексообразования редкоземельных элементов . . . . .	5
Глава 2. Термодинамические характеристики комплексов РЗЭ . . . . .	23
Глава 3. Кинетические свойства комплексов РЗЭ, образованных органическими лигандами . . . . .	32
Глава 4. Изучение комплексообразования в растворе потенциометрическим методом . . . . .	53
Глава 5. Применение электронной спектроскопии для изучения комплексных соединений РЗЭ . . . . .	65
Глава 6. ИК-спектроскопический метод исследования строения комплексонатов . . . . .	76
Глава 7. ИК-спектры комплексных соединений РЗЭ и некоторых других металлов с комплексонами . . . . .	89
Глава 8. Термогравиметрическое исследование комплексонатов металлов . . . . .	102
Глава 9. Исследование строения комплексных соединений РЗЭ методом ПМР . . . . .	121
Глава 10. Стабилизация металлов в аномальных степенях окисления . . . . .	132
Глава 11. Проблема амфотерности редкоземельных элементов . . . . .	165
Глава 12. Гидроксокомплексонаты РЗЭ . . . . .	176
Глава 13. Комплексы РЗЭ, образованные гидроксилсодержащими комплексонами . . . . .	193
Глава 14. Смешанные комплексные соединения . . . . .	209
Глава 15. Фторидные комплексы редкоземельных элементов . . . . .	220
Глава 16. Практическое применение комплексных соединений РЗЭ . . . . .	236
Литература . . . . .	249



КООРДИНАЦИОННАЯ  
ХИМИЯ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ  
ЭЛЕМЕНТОВ

Заведующий редакцией  
*Н. М. Глазкова*  
Редактор *Л. И. Чиркова*  
Художественный редактор  
*Б. С. Вехтер*  
Переплет художника  
*Д. Станкевича*  
Технический редактор  
*В. И. Овчинникова*  
Корректоры  
*Н. И. Коновалова,*  
*Г. В. Зотова*

Тематический план 1979 г. № 92  
ИБ № 722

---

Сдано в набор 23.11.78.  
Подписано в печать 23.05.79.  
Л-75027. Формат 60×90<sup>1/16</sup>.  
Бум. тип. № 3.  
Гарнитура литературная.  
Высокая печать.  
Усл. печ.л. 16,0. Уч.-изд. л. 16,22  
Тираж 2280 экз. Зак. № 511  
Цена 70 коп. Изд. № 404

---

Издательство  
Московского университета.  
Москва, К-9, ул. Герцена, 5/7.  
Типография Изд-ва МГУ.  
Москва, Ленинские горы