АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

Г. С. ТЕРЁШИН

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ ИТТРИЯ С ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ И МЕТИЛТИМОЛОВЫМ СИНИМ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель — академик И. В. ТАНАНАЕВ

МОСКВА—1965

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР просит Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты за 10 дней будет опубликовано в газете «Вечерняя Москва».

Защита предполагается в _____

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Отделения химических наук АН СССР.

Дата рассылки автореферата _____

Ученый секретарь ИОНХ — кандидат химических наук
М. А. ГЛУШКОВА

Авт.

В последние годы иттрий приобретает все большее значение для новой техники. Он находит применение в ядерной и ракетной технике, радиоэлектронике и других областях. Тем не менее, несмотря на достаточно большие сырьевые запасы иттрия, его применение тормозится малой изученностью свойств этого элемента и трудностью его отделения от суммы редкоземельных элементов (РЗЭ), которые всегда сопутствуют иттрию в природе. Ввиду близости электронного строения и радиусов ионов иттрия и РЗЭ, иттрий весьма близок по свойствам к РЗЭ. В то же время по ряду свойств иттрий отличается от РЗЭ. Поэтому изучение химии иттрия является актуальным.

Наиболее эффективные и перспективные методы разделения, а также определения иттрия и РЗЭ основаны на комплексообразовании. Из комплексообразующих агентов наибольшее применение нашли комплексоны, особенно этилендиаминтетрауксусная кислота (в дальнейшем в тексте обозначается ЭДТА, в формулах — H_4E; этилендиаминтетраацетат обозначается ЭДТАцетат). Однако систематического изучения комплексообразования иттрия с ЭДТА не проводилось, комплексы иттрия изучали только попутно с комплексами РЗЭ. Многие детали комплексообразования иттрия и РЗЭ с ЭДТА не выяснены. Взаимодействие при избытке ионов иттрия или РЗЭ изучалось мало. Природа соединений $Ln(LnE)_3 \cdot xH_2O$ ($Ln = Y$ или РЗЭ) дискутируется. Вопрос о координационной емкости ЭДТА в соединениях с иттрием и РЗЭ не выяснен. Некоторые из этих вопросов освещаются в данном исследовании.

В аналитической химии иттрия и РЗЭ нашли широкое применение и другие комплексоны, в частности, как металлохромные индикаторы. В настоящей работе было изучено также взаимодействие ионов иттрия с комплексоном 3,3′-бис-ди-(карбоксиметил) аминометилтимолсульфофталеином — метилтимоловым синим (в тексте обозначается МТС, в формулах — H_6I), который представляется весьма перспективным индикатором на иттрий. Реакция МТС с иттрием и РЗЭ, кроме La, не изучалась; свойства МТС изучены мало.

БИБЛИОТЕКА
Отделения Химических
наук АН СССР

Основной задачей настоящего исследования является изучение комплексообразования иттрия с ЭДТА и МТС на основе методики физико-химического анализа и расчета физико-химических констант комплексов, а также синтеза и изучения свойств ЭДТАцетатных соединений иттрия. Предполагалось также использовать результаты исследования в аналитическом аспекте.

Теоретический интерес поставленной задачи заключается в следующем. ЭДТА и МТС обладают очень высокой координационной емкостью. Поэтому они могут образовывать многоядерные и водородсодержащие комплексы, а также комплексы, включающие одновременно катионы различных металлов. Координационная ёмкость лигандов может меняться в различных комплексах. Интересно также выяснить влияние характера и длины углеродной цепи между атомами азота в комплексоне на его комплексообразующую способность.

Практическое значение работы связано с применением изучаемых комплексов в методах разделения и определения иттрия и РЗЭ.

Исследование комплексообразования ионов иттрия и ЭДТА в растворе

Взаимодействие ионов иттрия и ЭДТА в растворе исследовали методом физико-химического анализа в интервале pH 1,5—11,5.

Для изучения были выбраны такие сечения полной многокомпонентной системы, которые в наших условиях (гомогенная жидкая фаза или наличие единственной твердой фазы H_4E) можно рассматривать как самостоятельные тройные системы.

Изученные системы представляют собой определенные сечения пятикомпонентной взаимной системы:

$$H^+,\ Na^+(K^+),\ Y^{3+} \| OH^-,\ NO_3^-(Cl^-),\ E^{4-}$$

Реальными компонентами (реагентами) являются:

$$Y(NO_3)_3\ (YCl_3) - H_4E - NaOH(KOH) - HNO_3(HCl) - H_2O$$

Все возможные взаимодействия этих ионов не могут быть описаны в рамках одной тройной системы. Поэтому при интерпретации полученных данных рассматривали всю изучаемую систему в целом, а не только данное ее сечение.

Кроме того, изученные свойства (pH, удельная электропроводность $\varkappa$, оптическая плотность D) определяются, главным образом, взаимодействием $E^{4-} + H^+$. Поэтому прежде всего учитывали изменение диссоциации ЭДТА. Через C всю-

ду обозначены исходные (общие) концентрации соответствующих компонентов.

На диаграммах всех серий системы типа $Y(NO_3)_3 — Na_nH_{4-n}E — H_2O$ ($n=2, 3, 4$), кроме изомолярной серии $5 \cdot 10^{-2}$ *мол/л* ($n=2$), четко отразилось образование 1:1 комплекса. Баланс ионов водорода показывает, что в кислой среде комплекс образуется по реакциям

$$Y^{3+} + H_nE^{(4-n)-} \rightleftarrows HYE + (n-1)H^+$$

$$HYE \rightleftarrows YE^- + H^+$$

В случае выпадения осадка H_4E диаграммы отражают лишь образование и изменение количества осадка.

На ряде диаграмм проявились замечательные точки при ($C_Y/C_E=1:2$. Однако их появление обусловлено одновременным взаимодействием более, чем двух компонентов. Поэтому на двумерной диаграмме состав-свойство эти точки не могут отвечать определенному соединению иттрия с ЭДТА. Они вполне объясняются образованием 1:1 комплексов и различных ионов $H_nE^{(4-n)-}$.

На кривых $[H^+]$ и $\varkappa$ появление этих замечательных точек вызвано связыванием добавляемыми ионами H_2E^{2-} водородных ионов, выделенных при комплексообразовании.

В серии с постоянной концентрацией Na_2H_2E ($C_E = 7{,}94 \cdot 10^{-3}$ *мол/л*, 25°) максимум оптической плотности при $C_Y/C_E = 1:2$ объясняется возрастанием молярного коэффициента погашения свободной ЭДТА при увеличении концентрации водородных ионов с последующим падением оптической плотности при уменьшении свободной концентрации ЭДТА (комплексы иттрия с ЭДТА поглощают значительно слабее, чем свободная ЭДТА).

Таким образом, соответствующие замечательные точки не могут служить указанием на образование 1:2 комплекса иттрия с ЭДТА.

В серии с постоянной концентрацией Na_2H_2E ($C_E = 7{,}94 \cdot 10^{-3}$ *мол/л*, 25°) и в системе $NaYE — Y(NO_3)_3 — H_2O$ удельная электропроводность при избытке иттрия уменьшается по сравнению с аддитивной величиной. При большом избытке иттрия все ионы водорода находятся в свободном состоянии. Эти факты свидетельствуют об образовании комплекса Y_2E^{2+}.

В пользу существования этого комплекса говорит также то, что молярная электропроводность 10^{-3} М раствора соединения $Y(YE)_3 \cdot xH_2O$ — 250 — соответствует тройному электролиту, а эквивалентная электропроводность 10^{-3} н. раствора состава Y_2ESO_4 — 120 — двум ионам. Титрование щелочью раствора с отношением Y:ЭДТА=1,9:1 также показало, что второй эквивалент иттрия связан в комплекс. Осадок гидро-

окиси не выпадает до pH=10, тогда как в отсутствие ЭДТА осадок появляется уже при pH ~ 8. Буферная область при pH 7—8 свидетельствует об образовании гидроксокомплекса, содержащего не менее 1,15 эквивалента OH на моль иттрия.

Титрование растворов Y и ЭДТА с отношением 1:2 и 1:1 указывает на отсутствие гидроксокомплексов, по крайней мере, до pH 11.

Для всех комплексов, кроме гидроксокомплекса, нами определены концентрационные константы нестойкости. Описанные в литературе методы расчета констант нестойкости ЭДТАцетатных комплексов имели один из двух недостатков: или требовали введения посторонних компонентов, или имели ограниченное применение. Свободным от этих недостатков явился бы метод, основанный на растворимости ЭДТА в присутствии ионов металла. Однако величина произведения растворимости ЭДТА не была известна. Нами была определена растворимость ЭДТА при различных pH и вычислено значение ПР ЭДТА: $7{,}4 \cdot 10^{-26}$ (20°, ионная сила $\mu=0{,}1$).

Минимум на кривой растворимости ЭДТА (при pH=1,80) и максимум на кривой молярных коэффициентов погашения ЭДТА (при pH=1,55) говорят о существовании в растворе протонированных форм ЭДТА H_5E^+ и H_6E^{2+}. Для расчета констант нестойкости комплексов по ПР ЭДТА необходимо знать значения констант диссоциации этих катионов. Нами было вычислено для H_5E^+ $pK_0=1{,}39$ и для H_6E^{2+} $pK_{00}=0{,}72$ (20°, $\mu=0{,}1$).

Специально разработанным методом (см. ниже) была определена растворимость ЭДТА в присутствии соли иттрия при различных pH и вычислена константа нестойкости YE^-. Среднее значение $pK_{YE}=18{,}3$ (20°, $\mu=0{,}1$).

Из параллельных значений константы нестойкости вычисляли среднее геометрическое. На наш взгляд, это более правильно, чем обычно принятое вычисление среднего арифметического. Во-первых, это соответствует свойству мультипликативности константы равновесия. Во-вторых, только таким образом при усреднении параллельных значений константы равновесия прямой и обратной реакций можно получить обратные друг другу величины. В-третьих, только в этом случае среднее значение pK будет соответствовать среднему значению константы. Вышесказанное относится и к ПР.

Относительно водородных комплексов HME можно показать, что если $pK_{ME} < pK_{HE} = 10{,}26$, то в растворе (без избытка каких-либо компонентов) комплекс диссоциирует главным образом по типу кислой соли, и наоборот. Указанному условию удовлетворяют лишь комплексы Ba, Sr и немногих других металлов. Большинство водородных комплексов в соответствующих условиях должно диссоциировать по типу комплексной кислоты. Поэтому устойчивость этих комп-

лексов в растворе правильнее характеризовать величиной константы кислотной диссоциации.

Нами вычислена константа кислотной диссоциации HYE: $pK^{H}_{HYE} = 1,70$. Константа диссоциации HYE по типу кислой соли вычислена равной $2 \cdot 10^{-10}$, а не 10^{-18}, как определил Виккери.

Ступенчатую константу нестойкости 2:1 комплекса Y_2E^{2+} вычислили по pH растворов ЭДТА в присутствии избытка иттрия: $pK_{Y_2E} = 2,6$.

Синтез и изучение свойств этилендиаминтетраацетатных соединений иттрия

Для решения ряда вопросов, связанных со строением ЭДТАцетатных комплексов иттрия было синтезировано 13 ЭДТАцетатных соединений. Исходными веществами для синтеза были Y_2O_3, H_4E и карбонаты металлов. Все синтезированные соединения приведены в таблице. Соединения $M(YE)_2 \cdot nH_2O$ (M=Ca, Sr, Ba), $RbYE \cdot 5H_2O$ и $Ca_2E \cdot 7H_2O$ синтезированы впервые.

Изучен ряд свойств синтезированных соединений: плотность, молярный объем, показатели преломления, растворимость в воде, молярная электропроводность растворов. Проведен рентгенографический, термографический и термогравиметрический анализ, получены ИК-спектры поглощения в области 4000—400 $см^{-1}$. Некоторые свойства приведены в таблице.

Соединение	N_p	N_m	N_g	Дегидратация	Полное разложение
$HYE \cdot 3H_2O$	1,516	1,561	1,584	60—120°	390°
$Y(YE)_3 \cdot 21H_2O$	1,555	1,566	1,586	55—175°	395°
$RbYE \cdot 5H_2O$	1,535	1,556	1,576	80—220°	340°
$Ca(YE)_2 \cdot 16H_2O$	1,522	1,527	1,537	50—200°	380°
$Sr(YE)_2 \cdot 16H_2O$	1,516	1,549	1,562	105—150°	390°
$Ba(YE)_2 \cdot 16H_2O$	1,511	1,550	1,562	100—150°	390°
$Ca(YE)_2 \cdot 10H_2O$	1,546		1,576	55—210°	385°
$Sr(YE)_2 \cdot 10H_2O$		1,550		75—155°	400°
$Ba(YE)_2 \cdot 12H_2O$	1,546	1,556	1,569	50—190°	390°
$Ca_2E \cdot 7H_2O$	1,512	1,521	1,528	95—205°	385°
$Sr_2E \cdot 5H_2O$	1,515	1,540	1,565	100—170°	395°
$Ba_2E \cdot 2,5H_2O$	1,527	1,556	1,571	90—120°	400°
$Rb[Fe(OH_2)E] \cdot H_2O$	1,557	1,594	1,638	160—195°	240°

ЭДТАцетатоиттриаты щелочноземельных металлов $M(YE)_2 \cdot nH_2O$ образуют два ряда гидратов: $n=16$ и $n=10$ (12). $Sr(YE)_2 \cdot 16H_2O$ и $Ba(YE)_2 \cdot 16H_2O$ изоморфны. Изменение показателей преломления (см. таблицу) показывает, что при переходе от 16-водных гидратов к 10(12)-водным симметрия кристалла повышается.

Молярная электропроводность растворов соединений при разведении 1000 равна соответственно: $RbYE \cdot 5H_2O$ — 112; $Ca(YE)_2 \cdot nH_2O$—163; $Sr(YE)_2 \cdot nH_2O$—166; $Ba(YE)_2 \cdot nH_2O$—168.

Эти данные показывают, что соль Rb является двойным электролитом, в то время как соли Ca, Sr и Ba диссоциированы полностью только по первой ступени диссоциации:

$$M(YE)_2 \rightleftarrows YEM^+ + YE^-$$

При этом образуются смешанные комплексы YEM^+. Последующая их диссоциация идет по реакции:

$$YEM^+ \rightleftarrows M^{2+} + YE^-$$

По величине молярной электропроводности вычислены значения ступенчатых констант нестойкости комплексов $YEM^{(z-1)+}$, в том числе Y_2E^{2+}; (25°, $\mu=0{,}005$): $pK_{YECa}=1{,}8$; $pK_{YESr}=1{,}8$; $pK_{YEBa}=2{,}0$; $pK_{Y_2E}=2{,}0$. Полученные данные показывают, что устойчивость этих комплексов в растворе значительно меньше устойчивости соответствующих комплексов $ME^{(4-z)-}$ и мало от нее зависит.

Термограммы и термогравиграммы всех соединений имеют много общего. Первые эффекты — эндотермические — соответствуют дегидратации, которая во многих случаях протекает в две ступени. Содержание воды, вычисленное по убыли веса, отвечает теоретическому. Температура окончания дегидратации в рядах гидратов ЭДТАцетатоиттриатов щелочноземельных металлов растет в последовательности $Sr \leqslant Ba < Ca$, в ряду соединений $M_2E \cdot nH_2O$ — в последовательности $Ba < Sr < Ca$.

При дегидратации ЭДТАцетатных соединений иттрия рентгенограммы меняются, показатели преломления и плотность увеличиваются. Это говорит о структурном характере воды в этих соединениях.

Безводные ЭДТАцетатные соединения иттрия устойчивы до ~400°. По-видимому, молекулы воды не входят в координационную сферу комплекса YE^-. Об этом же косвенно свидетельствует отсутствие 1:1 гидроксокомплексов (см. выше).

ЭДТАцетатные соединения иттрия термически значительно устойчивее описанных в литературе ЭДТАцетатных соединений некоторых переходных элементов. В то же время термическая устойчивость соединений иттрия одинакова с устойчивостью соединений щелочноземельных металлов типа

$M_2E \cdot nH_2O$ (таблица). Это соответствует выводам, сделанным на основании ИК-спектров, о том, что связи групп COO как с атомами иттрия, так и с катионами щелочноземельных металлов близки к ионным ($\nu_{as}(COO) \sim 1585-1615$ см$^{-1}$, $\nu_s(COO) \geqslant 1400$ см$^{-1}$).

Изучение ИК-спектров поглощения ЭДТАцетатоиттриатов показало, что ИК-спектр определяется главным образом анионом YE^-, который во всех соединениях имеет близкое строение. ИК-спектры иттриевых соединений были сравнены с ИК-спектром соединения $Rb[Fe(OH_2)E] \cdot H_2O$, поскольку его структура известна: гексадентатный комплекс с координационным числом 7 для Fe. Хорд предположил аналогичную структуру для комплексов РЗЭ с ЭДТА. Сравнение ИК-спектров позволило сделать вывод о том, что в анионе YE^- ЭДТА гексадентатна и координационное число иттрия равно 6.

В ИК-спектре обезвоженной HYE полоса валентных колебаний карбонила практически отсутствует. Следовательно, HYE является гексадентатом и координационное число иттрия равно 6. Сходство спектров HYE и ЭДТАцетатоиттриатов подтверждает вывод о координационном числе 6 для Y в анионе YE^-.

В ИК-спектре $HYE \cdot 3H_2O$ полоса $\nu(C=0)$ около 1725 см$^{-1}$ указывает на наличие свободной группы COOH. Таким образом, $HYE \cdot 3H_2O$ является пентадентатом, шестое место в координационной сфере комплекса занимает молекула воды.

Расщепление полос поглощения в ИК-спектрах увеличивается от солей HYE к безводной HYE и еще более — к $HYE \cdot 3H_2O$, что находится в полном соответствии с выводами о координационной емкости ЭДТА в этих соединениях.

Исследование комплексообразования ионов иттрия с метилтимоловым синим в растворе

К изучаемой полной системе относится все, что выше говорилось о системе с ЭДТА. Это пятерная взаимная система (с соответствующей заменой H_4E на H_6I). Основным методом изучения был спектрофотометрический, т. к. МТС является красителем.

Предварительно методом функции образования были определены значения трех первых констант диссоциации МТС, неизвестные ранее: $pK_1 = 3{,}0$; $pK_2 = 3{,}3$; $pK_3 = 3{,}8$.

Спектры поглощения растворов МТС в присутствии ионов иттрия показывают, что при $pH > 3$ образуется комплекс, имеющий полосу поглощения с $\lambda_{max} = 606$ mμ.

Диаграммы состав—оптическая плотность для серий с постоянной концентрацией YCl_3 или МТС и изомолярных серий при pH ~ 7 (уротропиновый буфер) четко указывают на образование 1:1 комплекса иттрия с МТС. Кривые свидетель-

ствуют о том, что в отсутствие избытка компонентов комплекс частично диссоциирован (степень диссоциации ~ 0,1).

В разрезе системы $YCl_3 - Na_3H_3I - H_2O$, $C_Y = 2{,}6 \times 10^{-4}$ *мол/л* (без буфера, pH ~ 4) оптическая плотность при 606 mμ и концентрация ионов водорода максимальны при отношении $C_I : C_Y = 1 : 1$. Уменьшение оптической плотности и одновременное увеличение pH при дальнейшем росте концентрации МТС указывают на образование комплекса с отношением МТС : Y > 1, поскольку оптическая плотность раствора МТС при 606 mμ в отсутствие иттрия с возрастанием pH увеличивается.

Возможность образования 1:2 комплекса МТС связана с большим расстоянием между двумя потенциально тетрадентатными комплексообразующими группировками МТС и наличием между ними группы трифенилметана. Поэтому комплексообразующие группировки действуют изолированно.

При титровании щелочью раствора YCl_3 и МТС (2:1) даже при pH 11 осадок гидроокиси иттрия не выпадает, т. е. второй ион иттрия также связан в комплекс. При pH 7 все ионы водорода нейтрализованы и состав комплекса, очевидно, Y_2I. Отношение комплекса к щелочи показывает, что 2:1 комплекс иттрия с МТС устойчивее соответствующего комплекса ЭДТА. По-видимому, каждый ион иттрия в 2:1 комплексе МТС, связанный лишь с одной комплексообразующей группировкой МТС, образует с ней четыре связи.

При pH>7 на кривой титрования раствора с отношением $C_Y/C_I = 2:1$ имеется буферная область, соответствующая образованию гидроксокомплекса $Y_2(OH)_j^{Ij-}$ (j=2 и >2).

pH-титрование раствора состава 1:1 показало, что при pH 7 состав 1:1 комплекса $Y_2H_2I_2^{4-}$, при pH 10 комплекс полностью диссоциирован по кислотному типу.

По оптической плотности растворов состава 1:1 вычислена общая константа нестойкости комплекса $Y_2H_2I_2^{4-}$:pK=50,4. По кривой титрования оценены константы кислотной диссоциации $Y_2H_2I_2^{4-}$:$pK_1^H = 8{,}0$;$pK_2^H = 9{,}5$. Вычислена общая константа нестойкости комплекса $Y_2I_2^{6-}$:pK=37.

Полученные данные показывают, что водородсодержащий 1:1 комплекс иттрия с МТС является значительно более слабой кислотой, чем соответствующий комплекс ЭДТА. Это различие вызвано, очевидно, присутствием в МТС слабокислой группы OH, связанной с цепью конъюгации.

Применение метилтимолового синего для определения иттрия

Проведенное исследование взаимодействия ионов иттрия с МТС позволило применить МТС для спектрофотометрического определения иттрия. Предварительно нами было выведено общее уравнение точности спектрофотометрии и на его

основании найдены оптимальные условия спектрофотометрии. Необходимость этого вызывалась тем обстоятельством, что до сих пор влияние невоспроизводимости состояния кювет (кюветной ошибки) на точность спектрофотометрии не учитывалось.

Обработка экспериментальных данных при помощи дисперсионного и корреляционного анализов показала, что ошибки измерения подчиняются выведенным уравнениям.

Показано, что ошибка измерения пропускания σ_T зависит от величины пропускания T (в литературе принято $\sigma_T = \text{const}$):

$$\sigma_T^2 = \sigma_{Tсп}^2 + T^2\sigma_{Tк}^2$$

где $\sigma_{Tсп}$ — инструментальная ошибка измерения T при фотометрировании одной и той же кюветы с раствором в одном и том же положении, $\sigma_{Tк}$ — среднее квадратичное отклонение пропускания кювет относительно друг друга при смене растворов.

Обычно (при высокой чувствительности спектрофотометра) $T_{гр} = \sigma_{Tсп}/\sigma_{Tк} < 1$ ($T_{гр}$ — граничное показание шкалы пропускания, при котором инструментальная и кюветная ошибка равны) и точность измерений на спектрофотометре определяется кюветной ошибкой.

Относительная ошибка спектрофотометрии равна

$$\sigma_c/c = 0{,}43\sigma_{Tсп}[1/T^2 + 1/T^2_{гр}]^{\frac{1}{2}}/(D_0+D)$$

где D_0 — оптическая плотность нулевого эталона. Оптимальное показание спектрофотометра определяется уравнением:

$$D_{опт} = 0{,}43[1 + T^2_{опт}/T^2_{гр}] - D_0$$

Оптимальные показания значительно выше рекомендованных в литературе. Например, при $T_{гр} = 1/4$ $D_{опт} = 0{,}70$, при $T_{гр} = 1/10$ $D_{опт} = 1{,}00$, тогда как по литературным данным $D_{опт} = 0{,}43$.

В спектрофотометрическом методе определения иттрия использовалась полоса поглощения при 606 mμ комплекса иттрия с МТС при pH~7. Оптимальный интервал концентраций иттрия $4 \cdot 10^{-5} - 8 \cdot 10^{-5}$ *мол/л* (оптическая плотность 0,6—1,3), что соответствует рекомендации на основании выведенных уравнений ($T_{гр} = 1/6{,}2$). Ошибка определения <3%.

МТС применен в качестве металлохромного индикатора для комплексометрического определения иттрия. МТС дает лучший переход окраски (от синего к желтому) по сравнению с ксиленоловым оранжевым. Разработан метод прямого титриметрического определения иттрия и ЭДТА при их совместном присутствии из одной пробы. Метод основан на связывании свободной ЭДТА и вытеснении ионов иттрия из ЭДТАцетатных комплексов ионами трехвалентного железа и

последующем титровании иттрия комплексоном III. Ошибка определения $<0{,}7\%$.

ВЫВОДЫ

1. Изучено при помощи методики физико-химического анализа (измерялись pH, оптическая плотность, удельная электропроводность) взаимодействие в водных растворах ионов иттрия с двумя комплексонами: этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) H_4E и метилтимоловым синим (МТС) H_6I при различных pH. Найдено, что в обоих случаях образуются комплексы с отношением Y:комплексон 1:1 (YE^- и $Y_2I_2^{6-}$ и 2:1 (Y_2E^{2+} и Y_2I), а также 1:1 водородсодержащие комплексы (HYE и $Y_2H_2I_2^{4-}$) и 2:1 гидроксокомплексы. Обнаружены комплексы YEM^+ (M=Ca, Sr, Ba).

2. На основании изучения растворимости и спектров поглощения ЭДТА при различных pH показано, что существуют обе протонированные формы ЭДТА: H_5E^+ и H_6E^{2+}.

3. Вычислены значения: произведения растворимости ЭДТА, концентрационных констант диссоциации протонированных форм ЭДТА и первых трех констант диссоциации МТС.

4. Предложен метод расчета констант нестойкости ЭДТАцетатных комплексов по растворимости ЭДТА в присутствии ионов металла.

5. Предложено и обосновано вычисление среднего геометрического из параллельных значений константы равновесия и произведения растворимости и ошибок в соответствующих величинах.

6. Вычислены значения концентрационных констант нестойкости комплексов ЭДТА и МТС: YE^-, Y_2E^{2+} YEM^+(M=Ca, Sr, Ba), $Y_2H_2I_2^{4-}$, $Y_2I_2^{6-}$ и констант кислотной диссоциации комплексов HYE и $Y_2H_2I_2^{4-}$. Найдено, что устойчивость комплексов $YEM^{(z-1)+}$ (M=H, Ca, Sr, Ba, Y) в растворе приблизительно одинакова.

7. Синтезировано 13 ЭДТАцетатных соединений и изучен ряд их свойств: плотность, молярный объем, показатели преломления, растворимость в воде, молярная электропроводность растворов. Проведен рентгенографический, термографический и термогравиметрический анализ, получены ИК-спектры поглощения.

8. На основании термографического и термогравиметрического исследований ЭДТАцетатных соединений иттрия и изучения поведения комплекса YE^- в щелочном растворе высказано предположение, что молекулы воды не входят в координационную сферу комплекса Y с ЭДТА. Изучение ИК-спектров ЭДТАцетатных соединений иттрия позволило сделать вывод о том, что координационное число иттрия равно

6, а ЭДТА является в ЭДТАцетатоиттриатах гексадентатной, в $HYE \cdot 3H_2O$ — пентадентатной, в безводной HYE — по-видимому, гексадентатной. Найдено, что в кристаллических ЭДТАцетатных соединениях иттрия молекулы воды имеют структурный характер.

9. Установлено, что в рядах соединений $M(YE)_2 \cdot nH_2O$ температура дегидратации растет в последовательности $Sr \leqslant Ba < Ca$; в ряду соединений $M_2E \cdot nH_2O$ — $Ba < Sr < Ca$. Термическая устойчивость ЭДТАцетатных соединений иттрия и щелочноземельных металлов одинакова.

10. Выведены и экспериментально подтверждены уравнения ошибки измерения на спектрофотометре и точности спектрофотометрического метода анализа с учетом невоспроизводимости состояния кювет. Определены оптимальные условия спектрофотометрии.

11. Разработан метод спектрофотометрического определения иттрия при помощи МТС.

12. Разработан комплексометрический метод определения иттрия с применением МТС в качестве металл-индикатора. Предложена методика определения иттрия и ЭДТА при их совместном присутствии.

Основное содержание диссертации изложено в следующих статьях:

1. Г. С. Терёшин, Ж. аналит. хим., **14**, № 4, 388 (1959).
2. Г. С. Терёшин, Ж. аналит. хим., **14**, № 5, 516 (1959).
3. Г. С. Терёшин, Ж. неорган. хим., **6**, № 4, 999 (1961).
4. Г. С. Терёшин, И. В. Тананаев, Ж. аналит. хим., **16**, № 5, 523 (1961).
5. Г. С. Терёшин, И. В. Тананаев, Ж. аналит. хим., **17**, № 4, 526 (1962).
6. И. В. Тананаев, Г. С. Терёшин, Ж. неорган. хим., **8**, № 2, 523 (1963).
7. И. В. Тананаев, Г. С. Терёшин, Ж. неорган. хим., **8**, № 10, 2258 (1963).

Т-00374 Подп. к печати 8.3.65. Объем 0,75 печ. л. Тираж 150 экз.

Типография ВАХЗ Зак. 369