

Академия наук СССР
Ордена Ленина институт общей и неорганической химии
им. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

КУЗНЕЦОВА
ОЛЬГА БОРИСОВНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
С ФОСФОРИЛИРОВАННЫМИ
КОМПЛЕКСОНАМИ**

(02.00.01 — неорганическая химия)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва
1980

Академия наук СССР
Ордена Ленина институт общей и неорганической химии
им. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

КУЗНЕЦОВА
ОЛЬГА БОРИСОВНА

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
С ФОСФОРИЛИРОВАННЫМИ
КОМПЛЕКСОНАМИ

(02.00.01 — неорганическая химия)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва
1980

Работа выполнена на кафедре неорганической химии и методики преподавания химии Московского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени государственного педагогического института имени В. И. Ленина.

Научные руководители:

академик **И. В. Тананаев**,

кандидат химических наук, доцент

Г. С. Терешин.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор **Н. М. Дятлова**,

кандидат химических наук, старший научный сотрудник **Е. Е. Виноградов**.

Ведущая организация: Московский ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени государственный университет им. М. В. Ломоносова.

Защита состоится «*11*» *сентября* 1981 года в *10:00* часов на заседании Специализированного совета (К.002.37.01) по присуждению ученой степени кандидата наук в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР по адресу: Москва, 117071, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР.

Автореферат разослан «*9*» *сентября* 1981 г.

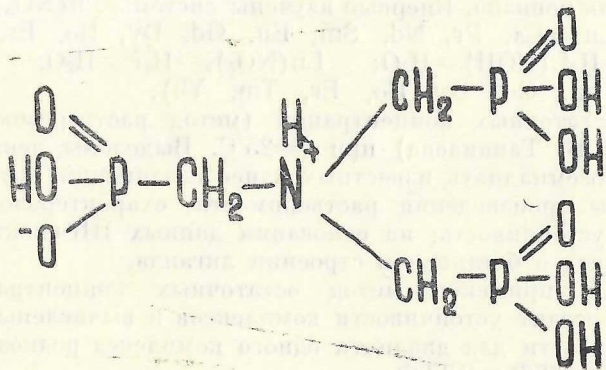
Ученый секретарь
Специализированного совета,
кандидат химических наук
И. Ф. АЛЕНЧИКОВА

Актуальность проблемы. Значение редкоземельных элементов (РЗЭ) возрастает год от года. РЗЭ и их соединения применяются в металлургии, стекольной промышленности, электронике и многих других областях науки и техники. Успешный синтез новых соединений и материалов на их основе предполагает решение ряда вопросов аналитической химии РЗЭ, одним из которых является применение фосфорилированных комплексов.

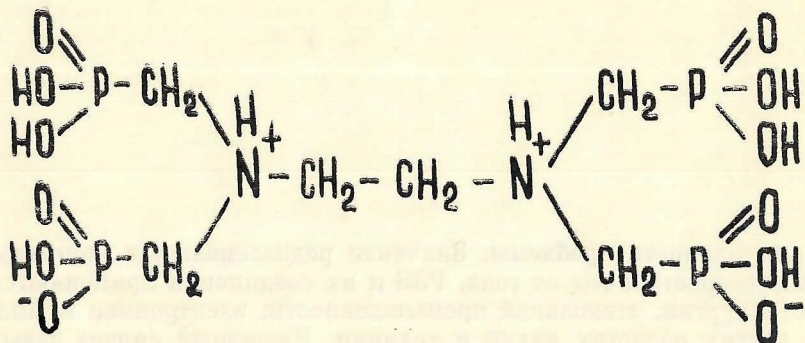
Литературные сведения о взаимодействии редкоземельных элементов с фосфорилированными комплексами явно недостаточны из-за отсутствия систематических данных о составе и свойствах образующихся твердых фаз.

В связи со сказанным изучение взаимодействия РЗЭ с нитрилотриметилфосфоновой (НТФ) и этилендиаминтетраметилфосфоновой (ЭДТФ) кислотами с целью выяснения условий существования, состава и свойств образующихся соединений является вполне целесообразным.

Нитрилотриметилфосфоновая кислота является шестисновной кислотой (H_6L)



Этилендиаминтетраметилфосфоновая кислота — восьмиосновная кислота (H_8L)



Цель работы заключалась в систематическом изучении взаимодействия ионов РЗЭ с НТФ и ЭДФФ, определении состава выделяющихся в твердую фазу соединений, исследовании их свойств и расчете произведения растворимости (ПР), в выяснении состава образующихся в растворе комплексов и определении их констант устойчивости.

В задачу данного исследования входило также решение двух методических вопросов: во-первых, дальнейшая разработка метода остаточных концентраций (МОК), а именно: применение данных этого метода для расчета констант устойчивости (β_{ijl}) комплексов на примере взаимодействия РЗЭ с НТФ и ЭДФФ; во-вторых, подтверждение возможности применения метода потенциометрического титрования с кулонометрической генерацией ионов гидроксила для исследования гетерогенных систем.

Научная новизна. Впервые изучены системы $Ln(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Y$); $Y(NO_3)_3 \cdot nH_2O$; $Ln(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ ($Ln = La, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$).

методом остаточных концентраций (метод растворимости в варианте И. В. Тананаева) при $t = 25^\circ C$. Выделены девятнадцать новых и восемнадцать известных ранее соединений, для которых определены произведения растворимости, охарактеризована термическая устойчивость; на основании данных ИК-спектроскопии сделан вывод о бетаиновом строении лиганда.

Впервые применен метод остаточных концентраций для расчета констант устойчивости комплексов и вычислены константы устойчивости для двадцати одного комплекса редкоземельных элементов с НТФ и ЭДФФ.

Практическая ценность. Экспериментальные данные, полученные при изучении систем РЗЭ с НТФ и ЭДФ, могут быть использованы для синтеза соединений РЗЭ с НТФ и ЭДФ. Расчет констант устойчивости комплексов расширены возможности МОК, применяющегося для исследования гетерогенных систем.

Разработана методика анализа комплексонатов редкоземельных элементов на фосфор.

Разработан способ получения конденсированных фосфатов РЗЭ, применяющихся в оптическом стекловарении, путем нагревания соединений, образованных РЗЭ с НТФ и ЭДФ.

Публикации. По теме диссертации опубликовано пять работ (статьи в центральном химическом журнале, тезисы доклада на конференции, а также статьи, рукописи которых депонированы в ВИНТИ).

Апробация работы. Основные результаты докладывались на Первом Всесоюзном совещании по химии и применению комплексонатов и комплексонатов металлов (г. Москва, 1979 г.), на Ленинских чтениях в МГПИ им. В. И. Ленина (1978 г.), на областных Чугаевских чтениях (г. Вологда, 1977 г.).

Объем работы. Диссертация изложена на 173 страницах, состоит из введения, **три** глав, обсуждения результатов и выводов. Приведены: список литературы (122 наименований), 45 таблиц и 73 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе первой рассматриваются литературные данные о взаимодействии ионов металлов со степенью окисления III с фосфорилированными комплексонами в гомогенных и гетерогенных системах. Приведены константы устойчивости образующихся комплексов, а также произведения растворимости соединений, их термодинамики, ИК-спектры и рентгенограммы.

Глава вторая содержит сведения об исходных веществах, методах исследования и анализа.

Исходными веществами для приготовления смесей служили нитрилотриметилфосфоновая и этилендиаминтетраметилфосфоновая кислоты (марки ч.), перекристаллизованные из воды; нитраты лантаноидов и иттрия (La, Pr, Y) квалификации х. ч. Растворы нитратов остальных лантаноидов (Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) готовили из оксидов редкоземельных элементов растворением в концентрированной азотной кислоте квалификации х. ч.

Для исследования взаимодействия ионов РЗЭ с НТФ и ЭДФ в гетерогенных системах применяли метод остаточных концентраций. Исходная концентрация лантаноида и иттрия (C_{Ln}^0) в системах была постоянной 0,01 моль/л. Отношение молярных концентраций лиганда и лантаноида в исходных смесях ($C_L^0/C_{Ln}^0 = n$) изменяли от 0,5 до 2,0. После достижения равновесия в жидкой фазе определяли остаточные концентрации ионов лантаноида и иттрия ($C_{Ln}^{ост}$) и лиганда ($C_L^{ост}$); измеряли также рН раствора. По разности исходной и остаточной концентрации ($\Delta C = C^0 - C^{ост}$) находили количество лантаноида (иттрия) в осадке и по величине отношения между ними ($\Delta C_L / \Delta C_{Ln}$; $\Delta C_H / \Delta C_L$) определяли состав твердой фазы (без учета гидратной воды, количество которой определяли отдельно). Исходя из результатов определения остаточных концентраций, проводили расчет произведения растворимости полученных соединений. При расчете количества ионов водорода в образующемся соединении и произведения растворимости по МОК использовали ранее разработанные методики [1—2].

По данным метода остаточных концентраций рассчитывали константы устойчивости комплексов. При вычислении состава и константы устойчивости предполагали, что в растворе существуют только комплексы состава $L_n H_j L$. Это предположение основывается на том, что в осадке образуется соединение с отношением лиганда и лантаноида, равным единице, а также на аналогии с известными в литературе комплексами. Следует заметить, что в литературе описаны комплексы алюминия и таллия, имеющие состав AlH_3L^0 ($L = \text{НТФ}$) [3], TlH_5L^0 ($L = \text{ЭДФ}$) [4]. Расчет проводили методом последовательных приближений для всех возможных значений j (от 0 до 4-х для систем с НТФ и от 0 до 6 для систем с ЭДФ). С этой целью сначала рассчитывали значения PH , например, для соединения $L_n H_3 L \cdot m H_2 O$ при $n=1,0$ по формуле

$$PH = [Ln^{3+}][H^+]^3[L^{6-}] \quad (1)$$

принимая в первом приближении

$$[Ln^{3+}] = C_{Ln}^{ост}, \quad [L^{6-}] = C_L^{ост} / \alpha_n, \quad \text{где}$$

$$\alpha_H = 1 + \frac{[H^+]}{K_6} + \frac{[H^+]^2}{K_6 K_5} + \frac{[H^+]^3}{K_6 K_5 K_4} + \frac{[H^+]^4}{K_6 K_5 K_4 K_3} + \frac{[H^+]^5}{K_6 K_5 K_4 K_3 K_2} + \frac{[H^+]^6}{K_6 K_5 K_4 K_3 K_2 K_1} \quad (2)$$

($K_1, K_2, K_3, K_4, K_5, K_6$ — константы диссоциации H_6L). Затем при $n=1,5$ определяли значение β по формуле

$$\beta_{1j4} = \frac{[LnH_jL^{(j-3)}]}{[Ln^{3+}][H^+][L^{6-}]} \quad (3)$$

в которой

$$[Ln^{3+}] = \frac{PP}{[L^{6-}][H^+]^3} \quad (4)$$

$$[L^{6-}] = C_L^{ост} / \alpha_H \quad (5)$$

а $[LnH_jL^{(j-3)}]$ находили по формуле

$$C_{Ln}^{ост} = [LnH_jL^{(j-3)}] + [Ln^{3+}] \quad (6)$$

Далее уточняли величины PP при $n=1,0$. Для этого решали систему уравнений (1) и (3) и находили $[LnH_jL^{(j-3)}]$. Уточнение $[Ln^{3+}]$ и $[L^{6-}]$ проводили по уравнению (6) и (7)

$$C_L^{ост} = [LnH_jL^{(j-3)}] + \alpha_H [L^{6-}] \quad (7)$$

Зная уточненные концентрации лантаноида $[Ln^{3+}]$ и лиганда $[L^{6-}]$, находили уточненное значение ПР при $n=1,0$. Операции по уточнению значений произведения растворимости и константы устойчивости повторяли до сходимости результатов. Зная β_{1j} последнего приближения, находили ПР (например, для $LnH_3L \cdot nH_2O$) во всей области (n) существования соединения, решая систему уравнений (1, 3, 6 и 7), и из полученных значений находили среднее значение ПР. При определении состава комплекса LnH_jL руководствовались значением j , которому соответствует наименьшее среднее значение ПР, и литературными данными [3, 4]. Оказалось, что во всех системах с ИТФ комплекс имеет состав LnH_3L^0 , а в системах с ЭДТФ — LnH_5L^0 .

Потенциометрическое титрование с кулонометрической генерацией ионов гидроксила проводили для исследования взаимодействия в гетерогенной системе $Y(NO_3)_3 - H_6L - KNO_3 - H_2O$ ($C^0_Y = C^0_L = 0,01$ моль/л, $t=25^\circ C$). При титровании использовали постоянную силу тока $5 \cdot 10^{-3}$ а. Количество генерированных ионов гидроксила (m_{OH}) в катодном отделении, содержащем исследуемую смесь, определяли по формуле

$$m = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot \tau}{F},$$

где τ — время пропускания электрического тока, F — число Фарадея. Общая концентрация ионов водорода в системах определялась разностью между концентрацией протонов, введенных с нитрилотриметилфосфоновой кислотой ($6C^0_L$), и концентрацией добавленных ионов гидроксила ($C_{OH} = m_{OH}/V^0$, где V^0 — объем смеси): $C^0_H = 6C^0_L - C_{OH}$. Концентрация связанных в осадок ионов водорода равна $\Delta C_{H} = C^0_H - [H^+]$, где $[H^+]$ — концентрация свободных ионов водорода, измеренная в смеси потенциометрически стеклянным и хлорсеребряным электродами. При условии, что образующийся осадок малорастворим ($C^0_{Y^{ост}} = 0$ и $C^0_{L^{ост}} = 0$), может быть найден состав твердой фазы (без учета молекул гидратной воды) и область ($a = C_{OH}/C^0_L$) его существования.

Методы анализа. Концентрацию ионов лантаноидов (иттрия) и комплексона в растворе определяли спектрофотометрически при их совместном присутствии. Содержание РЗЭ устанавливали в присутствии Арсеназо III как индикатора, концентрацию лиганда — в присутствии индикатора метилтимолового синего.

Твердые фазы анализировали в воздушно-сухом состоянии на содержании фосфора и РЗЭ. РЗЭ определяли после растворения навески в концентрированной азотной кислоте обратным титрованием диэтилентриаминпентаацетатом с индикатором хром кислый темно-синий. Фосфор осаждали в виде молибдата хинолина. Содержание гидратной воды определяли по разности. Элементар-

ный анализ на азот и углерод был выполнен в лаборатории микроанализа в ИРЕА.

Физико-химический анализ.

Для измерения рН использовали потенциометр «рН-метр 121».

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2 на $\text{Cu K}\alpha$ -излучении с Ni-фильтром.

ИК-спектры поглощения записывали на спектрофотометре UR-20 в области частот $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$. Образцы для записи готовили растиранием соединения в вазелиновом масле.

Записи спектров люминесценции проводили на спектрометре СДЛ-1. Люминесценция возбуждалась ртутной лампой ДРШ-250.

Термическую устойчивость фосфонатов в интервале температур $20\text{—}800^\circ\text{C}$ изучали на установке комплексного термического анализа при скорости нагревания образцов $15\text{—}20$ град./мин. с использованием Pt—Pt/Rh—термопары и прокаленный Al_2O_3 в качестве эталона; датчиком эффектов убыли массы являлись весы АДВ-200М. Термоэффекты регистрировались электронным потенциометром ЭПП-093М.

Третья глава («Экспериментальная часть») посвящена описанию эксперимента и обсуждению результатов, исследованию взаимодействия РЗЭ с НТФ и ЭДФ.

Исследование нитрилотриметилфосфонатов РЗЭ.

Методом остаточных концентраций было исследовано взаимодействие в трех системах с иттрием:

В системе $\text{Y}(\text{NO}_3)_3\text{—H}_6\text{L—H}_2\text{O}$ при $p < 0,8$ (малые количества нитрилотриметилфосфоновой кислоты) образуются осадки с переменным отношением лиганда к иттрию, меньшим единицы. Их состав отвечает формуле $\text{YH}_{6n}^{\tau_1}\text{—}_3\text{L}_{n}^{\tau_1}$. В области значений p от 0,8 до 1,75 образуется соединение состава $\text{YH}_3\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Диаграмма остаточных концентраций в указанной системе приведена на рисунке 1.

Константа устойчивости комплекса $\text{YH}_3\text{L}^\circ$ $\beta_{131} = 4,6 \cdot 10^{33}$ и произведение растворимости соединения $\text{YH}_3\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{ПР} = 4,7 \cdot 10^{-38}$.

В системе $\text{Y}(\text{NO}_3)_3\text{—H}_6\text{L—KOH—H}_2\text{O}$ ($\text{KOH:H}_6\text{L} = 4:1$) при $0,5 < p < 0,7$ образуются фазы переменного состава, при $p = 0,7\text{—}0,9$ осаждается соединение $\text{Y}_4(\text{H}_2\text{L})_3 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$, при $p \geq 1,0$ —соединение $\text{KYH}_2\text{L} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{ПР-соединения KYH}_2\text{L} \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 1,5 \cdot 10^{-30}$). На рисунке 2 показано изменение остаточных концентраций иттрия и лиганда в зависимости от p . В этой системе в области значений $p = 5,3\text{—}6,1$ преобладает комплекс YHL^{2-} . Константа устойчивости этого комплекса $\beta_{111} = 2,6 \cdot 10^{19}$.

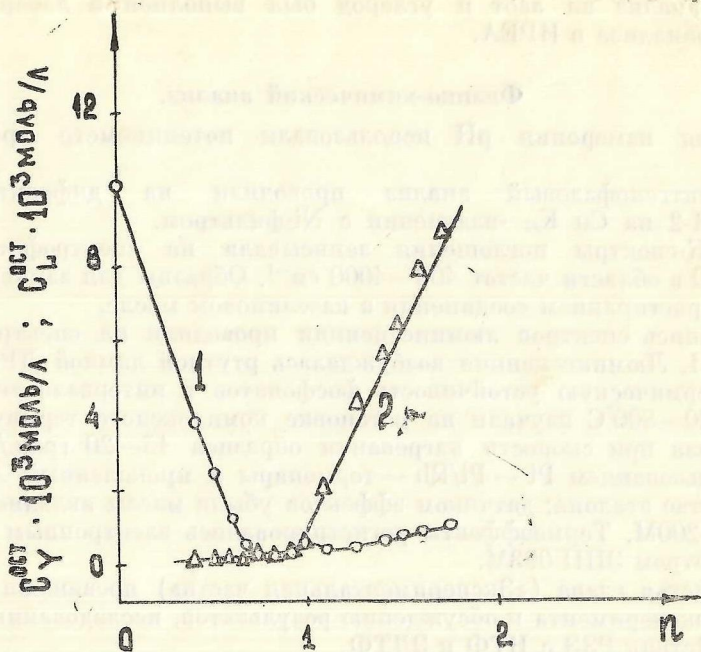


Рис. 1. Диаграмма остаточных концентраций $C_Y^{\text{ост}}$ (1) и $C_L^{\text{ост}}$ (2) системы $Y(NO_3)_3-H_6L-H_2O$; $C_Y^0=0,01$ моль/л.

Система $Y(NO_3)_3-H_6L-KOH-H_2O$ исследована при постоянной концентрации НТФ и иттрия, равной 0,01 моль/л, и переменной концентрации гидроксида калия ($a=KOH/H_6L$). В этой системе при $a \leq 3,0$ осаждается соединение $YH_3L \cdot 3H_2O$, а при значениях $a > 3,0$ образуются осадки переменного состава $K_{6-3n}Y_nH_{n-1}L \cdot nH_2O$.

С целью подтверждения возможности применения метода потенциометрического титрования для исследования гетерогенных систем изучено взаимодействие в системе $Y(NO_3)_3-H_6L-KNO_3-H_2O$. До тех пор, пока осадок малорастворим ($C^{\text{ост}} \approx 0$), кривая концентраций свободных ионов водорода представляет собой прямую линию (до $a=3,0$), параллельную прямой C_H^0 (рис. 3). Это указывает на незначительную растворимость осадка в области $a \leq 3,0$, т. е. $C_Y^0 \approx \Delta C_Y$, $C_L^0 \approx \Delta C_L$ ($p_1=1,0$). Отношение $\Delta C_H / \Delta C_L = \Delta C_H / C_L^0$ остается постоянным и равным трем. Следовательно, в осадке при $a \leq 3,0$ находится соединение состава $YH_3L \cdot 3H_2O$. Этот вывод подтверждается данными, полученными

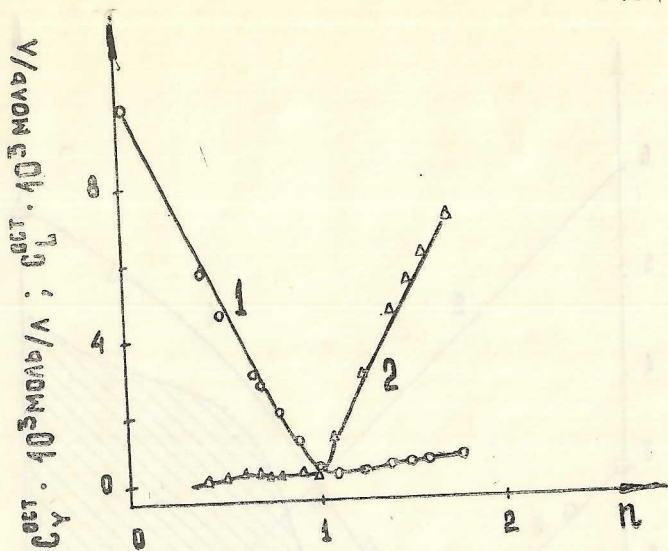


Рис. 2. Диаграмма остаточных концентраций $C_{Y\text{ост}}$ (1) и $C_{L\text{ост}}$ (2) системы $Y(NO_3)_3-H_6L-KOH$; $C^0_Y=0,01$ моль/л, $KOH:H_6L=4:1$.

при исследовании системы $Y(NO_3)_3-H_6L-KOH-H_2O$ методом остаточных концентраций.

По числу и характеру образующихся твердых фаз все системы РЗЭ с НТФ можно условно разделить на три группы: 1. Система с лантаном, в которой во всем интервале изменений n образуется одно соединение $LaH_3L \cdot 5H_2O$. 2. Системы, содержащие лантаноиды от празеодима до диспрозия. В этих системах, кроме соединения $LpH_3L \cdot mH_2O$, при малых значениях n ($n < 1,0$) образуются фазы переменного состава $LpH_{6nT_1-3L_{nT_1}} \cdot mH_2O$ ($nT_1 < 1,0$). 3.

Системы с гольмием и иттербием, в которых фазы переменного состава образуются при $n < 1,0 - LpH_{6nT_1-3L_{nT_1}} \cdot mH_2O$ ($nT_1 < 1,0$) и при значениях $n > 1,5 - LpH_{6nT_1-3L_{nT_1}} \cdot mH_2O$ ($nT_1 > 1,0$). В таблице 1 приведены области существования фаз переменного состава, области существования индивидуальных соединений и значения их произведения растворимости.

Во всех изученных системах НТФ с иттрием и лантаноидами в области существования соединений $LpH_3L \cdot mH_2O$ ($pH \approx 2$) в жидкой фазе преобладают нейтральные комплексные частицы LpH_3L^0 , константы устойчивости которых β_{131} также представлены в таблице 1.

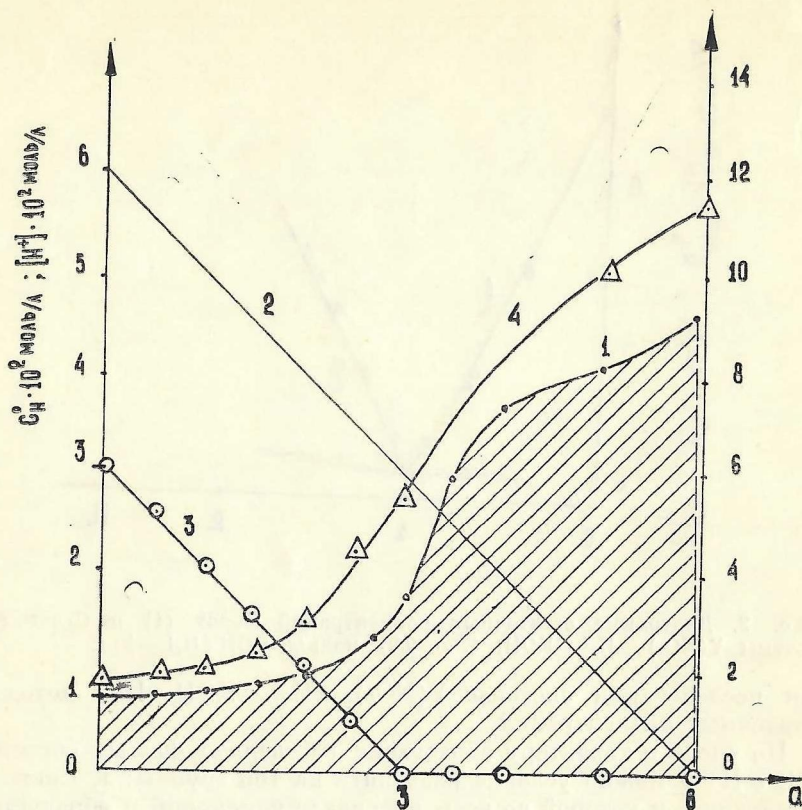


Рис. 3 Кривые потенциметрического титрования системы $Y(NO_3)_3 - H_6L$ (HTF) — $KNO_3 - H_2O$ ($C_Y^0 = C_L^0 = 0,01$ моль/л) 1. $-lg[H^+]$ 2. C_H^0 3. $[H^+]$ 4. Кривая потенциметрического титрования ($-lg[H^+]$) системы H_6L (HTF) — $KNO_3 - H_2O$ ($C_L^0 = 0,01$ моль/л). Заштрихована область существования осадка.

Рентгенофазовый анализ показал, что в ряду соединений $LnH_3L \cdot mH_2O$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y$) соединения лантана и неодима и соединения от гольмия до тулия — кристаллические; от самария до диспрозия, включая также иттрий и иттербий, — рентгеноаморфные.

В ИК-спектрах соединений $LnH_3L \cdot mH_2O$, где $Ln = Pr, Eu, Gd, Tm$, присутствует полоса 3050 см^{-1} , относимая к валентным колебаниям группы $\overset{+}{N}H$. Наличие этой полосы в спектрах указывает на бетаиновую форму лиганда (см. структурную формулу на стр. 1) в исследуемых соединениях. Уширение полосы ва-

Таблица 1.

Область существования соединений $\text{LnH}_3\text{L} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и фаз переменного состава. Значения PP соединений $\text{LnH}_3\text{L} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и β_{131} комплексов LnH_3L^0 .

Ln	Область существования (n)	Состав осадка	$\text{PP}_{\text{LnH}_3\text{L}}$	β_{131}
La	0,5—2,0	$\text{LaH}_3\text{L} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$1,9 \cdot 10^{-36}$	$1,5 \cdot 10^{32}$
Pr	0,5—0,6	* $\text{PrH}_{6n^r_1 - 3L_{n^r_1}}$		
	0,7—2,0	$\text{PrH}_3\text{L} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$1,8 \cdot 10^{-36}$	$1,1 \cdot 10^{32}$
Nd	0,5—0,6	$\text{NdH}_{6n^r_1 - 3L_{n^r_1}}$		
	0,7—1,8	$\text{NdH}_3\text{L} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$4,3 \cdot 10^{-36}$	$7,7 \cdot 10^{31}$
Sm	0,5—0,85	$\text{Sm}_{6n^r_1 - 3L_{n^r_1}}$		
	1,0—1,8	$\text{SmH}_3\text{L} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$8,3 \cdot 10^{-38}$	$3,5 \cdot 10^{33}$
Eu	0,5—0,85	$\text{Eu}_{6n^r_1 - 3L_{n^r_1}}$		
	1,0—1,8	$\text{EuH}_3\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$2,7 \cdot 10^{-37}$	$6,8 \cdot 10^{32}$
Gd	0,5—0,85	$\text{Gd}_{6n^r_1 - 3L_{n^r_1}}$		
	1,0—1,8	$\text{GdH}_3\text{L} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$2,5 \cdot 10^{-38}$	$9,4 \cdot 10^{33}$
Dy	0,5—0,85	$\text{Dy}_{6n^r_1 - 3L_{n^r_1}}$		
	1,0—1,8	$\text{DyH}_3\text{L} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	$1,8 \cdot 10^{-38}$	$1,1 \cdot 10^{33}$
Ho	0,5—0,85	$\text{Ho}_{6n^r_1 - 3L_{n^r_1}}$		
	1,0—1,5	$\text{HoH}_3\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$3,4 \cdot 10^{-37}$	$2,8 \cdot 10^{31}$
	1,65—1,8	$\text{Ho}_{6n^r_1 - 3L_{n^r_1}}$		
Er	0,5—0,85	$\text{Er}_{6n^r_1 - 3L_{n^r_1}}$		
	1,0—1,5	$\text{ErH}_3\text{L} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$	$8,7 \cdot 10^{-37}$	$1,2 \cdot 10^{33}$
	1,65—1,8	$\text{Er}_{6n^r_1 - 3L_{n^r_1}}$		
** Tm		$\text{TmH}_3\text{L} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		
Yb	0,5—0,85	$\text{YbH}_{6n^r_1 - 3L_{n^r_1}}$		
	1,0—1,5	$\text{YbH}_3\text{L} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$2,3 \cdot 10^{-37}$	$3,3 \cdot 10^{31}$
	1,65—1,8	$\text{YbH}_{6n^r_1 - 3L_{n^r_1}}$		
Y	0,5—0,8	$\text{YH}_{6n^r_1 - 3L_{n^r_1}}$		
	0,9—1,75	$\text{YH}_3\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$4,7 \cdot 10^{-38}$	$4,6 \cdot 10^{33}$

* Химический анализ фаз переменного состава не проводился.

** Соединение получено при $n=1,0$.

лентных колебаний молекул воды ($3200-3600 \text{ см}^{-1}$) указывает на то, что гидратная вода участвует в системе водородных связей.

Для перечисленных выше соединений были записаны термогравиметрические кривые, оказавшиеся весьма сходными. Они свидетельствуют о сложном характере разложения нитрилотриметилфосфонатов РЗЭ. На первой стадии разложения, начинающейся при $\sim 100^\circ\text{C}$, удаляется часть молекул гидратной воды. При более высокой температуре (250°C), кроме молекул гидратной воды, происходит удаление воды за счет конденсации групп РОН по схеме $\text{P}-\text{ОН}+\text{НО}-\text{P} \rightarrow \text{P}-\text{O}-\text{P}+\text{H}_2\text{O}$. ИК-спектры образцов, нагретых при 250°C , еще содержат полосы деформационных и валентных колебаний молекул гидратной воды, а также полосу небольшой интенсивности при 730 см^{-1} , которую относят к симметричным валентным колебаниям групп $\text{P}-\text{O}-\text{P}$. Эта полоса в образцах, нагретых при 400° и 800°C , становится более интенсивной. При температуре около 400°C , вероятно, происходит конденсация всех кислых групп $-\text{РОН}$, причем для такой конденсации необходимо разрушение бетаиновой структуры лиганда. В продукте нагревания соединения $\text{NdH}_3\text{L} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ до 400°C практически сохраняется на уровне исходного отношение $\text{N}:\text{C}$ и $\text{N}:\text{P}$, что говорит о сохранении неизменным каркаса лиганда. При температуре 600°C водород и азот в продуктах нагревания соединения $\text{NdH}_3\text{L} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ отсутствуют. Продукты нагревания всех исследуемых соединений становятся черными в результате образования углерода. Если нагреть образцы всех полученных соединений до 800°C и выдержать при этой температуре в течение 15 минут, то черный цвет исчезнет. Исследование конечных продуктов нагревания соединений $\text{NdH}_3\text{L} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{EuH}_3\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ методом люминесценции показало, что при 800°C образуются полифосфаты неодима и европия состава $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$.

Исследование этилендиаминтетраметилфосфонатов РЗЭ

В системах $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3-\text{H}_8\text{L}-\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$, в зависимости от соотношения компонентов образуется два типа соединений с отношением ЭДТФ к лантаноиду 0,75 и 1,0. Состав соединений первого типа отвечает формуле $\text{Ln}_4(\text{H}_4\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Эти соединения осаждаются в области избытка лантаноида при $n=0,5-0,7$. Состав соединения второго типа соответствует формуле $\text{LnH}_5\text{L} \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Эти соединения образуются при значениях $n \geq 1,0$. Области существования соединений состава $\text{Ln}_4(\text{H}_4\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{LnH}_5\text{L} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ и величины произведения растворимости представлены в таблице 2. Между областями существования указанных соединений образуются осадки переменного состава общей формулы $\text{LnH}_{8n_1} \text{L}_{n_1-3} \text{Ln}_{n_1} \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

Во всех изученных системах, содержащих лантаноиды и ЭДТФ, в области существования соединений $\text{LnH}_5\text{L} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($p\text{H} \approx 2$) в жидкой фазе преобладают нейтральные комплексные частицы LnH_5L^0 , константы устойчивости которых β_{151} представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Области существования соединений $\text{Ln}_4(\text{H}_4\text{L})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$
и $\text{LnH}_5\text{L} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (L—ЭДТФ), их произведения растворимости;
 β_{151} комплексов LnH_5L^0 .

Ln	Области существования (n)	Состав осадка	$\text{PP}_{\text{LnH}_5\text{L}}^{\text{Ln}_4(\text{H}_4\text{L})_3}$	β_{151}
La	0,5	$\text{La}_4(\text{H}_4\text{L})_3$ *	$1,4 \cdot 10^{-152}$	$1,3 \cdot 10^{48}$
	1,0—1,6	$\text{LaH}_5\text{L} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$9,0 \cdot 10^{-53}$	
Pr	0,5—0,6	$\text{Pr}_4(\text{H}_4\text{L})_3 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$	$1,2 \cdot 10^{-165}$	$4,7 \cdot 10^{48}$
	1,0—1,6	$\text{PrH}_5\text{L} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$4,8 \cdot 10^{-53}$	
Nd	—	$\text{Nd}_4(\text{H}_4\text{L})_3 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ **		
	—	$\text{NdH}_5\text{L} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ***		
Sm	0,5—0,6	$\text{Sm}_4(\text{H}_4\text{L})_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$	$1,0 \cdot 10^{-162}$	$1,3 \cdot 10^{48}$
	1,0—1,6	$\text{SmH}_5\text{L} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$	$19,8 \cdot 10^{-53}$	
Eu	0,5—0,6	$\text{Eu}_4(\text{H}_4\text{L})_3 \cdot 29,5\text{H}_2\text{O}$	$0,6 \cdot 10^{-166}$	$3,1 \cdot 10^{49}$
	1,0—1,6	$\text{EuH}_5\text{L} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$3,2 \cdot 10^{-53}$	
Gd	0,5—0,6	$\text{Gd}_4(\text{H}_4\text{L})_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	$6,4 \cdot 10^{-162}$	$1,7 \cdot 10^{48}$
	1,0—1,6	$\text{GdH}_5\text{L} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$16,0 \cdot 10^{-53}$	
Dy	0,5—0,6	$\text{Dy}_4(\text{H}_4\text{L})_3 \cdot 25,5\text{H}_2\text{O}$	$6,4 \cdot 10^{-163}$	$8,3 \cdot 10^{47}$
	1,0—1,6	$\text{DyH}_5\text{L} \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$	$4,3 \cdot 10^{-53}$	
Ho	0,5—0,6	$\text{Ho}_4(\text{H}_4\text{L})_3 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$	$3,0 \cdot 10^{-164}$	$9,2 \cdot 10^{46}$
	1,0—1,6	$\text{HoH}_5\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$2,1 \cdot 10^{-53}$	
Er	0,5—0,75	$\text{Er}_4(\text{H}_4\text{L})_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$	—	$6,0 \cdot 10^{47}$
	1,0—1,6	$\text{ErH}_5\text{L} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$2,5 \cdot 10^{-53}$	
Tm	0,5—0,75	$\text{Tm}_4(\text{H}_4\text{L})_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	$2,0 \cdot 10^{-165}$	$4,0 \cdot 10^{47}$
	1,0—1,6	$\text{TmH}_5\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$1,1 \cdot 10^{-53}$	
Yb	0,5—0,75	$\text{Yb}_4(\text{H}_4\text{L})_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	—	$2,2 \cdot 10^{48}$
	1,0—1,6	$\text{YbH}_5\text{L} \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	$14,5 \cdot 10^{-53}$	

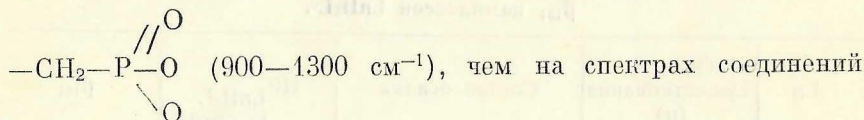
Рентгенофазовый анализ показал, что в ряду соединений $\text{LnH}_5\text{L} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ соединения La, Pr, Dy, Ho, Tm, Yb — кристаллические; Nd, Eu, Sm, Gd, Er — рентгеноаморфные.

* Количество молекул гидратной воды не определялось.

** Соединение получено при $n=0,5$.

*** Соединение получено при $n=1,0$.

Лиганд в соединениях $\text{Ln}_4(\text{H}_4\text{L})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LnH}_5\text{L} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tm}$) имеет беталновое строение, так как в спектрах проявляются валентные колебания (γ) NH в области 3050 см^{-1} . Вода участвует в системе водородных связей, поскольку наблюдается уширение полосы симметричных колебаний ($3000-3600 \text{ см}^{-1}$). В ИК-спектрах соединений $\text{Ln}_4(\text{H}_4\text{L})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ проявляется меньше полос в области колебаний группы



$\text{LnH}_5\text{L} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, что указывает на более симметричное строение лиганда в первой группе соединений.

Термогравиметрические кривые соединений $\text{Ln}_4(\text{H}_4\text{L})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LnH}_5\text{L} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tm}$) сходны между собой и с термогравиметрическими кривыми соединений нитрилотриметилфосфонатов лантаноидов и указывают на сложный характер разложения этилендиаминтетраметилфосфонатов лантаноидов, которое происходит при более высокой температуре, чем нитрилотриметилфосфонатов. Это подтверждается тем, что отношение N:C и N:P в продукте нагревания $\text{EuH}_5\text{L} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 600°C остается таким же, как в исходном соединении, что говорит о сохранении неизменным каркаса лиганда. Молекулы воды, образовавшиеся в результате конденсации групп $-\text{POH}$, удаляются полностью в интервале $400-600^\circ\text{C}$. Продукты нагревания этилендиаминтетраметилфосфонатов лантаноидов становятся черными выше 600°C в результате образования углерода. При нагревании образцов при $800-850^\circ\text{C}$ в течение 15 минут черный цвет исчезает. Исследование продуктов нагревания соединения $\text{Eu}_4(\text{H}_4\text{L})_3 \cdot 29,5\text{H}_2\text{O}$ люминесцентным методом показало, что при $800-850^\circ\text{C}$ образуется $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$. Продукты нагревания соединения $\text{EuH}_5\text{L} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 850°C имеют состав $\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{P}_2\text{O}_5$. Этот валовый состав, вероятно, соответствует смеси двух фаз: $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$ и $\text{EuP}_5\text{O}_{11}$ (ультрафосфат). Полифосфат $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$ фиксируется спектрами люминесценции.

Обсуждение результатов. В этом разделе диссертации проводится сравнительная характеристика результатов с точки зрения:

1. Состава образующихся в изученных системах твердых фаз и областей их существования, термической устойчивости и природы продуктов нагревания.

2. Растворимости соединений, которая может быть охарактеризована количественно ступенчатыми произведениями растворимости

$$\text{PP}_{\text{LnH}_3\text{L}}^{\text{с}} = [\text{Ln}^{3+}][\text{H}_3\text{L}^{3-}] \quad , \quad \text{PP}_{\text{LnH}_5\text{L}}^{\text{с}} = [\text{Ln}^{3+}][\text{H}_5\text{L}^{3-}]$$

3. Составы и ступенчатых констант устойчивости комплексов

$$\text{LnH}_3\text{L}^{\circ} \left(\beta_{131}^{\circ} = \frac{[\text{LnH}_3\text{L}^{\circ}]}{[\text{Ln}^{3+}][\text{H}_3\text{L}^{3-}]} \right), \quad \text{LnH}_5\text{L}^{\circ} \left(\beta_{131}^{\circ} = \frac{[\text{LnH}_5\text{L}^{\circ}]}{[\text{Ln}^{3+}][\text{H}_5\text{L}^{3-}]} \right),$$

существующих в растворе.

4. Строения.

Установлено, что как в системах с НТФ, так и в системах с ЭДТФ образуются фазы постоянного состава с отношением $\text{L}:\text{Ln} = 1:1$. В системах с ЭДТФ осаждаются также соединения $\text{Ln}_4(\text{H}_4\text{L})_3 \cdot \text{mH}_2\text{O}$. Во всех изученных системах образуются фазы переменного состава. Эти системы по областям (п) существования соединений и фаз переменного состава можно разделить на три группы: в случае НТФ 1. La, 2. Pr—Dy, 3. Ho—Yb; в случае ЭДТФ 1. La, 2. Pr—Ho, 3. Fr—Yb. Величина ступенчатого произведения растворимости соединений $\text{LnH}_5\text{L} \cdot \text{mH}_2\text{O}$ в начале и в конце ряда лантаноидов меньше, чем величина $\text{PP}^{\text{с}}$ для соединений $\text{LnH}_3\text{L} \cdot \text{mH}_2\text{O}$. В середине ряда $\text{PP}^{\text{с}}$ имеют близкие значения. Значения $\text{PP}^{\text{с}}$ для соединений $\text{YH}_5\text{L} \cdot \text{mH}_2\text{O}$ [5] и $\text{YH}_3\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ на графике находятся между значениями $\text{PP}^{\text{с}}$ для соединений диспрозия и гольмия.

Значения ступенчатых констант устойчивости комплексов лантаноидов с НТФ и ЭДТФ $\text{LnH}_3\text{L}^{\circ}$ и $\text{LnH}_5\text{L}^{\circ}$ более высокие для $\text{LnH}_5\text{L}^{\circ}$ в начале ряда, а в конце ряда только для иттербия. Для комплексов с Eu—Er значения $\beta^{\text{с}}$ практически одинаковы (рис. 4). Величина ступенчатой константы устойчивости комплекса $\text{YH}_3\text{L}^{\circ}$ практически равна величине $\beta^{\text{с}}$ для комплекса $\text{GdH}_3\text{L}^{\circ}$. Во всех соединениях $\text{LnH}_3\text{L} \cdot \text{mH}_2\text{O}$ и $\text{LnH}_5\text{L} \cdot \text{mH}_2\text{O}$ и в соединениях $\text{Ln}_4(\text{H}_4\text{L})_3 \cdot \text{mH}_2\text{O}$ нитрилотриметилфосфонаты и этилендиаминтетраметилфосфонаты лантаноидов и иттрия имеют бетаиновое строение.

На основании сходства термогравиметрических диаграмм можно утверждать, что при прокаливании соединений $\text{LnH}_3\text{L} \cdot \text{mH}_2\text{O}$ и $\text{Ln}_4(\text{H}_4\text{L})_3 \cdot \text{mH}_2\text{O}$ получают полифосфаты состава $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$.

Выводы

1. Исследовано взаимодействие ионов РЗЭ с нитрилотриметилфосфоновой и этилендиаминтетраметилфосфоновой кислотами в системах $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_6\text{L}(\text{KOH}) - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_6\text{L} - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Y}$); $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_3\text{L} - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) методом растворимости (в варианте И. В. Тананаева).

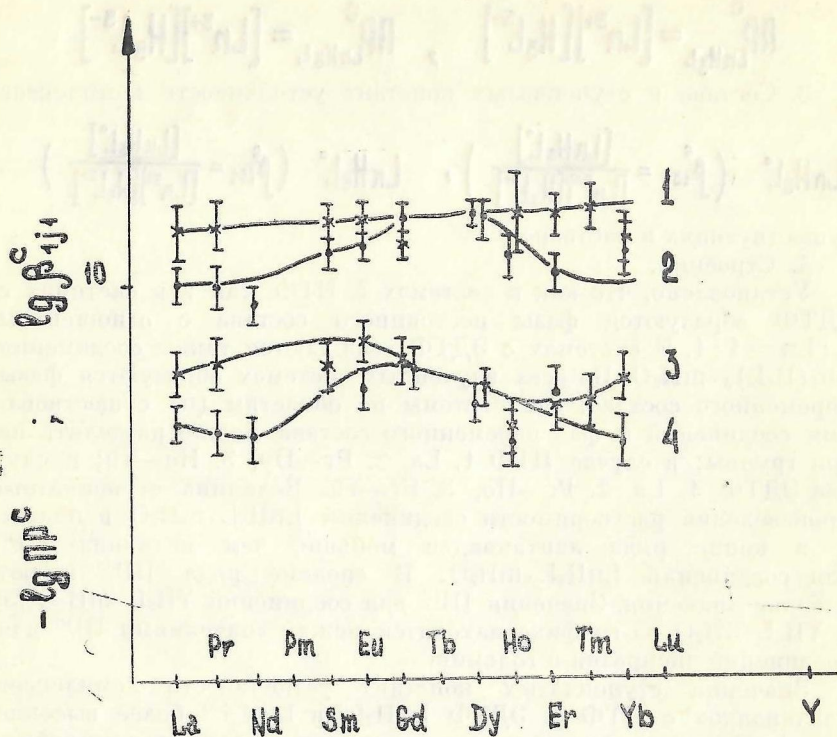
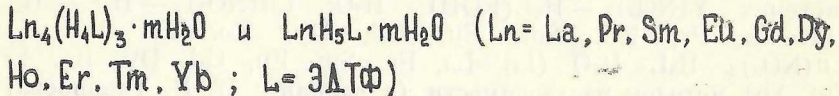
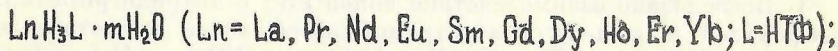
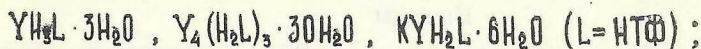


Рис. 4. Зависимость $-\lg PC^c$ для соединений $LnH_3L \cdot mH_2O$ ($L=HT\Phi$) (2) и $LnH_5L \cdot mH_2O$ ($L=ЭДТФ$) (1) и $\lg \beta_{ij}^c$ для комплексов LnH_3L^o ($L=HT\Phi$) (4) и LnH_5L^o ($L=ЭДТФ$) (3) от порядкового номера РЭЭ.

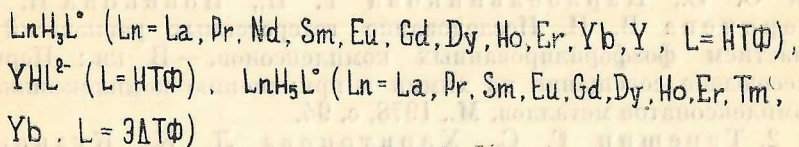
Установлено, что в зависимости от исходного отношения $L:Ln$ в соответствующих системах образуются фазы переменного состава $LnH_{6nT_1-3}L_{nT_1} \cdot mH_2O$ ($L=HT\Phi$) и $LnH_{8nT_1-3}L_{nT_1} \cdot mH_2O$ ($L=ЭДТФ$) и индивидуальные соединения состава



Из перечисленных соединений девятнадцать выделено и идентифицировано впервые.

2. Рассчитаны произведения растворимости образующихся соединений; приведена графическая зависимость — $\lg \text{ПР}$ от порядкового номера РЗЭ.

3. Впервые применен метод остаточных концентраций для расчета констант устойчивости комплексов. Вычислены константы устойчивости комплексов



Проведено сравнение констант устойчивости, образующихся в системах комплексов по ряду РЗЭ.

4. Подтверждена возможность применения потенциметрического метода с кулонометрической генерацией ионов гидроксила для исследования гетерогенных систем на примере исследования системы $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_6\text{L} - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

5. Методом ИК-спектроскопии установлено, что во всех выделенных соединениях лиганд присутствует в бетаиновой форме.

6. Исследованы термические превращения соединений. Показана возможность получения полифосфатов РЗЭ из нитрилотриметилфосфонатов и этилендиаминтетраметилфосфонатов РЗЭ на примере получения $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$ из $\text{EuH}_3\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Eu}_4(\text{H}_4\text{L})_3 \cdot 29,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Nd}(\text{PO}_3)_3$ из $\text{NdH}_3\text{L} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Цитируемая литература

1. Тапанаев И. В., Розанов А. И., Береснев Э. Н. Произведение растворимости в методе остаточных концентраций. — Изв. АН СССР. Неорг. мат., 1969, т. 5, № 3, с. 419—426.

2. Терешин Г. С., Береснев Э. Н. Исследование состава твердых фаз при исследовании гидролитических процессов методом остаточных концентраций. — Ж. неорг. химии, 1968, т. 13, вып. 7, с. 1756—1761.

3. Никитина Л. В., Григорьев А. И., Дятлова Н. М. Нитрилотриметилфосфонаты бериллия и алюминия. — Докл. АН СССР, 1974, т. 217, № 6, с. 1359—1361.

4. Корнев В. И., Печурова Н. И., Мартыненко Л. И. Изучение комплексобразования в системе таллий (III) —

Этилендиамин — N, N, N', N' — тетраметилфосфоновая кислота.—
Ж. неорг. химии, 1974 т. 19, вып. 1, с. 265—266.

5. Терешин Г. С., Харитонова Л. К., Новикова Н. Н., Рудомино М. В. Исследование взаимодействия ионов иттрия с этилендиаминотетраметилфосфоновой кислотой.—
Ж. неорг. химии, 1977, т. 22, вып. 8, с. 2415—2418.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Терешин Г. С., Харитонова Л. К., Кузнецова О. Б., Карабельникова Т. П., Новикова Н. Н., Горячева В. Н. Исследование гетерогенных равновесий с участием фосфорилированных комплексонов.— В кн.: Первое всесоюзное совещание по химии и применению комплексонов и комплексонатов металлов. М., 1978, с. 94.

2. Терешин Г. С., Харитонова Л. К., Кузнецова О. Б. Применение метода потенциометрического титрования для исследования гетерогенных систем, включающих фосфорилированные комплексоны.— Координационная химия, 1979, т. 5, № 9, с. 1283—1287.

3. Терешин Г. С., Кузнецова О. Б. Исследование взаимодействия ионов иттрия с нитрилотриметилфосфоновой кислотой.— Координационная химия, 1979, т. 5, № 11, с. 1639—1644.

4. Тананаев И. В., Терешин Г. С., Кузнецова О. Б., Береснев Э. Н., Гоева Л. В. Нитрилотриметилфосфонаты лантанидов. Рукопись деп. в ВИНТИ, 31.07.80, № 3377—80.

5. Тананаев И. В., Береснев Э. Н., Терешин Г. С., Кузнецова О. Б., Гоева Л. В. Этилендиаминтетраметилфосфонаты лантанидов. Рукопись деп. в ВИНТИ, 31.07.80, № 3376—80.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ФОСФОРИЛИРОВАННЫМИ КОМПЛЕКСОНАМИ

Отв. за выпуск **О. Б. Кузнецова**

Сдано в набор 12.11.1980 г. Подписано в печать 4.12.1980 г. ГЕ04634.
Формат 60×84/16. Бумага тип. № 1. Усл. печ. л. 1,16. Тираж 150. Бесплатно.

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова.
Областная типография, г. Вологда, ул. Челюскинцев, 3.