

54  
A 82



ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра неорганической химии

На правах рукописи

СЕВОСТЬЯНОВА Н. И.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭТИЛЕНДИАМИНДИАЦЕТАТОВ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

(Неорганическая химия — 02070)

Автореферат диссертации,  
представленной на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА · 1970

СК

Работа выполнена в Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова.

Научные руководители: академик Викт. И. Спицын, кандидат химических наук, доцент Л. И. Мартыненко.

Официальные оппоненты: доктор химических наук П. К. Агасян, кандидат химических наук Г. С. Тершин.

Опонирующее учреждение: ВНИИ химических реактивов и особо чистых веществ, Москва.

Автореферат разослан 1971 г.

Защита диссертации состоится 1971 г. на заседании специализированного Ученого совета № 2 отделения неорганической и аналитической химии химического факультета МГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета МГУ.

Ваши отзывы и замечания просим направить по адресу: Москва, В-234, Ленинские горы, МГУ, химический факультет, Ученому секретарю.

Ученый секретарь  
кандидат химических наук

(Л. Н. Симонова)

54  
А 220

Имеющиеся в литературе сведения об этилендиаминдиуксусной кислоте /ЭДДК,  $H_2E$  / и соединениях, образованных с этим комплексом с редкоземельными элементами /Ln, РЗЭ/, весьма ограничены. Вместе с тем, изучение таких соединений представляет определенный интерес как в практическом, так и в теоретическом отношении. Поразительно большая разница в константах устойчивости этилендиаминдиуксусных комплексов соседних РЗЭ позволяет надеяться, что ЭДДК может оказаться комплексом, полезным для разделения смесей РЗЭ, например, методом ионообменной хроматографии. Кроме того, изучение строения и свойств комплексов РЗЭ с ЭДДК важно для выяснения общих закономерностей, присущих аминополикарбонным кислотам, которые находят широкое применение в практике ионообменного разделения РЗЭ. Кислота  $H_2E$  может рассматриваться как соединение, переходное от аминокислот и простейших комплексов к сложным комплексам. Следовало ожидать, что в строении и свойствах как самой кислоты, так и ее производных будут наиболее отчетливо проявляться эффекты одновременного присутствия в молекуле комплексов на этилендиаминовой и карбоксильной группировок.

Нами было предпринято систематическое исследование водных растворов этилендиаминдиуксусных /Эддд-тов/ РЗЭ методами pH-метрического титрования и спектрографии с целью выяснения состава и оценки устойчивости этих соединений.

Кроме того, комплексные соединения РЗЭ с ЭДДК были выделены в твердом состоянии и изучены методами препаративно-аналитическим, термогравиметрическим, ИК-спектроскопическим и методом рентгено-фазового анализа.

Наконец, была предпринята попытка оценить возможность использования комплексов РЗЭ с ЭДДК для разделения смесей РЗЭ методом ионного обмена.

#### Исходные вещества и препараты.

В работе использовалась ЭДДК, синтезированная нами по методике ИРГА из этилендиамина, формальдегида и цианистого

калия<sup>\*</sup>. Концентрация водных растворов ЭДК определялась рН-метрическим титрованием.

Растворы нитратов и хлоридов РЗЭ готовились растворением окисей РЗЭ с чистотой не менее 99,9% в  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$ . Концентрация растворов солей РЗЭ устанавливалась комплексометрическим титрованием.

Все использовавшиеся растворы не содержали  $\text{CO}_2$ .

### 1. ИЗУЧЕНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭТИЛЕНДИАМИНДИАЦЕТАТОВ РЗЭ МЕТОДОМ РН-МЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ.

Потенциометрическое титрование растворов ЭДК и ее смесей с РЗЭ проводилось на рН-метре ЛПУ-01 со стекляным и хлорсеребряным электродами при перемешивании током азота. Точность измерения составляла  $\pm 0,025$  единицы рН. Все опыты проводились при  $t = 25^\circ\text{C}$  и постоянной ионной силе растворов  $\mu = 0,1 / \text{KNO}_3 /$ .

Ранее состав ЭДДА-тов РЗЭ никем не определялся. Нами было установлено, что в системе  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{E} - \text{H}_2\text{O}$  при разных значениях рН растворов и разном соотношении компонентов возможно образование комплексов трех типов - моно-,  $\text{LnE}_2^+$  ди-,  $\text{LnE}_2^-$ , и гидроксо-,  $\text{LnEOH}$ , этилендиаминдицетатов. Мы не обнаружили средних комплексов с соотношением  $\text{Ln} : \text{E} = 2:1$ .

Константы кислотной диссоциации  $\text{H}_2\text{E}$ ,  $k_1$  и  $k_2$ , необходимые для определения величин констант устойчивости комплексов, были рассчитаны из данных рН-титрования  $\text{H}_2\text{E}$  прямым алгебраическим методом. Расчет констант  $K_{\text{диск}}$  проводился отдельно для нижней и верхней буферных областей кривой рН-титрования по уравнениям:

$$k_1 = \frac{[\text{H}^+][\alpha C_t + [\text{H}^+]]}{C_t - \alpha(C_t + [\text{H}^+])}; \quad k_2 = \frac{[\text{H}^+][C_t(\alpha - 1) - [\text{OH}^-]]}{C_t - [C_t(\alpha - 1) - [\text{OH}^-]]},$$

где  $C_t$  - общая концентрация  $\text{H}_2\text{E}$ ,

$\alpha$  - количество введенной в раствор щелочи /в эквивалентах/.

\* К сожалению, выход ЭДК ничтожно мал, по-видимому, из-за очень медленной кристаллизации твердой ЭДК.

Для вычисления каждой из констант  $k_1$  и  $k_2$  использовали 13 точек кривой титрования. Доверительные интервалы значений  $\text{pk}_{\text{диск}}$  определяли с учетом  $t$ -критерия Стьюдента. Полученные значения  $\text{pk}_1 = 6,68 \pm 0,02$ ;  $\text{pk}_2 = 9,84 \pm 0,01$  несколько отличаются от данных Томпсона / $\text{pk}_1 = 6,48$ ;  $\text{pk}_2 = 9,57$ /. В дальнейшем при расчете  $K_{\text{уст}}$  комплексов мы использовали полученные нами значения  $\text{pk}_1$  и  $\text{pk}_2$ , как более точные.

### Константы устойчивости моно- и ди-ЭДДА-тов РЗЭ.

Величины  $K_1$  и  $K_2$  вычисляли из данных рН-титрования смесей  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 : \text{H}_2\text{E} = 1:2$  методом Бьеррума с последующим уточнением значений функции образования по методу наименьших квадратов /МНК/.

для определения последовательных констант устойчивости

$$K_1 = \frac{[\text{LnE}_2^+]}{[\text{Ln}^{3+}][\text{E}^2]} \quad \text{и} \quad K_2 = \frac{[\text{LnE}_2^-]}{[\text{LnE}^+][\text{E}^2]},$$

предполагая, что другие комплексы в этих условиях не образуются, рассчитывали концентрации свободного иона  $[\text{E}^2]$  и величины функции образования  $\bar{n}$ . По найденным значениям  $\bar{n}$  и  $\text{pE}$  были определены графически приближенные значения логарифмов констант устойчивости комплексов:

$$\lg K_1 = \text{pE}_{0,5}; \quad \lg K_2 = \text{pE}_{1,5}.$$

Далее, считая зависимость  $\bar{n} = f(\text{E})$  линейной в первом приближении и обрабатывая по МНК уравнение  $\bar{n} = a\text{pE} + b$ , находили значения коэффициентов  $a$  и  $b$ . При этом использовали участок кривой функции образования, соответствующий и значениям эквивалентов щелочи 0,2-1,8. Линейность функции  $\bar{n} = f(\text{E})$  проверяли с помощью  $F$ -критерия. Ошибку в определении  $K_1$  и  $K_2$  находили обычным для МНК способом.

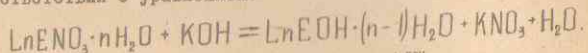
Полученные нами значения  $\lg K_1$  и  $\lg K_2$  хорошо согласуются с литературными данными /табл. I/. Они, в основном, подтвердили обнаруженную ранее /в единственной работе, опубликованной по этому поводу/ большую разницу в константах



устойчивости комплексов соседних РЭЭ, а в некоторых случаях эта разница оказалась еще существеннее.

Кроме моно- и ди-ЭДДА-тов, образование которых предполагалось Томпсоном, мы, в соответствии с результатами препаративного исследования, приведенными ниже, и pH-метрическими данными, полученными для соотношения  $L_nE = 1:1$ , рассматривали также и образование моногидроксо-моно-ЭДДА-тов РЭЭ.

Константы устойчивости гидроксоэтилендиаминдиацетатов РЭЭ,  $K_{уст}^{LnEON}$ , были рассчитаны из результатов pH-титрования растворов, содержащих эквиволярные количества  $L_n(NO_3)_3$  и  $H_2E$ . Расчет проводился для моногидроксокомплексов, образующихся в соответствии с уравнением:



При составлении уравнений для расчета  $K_{уст}^{LnEON}$  мы пренебрегли образованием дикомплексов и диссоциацией комплексов  $L_nE^+$ , считая при этом, что вся  $H_2E$  закомплексована. В таком случае  $K_{уст}^{LnEON} = \frac{[L_nEON]}{[L_nE^+][OH^-]}$ , а решение уравнений:

$$[L_n]_t = [L_nE^+] + [L_nEON];$$

$$[E]_t = [L_nE^+] + [L_nEON];$$

$$[H^+]_t = [E]_t(3-a) = [H^+] + [L_nE^+]$$

приводит к простому выражению:  $K_{уст}^{LnEON} = \frac{(a-2)}{(3-a)[OH^-]}$ . Из уравнения  $[H^+]_t = [E]_t(3-a)$  следует, что в системе, содержащей  $H_2E$ ,  $L_n^{3+}$  и  $H_2O$ , щелочь будет взаимодействовать с тремя эквивалентами  $H^+$  / два протона из  $H_2E$  и один из воды, входящей во внутреннюю координационную сферу металла/. Для расчета  $K_{уст}^{LnEON}$  использовались точки кризой pH-титрования, соответствующие значениям эквивалентов щелочи 2,2  $\leq a \leq$  2,8.

Как видно из табл. I, устойчивость гидроксо-ЭДДА-тов высока и сравнима с устойчивостью дикомплексов. По-видимому,

в системе  $L_nE^+ - H_2E - H_2O$  при значениях  $pH > 6$ , процессы образования комплексов  $L_nE_2^+$  и  $L_nEON$  являются конкурирующими и преимущественное протекание одного из них определяется составом раствора /значение pH и соотношение компонентов/.

Следует отметить значительную разницу в величинах констант устойчивости комплексов  $L_nEON$  соседних РЭЭ, особенно легких.

Таблица I.

Логарифмы констант устойчивости комплексов РЭЭ с этилендиаминдиуксусной кислотой.

$L_n$	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_{L_nEON}$
La	6,98	4,28	4,50
Pr	7,93	5,16	5,04
Nd	8,30	5,60	5,31
Sm	8,52	6,12	5,69
Eu	8,45	6,35	5,82
Gd	8,46	6,47	5,93
Tb	8,52	6,78	6,18
Dy	8,56	6,88	6,27
Ho	8,60	7,04	6,32
Er	8,89	7,54	6,36
Tu	9,10	7,88	6,47
Yb	9,16	8,09	6,55
Lu	9,44	8,30	6,60
Y	8,20	6,78	6,01
$\Delta \lg K$	0,20	0,30	0,10

По-видимому, представляет определенный интерес испытан и э гидроксо-ЭДДА-тов для разделения смесей РЭЭ.

#### П. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ЭТИЛЕНДИАМИНДИАЦЕТАТОВ НЕОДИМА.

С целью установления состава комплексов, образующихся в водных растворах, содержащих  $L_n^{3+}$  и  $H_2E$ , проводилось спектрографическое исследование системы  $Nd(NO_3)_3 \cdot H_2E \cdot H_2O$ .

Данные литературы об отнесении полос поглощения ЭДДА-тов неодима в видимой области спектра отсутствуют.

Спектры растворов ЭДДА-тов снимались на регистрирующем спектрографе ДФС-12 с линейной дисперсией 5 Å/мм в области 4250-4300 Å, где аква-ион неодима имеет полосу поглощения, не расщепляющуюся в полях любой симметрии.

Кроме полосы поглощения аква-иона неодима 4273 Å, в спектрах растворов смесей  $Nd(NO_3)_3$  и  $H_2E$  имеются две полосы поглощения / 4287 Å и 4299 Å/, принадлежащие комплексным соединениям неодима.

Определение состава комплексонатов неодима в растворе проводили построением диаграмм изомолярных серий для систем  $Nd(NO_3)_3-H_2E$  /рН 5,9;  $\mu = 0,225$ / и  $NdE'-H_2E$  /рН 6,8;  $\mu = 0,225$ / в координатах оптическая плотность /D /-состав. На основании того, что графики изомолярных серий в обоих случаях имели перегиб в точке эквимольного соотношения компонентов смесей, мы отнесли полосу поглощения 4287 Å к моно-ЭДДА-ту неодима, а полосу 4299 Å к диком-плексу.

Из спектральных данных, использованных для построения диаграмм изомолярных серий, с привлечением результатов рН-метрических измерений были рассчитаны последовательные константы устойчивости комплексов неодима:

$$K_1 = \frac{[NdE']}{[Nd^{3+}][E'^2]} ; \quad K_2 = \frac{[NdE_2']}{[NdE']^2[E'^2]}$$

Равновесные концентрации компонентов смесей определяли с помощью предварительно построенных графиков зависимости оптической плотности растворов от концентрации.

Полученные значения логарифмов констант устойчивости комплексов  $\lg K_1 = 7,89 \pm 0,06$  и  $\lg K_2 = 6,50 \pm 0,30$  несколько отличаются от результатов рН-метрических определений /табл. I/, особенно велико отличие в случае дикомплекса. По-видимому, это можно объяснить следующим образом. Кроме трех упоминавшихся полос поглощения, нам не удалось обнаружить в спектрах какого-либо полосы поглощения, которую можно было бы отнести к гидроксокомплексу неодима.

Однако, полоса поглощения 4299 Å проявляется уже в спектрах растворов с эквимольным соотношением компонентов. В этих условиях, как было показано рН-метрически, существуют преимущественно моно- и гидроксокомплексы. Поэтому мы считаем, что дикомплекс  $NdE_2'$  и гидроксокомплекс  $NdEON$  имеют полосы поглощения при одной и той же длине волны 4299 Å. Это обстоятельство могло быть причиной некоторой ошибки в определении концентрации дикомплекса в растворах изомолярной серии  $NdE'-H_2E$ , о определении Куст ди-ЭДДА-та неодима по рН-метрическим данным следует считать более точным.

### III. СИНТЕЗ, АНАЛИЗ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ЭТИЛЕНДИАМИНДИАЦЕТАТОВ РЭЭ.

Данные о составе и строении твердых ЭДДА-тов РЭЭ в литературе отсутствуют. С целью определения свойств и строения комплексных соединений, которые могут образоваться в процессе разделения смесей РЭЭ при использовании  $H_2E$  и ее солей, нами были выделены и изучены различными методами некоторые твердые ЭДДА-ты РЭЭ.

Стехиометрический состав твердых комплексонатов РЭЭ. устанавливался по данным микроанализа /содержание углерода и водорода/. Содержание РЭЭ определялось комплексометрическим методом, хлора - гравиметрическим методом. Гидратный состав комплексов оценивался по данным микроанализа, а также по кривым обезвоживания, снятым на весах непрерывного взвешивания.

Тетрагидраты моно ЭДДА-тов РЭЭ,  $LnECl \cdot 4H_2O$  ( $Ln = Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ ) были получены медленной кристаллизацией из водных растворов, содержащих эквимольные количества  $LnECl_3$  и  $H_2E$  /рН 5-7/. Комплексы La, Pr и Nd кристаллизуются с трудом. Высаливание этанолом привело к получению гидратов  $LaECl \cdot 5H_2O$ ;  $LnECl \cdot 3H_2O$ ;  $PrECl \cdot 2H_2O$ ;  $NdECl \cdot 2H_2O$ .

Для всех кристаллогидратов обезвоживанием на воздухе получены соответствующие безводные соединения. Согласно данным термографии и термогравиметрии, обезвоживание сое-



динений происходит в одну стадию при  $t$  40–200°C. Характер обезвоживания свидетельствует о том, что все молекулы кристаллизационной воды связаны в гидратах не очень прочно.

Изучение соединений методом рентгенофазового анализа показало, что тетрагидраты комплексов всех РЗЭ изоструктурны, их рентгенограммы отличаются от рентгенограмм изоструктурного ряда безводных монокомплексов.

Твердые ди-ЭДДА-ты РЗЭ в чистом виде выделить не удалось. Эти соединения из водных растворов не кристаллизуются. Принудительное концентрирование растворов приводит к получению сиропов и стекол.

Гидроксо-ЭДДА-ты РЗЭ  $\text{LnEDH}\cdot\text{CH}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}=\text{Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb}$ ) были получены из водных растворов, содержащих  $\text{LnCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  1:1 при pH 7,5–8. Термографический и термогравиметрический анализ показал, что кристаллогидраты гидроксо соединений обезвоживаются в две стадии. Одна молекула воды занимает, по-видимому, особое положение в структуре кристаллогидрата, связана особенно прочно и отщепляется лишь выше 150–160°C. Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют об изоструктурности кристаллогидратов гидроксокомплексов для всего ряда РЗЭ.

#### IV. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭТИЛЕНДИАМИНАЦЕТАТОВ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ.

Некоторые сведения о строении твердых ЭДДА-тов РЗЭ были получены при изучении этих соединений методом ИК-спектроскопии. спектры снимались на спектрографе UR -20 в области 700–4000  $\text{cm}^{-1}$  /призмы  $\text{NaCl}$  и  $\text{LiF}$ /. Отнесение полос поглощения в спектрах проводилось на основании литературных данных по ИК-спектрам соединений РЗЭ с другими комплексами. Для более точного отнесения полос поглощения, принадлежащих колебаниям связей C-H, O-H и N-H, были синтезированы деутерированные производные некоторых соединений.

Подробное исследование методом ИК-спектроскопии кислоты  $\text{H}_2\text{E}$  и ее натриевых солей показало высокую харак-

теристичность полос поглощения, принадлежащих валентным колебаниям связей C-O, C-H, N-H, O-H в изученных соединениях и возможность использования этих полос для оценки природы связей в комплексах соединения ЭДДА.

Наличие в ИК-спектре  $\text{H}_2\text{E}$ , как и в спектрах натриевых солей, полос поглощения в области 1580–1620  $\text{cm}^{-1}$ , относящихся к асимметричным колебаниям COO-группы, и отсутствие полос поглощения в области 1700  $\text{cm}^{-1}$  /неионизированная карбоксильная группа/ свидетельствует о том, что оба протона  $\text{H}_2\text{E}$  находятся на азоте. ЭДДА, как и ее натриевые соли, имеет в твердом виде бетаиновое строение.

Было установлено наличие в спектрах и ее солей полос поглощения  $\nu^{\text{CH}}$ , принадлежащих двум равным типам метиленовых групп – из этилендиамина и из ацетогрупп. Так, в спектрах  $\text{Na}_2\text{E}$  / и ее деутерированного препарата / поглощение  $\nu^{\text{CH}}$  представлено двумя хорошо разрешенными дублетами с частотами 2825, 2845  $\text{cm}^{-1}$  и 2930, 2960  $\text{cm}^{-1}$ . Сопоставление со спектрами этилендиаминтетрауксусной кислоты и ее солей, а также со спектрами иминодиуксусной кислоты и глицина позволяет сделать вывод, что высокочастотные полосы принадлежат метиленовым группам ацетогрупп, а низкочастотные – метиленовым группам этилендиамина, и характеристическими являются именно последние.

ИК-спектры моно-ЭДДА-тов сходны для всех РЗЭ. В области 3100–3550  $\text{cm}^{-1}$  в спектрах гидратов комплексов имеется широкая полоса поглощения, относящаяся к валентным колебаниям  $\nu^{\text{OH}}$  воды. В спектрах гидратов La, Pr, Nd эта широкая полоса маскирует полосы поглощения, принадлежащие валентным колебаниям связи N-H. В спектрах тетрагидратов на фоне сильного поглощения воды проявляются по две полосы поглощения  $\nu^{\text{NH}}$  с частотами 3200–3320  $\text{cm}^{-1}$ . Смещение центра полос поглощения  $\nu^{\text{NH}}$  в область более низких частот по сравнению с положением полосы  $\nu^{\text{NH}}$  в спектре  $\text{Na}_2\text{E}$  /3249  $\text{cm}^{-1}$ /, указывает на образование ковалентных связей Ln-N.

О том же говорит смещение в область более высоких частот, по сравнению со спектром  $\text{Na}_2\text{E}$  /2825, 2842  $\text{cm}^{-1}$ /,

низкочастотных полос поглощения, относящихся к колебаниям связей С-Н этилендиамина /для гидратов комплексов  $\nu^{CN} = 2905-2990 \text{ см}^{-1}$ ./

Значения  $\nu_{os}^{co}$  в спектрах комплексов различных РЭЭ почти одинаковы /  $1575-1585 \text{ см}^{-1}$ / и мало отличаются от таких же значений  $\nu^{co}$  в спектре  $\text{Na}_2\text{E}$  /  $1595 \text{ см}^{-1}$ /. Это свидетельствует о преимущественно ионном характере связи Ln-O карбоксилата. Отсутствие в спектрах безводных монокомплексов полос поглощения в области  $1700 \text{ см}^{-1}$  служит доказательством того, что все карбоксильные группы в комплексе ионизированы. В спектрах гидратов в области  $1700 \text{ см}^{-1}$  имеются полосы поглощения, принадлежащие, по-видимому, деформационным колебаниям  $\delta^{OH}$  воды.

Полосы поглощения в спектрах комплексов с частотами и  $1120 \text{ см}^{-1}$  отнесенные нами к валентным колебаниям связи несколько сдвинуты по сравнению со спектром  $\text{Na}_2\text{E}$  /  $1135 \text{ см}^{-1}$ / в область более низких частот, что наряду с изменением частот  $\nu^{NH}$  и  $\nu^{CN}$  свидетельствует об образовании донорно-акцепторной связи Ln-N. Однако, надо отметить меньшую характеристичность  $\nu^{CN}$ , по сравнению с  $\nu^{CN}$ ,  $\nu^{NH}$  и  $\nu^{CO}$ .

Положение характеристических полос поглощения в спектрах безводных комплексов почти не отличается от положения в спектрах гидратов. Следовательно, обезвоживание практически не изменяет характера связи металл-лиганд.

Таким образом, исследование моно-ЭДДА-тов РЭЭ методом ИК-спектроскопии позволяет сделать следующие выводы об их строении. Ион РЭЭ образует преимущественно ионную связь с атомами кислорода двух карбоксильных групп и ковалентную связь с атомами азота. Координация ионами РЭЭ гидратной воды влияет на строение комплексов незначительно.

Поскольку гидроксо-ЭДДА-ты РЭЭ можно рассматривать как производные моно-ЭДДА-тов, следовало ожидать сходства ИК-спектров этих двух рядов комплексов. Действительно, положение характеристических полос поглощения и степень их смещения по сравнению со спектром  $\text{Na}_2\text{E}$  оказались во многом сходными для моно- и гидроксокомплексов.

В спектрах тетрагидратов гидроксо-ЭДДА-тов поглощение воды /  $3100-3600 \text{ см}^{-1}$ / маскирует полосы поглощения  $\nu^{OH}$ . Синглетная полоса поглощения, принадлежащая  $\nu^{OH}$ , хорошо проявляется в спектрах моногидратов и безводных гидроксо-ЭДДА-тов /  $3250-3260 \text{ см}^{-1}$ /. Положение ее примерно соответствует положению центра полос поглощения  $\nu^{OH}$  в спектрах моно-ЭДДА-тов и свидетельствует о наличии координационной связи Ln-N, равно как и положение полосы  $\nu^{CN}$  /  $1120-1130 \text{ см}^{-1}$ ./

Интересно отметить, что из трех полученных гидратных форм гидроксокомплексов -  $\text{LnEON} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LnEON} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LnEON}$  - наиболее устойчивой кристаллической формой является моногидрат. ИК-спектры соединений подтверждают этот вывод: в спектрах моногидратов полосы поглощения выражены наиболее четко и лучше разрешены, чем в спектрах других форм. Особенно это проявляется в положении полос поглощения  $\nu^{CN}$ . В спектрах тетрагидратов и безводных соединений поглощение  $\nu^{CN}$  представлено двумя плохо разрешенными полосами при  $\sim 2880 \text{ см}^{-1}$  и  $\sim 2930 \text{ см}^{-1}$  и плечом при  $\sim 2970 \text{ см}^{-1}$ . В то же время в спектрах моногидратов имеется четыре-шесть полос поглощения, принадлежащих  $\nu^{CN}$ . Гораздо более сложную картину в области полос поглощения  $\nu^{CN}$  в спектрах моногидратов гидроксокомплексов по сравнению со спектрами монокомплексов мы объяснили сложностью кристаллической структуры моногидрата.

#### У. ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭДДА В КАЧЕСТВЕ КОМПЛЕКСУЮЩЕГО АГЕНТА ДЛЯ ИОННО-ОБМЕННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ РЭЭ.

В литературе вопрос о возможности разделения смеси РЭЭ с помощью ЭДДА не обсуждался. Для оценки такой возможности нами предпринято исследование процесса ионообменного разделения пары Nd-Pr в статических условиях при использовании ЭДДА в качестве элюирующего агента.

Для определения коэффициентов разделения  $\alpha$  в статических условиях проводилось перемешивание с постоянной скоростью навесок воздушно-сухой смолы с раствором в течение



2-х часов в термостатированной ячейке /  $t = 20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}$ /. В качестве катионита использовали смолу КУ-2 /8-12% дивинилбензола/ с размером частиц 0,25 мм. После контакта фазы разделяли фильтрованием. РЭЭ извлекали из фазы смолы 1%-ным раствором этилендиамина тетрауксусной кислоты /рН 8,5/. Содержание Nd и Pr в фазах определяли спектрофотометрически /Со-4А/. Состав комплексных ЭДДА-тов РЭЭ в фазе раствора и смолы оценивали по спектрографическим данным /ДСС-12/.

Наибольшие величины теоретических коэффициентов разделения, рассчитанные с использованием определенных нами значений  $K_{\text{уст.}}^{\text{раствор}} / \text{табл. I/}$ , были получены для ди-ЭДДА-тов РЭЭ /  $\alpha^{\text{Nd/Pr}} = 6,46$ /. Поэтому при изучении разделения РЭЭ методом ионного обмена мы создавали условия, при которых существуют лишь дикомплексы. Наибольшие значения  $\alpha^{\text{Nd/Pr}}$  были получены при высоких значениях рН и большом избытке комплексона /табл. 2/. Во всех случаях величина  $\alpha^{\text{Nd/Pr}}$  не превышала значения 2,58 и была близка к величине теоретического коэффициента разделения для монокомплексов Nd и Pr.

Таблица 2.

Определение  $\alpha^{\text{Nd/Pr}}$  в статических условиях

№/п/	Форма смолы	Состав исходн. р-ра	Соотношение РЭЭ:Н <sub>2</sub> Е в системе	рН исходн.	рН равновесн.	$\alpha^{\text{Nd/Pr}}$
1.	Nd, Pr	H <sub>2</sub> E	3:5	8,0	6,76	2,23
2.	Nd, Pr	H <sub>2</sub> E	3:5	9,0	7,00	2,37
3.	Nd, Pr	H <sub>2</sub> E	3:10	7,0	6,45	1,95
4.	Nd, Pr	H <sub>2</sub> E	3:10	8,0	6,85	2,56
5.	Nd, NH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> E, Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3:10	8,0	6,85	2,56
6.	Pr, NH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> E, Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3:10	8,0	6,84	2,58
7.	Pr, NH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> E, Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1:4	7,3	6,60	2,13
8.	Pr, Nd	H <sub>2</sub> E	1:4	9,0	8,56	все РЭЭ в р-ре
9.	Pr, Nd	H <sub>2</sub> E	1:4	8,0	6,88	2,58

Полученные результаты свидетельствуют о том, что разделение РЭЭ происходит, в основном за счет моно-ЭДДА-тов. Этот вывод подтверждают спектры поглощения в видимой области растворов и смолы. В то время как в спектрах растворов до и после контактирования имелась лишь полоса поглощения ди-ЭДДА-та, спектр смолы после контакта с раствором obviously содержал полосу поглощения монокомплекса, независимо от того, в какой форме была смола до контактирования. По-видимому, разделение РЭЭ происходит в фазе смолы за счет монокомплексов РЭЭ, которые либо поглощаются смолой в NH<sub>4</sub>-форме из раствора, либо образуются в фазе смолы в редкоземельной форме при поглощении из раствора Н<sub>2</sub>Е или ее кислой соли.

Серией опытов было показано, что поглощение смолой Н<sub>2</sub>Е, КНЕ, а также моно-ЭДДА-тов РЭЭ действительно происходит. Так, 1 г катионита в Nd<sup>3+</sup>-форме поглощает: Н<sub>2</sub>Е 0,63 · 10<sup>-3</sup> моля, КНЕ 0,29 · 10<sup>-3</sup> моля, NdЕNO<sub>3</sub> 1,07 · 10<sup>-3</sup> моля. Во всех случаях спектры поглощения смолы в видимой области после контактирования указывали на присутствие в ней монокомплекса NdЕ<sup>+</sup>. Одновременно с поглощением смолой в Nd<sup>3+</sup> форме монокомплекса NdЕ<sup>+</sup> происходит вымывание из смолы незакомплексованного неодима. Однако, число эквивалентов Nd<sup>3+</sup>, вымытого из смолы /0,2 моля на 1 г/, значительно меньше числа эквивалентов поглощенного монокомплекса. Эта неэквивалентность обмена свидетельствует о том, что поглощение монокомплекса происходит, в основном, за счет неионнообменной сорбции. Действительно, поглощенный моно-ЭДДА-Т РЭЭ может быть удален из фазы смолы длительным промыванием водой.

Таким образом, неионнообменная сорбция комплексона та РЭЭ играет важную роль в механизме разделения РЭЭ методом ионного обмена с ЭДДА. В основном, благодаря неионнообменной сорбции попадают в фазу смолы /или образуются в ней/ монокомплексы РЭЭ, за счет которых происходит процесс разделения РЭЭ в фазе смолы. Попытки разделить смесь РЭЭ на анионите дали отрицательный результат. По-видимому, из-за



большого размера анионов  $LnE_2^-$ , анионит в  $Cl^-$ -форме не поглощает сколько-нибудь заметного количества  $LnE_2^-$ , даже из очень концентрированных растворов.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение системы  $PЗЭ-N_2E-N_2O$  методом рН-метрического титрования позволило установить существование в системе трех типов комплексов моно-, ди- и гидроксоосоединений. Линейная зависимость значений  $lg K_{гем}$  от  $1/r$  в ряду  $PЗЭ$  свидетельствует о постоянстве строения каждого типа комплексов. В случае ди-ЭДДА-тов это, по-видимому, говорит о возможности вхождения второго лиганда в координационную сферу  $PЗЭ$  без существенного искажения его структуры. Значительно большая величина  $lg K_2$  по сравнению с величиной  $lg K$  моноглицинатов  $PЗЭ$  не допускает предположения, что в образовании дикомплекса участвует только один атом азота из второй молекулы ЭДДК. Сравнение относительных величин  $lg K_1$  и  $lg K_2$  говорит в пользу того, что второй лиганд, как и первый, используется при образовании ди-ЭДДА-та все свои четыре донорных атома, и ди-ЭДДА-т  $PЗЭ$  является восьмикоординационным комплексом.

Вывод о неизменности строения ЭДДА-тов данного состава в ряду  $PЗЭ$  подтверждается результатами рентгенофазового, термивграфического и термогравиметрического анализа и ИК-спектроскопии. ИК-спектроскопическое исследование моно- и гидроксо-ЭДДА-тов  $PЗЭ$  показало, что ион  $PЗЭ$  образует преимущественно ионную связь с атомами кислорода двух карбоксильных групп и ковалентную связь с атомами азота. Сходство строения моно- и гидроксокомплексов не является неожиданным, поскольку гидроксоосоединения можно рассматривать как производные монокомплексов.

Однако, полученные методом спектрографии данные об одинаковом положении полос поглощения в видимой области ди- и гидроксокомплексов позволяют предположить, что гидроксокомплекс, являясь формально монокомплексом, имеет более сложное строение. Мы считаем, что возможно образова-

ние цепочечных структур типа  $-E-\overset{OH}{Nd}-E-\overset{OH}{Nd}-E$ , где каждый ион  $PЗЭ$  связан с двумя кислотными остатками. Возможно также димерное строение комплекса.

На основании данных о константах устойчивости ЭДДА-тов  $PЗЭ$  представлялось целесообразным использование ЭДДК для разделения смесей  $PЗЭ$ . Однако опыты по разделению пары  $Nd/Pr$  в статических условиях показали невозможность разделения  $PЗЭ$  за счет дикомплекса. Разделение  $PЗЭ$  на катионите происходит в фазе смолы, а не в фазе раствора, как для других комплексонов, и протекает за счет монокомплексов  $PЗЭ$ .

#### ВЫВОДЫ

1. Методом рН-метрического титрования изучено комплексобразование  $PЗЭ$  с ЭДДК в водных растворах. Определен состав и рассчитаны константы устойчивости моно-, ди- и гидроксоэтилендиамиддиацетатов  $PЗЭ$ .

2. Методом спектрографии изучена система  $Nd(NO_3)_3 \cdot H_2E \cdot H_2O$ . Показано, что полоса поглощения  $4287 \text{ \AA}$  принадлежит монокомплексу  $NdE^+$ , а полоса  $4299 \text{ \AA}$  - дикомплексу  $NdE_2^+$ . Полосы поглощения ди- и гидроксокомплексов имеют одно и то же положение. Рассчитаны по данным спектрографии  $lg K_{гем}$  моно- и ди-ЭДДА-тов неодима.

3. Изучены условия выделения твердых моно- и гидроксо-ЭДДА-тов  $PЗЭ$ . Кристаллогидраты комплексов каждого типа имеют в ряду  $PЗЭ$  одинаковый гидратный состав и изоструктурны для всего ряда  $PЗЭ$ .

4. ИК-спектроскопически доказано бетаиновое строение твердой ЭДДК и ее натриевых солей. Показано, что в моно-ЭДДА-тах  $PЗЭ$  имеется преимущественно ионная связь металл-кислород карбоксила и ковалентная связь металл-азот.

5. На основании данных рН-метрии, спектрографии и ИК-спектроскопии сделаны предположения относительно строения гидроксоосоединений  $PЗЭ$ -ЭДДК.

6. Оценена возможность использования ЭДДК для разделения смесей  $PЗЭ$  методом ионного обмена. Показано, что раз-

деление РЗЗ за счет ди-ЭДДА-тов осуществить не удастся, оно происходит в фазе смолы и только за счет моно-ЭДДА-тов РЗЗ.

Материалы диссертации опубликованы в  
следующих работах:

1. Н.И.Севостьянова, Л.И.Мартыненко, В.И.Спицын. Ж.неорг. химии ЛУ, 5, 1234 /1970/.
2. Н.И.Севостьянова, К.Ф.Беляева, Л.И.Мартыненко. а.струк. химии I, 182 /1971/.
3. Н.И.Севостьянова, Л.И.Мартыненко, Викт.И.Спицы. Изд. АН СССР /в печати/.

Частично материалы работы доложены на конференции молодых ученых Химического факультета МГУ, март 1970 г.

ПОДП. К ПЕЧАТИ 17/УП-70 Г. Л-92233. Ф. 60x80/16  
Физ.пл. 1,0. ЗАКАЗ 1883. ТИРАЖ 200 ЭКЗ.

ОТПЕЧАТАНО НА РОТАПРИНТАХ В ТИП. ИЗД. МГУ  
МОСКВА, ЛЕНГОРЫ

Центральная научная  
БИБЛИОТЕКА  
Академии наук Киргизской ССР