УДК 543.70

КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С 1-ГИДРОКСИ-2-НАФТОЙНОЙ КИСЛОТОЙ И НЕКОТОРЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ

Гурбанов А.Н., Юсифова С.С.

Азербайджанский государственный педагогический университет, Баку, e-mail: sevda.kimya@mail.ru

Исследованы комплексообразования экстракции смешанных комплексов неодима и эрбия ч 1-гидрокси-2-нафтойной кислотой (ОНК) в присутствии 1,10-фенантролин (ФЕН), дифенилгуанидином (ДФГ).Методами молярных отношений и наклона логарифмических прямых установлено, что состав экстрагирующихся соединений при pH 5,5-9,5 соответствует формуле Ln (ФЕН) $(ОНК)_3$, и где $Ln(ОНК)_3$·НДФГ Ln =Nd и Er. Изучена экстракция комплексов хлороформом и выполнен химический анализ соединений выделенных в твердом виде.

Ключевые слова: экстракция, неодим, эрбий, гидроксинафтойная кислота, фенантролин, дифенилгуанидин, хлороформ, экстракт, поглощение, комплекс, спектр

COMPLEXES OF THE RARE EARTH ELEMENTS WITH 1-QYDROXY-2-NAPHTOIC ACID AND SOME ORGANIC BASES

Qurbanov A.H., Yusifova S.S.

Azerbaijan state pedagogical University, Baku, e-mail: sevda.kimya@mail.ru

Lon's of the rare earth elements form mixed compounds wits 1-hidroxy-2-naphtoic acid in the presence of bases (o-phenantholine or dipheenyeguanidine). The extraction of the complex by chloroform has been studied, the compounds separated in a solid state have been analyzed by chemical methods. Inclination of the true line and molar have been determined with relations method that pH corresponds composition of the joining been Ln (FEN-HOA) 5.5-9.3 extractions. Extraction of the complex learnt with chloroform and chemical analysis of the joining separating in the hard circumstance have been fulfilled.

Keywords: extraction, neodim, erbium, hydroksinaftoy, phenantholine, dipheenyeguanidine, chloroform, extaction, to be swallowing, complex, spectrum

Большой интерес, проявляемой в настоящее время к химии гидроксинафтоатов РЗЭ, а также их смешаннолегандных комплексов с различными нейтральными дополнительными легендами, обьясняется широкими возможностями их применения в различных научных и практических целях.

Данные об РЛК гидроксинафтоатов РЗЭ в литературе отсутствует; принципиальная возможность образования таких соединений не изучено цель нашой работы являлась разработка метода синтеза и определения условий выделения в твердом виде устойчивых РЛК ОНК, установление их свойства и состава различными методами.

Ионы редкоземельных элементов (РЗЭ) способны к образованию смешанных комплексов с бидентатными легендами (β-декатоннами, салициловой кислотой и др.) и рядом азотосодержащих органических оснований (1,10-фенантролин, 2,2'-дипиридил, антипирин, анилин, дифенилгуанидин, пиридин и др.) [1–3]. Нами выяснялись возможности образования комплексов РЗЭ подобного типа с бидентатным лигандом-1-гидрокси-2-нафтойной кислотой (ОНК) предложенной для разделения многих элементов [4–6]. В качестве оснований были взяты 1,10-фенантролин (о-ФЕН), дифенилгуанидин (ДФГ). Свойства и состав экстрагируемых хлороформом комплексов были изучены спектрофотометрический на примере неодима и эрбия: ионы этих элементов обладают полосами поглощения в видимой части спектра, структура и интенсивность которых значительно изменяются в зависимости от состава комплекса. Кроме того, был проведен химический анализ соединений, выделенных из растворов в твердом виде.

Материалы и методы исследования

Растворы и реагенты. Раствор с концентрацией 0,1 мг/мл неодима и эрбия приготовлен из нитратов неодима и эрбия (х. ч.). Более разбавленные растворы готовят разбавлением. Концентрацию раствора установила комплексон метрически .

Растворы 1,10-фенантролин (ФЕН) (0,1–0,04 М) и дифенилгуанидина (0,05 М) готовила растворением навесок соответствующих веществ в воде, при добавлении соляной кислоты до pH 4-5. Использовано 1-гидрокси-2-нафтойная кислота (ОНК) очищена двух кратным пере осаждением из насыщенного этонального раствора водой и высушены при 90 °С.

В качестве исходного раствора ОНК использован в виде 0,05–0,08 М хлороформе, 0,25 М раствора в этаноле. Все остальные использованные реагенты и растворители имели квалификацию «х. ч.» не подвергались дополнительной очистке. Во всех опытах постоянную ионную силу (μ = 0,1) поддерживали с помощью рассчитанного количества 1 М раствора KNO_3 Регистрацию спектров поглощения растворов

комплексов производили с помощью спектрофотометра типа СФ-26, pH контролировали при лабораторном pH-метре, pH-673 со стеклянной электродом.

Результаты исследования и их обсуждения

Предварительные опыты показали, что в слабокислых и щелочных растворах (pH 5,5–9,5) нитраты РЗЭ и ОНК образуют хлопьевидные комплексы.

Условия образования и экстракции комплекса. Для получения экстрактов комплексов смешивали в делительной воронке водные растворы нитратов РЗЭ, о-фенантролин или дифенилгуанидин 5 мл 2 М хлорида аммония, доводили объем раствора водой до 15 мл, взбалтывали с 5 мл хлороформного раствора 1-гидрокси-2-нафтойной кислоты и по каплям добавляли разбавленный раствор аммиака, перемешивая каждый раз. После получения примерно заданного значения pH (7-9,5), растворы дополнительно перемешивали 3-4 мин; затем их разделили и фильтровали через складчатый фильтр.

С помощью pH-метра устанавливали точное значение pH водного раствора. Производили запись спектра хлороформного раствора комплекса в кювете $\ell = 0{,}5$ см, используя специальные кювет держатели с диафрагмами [7]. Спектров поглощения хлороформных растворов 1-гидрокси-2-нафтойных комплексов неодима и эрбия в присутствии и отсутствии оснований в области нахождения «чувствительных» к полю легендой полос поглощения (Nd 560–620 м и Er 510-550 нм) приведены на рис. 1. Соотношение компонентов в водных растворах составляло $Ln^{3+} : OHK = 1:10$ или $Ln^{3+} : OHK : Am = 1:10:5$, ($Am$ = o – ФЕН, ДФГ) $Ln^{3+} = (Nd^{3+}, Er^{3+})$. pH раствора водного слоя после экстракции – 8,0–8,5.

Как видно из рис. 1 спектры растворов 1-гидрокси-2-нафтойных комплексов в отсутствия и в присутствии оснований отличаются друг от друга, причем для комплексов неодима в большей степени, чем для комплексов эрбия. В присутствии оснований расщепление полосы поглощения растворов комплексов неодима в области 560–620 нм усиливается, причем более значительно в том случае, когда в качестве основания был взят дифенилгуанидин. Наблюдается некоторое увеличение интенсивности полос поглощения, также более значительное в присутствии ДФГ. Сдвига максимума полосы поглощения ($\lambda = 590$ нм) не происходит, однако максимум при $\lambda = 590$ нм становится более интенсивным.

Максимумы полос поглощения растворов 1-гидрокси-2-нафтойных комплексов эрбия сдвигаются в сторону больших длинных воли в присутствии о-фенантролина или дифенилгуанидина. Эти изменения свидетельствуют об образовании новых комплексных которых входят все три компонента: металл, 1-гидрокси-2-нафтойная кислота и основание (0-ФЕН или ДФГ).

Для установление оптимальных значений pH раствора, при которых образуются смешанные комплексы, и происходит их экстракция органическим растворителем, были получены графики зависимости оптической плотности в максимумах полос поглощения гидроксинафтойных комплексов в присутствии и отсутствии оснований от pH раствора.

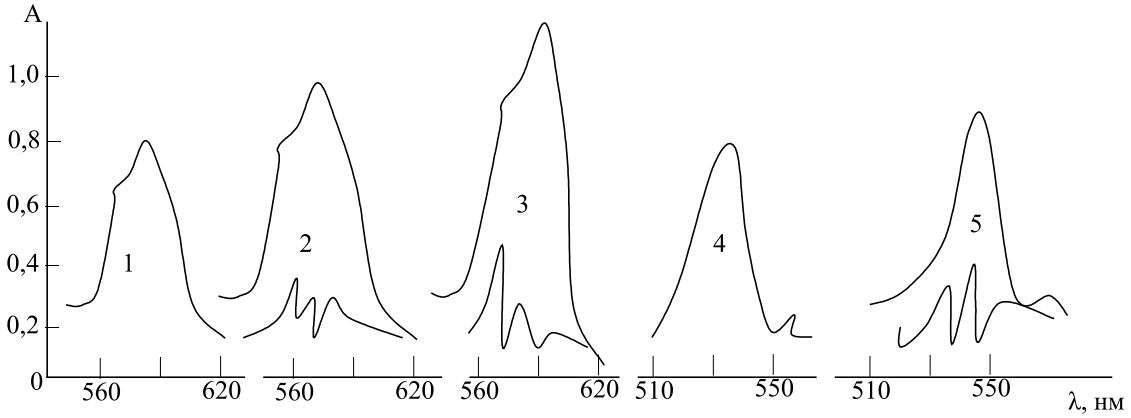


Рис. 1. Светопоглощение хлороформных экстактов 1-гидрокси-2-нафтоатных комплексов неодима (1–3) и эрбия (4–5) в отсутствие основания (1–4) и в присутствие 0-фенантролина (2,5) и дифенилгуанидина (3,5). $C_{Ln} = 4 \cdot 10^{-3}$ M; $C_{Am} = 0{,}02$ M; $C_{OHK} = 4 \cdot 10^{-2}$ M; pH 8,5 ±0 ,05; $\ell = 0{,}4$ sm. Нижние записи 2, 3, 5 получены диффенциальным методом

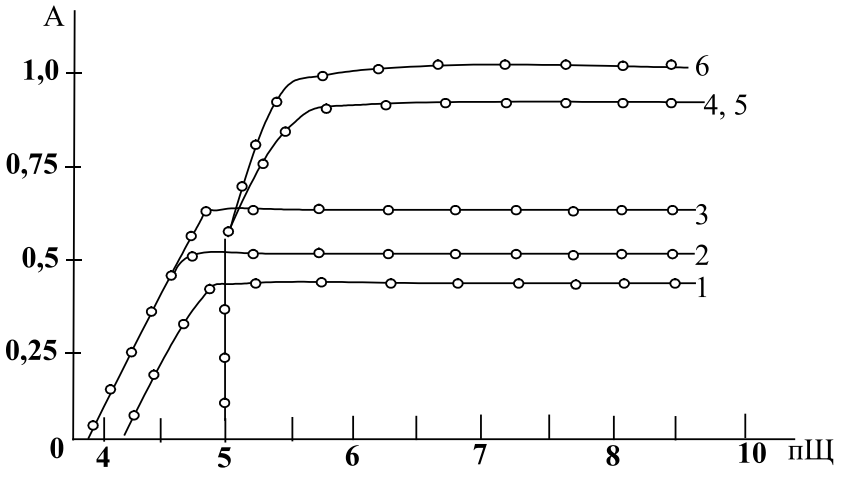


Рис. 2. Изменение оптической плотности хлороформных экстрактов комплексов эрбия (1–3) и неодима (4–6) в зависимости от pH, раствора в системах: Ln^{3+}-ОНК (1, 4), Ln^{3+}-ОНК-ФЕН (2, 5), Ln^{3+}-ОНК-DФГ (3, 6). $C_{Ln} = 6 \cdot 10^{-3}$ M; $C_{Am} = 2 \cdot 10^{-2}$ M; $C_{ОНК} = 6 \cdot 10^{-2}$ M; $\lambda_{Nd} = 590$ нт; $\lambda_{Er} = 510–520$ нт; $\ell = 0,5$ sm. Нижние записи 2, 3, 5 получены диффенциальным методом

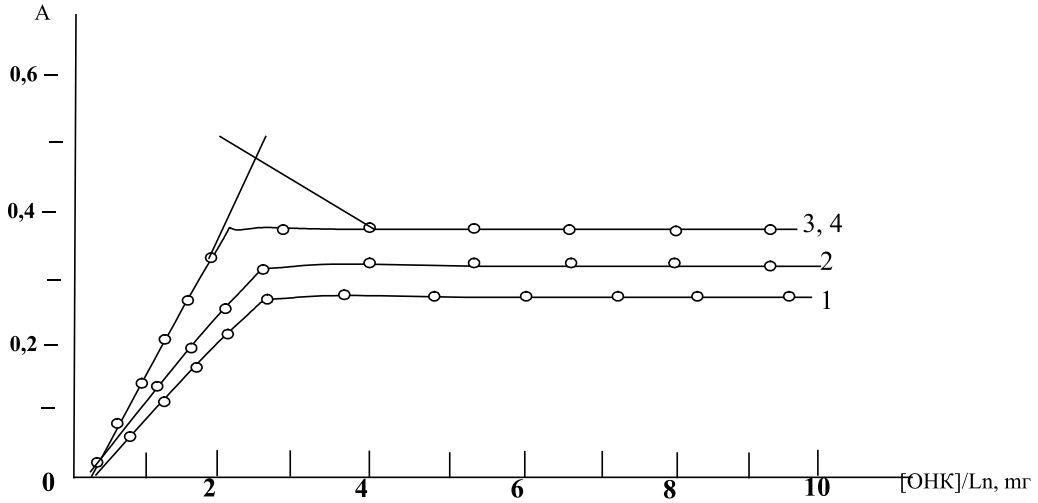


Рис. 3. Изменение оптической плотности хлороформных экстрактов в системе Ln-ОНК (1, 3) и Ln-ОНК-ФЕН (2, 4) при постоянной концентрации металла ($3 \cdot 10^{-3}$ M) и 0-ФЕН (10^{-2} M) и переменной 1,2-эрбия, $\lambda_{Er} = 510$ нт; 3,4 – неодим, $\lambda_{Nd} = 590$ нт; pH 8,5; $\ell = 0,5$ sm

Как видно из рис. 2 эти графики почти совпадают, если в образовании молекул комплексов принимали участие ионы неодима.

Экстракция комплексов начинается при pH 5,5 достигает максимума при pH 7 и остается постоянной при pH 7–9,5. При более высоких значениях pH образование и экстракция комплексов затруднены и требуется длительное перемешивание органического и водного слоев для полного их просветления. Смешанные гидроксинафтоатные комплексы эрбия независимо от рода основания, входящего в молекулы комплекса, начинают экстрагироваться при более низких значениях pH, чем сам 1-гидрокси-2-нафтойатных комплексов Er (4,60 и 4,80 соответственно). Однако максимум экстракций этих комплексов достигается при одном и том же значении pH раствора, равном 6,5, экстракция приблизительно постоянна при pH 6,5–9,5 (рис. 2).

Соотношение компонентов в гидроксинафтоатных комплексах неодима и эрбия, образующихся как в присутствии, так отсутствии основания было найдено спектрофотометрически методами молярных

отношений и наклона логарифмических прямых [8]. Экстракцию комплексов проводили при тех значениях pH при которых оптическая плотность хлороформных экстрактов комплексов имеет максимальное значение (рис. 2).

Как видно из рис. 3, соотношение $Ln^{3+}:OHK$ в двойном комплексе равно 1:3, в смешанном фенантролин-гидроксинафтоатном комплексе оно оказалось таким же.

Для установления количества молекул о-фенантролина, входящих в молекулу смешанного комплекса, была использована дифференциальная запись спектров поглощения растворов серии (рис. 4, а).

Соотношение $Nd:\text{ФЕН} = 1:1$ в молекуле комплекса было также подтверждено методом наклона логарифмических прямых [--]. По результатам опытов (рис. 4, а) строили график зависимости логарифма коэффициента распределения Кр комплекса неодима с ОНК и о-ФЕН от логарифма соотношения ФЕН:Nd в водном растворе (рис. 4, б).

Кр рассчитывали по формуле:

$$K_p = \frac{A_x}{A_0 - A_x}.$$

где A_x и A_0 разностная оптическая плотность растворов в опыте и при избытке о-фенантролина соответственно. Тангенс угла наклона полученной прямой равен 1, следовательно, в образовании молекулы смешанного комплекса неодима принимает участие одна молекула о-ФЕН.

Установить количество молекул о-ФЕН, входящих в состав аналогичного комплексов эрбия, спектрофотометрическим методом не удалось, так как величины разностной оптической плотности в этом случае малы. Соотношение ОНК:Ln^{3+} (в присутствии ДФГ) в молекуле смешанного комплексного соединения было найдено равным 3,5:1. Это может свидетельствовать об одновременной экстракции смешанного и простого комплексов.

Выделение комплексов РЗЭ с 1-гидрокси-2-нафтойной кислотой и органическими основаниями в твердом виде. Для выделения комплексов в твердом виде смешивали водные растворы нитратов РЗЭ, органического основания, хлорида аммония (5 ммол) и спиртовой раствор ОНК в количествах, соответствующих молярному соотношению Ln^{3+}:ОНК: Ам=1:8:8, Ам=о-ФЕН, или ДФГ.

Затем медленно при перемешивании добавляли раствор аммиака (1:5) до pH 8–9. Раствор с осадком оставляли 2–3 ч при 6–10°, осадок отфильтровывали промывали 3–4 раза холодной водой и высушивали до постоянного веса при 90°.

Содержание РЗЭ выделенных соединений определяли комплексонометрически для чего навеску комплекса (30–40 мг) помешали в тигель, сжигали и прокаливали в муфельной печи при температуре 700–800°, а полученную окись металла растворяли в соляной кислоте. Для определения содержания о-фенантролина и ОНК навеску комплекса растворяли в 10 мл хлороформа и раствор в делительной воронке встряхивали два раза (каждый раз в течение одной минуты) с 0,5 М соляной кислотой. При этом комплекс разрушался, о-ФЕН переходил в водный раствор, а ОНК оставалась в хлороформе. Определение о-ФЕН в солянокислых вытяжках производили фотометрический, используя его цветную реакцию с солями железа (II) [9].

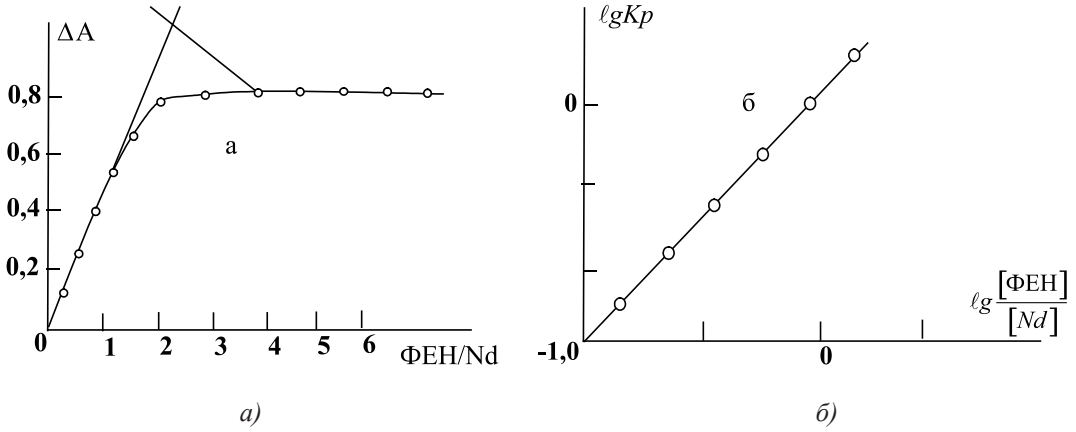


Рис. 4. Зависимости разностной оптической плотности от соотношения ФЕН:Nd для хлороформных растворов комплекса Nd-ОНК-ФЕН (а). Логарифмический график зависимости K_p неодима от соотношения [ФЕН]:[Nd]; $C_{Nd} = 4\cdot10^{-3}$ М; $C_{ОНК} = 4\cdot10^{-2}$ М; pH 8,5 (б)

Хлороформный раствор ОНК взбалтывали с 10 мл 0,2 М раствора ацетата натрия, содержащего хлорида железа (III) [10].По ярко-красный окраске образовавшегося комплекса в органическом слое и определяли содержание ОНК. Содержание ДФГ в комплексе находили по разности. Результаты анализа комплексов, выделенных в твердом виде, представлены в таблице (таблица). ДФГ в комплекса находили по разности. Результаты анализа комплексов, выделенных в твердом виде, представлены в таблице.

Как следует из таблице, найденное содержание компонентов в комплексе удовлетворительно совпадает с рассчитанным по формулам Ln-ФЕН(ОНК)$_3$ и Ln(ОНК)$_4$·HDФГ. При использовании графиков зависимости оптической плотности растворов комплексов в хлороформе от pH водной среды (рис. 2) методом наклона логарифмических прямых было установлено, что при образовании одной молекулы комплекса, как в отсутствие, так и в присутствии основания выделяются три иона водорода (рис. 5).

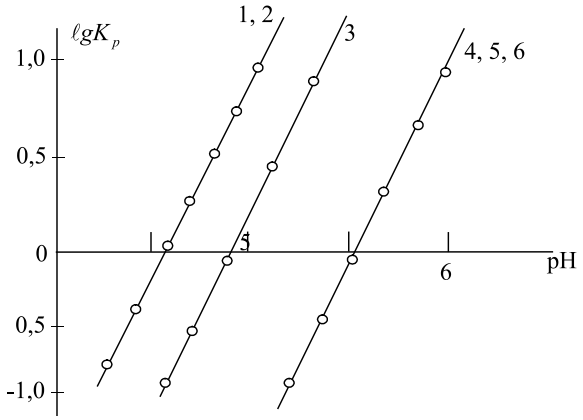
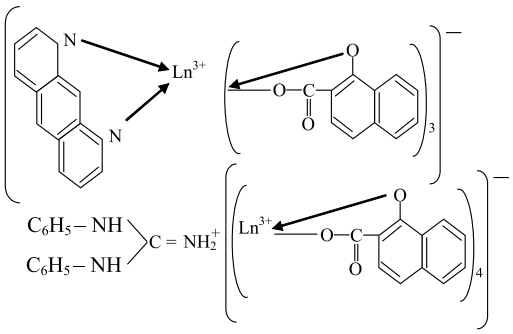


Рис. 5. Зависимость логарифма коэффициента распределения эрбия (1–3) и неодима (4–6) от pH водной фазы при экстрагировании их хлороформом в виде комплексов с ОНК (1, 4), ОНК+ФЕН (2, 5) и ОНК+ДФГ (3, 6)

Анализ 0-фенантролин, (дифенилгуанидин)-1-гидрокси-2-нафтойатных комплексов РЗЭ

Предполагаемая формула	Посчитано согласно формуле,%			Найдено,%			Соотношение Ln:ОНК: основ
	Ln	ОНК	основ	Ln	ОНК	основ	
LaФЕН(ОНК)$_3$	16,0	63,0	23,0	15,80	63,20	22,94	1:3,10:1,05
La(ОНК)$_4$·HDФГ	16,0	62,0	24,0	16,08	62,14	24,08	1:3,80:1,12
NdФЕН(ОНК)$_3$	16,0	62,0	22,0	16,12	62,09	21,88	1:3,05:1,06
Nd(ОНК)$_4$ HDФГ	16,0	61,0	24,0	15,90	61,20	24,08	1:4,02:1,0
GdФЕН(ОНК)$_3$	18,0	62,0	22,0	18,06	62,08	21,90	1,0:3,0:1,03
Gd(ОНК)$_4$·HDФГ	17,0	61,0	23,0	16,86	61,06	23,04	1,0:4,02:1,05
ErФЕН(ОНК)$_3$	18,0	61,0	22,0	18,10	61,04	21,94	1,0:3,86:0,98
Er(ОНК)$_4$·HDФГ	18,0	60,0	23,0	17,96	60,10	22,86	

Таким образом, изученным комплексам могут быть приписаны следующие формулы, в которых координационное число ионов РЗЭ равно:



Список литературы

1. Алиева Р.А., Гурбанова В.А. Спектрофотометрическое изучение взаимодействия церия (III) с 2-окси-3-нафтойной кислотой и пиридином//Журн.хим.проблем. – 2003. – № 3. – С. 53–56.

2. Бургер К. Органические реагенты в неорганическом анализе. – М.: Мир, 1975. – С. 96.

3. Герасименко Г.И., Тищенко М.А., Полуэктов Н.С. Взаимодействие β-дикетонатов редкоземельных элементов с производными диантипирилметана и использование его для люминесцентного определения европия // Укр.хим. журн. – 1980. – Т. 46, № 1. – С. 93–96.

4. Николаева М.П., Мищенко В.Т., Полуэктов Н.С. // Зав.лаб. – 1964. – Т. 30. – С. 1035–1040.

5. Полуэктов Н.С., Мищенко В.Т., Виткун Р.А. Исследование взаимодействия ионов лантаноидов с салициловой кислотой спектрофотометрическим методом // Журн. неорган. химии. – 1965. – Т. 10, № 10. – С. 2275–2278.

6. Стары И. Экстракция хелатов. – М.: Мир, 1966. – С. 179–183.

7. Полуэктов Н.С., Тищенко М.А., Мелентьева Е.В. Исследование комплексообразования ионов РЗЭ с гуантипирилметаном и салициловой кислотой экстракционно-фотометрическим методом // Журн. неорган. химии. – 1976. – Т. 21, № 10. – С. 2670–2674.

8. Пешкова В.М., Громова М.И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. – М.: Высшая школа, 1976. – С. 112; 213.

9. Кононенко Л.И., Полуэктов Н.С., Николаева Е.М. Изучение взаимодействия ионов РЗЭ с купфероном и 8-оксихинальдазионом экстракционно-спектрофотометрическим методом // Зав.лаб. – 1964. – Т. 30. – С. 779–782.

10. Черкесов А.И., Жигалкина Т.С. Отношение 2-окси-3-нафтойной кислота к Fe^{3+} и другии ионами // Тр. Астрахан. Техн. Ин-та Рыб-ной Пром.-сти и Хозяйства. – 1962. – № 8. – С. 29–44.