

УДК 541.49;546.65;535.34

ЭКСТРАКЦИЯ КОМПЛЕКСОВ НЕОДИМА И ЭРБИЯ С 2,3-АНТРАЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И 2,2'-ДИПИРИДИЛОМ

А.Н.Гурбанов, С.С.Юсифова

Азербайджанский Государственный Педагогический университет
AZ1001 Баку, ул.У.Гаджибекова, 34; e-mail: kindteacher2010@mail.ru

На основании исследования спектров поглощения установлено, что ионы неодима и эрбия образуют разнолигандные комплексы с 2,3-антрациловой кислотой и 2,2'-дипиридилом (Dipy) экстрагирующиеся хлороформом. Соотношение компонентов в комплексах $Ln^{3+}:Ant:2,2'-Dipy=1:3:1$ pH(4-7.5). В отсутствие 2,2'-дипиридила циклогексаноном экстрагируется комплекс с соотношением компонентов $Ln^{3+}:Ant=1:3$ (pH 5.5-7.5).

Ключевые слова: экстракция, неодим, эрбий, антрациловая кислота, дипиридил, хлороформ, бензол, поглощение, комплекс

ВВЕДЕНИЕ

Смешанные комплексы редкоземельных элементов состава LnR_3Dipy (где Dipy - 2,2'-дипиридил) изучены в ряде работ. В качестве бидентатного лиганда (R) могут быть взяты β -дикетоны [1-5], купферон [6],

5,7-дибром-8-оксихинолин [7], N-фенил-бензигидроксамовая и 2,3-оксинафтойная кислоты [8, 9] и др. Нами изучена возможность образования неодимом и эрбием таких комплексов с 2,3-антрациловой кислотой (Ant) и 2,2'-дипиридилом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы и реагенты. Раствор с концентрацией 0.1 мг/мл неодима (III) и эрбия (III) приготовлен из нитратов неодима и эрбия (х.ч.). Концентрацию раствора установили комплексонометрически [7]. Использовали 1%-ный раствор дипиридила (Dipy) в этаноле. 2-Гидрокси-3-антрациловая кислота (Ant) очищена двукратным переосаждением из насыщенного этанольного раствора водой и высушена при 90°C. В качестве исходного раствора 2,3-Ant использована в виде 0.25

М раствора в этаноле. Все остальные использованные реагенты и растворители имели квалификацию «х.ч.» и не подвергались дополнительной очистке. Во всех опытах постоянную ионную силу ($\mu=0.1$) поддерживали с помощью рассчитанного количества 1.0 М раствора KNO_3 . Спектр поглощения записывали на спектрофотометре СФ-26. Значение pH водной фазы измеряли на лабораторном pH-метре марки pH-673 со стеклянным электродом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные опыты показали, что в слабокислых и нейтральных растворах (pH 5-7) нитраты РЗЭ и Ant образуют хлопьевидные осадки комплексов, экстрагирующиеся некоторыми несмешивающимися с водой алкоголями (бутиловым, гексиловым, бензиловым и в меньшей степени изобутиловым и

изоамиловым спиртами), циклогексаноном и некоторыми сложными (этилацетатом и частично амилацетатом). В присутствии 2,2'-дипиридила образующиеся осадки комплексов экстрагируются не только вышеуказанными, но и некоторыми другими растворителями (хлороформом, бензолом). Наиболее пригодным

растворителем для изучения комплексов неодима и эрбия с Ant и Dipy оказался хлороформ. Для исследования двойных комплексов в качестве растворителя был

выбран циклогексанон. В обоих случаях наблюдается полная экстракция изучаемых элементов.

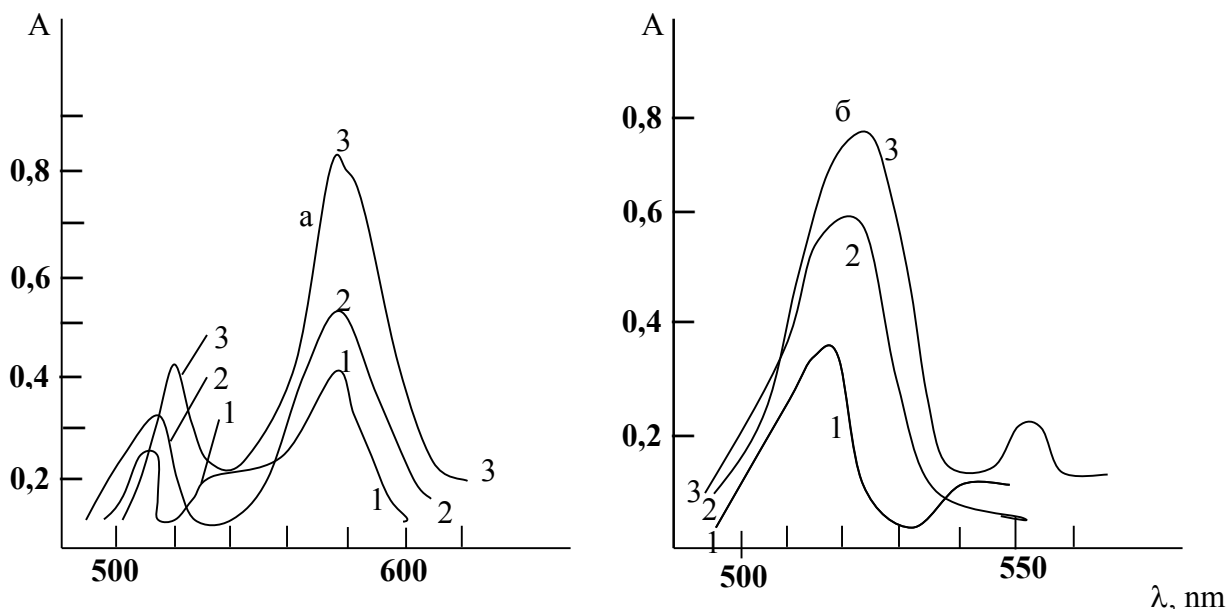


Рис.1 Спектры поглощения ионов Nd^{3+} (а) и Er^{3+} (б):

1 – в водных растворах; 2 – в растворах комплексов $Ln^{3+} - Ant$ в циклогексаноне;
3 – в хлороформных растворах комплексов $Ln^{3+} - Ant - Dipy$; $[Ln^{3+}] = 5 \cdot 10^{-3} M$;
 $[Ant] = [Dipy] = 3 \cdot 10^{-2} M$; pH 5 – 6; $\ell = 0,5 cm$

На рис. 1 представлены спектры поглощения растворов комплексов неодима (1) и эрбия (2) в органических растворителях и для сравнения спектры поглощения растворов их нитратов в воде. Как следует из представленных записей спектров, при комплексообразовании наблюдается bathochromный сдвиг полос поглощения ионов неодима (переходы ${}^4J_{3/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}$ и ${}^4J_{9/2} \rightarrow {}^2,4G_{3/2,5/2}$) и гипсохромный сдвиг полосы поглощения ионов эрбия (переход ${}^4J_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$) [10] со значительным увеличением интенсивности их светопоглощения. Значения сил осцилляторов (p), найденные как описано в [11], при этом увеличиваются так, что с их увеличением для полос неодима происходит аналогичное увеличение и для полосы поглощения эрбия (таб.1).

Табл.1. Силы осцилляторов «сверхчувствительных» переходов Nd^{3+} и Er^{3+} в растворах комплексов в хлороформе

Ln^{3+} и его переход	Комплекс Ln-Ant		Комплекс Ln-Ant-Dipy	
	$P \cdot 10^{-4}$	$P_{\text{компл}}/P_{\text{аква}}$	$P \cdot 10^{-4}$	$P_{\text{компл}}/P_{\text{аква}}$
$Nd^{3+} (^4J_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2} \rightarrow$ $\rightarrow ^{2,4}G_{7/2,5/2})$	9.0	1.3	12.6	1.8
	30.4	3.1	50.1	6.1
$Er^{3+} (^4J_{15/2} \rightarrow ^4H_{11/2})$	13.4	4.6	17.8	6.2

Значение $P_{\text{аква}}$ взяты из [10]. При построении графика зависимости P одной полосы поглощения Nd^{3+} от P другой его полосы или P одной из полос Nd^{3+} в зависимости от P изучаемой полосы Er^{3+} для акваиона простого или смешанного комплексов, точки располагаются на прямых линиях, т.е. наблюдается прямая пропорциональность между значениями P двух разных полос иона неодима и сравниваемых полос неодима и эрбия.

Экстракция простых и смешанных комплексов наблюдается в широкой области pH и достигает максимальных значений при pH 4-7.5 для смешанных и 5.5-7.5 – для простых (рис.2).

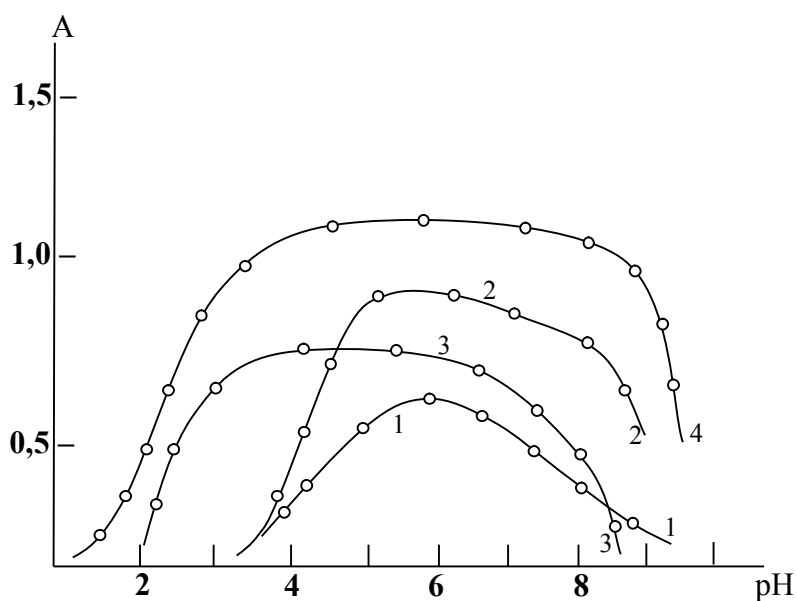


Рис.2. Зависимость оптической плотности (A) от pH водной фазы при экстракции комплексов: Er – Ant (1) и Nd-Ant (2) циклогексаноном; Er-Ant-Dipy (3) и Nd-Ant-Dipy (4) хлороформом. $[Ln^{3+}] = 1 \cdot 10^{-2} M$; $[Ant] = [Dipy] = 5 \cdot 10^{-2} M$
 $\lambda_{\text{mak}} = 520(1); 580(2); 540(3) \text{ и } 580(4) \text{ нм. } \ell = 0,5 \text{ см}$

Построенные на основании данных рис.2 графики зависимости $\lg \frac{A}{A_0 - A_x} - pH$

показали, что во всех случаях в процессе образования одной молекулы комплекса вытесняются три иона водорода. Значение pH 50%-ной экстракции показывает, что антрациловая кислота образует с неодимом более прочные комплексы, чем с эрбием.

Соотношение компонентов в комплексах определяли методами молярных отношений и изомолярных серий в области pH 5.5-7.5.

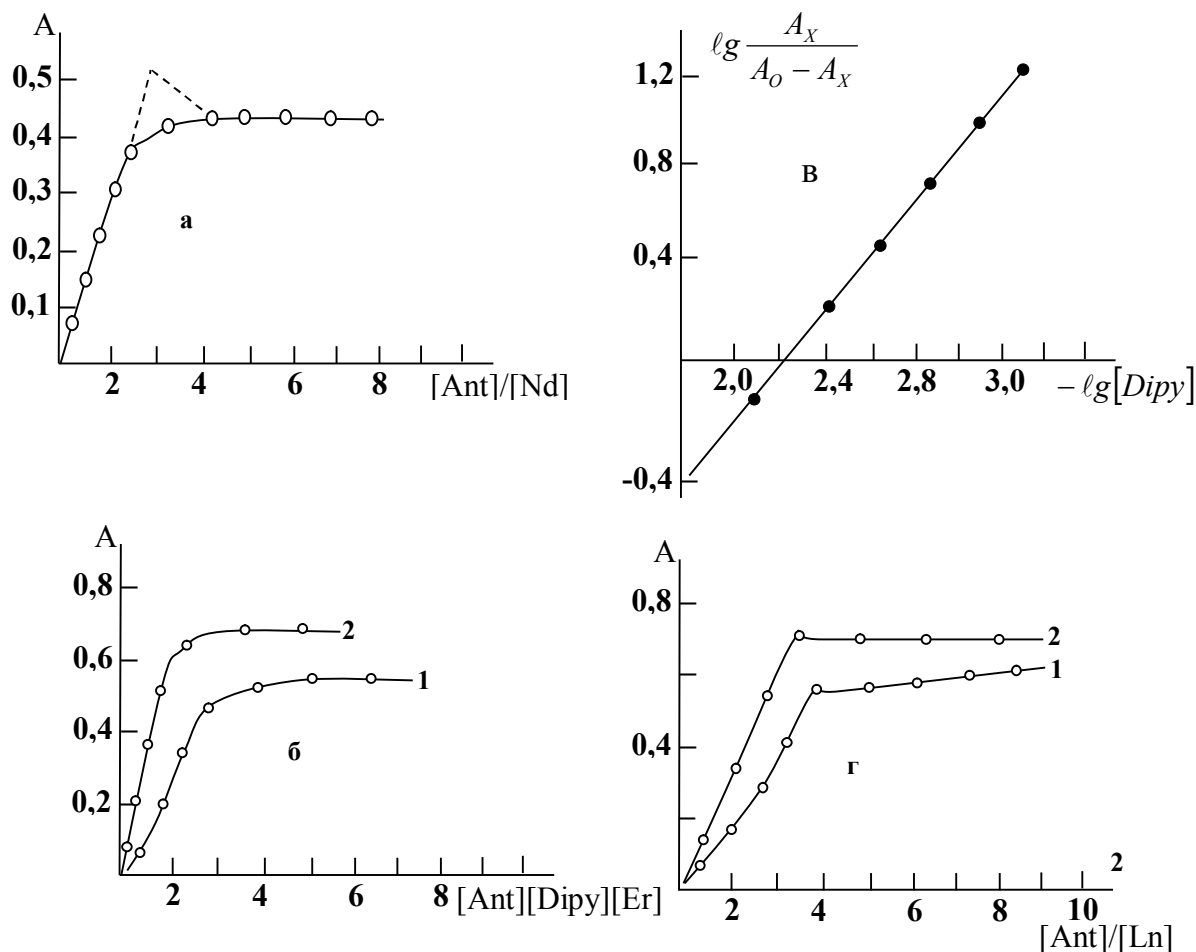


Рис.3. Определение соотношения компонентов в смешанных (а, б, в) и простых (г) комплексах методом молярных отношений (а, в, г), или предельного логарифмирования (б).

а – Ant:(Nd-Dipy); $[Dipy]=1.25 \cdot 10^{-2}M$; в - Dipy (Nd-Ant); $[Ant]=1.25 \cdot 10^{-2}M$;

$[Nd^{3+}]=2.5 \cdot 10^{-3}M$; $\lambda=580$ HM;

б – Ant:(Er-Dipy) (1); $[Dipy]=2.5 \cdot 10^{-2}M$; Dipy (Er-Ant) (2); $[Ant]=2.5 \cdot 10^{-2}M$;

$[Er]=5 \cdot 10^{-3}M$; $\lambda=540$ HM;

г – Ant:(Er) (1) и $[Ant]:(Nd)$ (2); $[Ln^{3+}]=1 \cdot 10^{-3}M$;

$\lambda_{Nd}=580$ HM; $\lambda_{Er}=540$ HM; pH 6-7; $\ell = 0,5$ cm

На рис.3 (а, б, г) представлены некоторые из графиков, полученные по методу молярных отношений. Соотношение $Dipy:(Nd-Ant)$ рассчитывали методом предельного логарифмирования (рис.3 в). Из графиков следует, что в простых соединениях соотношение компонентов $Ln^{3+} : Ant = 1:3$, а в смешанных $Ln^{3+} : Ant : Dipy = 1:3:1$.

Состав полученных комплексов был подтвержден анализом их осадков, выделенных из водной среды. Содержание металлов в комплексах определяли (после

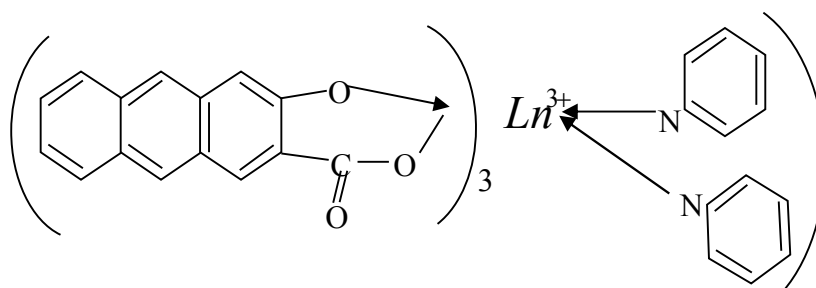
сжигания навески в муфельной печи и растворения полученного оксида в соляной кислоте) трилонометрически с использованием арсеназо-1 в качестве индикатора. 2,2'-дипиридил определяли фотометрически по реакции с ионами Fe^{2+} в кислой среде [6], а содержание 2,3-антрациловой кислоты определяли броматометрически [13].

Результаты анализа соединений неодима и эрбия, представленные в табл.2, подтверждают данные о составе, полученном спектрофотометрическим методом.

Табл. 2. Результаты анализа комплексов, выделенных в твердом виде из водной среды

Соединение	Вычислено, %			Найдено, %			Соотношение Ln:Ant или Ln:Ant:Dipy
	Ln^{3+}	Ant	Dipy	Ln^{3+}	Ant	Dipy	
$Nd[C_{14}H_9(COO)(OH)_3 \cdot 3H_2O]$	16.96	83.04	-	17.05	83.00	-	1:2.96
$Nd[C_{14}H_9(COO)(OH)_3 \cdot Dipy]$	14.32	70.14	15.52	14.26	70.30	15.64	1:3.12:1.05 1:2.98:0.98
$Er[C_{14}H_9(COO)(OH)_3 \cdot 3H_2O]$	19.15	80.84	-	19.10	80.68	-	1:3.0
$Er[C_{14}H_9(COO)(OH)_3 \cdot Dipy]$	16.24	68.58	15.17	16.32	68.44	15.08	1:3.04:0.98 1:2.96:1.0

Итак, 2,2'-Dipy и Ant образуют разнолигандные комплексы с неодимом и эрбием, их состав выражается формулой.



Спектрофотометрическим методом сдвига равновесия были определены сольватные числа для комплексов $Ln(Ant)_3 \cdot Dipy$, экстрагирующихся хлороформом. Готовили серию растворов с переменным отношением молярных концентраций хлороформа и инертного растворителя н-декана. Их общий объем в каждой пробе составлял 10 мл в водной фазе (10 мл), концентрация нитрата лантаноидов была $2 \cdot 10^{-3}$ мол/л (Nd) и $5 \cdot 10^{-3}$

мол/л (Er), Ant – соответственно 0.01 и 0.02 мол/л, Dipy-0.01 мол/л. После двухминутного экстрагирования фазы разделяли и измеряли значения A в пробах. Строили графики зависимости логарифма коэффициента распределения $\left(\frac{A}{A_{mak} - A} \right)$ от логарифма молярной концентрации хлороформа в смеси (рис.4).

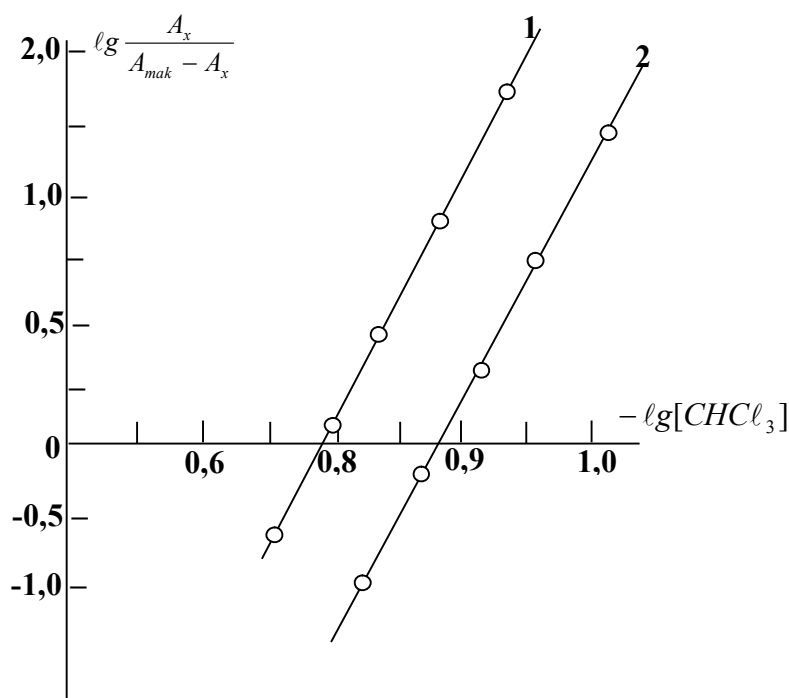


Рис. 4. Зависимость логарифма коэффициента распределения смешанных комплексов неодима (1) и эрбия (2) от логарифма молярной концентрации хлороформа в смеси с Н-додеканом; рН 4,0-4,5

За $A_{\text{мак}}$ принимали значение оптической плотности, полученное при экстрагировании комплексов одним хлоро-формом. Как следует из рис. 4. Молекулы комплексов как неодима, так и эрбия сольватируются 12-ю молекулами хлороформа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хольберхер З., Дивиш Л. и др. Органические реагенты в неорганическом анализе. М., 1975, с.69.
2. Кононенко Л.И., Полуэктов Н.С., Николаева Е.М. Изучение взаимодействия ионов РЗЭ с купфером и 8-оксихинальдазином экстракционно-спектрофотометрическим методом. //Зав.лабор. 1964, т.30, с.779.
3. Кононенко Л.И., Тищенко М.А., Виткун Р.А. Полуэктов Н.С. Исследование взаимодействия ионов лантаноидов с антипирином и салициловой кислотой спектрофотометрическим методом. //Журн. Неорган.химии, 1965, №10, с.2465.
4. Кононенко Л.И., Мелентьева Е.В., Полуэктов Н.С. Исследование комплексообразования ионов РЗЭ с диантипирил-метаном и салициловой кислотой. //Укр.хим.журн., 1965, т.31, с.1031.
5. Мелентьева Е.В., Кононенко Л.И., Полуэктов Н.С. Образование разнолигандных комплексов ионов неодима, гольмия и эрбия с диантипирилметаном и галловой кислотой// Док. АН СССР, 1978, Т.239, №1, с.98-101
6. Полуэктов Н.С., Мищенко В.Т., Лауер Р.С. Некоторые полосы $f-f$ переходов у лантаноидов под действием поля лигандов. //Журн. анал.химии, 1962, Т.24, с.1665.
7. Николаева Е.М., Громова М.И., Красавин И.А. Изучение комплексообразования и экстракции РЗЭ с купфером и 8-оксихинолином. //Коор.химия, 1975, т.1, с.1506-1511.

8. Ялийева Р.Я., Гурбанова В.Я. Сериум, празеодим и неодим с 2,3-оксинафтой туршусу 1,10-фенантроли комплекслерини экстракциясы. //Кимья проб.журн. 2005, №1, с.150-152.
9. Полуэктов Н.С., Лауэр Р.С. Экстракция антипирин-салицилатных комплексов редкоземельных элементов бензолом и флуориметрическое определение тербия. // Укр.хим.журн. 1966, Т.32, №7, с.733-738.
10. Полуэктов Н.С., Мищенко В.Т. Смешанные комплексы редкоземельных элементов с салициловой кислотой и 1,10-фенантролином. //Журн.неорг.химии, 1974, Т.9, №8, с.2028-2032.
11. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Мищенко В.Т., Лауэр Р.С. Изменение интенсивности «сверхчувствительных» переходов ионов лантаноидов при комплексобразовании. // Докл.АН СССР, 1972, Т.206, №6, с.1395.
12. Яцимирский и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев, «Наукова думка», 1966, с.226-234
13. Кольтгоф И.М., Белчер Р. Объемный анализ. М.:Госхимиздат, 1961, т.3, с.641.

REFERENCES

1. Hol'berher Z., Divish L. et al. *Organicheskie reagenty v neorganicheskom analize*. [Organic reagents in inorganic analysis]. Moscow, 1975, p.69.
2. Kononenko L.I., Polujektov N.S., Nikolaeva E.M. Research into interaction between REE ions and cupferron and 8-oxihinaldazin through the use of extraction-spectrophotometric method. *Зав.лабор. – Industrial laboratory*, 1964, vol.30, p.779. (In Russian).
3. Kononenko L.I., Tishhenko M.A., Vitkun R.A. Polujektov N.S. Research into interaction between ions of lanthanides and antipyrin/salicylic acid through the use of spectrophotometric method. *Zhurnal neorg. himii – Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 1965, no.10, p.2465.
4. Kononenko L.I., Melent'eva E.V., Poluektov N.S. Research into complex-formation of REE ions with diantipiryl methane and salicylic acid. *Ukr.him.zhurnal - Ukrainian Chemistry Journal*, 1965, vol.31, p.1031.
5. Melent'eva E.V., Kononenko L.I., Polujektov N.S. Formation of different ligand complexes of neodymium, holmium and erbium ions with diantipiryl methane and gallic acid. *Dokl.AN SSSR - Doklady Chemistry*. 1978, vol.239, no.1, pp.98-101. (In Russian).
6. Polujektov N.S., Mishhenko V.T., Lauer R.S. Some strips of $f - f$ transitions of lanthanides under the effect of ligand fields. *Zhurnal Anal. Himii - J. of Analytical Chemistry*, 1962, vol.24, p.1665. (In Russian).
7. Nikolaeva E.M., Gromova M.I., Krasavin I.A. Research into complex-formation and PЗЭ extraction with cupferon and 8-oxihinolin. *Koord. himiya - Russian Journal of Coordination Chemistry*. 1975, vol.1, pp.1506-1511.
8. Aliyeva R.A., Gurbanova V.A. Extraction of complexes of cerium, praseodymium and neodymium with 2,3-oxynaphthoic acid and 1,10-phenantroline. *Kimya problemleri – Chemical Problems*. 2005, no.1, pp.150-152. (Azerbaijan).
9. Polujektov N.S., Laujer R.S. Extraction of antipirin-salicylate complexes of rare-earth elements by means of benzene and fluometric definition of terbium. *Ukr.him.zhurnal - Ukrainian Chemistry Journal*. 1966, vol.32, no. 7, pp.733-738.
10. Polujektov N.S., Mishhenko V.T. Mixed complexes of rare-earth elements with salicylic acid and 1,10-phenantronil. *Zhurnal neorg. himii – Inorganic Materials*. 1974, vol. 9, no.8, pp.2028-2032. (In Russian).
11. Polujektov N.S., Kononenko L.I., Mishhenko V.T., Laujer R.S. Changes in “supersensitive” transitions intensity of lanthanide ions in complex-formation. *Dokl. AN SSSR - Doklady Chemistry*. 1972, vol.206, no.6, p.1395. (In Russian).
12. Яцимирский и др. *Jacimirskij et al. Himija kompleksnyh soedinenij redkozemel'nyh jelementov*. [Chemistry of complex compounds of rare-earth elements]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1966, pp.226-234.

13. Kol'tgof I.M., Belcher R. *Obemnyj analiz*. [Volumetric analysis]. Moscow, 1961, vol.3, p.641.

**EXTRACTION OF NEODYMIUM AND ERBIUM COMPLEXES WITH
2,3-ANTRASIL ACID AND 2,2'- DIPIRIDIL**

A.N.Gurbanov, S.S.Yusifova

Azerbaijan State Pedagogical University
34 Hajibeyov str., Baku AZ 1001; e-mail: kindteacher2010@mail.ru

It has been established on the basis of absorption spectra research that neodymium and erbium ions form different ligand complexes with 2,3-antrasil (Ant) acid and 2,2'-dipyridil (Dipy)-extracted chloroform. The ratio of complex components in complexes $\text{Ln}^{3+} : \text{Ant} : \text{Dipy} = 1 : 3 : 1$ (pH 4-7.5), 2,2'. In the lack of 2,2'-dipyridil, cyclohexanon extracts a complex with ratio of components $\text{Ln}^{3+} : \text{Ant} = 1 : 3$ (pH 5.5-7.5).

Keywords: extraction, neodymium, erbium, antrasil acid, dipiridil, chloroform, benzene, absorption, complex

**НЕОДИУМ ВЯ ЕРБИУМУН 2,3-АНТРАСИЛ ТУРШУСУ ВЯ 2,2'-ДИПИРИДИЛ ИЛЯ
КОМПЛЕКСИНИН ЕКСТРАКСИЙАСЫ**

A.N.Qurbanov, S.S.Yusifova

Azərbaycan Dövlət Pedaqoji universiteti
AZ1001 Bakı, Ü.Hacıbəyov küç.34; e-mail: kindteacher2010@mail.ru

Удма спектринин тядгигиня ясаян мцяййян едилмишдир ки, неодиум вя ербиум ионлары 2,3-антрасил туршусу (Ант) вя 2,2'-дипиридили (Дипи) иля гарышыг сфералы комплекс ямяля эятирив вя хлороформла екстраксийа олунур. Комплексдя компонентлярин нисбяти $\text{Ln}^{3+} : \text{Ант} : \text{Дипи} = 1 : 3 : 1$ (пЩ 4-7.5), 2,2'-дипиридили иштирак етмядикдя комплексин тсиклоцексанон екстрактында компонентлярин нисбяти $\text{Ln}^{3+} : \text{Ант} = 1 : 3$ (пЩ 5.5-7.5) кимидир.

Ачар сюзляр: екстраксийа, неодиум, ербиум, антрасил туршусу, дипиридили, хлороформ, бензол, удма спектри, комплекс.

Поступила в редакцию 23.06.2015.