

металле [2], возможно образование аддуктов с донорными молекулами растворителей для металлов, имеющих относительно большой ионный радиус.

1. *Справочник химика*: В 5-ти т.— Л.: Химия, 1971.— Т. 1, с. 1071.

2. Волков С. В., Герасимчук А. И., Мазуренко Е. А. Исследование геометрического и электронного строения пентандиона-2,4,1,1,1-трифторпентандиона-2,4,1,1,1-трифторпентандиона-2,4,1,1,1,5,5,5-гексафторпентандиона-2,4 и литий-пентандиона-2,4 методом CNDO.— *Журн. структур. химии*, 1980, 21, № 2, с. 168—171.

Институт общей и неорганической химии АН УССР,
Киев

Поступила 01.07.83

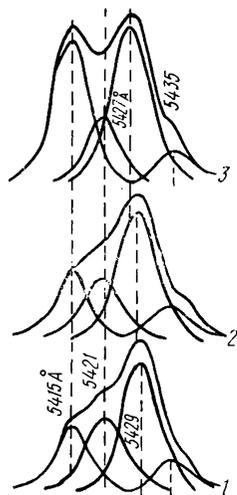
УДК 541.49+546.666+535.34

СМЕШАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЭРБИЯ С ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТОМ И НИТРИЛОТРИАЦЕТАТОМ

Н. Н. Тананаева, Н. А. Костромина

Ранее были изучены разнолигандные комплексы элементов начала (La, Nd), середины (Eu) и конца (Lu) ряда РЗЭ с этилендиаминтетраацетатом ($\text{EDTA}=\text{A}^{4-}$) и нитрилотриацетатом ($\text{NTA}=\text{B}^{3-}$) [1—3].

Установлено строение комплексов и равновесие комплексобразования, которые при одинаковых соотношениях $\text{Ln}:\text{EDTA}:\text{NTA}$ (1:1:2,5) изменяются в ряду РЗЭ: для La^{3+} и Nd^{3+} разнолигандный комплекс находится в равновесии с комплексом LnB_2^{3-} , для Eu^{3+} — в равновесии с комплексом EuA^{1-} , для Lu^{3+} в равновесии находятся комплексы



▲ Рис. 1. Характерные спектры поглощения комплексов эрбия в системе $\text{Er}:\text{EDTA}:\text{NTA}=1:1:2,5$; $C_{\text{Er}}=0,1$ моль/л; 1 — pH 5; 2 — 7; 3 — 9.

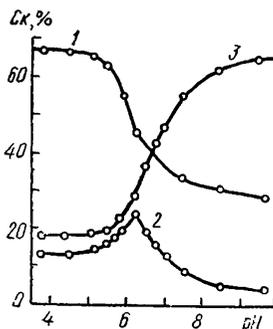


Рис. 2. Диаграмма распределения комплексов в системе $\text{Er}:\text{EDTA}:\text{NTA}$ от pH раствора: 1 — ErA^{1-} ; 2 — ErAB^{4-} ; 3 — ErB_2^{3-} .

LuA^{1-} , LuAB^{4-} и LuB_2^{3-} . Цель настоящего исследования — изучить смешанное комплексобразование РЗЭ с еще одним элементом середины иттриевой группы — эрбием. Такие данные позволяют получить более полную картину и сделать однозначным вывод об изменении схемы образования смешанных комплексов в ряду РЗЭ, по крайней мере с двумя полидентатными лигандами EDTA и NTA.

Изучены спектры поглощения в смеси эрбий — этилендиаминтетраацетат — нитрилотриацетат при соотношении компонентов $\text{Er}:\text{EDTA}:\text{NTA}=1:1:2,5$ [3]. Были исследованы растворы с концентрацией эрбия, равной $C_{\text{Er}}=0,1$ моль/л в кювете $l=8$ см. Изучена область спектра ≈ 5400 Å, соответствующая переходу $^4I_{15/2}\rightarrow^4S_{3/2}$. Спектрограммы сни-

мали на приборе высокого разрешения ДФС-13. Положение полос устанавливали по стандарту, снятому на спектр исследуемого раствора (железо). Спектры записывали на микрофотометре марки МФ-4. Характерные спектры растворов эрбия в тройной системе представлены на рис. 1.

В спектрах растворов с рН 3,63—9,75 обнаруживаются сильно перекрывающиеся полосы поглощения. В контуре спектров (рН 3,63—

Константы устойчивости смешанных комплексов РЗЭ с комплексонами ($\mu=1,0$; $t=25^\circ$)

| Тип комплекса | $\lg K$ | $\lg \beta$ |
|--------------------|---------|-------------|
| LaAB ⁴⁻ | 2,2±0,1 | 16,3 |
| NdAB ⁴⁻ | 4,8±0,1 | 20,2 |
| EuAB ⁴⁻ | 5,1±0,1 | 21,6 |
| LuAB ⁴⁻ | 4,0±0,1 | 21,7 |

5,10) вырисовываются полосы 5415, 5421 и 5429 Å и имеется изгиб в области 5435 Å. В спектрах нейтральных и щелочных растворов доминируют две полосы: 5415 и 5427 Å. Для того чтобы выделить индивидуальные компоненты в исследуемой системе и сделать отнесение их к комплексным формам данного вида, отдельно снимали спектры поглощения в двойных системах Er—EDTA и Er—NTA. Это позволило определить положение и установить соотношения интенсивностей по-

лос двойных комплексов: ErA¹⁻ (5421, 5429, 5435 Å) и ErB₂³⁻ (5415 и 5427 Å) [4]. Разложение спектров в системе Er—A—B проводили в предположении, что образуются только эти комплексы. В результате произведенного по методике разложения [5] были выделены компоненты 5415, 5421, 5427, 5429, 5435 Å. Однако обнаружены также «лишние» полосы, имеющие положения 5415 и 5427 Å. Интенсивность их достигала максимума в области рН 6,0—7,0. Эти полосы были отнесены к поглощению разнолигандного комплекса Er с EDTA и NTA.

Долю комплекса ErA¹⁻ (α_1) и ErB₂³⁻ (α_2) в условиях эксперимента определяли по уменьшению относительной интенсивности полос комплексов ErA¹⁻ (5421 и 5435 Å) и ErB₂³⁻ (5415 Å). По разности $1 - (\alpha_1 + \alpha_2) = \alpha_3$ определяли долю разнолигандного комплекса. Это дало возможность построить диаграмму распределения каждой комплексной формы в исследуемых условиях, не задаваясь априори схемой комплексообразования, и без информации о константах устойчивости равновесных комплексных форм (рис. 2).

Полученные данные позволили рассчитать ступенчатые константы устойчивости. Расчет констант производили на HB²⁻ и B³⁻ ионы NTA, учитывая возможность координации с каждой из этих форм [6].

В области рН 3,63—5,10 постоянное значение константы ($\lg K_1 = 1,05 \pm 0,02$) наблюдается для протонированной, а при рН > 5,0 ($\lg K_2 = 4,0 \pm 0,1$) для диссоциированной формы NTA, что свидетельствует об образовании комплексов состава ErA(HB)³⁻ (рН < 5,0) и ErAB⁴⁻ (рН > 5,0). Проведенное исследование позволяет сделать вывод, что схема комплексообразования для эрбия такая же, как для лютеция [2].

Коротковолновое смещение полосы разнолигандного комплекса по отношению к комплексу ErA¹⁻ указывает на увеличение расстояния Er—донорный атом лиганда при внедрении NTA. Аналогичные выводы были сделаны в работе [2] при исследовании разнолигандных комплексов лютеция с этими комплексонами методом ПМР.

В таблице сопоставлены последовательные и полные константы устойчивости смешанных комплексов исследованных РЗЭ. Последовательные константы увеличиваются от лантана к европию, после чего уменьшаются. Для комплексов Er³⁺ и Lu³⁺ константы примерно одинаковы. Характер изменения констант в ряду подтверждает вывод об увеличении расстояния от центрального иона до донорного атома лиганда.

1. *Тананаева Н. Н., Костромин Н. А., Новикова Л. Б.* Исследование смешанных комплексов неодима с этилендиаминтетраацетатом и нитрилотриацетатом.— Журн. неорганической химии, 1971, 16, № 6, с. 1560.
2. *Костромин Н. А., Тананаева Н. Н.* Исследование смешанных комплексов лантана и лютеция с ЭДТА и НТА методом ПМР.— Теорет. и эксперим. химия, 1971, 7, № 1, с. 67.
3. *Тананаева Н. Н., Костромин Н. А.* Исследование смешанных комплексов европия с этилендиаминтетраацетатом и нитрилотриацетатом.— Журн. неорганической химии, 1972, 17, № 9, с. 2383.
4. *Костромин Н. А., Терновая Т. В.* Спектры поглощения комплексов эрбия с глицином и некоторыми комплексодами.— Журн. прикл. спектроскоп., 1968, 8, № 1, с. 128.
5. *Костромин Н. А., Тананаева Н. Н.* Исследование комплексообразования европия с диэтилтриаминпентаацетатом спектрографическим методом.— Там же, 1971, 14, № 2, с. 302.
6. *Новикова Л. Б., Костромин Н. А., Тананаева Н. Н.* Спектрографическое исследование комплексообразования неодима с нитрилоуксусной кислотой.— Там же, 1972, 16, № 1, с. 160.

Институт общей и неорганической химии АН УССР,
Киев

Поступила 11.01.83

УДК 542,65/546:42+546,82+536.45

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБОНАТА БАРИЯ С ГИДРАТИРОВАННЫМ ДИОКСИДОМ ТИТАНА

А. А. Двернякова, Г. Н. Новицкая, Л. Л. Чмель, В. В. Шимановская

Метатитанат бария с заданным размером частиц используется для производства полупроводниковых, пьезо- и сегнетоэлектрических материалов с требуемыми свойствами. В промышленном масштабе его получают путем нагревания эквимолярной смеси TiO_2 и BaO при температуре 1300° и выше [1]. Дисперсность получаемого при этом продукта зависит от дисперсности исходных компонентов и степени помола шихты. Продукт, полученный керамическим способом, обычно имеет полидисперсный состав. При совместном осаждении бария и титана аммиаком и карбонатом аммония из хлоридных или нитратных растворов с мольным соотношением $Ba : Ti = 1 : 1$ получают гомогенный осадок, состоящий из карбоната бария и гидроксида титана [2]. Осадок прокачивают при 1000° , получают титанат бария в виде порошка с размером кристаллов до 1 мкм. Известны и другие способы получения титаната бария: термическое разложение титанил оксалата бария $BaC_2O_4 \cdot TiOC_2O_4 \cdot 4H_2O$, гидролиз сложных эфиров титановой кислоты в водных и щелочных растворах, содержащих ионы бария. Для получения кристаллов титаната бария с размером частиц $100-200 \text{ \AA}$ используют гидротермальный способ [3].

Выбор способа синтеза титаната бария должен обеспечивать получение продукта с заданными характеристиками: фазовой и химической чистотой, гранулометрическим составом, величиной удельной поверхности, насыпным весом, сыпучестью, спекаемостью. Это, в свою очередь, дает возможность производить полупроводниковые, сегнето- и пьезоэлектрические материалы с особыми физическими и механическими параметрами. Исследование взаимодействия гидратированного диоксида титана с карбонатом стронция показало [4], что гранулометрический состав и степень выхода титаната стронция зависят от размера частиц гидратированного диоксида титана и степени его гидратации.

В данной работе изучали фазовый состав исходных компонентов гидратированного карбоната бария $BaCO_3 \cdot nH_2O$ к гидратированному диоксиду титана $TiO_2 \cdot xH_2O$ рутильной и анатазной модификаций и их эквимолярных смесей при нагревании в интервале температур $100-1150^\circ$. Исследовали кинетику синтеза титаната бария из гидратированного диоксида титана рутильной и анатазной модификаций с размером частиц $0,5-1, 5-7$ и $12-15$ мкм.