

**КООРДИНАЦИОННАЯ
ХИМИЯ**

Том 2. Вып. 2. 1976. С. 234-243. Поступила в редакцию 27.05.1975.

УДК 541.49:546.65

**ИЗУЧЕНИЕ ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА УСТОЙЧИВОСТЬ
ИМИНОДИАЦЕТАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ La, Ce, Eu и Tb**

В.В. Цибанов, И.О. Богатырев, К.Б. Заборенко

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Изучение дифференцирующего действия органических растворителей на устойчивость комплексных соединений, образованных близкими по свойствам металлами, представляет интерес как в плане развития общей теории растворов, так и в практическом аспекте. В частности – для оценки перспектив применения водно-органических сред в ионообменной хроматографии РЗЭ. Известен феномен возрастания факторов разделения бинарных смесей РЗЭ на катионитах в присутствии комплексообразующих реагентов при замене части воды органическим растворителем (спиртами, ацетоном и т.п.) [1 – 4]. В его основе, как полагают [3 – 5], лежит дифференцирующий эффект растворителя на прочность комплексов разделяемых катионов. Однако анализ опубликованных к настоящему времени данных о константах устойчивости комплексных соединений РЗЭ в смешанных средах [5 – 9] не позволяет сделать однозначный вывод о наличии или отсутствии такового эффекта. Причина – в скудности материала и низкой точности определения констант.

В данной работе, на основании ранее разработанной методики математико-статистической обработки кривых кислотно-основного титрования [10], изучено влияние органических растворителей на устойчивость и соотношение констант устойчивости *однотипных* комплексов (т.е. с одинаковым соотношением металл : лиганд), образованных La, Ce(III), Eu, Tb и иминодиуксусной кислотой $\text{HN}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ (H_2A).

Методом рН-потенциометрического титрования со стеклянным электродом определены константы устойчивости иминодиацетатных комплексов La и Ce(III) в воде и водно-органических смесях, содержащих 20, 40 и 60 об. % метанола, этанола, н-пропанола, ацетона, диоксана и 2-метоксиэтанола (метилцеллозольв, МТЦ), а также константы устойчивости иминодиацетатных комплексов Eu и Tb в воде и смесях воды с метанолом, ацетоном и диоксаном. Смеси с более высокими концентрациями неводного компонента не изучались ввиду малой растворимости иминодиацетатов РЗЭ в таких системах. Измерения выполнены при $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Фоновым электролитом служил LiCl (1.0 M).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измеряли ЭДС цепи с переносом:

| | | | |
|--|---|----------------------------------|-----------------------|
| стеклянный электрод (ЭСЛ-11Г-01) | тиремый раствор в водно-органическом растворителе | водный насыщенный раствор КСl | AgCl, Ag (ЭВЛ-1МЗ) |
|--|---|----------------------------------|-----------------------|

при помощи высокоомного потенциометра Р-307. В качестве "нуль"-индикатора использовали рН-метр ЛПУ-01 в сочетании с дополнительным зеркальным гальванометром чувствительностью 1 дел/мкА.

Раствор смеси хлорида РЗЭ, H_2A и HCl с начальными концентрациями компонентов, соответственно, $C_M^0 \approx 0.002$; $C_A^0 = 0.006$ и $C_{HCl}^0 = 0.005$ моль/л в исследуемом растворителе (начальный объем $V^0 = 50$ мл) помещали в термостатированную ячейку, снабженную механической мешалкой, и титровали из микробюретки концентрированным водным раствором КОН ($C'_{KOH} \approx 0.5$ моль/л), не содержащим CO_2 .

Значения ЭДС цепи E_i , соответствующие объемам добавленной щелочи V_i , пересчитывали на стехиометрические концентрации водородных ионов по формуле $C_{Hi} = P \cdot 10^{-(E_i - E_0)F/(2.303RT)}$. Стандартный потенциал E_0 цепи в водном растворе определяли путем измерения ЭДС в стандартных водных буферных растворах с рН 1.10, 1.68 и 6.86 при 25.0 °С. Коэффициенты $P \equiv 1/\gamma_H \cdot 10^{E_j F/(2.303RT)}$ (γ_H – единый коэффициент активности протона в смешанном растворителе, E_j – потенциал жидкостного соединения) рассчитывали из кривых титрования разбавленных растворов HCl ($C_{HCl}^0 = 0.005$ моль/л) в соответствующих водно-органических растворителях, как описано в работе [10].

Совокупность n пар значений C_{Hi} , V_i ($i = 1, 2, \dots, n$; $n \approx 20-30$) аппроксимировали уравнением кривой титрования

$$V = V_0 \frac{2C_A^0 + C_{HCl}^0 - \bar{n}_H (C_A^0 - \bar{n}_A C_M^0) - C_H + K_S / C_H}{C'_{KOH} + C_H - K_S / C_H}, \quad (1)$$

где $\bar{n}_A = \frac{\sum_{j=1}^{m_A} j \beta_j [A]^j}{\left(1 + \sum_{j=1}^{m_A} \beta_j [A]^j\right)}$ – функция образования Бьеррума для системы металл-лиганд; $\bar{n}_H = \frac{\sum_{j=1}^3 j \beta_j^H C_H^j}{\left(1 + \sum_{j=1}^3 \beta_j^H C_H^j\right)}$ – таковая же функция для системы лиганд-протон; m_A – соотношение лиганд : металл для высшего комплекса MA_j ; K_S – эффективное ионное произведение смешанной среды. Концентрацию свободного лиганда в каждой точке кривой вычисляли по формуле (условие электронейтральности раствора):

$$[A]_i = \frac{(C_{HCl}^0 + 2C_A^0)V_0 / (V_0 + V_i) - C'_{KOH} V_i / (V_0 + V_i) - C_{Hi} + K_S / C_{Hi}}{\sum_{j=1}^3 j \beta_j^H C_H^j}.$$

Величины K_S и стехиометрические константы протонизации иминодиацетат-иона $\beta_j^H = [H_j A] / ([A] \cdot C_H^j)$, ($j = 1, 2, 3$), в соответствующих водно-органических растворителях определены нами ранее [11]. В качестве неизвестных величин в уравнении (1) (оценочных параметров модели) рассматривали стехиометрические суммарные константы устойчивости $\beta_j = [MA_j] / ([M] \cdot [A]^j)$, а также начальные концентрации C_A^0, C_{HCl}^0 кислот в растворе (детали см. в работе [10]). Наиболее вероятные значения оценочных параметров, отвечающие минимуму суммы квадратов отклонений V_i от предсказываемых моделью (1), находили методом линеаризации по Гауссу-Зайделю [12]. Расчеты выполнены на ЭВМ "МИР-2".

Значения логарифмов интервальных оценок констант устойчивости $\lg \beta_j \pm \Delta \lg \beta_j$ в изученных системах даны в таблице. Полуширину доверительного интервала вычисляли по формуле $\Delta \lg \beta_j = 0.434 \left(\tilde{S}_{\beta_j} / \beta_j \right) \cdot t_{p,k}$, где \tilde{S}_{β_j} – среднеквадратичная ошибка (стандартное отклонение) оценки β_j , $t_{p,k}$ – квантиль распределения Стьюдента при уровне значимости $p = 0.05$ и $k = n - m$ степенях свободы, m – число неизвестных параметров уравнения (1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1⁰. Влияние органического растворителя на величины констант устойчивости.

Изменение константы устойчивости при переходе от водного раствора к смешанному растворителю, с позиций метода активностей Льюиса, принято трактовать (и de facto это стало каноническим правилом) как изменение единых коэффициентов активности γ_i^0 компонентов равновесия комплексообразования:

$$\lg \beta_j^{(cm)} = \lg \beta_j^{(e)} + \lg \gamma_M^0 + j \lg \gamma_A^0 - \lg \gamma_{MA_j}^0. \quad (2)$$

Согласно представлениям Н.А. Измайлова [13] – автора т.н. "электрохимической" теории растворов, величина $\lg \gamma_i^0$ определяется выражением:

$$\lg \gamma_i^0 = \frac{z_i^2 e^2 N_A}{4.6 RT r_i} \left(\frac{1}{\epsilon_{cm}} - \frac{1}{\epsilon_e} \right) + \frac{\Delta U_i}{2.3 RT}, \quad (3)$$

где r_i – радиус сольватированного иона, z_i – его заряд, ΔU_i – изменение энергии сольватации, ϵ – диэлектрическая проницаемость (ДП) среды. После подстановки (3) в (2) получим соотношение:

$$\lg \beta_j^{cm} = \lg \beta_j^e + \frac{e^2 N_A}{4.6 RT} \left(\frac{1}{\epsilon_{cm}} - \frac{1}{\epsilon_e} \right) \left(\frac{z_M^2}{r_M} + \frac{j z_A^2}{r_A} - \frac{z_{MA_j}^2}{r_{MA_j}} \right) + \frac{\sum \Delta U_i}{2.3 RT}, \quad (4)$$

которое показывает, что изменение константы устойчивости должно быть обусловлено действием двух факторов: 1) изменением энергии электростатического поля сольватированных ионов; 2) изменением суммарной энергии сольватации $\sum \Delta U_i = \Delta U_M + j \Delta U_A - \Delta U_{MA_j}$. Последняя величина, в общем случае, должна включать в

себя изменение энергии как первичной сольватации частиц $\sum \Delta U_{перв_i}$ по донорно-акцепторному механизму, так и вторичной сольватации $\sum \Delta U_{втор_i}$, обусловленной, как полагают [14], в основном ион-дипольным взаимодействием с молекулами растворителя. Таким образом принято объяснять феномен преимущественного увеличения констант устойчивости при переходе от водного раствора к смешанному растворителю с меньшей диэлектрической проницаемостью и меньшей сольватирующей способностью по отношению к ионам металла и лиганда. Действительно, как следует из данных таблицы и рис. 1, добавление органических растворителей из выбранного круга приводит к увеличению констант устойчивости иминодиацетатных комплексов РЗЭ. Сопоставим, как это принято делать в работах подобного рода, изменение $\lg \beta_j$ с диэлектрическими свойствами среды смешанных растворителей.

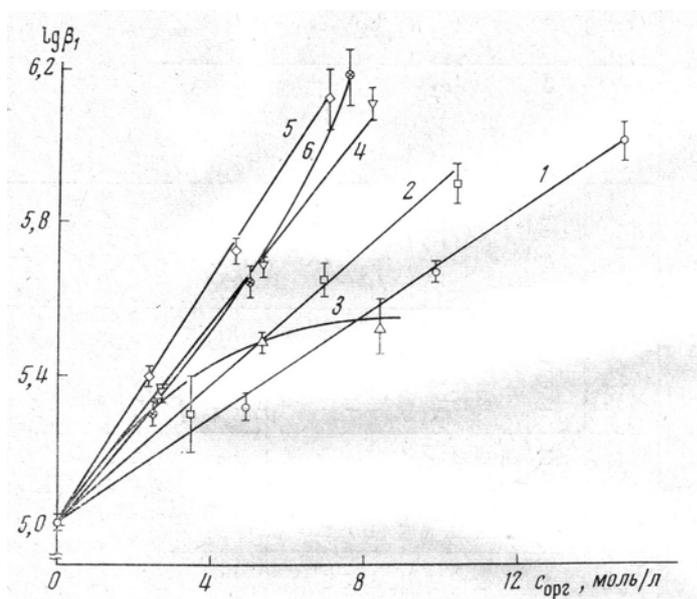


Рис. 1. Зависимость $\lg \beta_j$ иминодиацетатного комплекса La от молярной концентрации метанола (1), этанола (2), *n*-пропанола (3), ацетона (4), диоксана (5) и МТЦ (6).

Считается [15-17], что при "умеренных" концентрациях органического компонента внутренняя сольватная сфера иона остается заполненной молекулами воды. Если так, то $\Delta U_{перв_i} \approx 0$, т.е. сольватация, как таковая, должна быть обусловлена преимущественно ион-дипольным взаимодействием. Как показано в работе [18], справедлива оценка

$$\frac{U_{втор_i}}{2.3RT} \approx \frac{z_i e N_A n_i \mu}{r_i^2 \epsilon}, \quad (5)$$

где n_i – число сольватации иона, μ – дипольный момент молекул растворителя. Совместное использование (4) и (5) приводит к соотношению:

$$\lg \beta_j^{(см)} \approx \lg \beta_j^{(в)} + \left(\frac{1}{\epsilon_{см}} - \frac{1}{\epsilon_в} \right) \left[\frac{e^2 N_A}{4.6RT} \left(\frac{z_M^2}{r_M} + \frac{jz_A^2}{r_A} - \frac{z_{MA_j}^2}{r_{MA_j}} \right) - \frac{e N_A \mu_в}{2.3RT} \left(\frac{z_M n_M}{r_M^2} + \frac{jz_A n_A}{r_A^2} - \frac{z_{MA_j} n_{MA_j}}{r_{MA_j}^2} \right) \right] \equiv a + \frac{b}{\epsilon_{см}}, \quad (6)$$

в котором a и b – постоянные величины. Таким образом "электрохимическая" модель Измайлова, по крайней мере при малых концентрациях органического компонента в смешанном растворе, предсказывает преобладающее влияние ДП на величину $\lg \beta_j^{(см)}$ при линейной зависимости от $\varepsilon_{см}^{-1}$. Однако, как показал анализ, полученные результаты в рамки данной модели не укладываются. В частности, величины $\lg \beta_j$ La и Ce в воде и водно-органических смесях, содержащих разные доли органического растворителя, представленные графически в виде функции от $\varepsilon_{см}^{-1}$, ни линейной зависимости, ни какой-либо иной, хотя бы *приблизительно* общей зависимости не дают. Более того, очевиден следующий очень важный на наш взгляд феномен: в ряду растворителей с *постоянной объемной долей органического компонента* (т.е. с *постоянной концентрацией воды*) в смешанном растворе величины $\lg \beta_j$ меняются весьма незначительно (исключение составляют лишь водно-пропанольные смеси с концентрацией спирта более 20 об. %). Например, в ряду растворов, содержащих 60 об. % метанола, ацетона и диоксана ($\varepsilon = 54, 47$ и 27 соответственно), изменение $\lg \beta_1$ Eu не превышает 0.1, т.е. *менее 10%* от изменения при переходе от воды к смешанным средам! Совершенно аналогичные результаты были получены в работе [19] для комплексов Ag(I) с этаноламином в смесях воды с этанолом, ацетоном и диоксаном.

Отсутствие корреляции $\lg \beta_j \leftrightarrow \varepsilon_{см}$, а также относительно малое изменение констант устойчивости в ряду смешанных растворов с равными объемными долями органического компонента, однозначно свидетельствуют о значительном вкладе члена $\sum \Delta U_{перв_i}$ в величину $\lg \beta_j$, что говорит либо о пересольватации ионов, либо о роли не учитываемого в базовых равновесиях для ступенчатых констант фактора разбавления воды растворителем. Согласно [20], пересольватация ионов РЗЭ имеет место и при "умеренных" концентрациях спирта в смешанном растворе. Поэтому на данном этапе имеющихся представлений, по-видимому, следует считать, что при *любом* составе смешанной среды изменение $\lg \beta_j$ обусловлено суммарным эффектом: 1) изменением большой по величине (~ 100 кКал/г-ион) энергии $\sum \Delta U_{перв_i}$ и 2) изменением относительно малой по величине (~ 10 кКал/г-ион) энергии электростатического поля и ион-дипольного взаимодействия [14]. Первый фактор должен зависеть от концентрации органического растворителя и его электронодонорной функции, но не зависеть от ДП среды [21]. Вторым фактор (по крайней мере умозрительно) должен определяться его физическими свойствами (ε, μ). Судя по найденным результатам, величина $\sum \Delta U_{перв_i} / (2.3RT)$ вносит большой вклад в изменение $\lg \beta_j$, чем электростатическое взаимодействие, однако ввиду близости электронодонорных свойств использованных органических растворителей [14, 21] она незначительно изменяется в ряду смешанных сред, содержащих одинаковые объемные доли органического компонента.

Как видно из рис. 1, зависимости $\lg \beta_j$ от молярной концентрации органического растворителя $c_{орг}$ в большинстве изученных систем очень близки к линейным. На рисунке представлены данные для моноиминодиацетатов, но и для высших комплексов

наблюдаются аналогичные зависимости. Исключение составляют лишь смеси воды с МТЦ, содержащие более 40 об. % органического компонента, и водно-пропанольные среды. Очевидно, наблюдаемая картина заслуживает дополнительного анализа. Видно, что углы наклона прямых зависимостей для разных растворителей различны. Воспользуемся формулой (6), записанной с учетом изменения энергии первичной сольватации частиц. Для тангенса угла наклона зависимостей $\lg \beta_j = f(c_{орг})$ при малых значениях аргумента имеем:

$$\operatorname{tg} \varphi \equiv \left. \frac{d \lg \beta_j^{(см)}}{dc_{орг}} \right|_{c_{орг} \rightarrow 0} = - \frac{b}{\varepsilon_6^2} \left. \frac{d \varepsilon_{см}}{dc_{орг}} \right|_{c_{орг} \rightarrow 0} + \frac{1}{2.3RT} \left. \frac{d \sum \Delta U_{перв_i}}{dc_{орг}} \right|_{c_{орг} \rightarrow 0} \quad (7)$$

Используя известную аппроксимацию для величины ДП смешанного растворителя

$$\varepsilon_{см} \approx N_{орг} \varepsilon_{орг} + (1 - N_{орг}) \varepsilon_6, \quad (8)$$

($N_{орг} = c_{орг} M / (1000 \cdot d)$ – объемная доля органического компонента в растворе; M и d – его молекулярная масса и плотность), дифференцируя (8) по $c_{орг}$ и подставляя полученное выражение для производной в (7), получим:

$$\operatorname{tg} \varphi \approx \frac{bM}{\varepsilon_6^2 d \cdot 1000} (\varepsilon_6 - \varepsilon_{орг}) + \frac{1}{2.3RT} \left. \frac{d \sum \Delta U_{перв_i}}{dc_{орг}} \right|_{c_{орг} \rightarrow 0}$$

Видно, что тангенс угла наклона зависимости $\lg \beta_j = f(c_{орг})$ при $c_{орг} \rightarrow 0$ в ряду растворителей с близкими электронодонорными свойствами должен быть пропорционален величине $M(\varepsilon_6 - \varepsilon_{орг})/d$. Рис. 2 подтверждает данный вывод и кроме того указывает на то, что вклад величины $\sum \Delta U_{перв_i}$ при малых $c_{орг}$ в первом приближении пропорционален концентрации органического компонента.

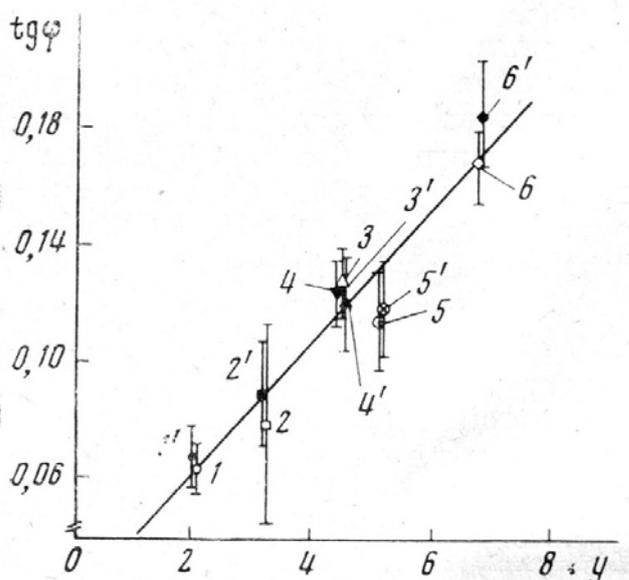


Рис. 2. Тангенс угла наклона начальных участков зависимости $\lg \beta_1 = f(c_{орг})$ иминодиацетатных комплексов La (1-6) и Ce (1'-6') как функция параметра $y = M(\varepsilon_6 - \varepsilon_{орг}) / (d \cdot 1000)$ в метаноле (1, 1'), этаноле (2, 2'), *n*-пропаноле (3, 3'), ацетоне (4, 4'), МТЦ (5, 5') и диоксане (6, 6').

2⁰. Влияние органического растворителя на соотношение констант устойчивости одготипных комплексов различных РЗЭ.

Используя формулу (6), записанную с учетом изменения энергии первичной сольватации, можно получить следующее выражение, которое показывает, как (с позиций "электрохимической" теории растворов) должно изменяться отношение констант устойчивости $\alpha_j = \beta_{j(M_2)} / \beta_{j(M_1)}$ комплексов 2-х металлов с одним лигандом при переходе от водного раствора к смешанному растворителю:

$$\Delta \lg \alpha_j \equiv \lg \alpha_j^{(cm)} - \lg \alpha_j^{(6)} \approx \left(\frac{1}{\varepsilon_{cm}} - \frac{1}{\varepsilon_6} \right) \left[\frac{e^2 N_A z_M^2}{4.6 RT} \left(\frac{1}{r_{M_2}} - \frac{1}{r_{M_1}} \right) - \frac{e N_A z_M \mu_6 n_M}{2.3 RT} \left(\frac{1}{r_{M_2}^2} - \frac{1}{r_{M_1}^2} \right) \right] + \frac{\Delta U_{nep6_{M_2}} - \Delta U_{nep6_{M_1}}}{2.3 RT}. \quad (9)$$

В ряду элементов с близкими ионными радиусами вклад первого слагаемого правой части (9) в $\Delta \lg \alpha_j$ незначителен. Например, для La и Ce ($r_M = 3.9$ и 4.1 \AA , соответственно) $\Delta \lg \alpha_1$ при переходе от воды к 40%-му ацетону ($\varepsilon_{cm} \approx 60$) составляет: -0.051 при $n_M = 0$ и $+0.085$ при $n_M = 20$, что не превышает экспериментальной погрешности существующих методов определения констант устойчивости. Для ионов со сходными по строению электронными оболочками близко к нулю и второе слагаемое правой части (9), поскольку изменение энергии первичной сольватации таких ионов в основном определяется различием электронодонорных свойств молекул воды и органического растворителя [14]. Таким образом в ряду элементов с близкими химическими свойствами, в частности РЗЭ, следует ожидать $\Delta \lg \alpha_j \approx 0$, т.е. отсутствие дифференцирующего эффекта. Отсюда

$$\lg \beta_{j(M_2)}^{(cm)} \approx \lg \beta_{j(M_1)}^{(cm)} + \lg \alpha_j^{(6)},$$

т.е. величины $\lg \beta_j$ одного элемента, представленные в виде функции $\lg \beta_j$ другого элемента в разных водноорганических растворителях, должны ложиться на одну прямую линию с тангенсом угла наклона, равным единице. Полученные данные полностью с этим согласуются. На рис. 3 показана корреляция $\lg \beta_1^{(Ce)} \leftrightarrow \lg \beta_1^{(La)}$. Величина тангенса угла наклона прямой составляет 1.036 ± 0.039 ($p = 0.05$). Аналогично для корреляции $\lg \beta_2^{(Ce)} \leftrightarrow \lg \beta_2^{(La)}$ найдено 0.973 ± 0.039 .

Пользуясь несколько иным представлением экспериментальных данных, можно убедиться также, что величины $\lg \beta_1$ различных РЗЭ из ряда La, Ce, Eu, Tb в смешанных средах линейно зависят от тех же величин в воде (рис. 4). Тангенс угла наклона прямых, значимо не отличающийся от 1, свидетельствует об отсутствии дифференцирующего действия и в ряду комплексов РЗЭ, сравнительно далеко отстоящих друг от друга (La – Tb).

Согласно уравнению (8), $\Delta \lg \alpha_j$ для одготипных комплексов не зависит от природы лиганда. Поэтому найденные закономерности должны соблюдаться и в случае комплексов

РЗЭ с другими комплексообразующими реагентами. Отсюда следует, что отмечавшееся в ряде работ увеличение факторов разделения РЗЭ методом комплексообразовательной (α -оксиизомаляновая кислота [1–4]) катионообменной хроматографии при введении добавок органических растворителей, скорее всего, не связано с дифференцирующим действием органического растворителя на прочность комплексов разделяемых элементов.

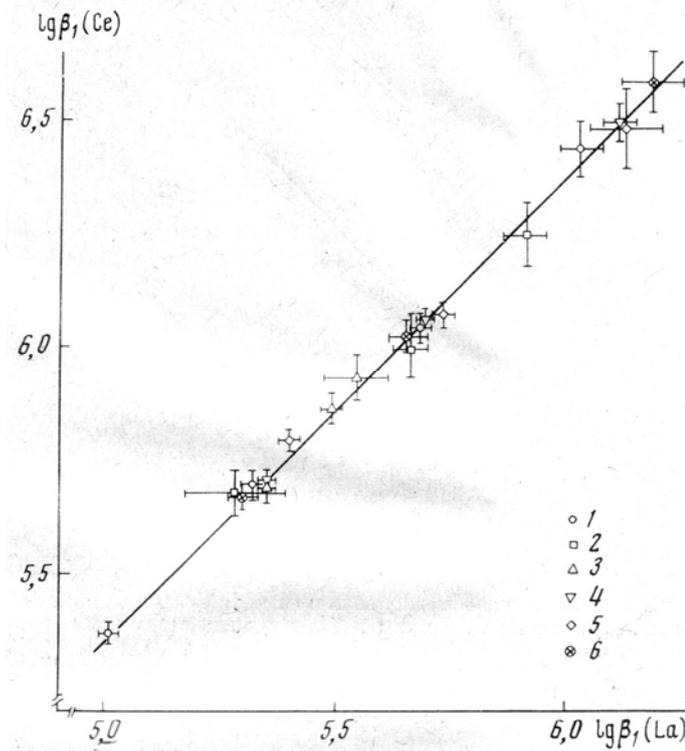


Рис. 3. Взаимосвязь $\lg \beta_1$ иминодиацетатных комплексов La и Ce(III) в смесях воды с метанолом (1), этанолом (2), *n*-пропанолом (3), ацетоном (4), диоксаном (5) и МТЦ (6).

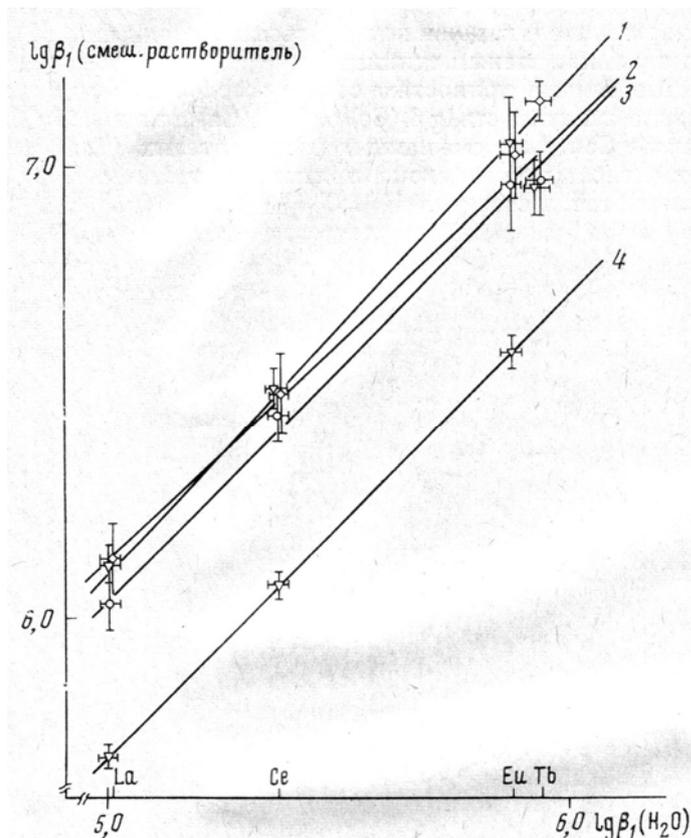


Рис. 4. Взаимосвязь величин $\lg \beta_1$ иминодиацетатных комплексов La, Ce, Eu, Tb в воде и смешанных растворителях, содержащих 60 об. % диоксана (1), ацетона (2), метанола (3) и 40 об. % ацетона. Тангенс угла наклона прямых: 1.08 ± 0.08 (1); 0.96 ± 0.21 (2); 1.02 ± 0.10 (3) и 1.04 ± 0.06 .

Логарифмы констант устойчивости иминодиацетатных комплексов La, Ce(III), Eu, Tb в воде и водно-органических растворителях (25°C, 1 M LiCl; $p = 0.05$)

| Органический растворитель, об. % | $\lg \beta_j$ | | | | | | |
|----------------------------------|---------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--|
| | La | | | Ce | | | |
| | $j=1$ | $j=2$ | $j=3$ | $j=1$ | $j=2$ | $j=3$ | |
| 0 | 5.01 ± 0.02 | 8.81 ± 0.03 | 11.3 ± 0.2 | 5.37 ± 0.03 | 9.59 ± 0.04 | 13.0 ± 0.2 | |
| метанол: | | | | | | | |
| 20 | 5.32 ± 0.03 | 9.52 ± 0.04 | 12.8 ± 0.1 | 5.70 ± 0.03 | 10.25 ± 0.04 | 14.1 ± 0.1 | |
| 40 | 5.68 ± 0.02 | 10.14 ± 0.03 | 13.50 ± 0.09 | 6.05 ± 0.03 | 10.92 ± 0.04 | 14.7 ± 0.2 | |
| 60 | 6.03 ± 0.05 | 10.96 ± 0.07 | 14.2 ± 0.7 | 6.45 ± 0.06 | 11.8 ± 0.1 | 15.4 ± 0.7 | |
| этанол: | | | | | | | |
| 20 | 5.3 ± 0.1 | 9.4 ± 0.2 | 12.2 ± 0.4 | 5.68 ± 0.05 | 10.23 ± 0.07 | 13.5 ± 0.2 | |
| 40 | 5.66 ± 0.04 | 10.18 ± 0.05 | 13.3 ± 0.1 | 6.01 ± 0.07 | 10.9 ± 0.2 | 14.5 ± 0.3 | |
| 60 | 5.91 ± 0.05 | 10.71 ± 0.07 | 14.0 ± 0.2 | 6.26 ± 0.07 | 11.43 ± 0.09 | 15.2 ± 0.2 | |
| n-пропанол: | | | | | | | |
| 20 | 5.35 ± 0.02 | 9.51 ± 0.04 | 12.8 ± 0.3 | 5.69 ± 0.03 | 10.23 ± 0.04 | 13.9 ± 0.3 | |
| 40 | 5.49 ± 0.02 | 9.84 ± 0.03 | 13.5 ± 0.2 | 5.87 ± 0.03 | 10.61 ± 0.04 | 14.7 ± 0.2 | |
| 60 | 5.54 ± 0.07 | 10.07 ± 0.09 | 13.2 ± 0.7 | 5.94 ± 0.05 | 10.92 ± 0.07 | 14.5 ± 0.4 | |
| ацетон: | | | | | | | |
| 20 | 5.35 ± 0.02 | 9.60 ± 0.04 | 12 ± 2 | 5.71 ± 0.02 | 10.29 ± 0.04 | 13.7 ± 0.7 | |
| 40 | 5.69 ± 0.02 | 10.23 ± 0.03 | 14.2 ± 0.2 | 6.07 ± 0.02 | 11.03 ± 0.03 | 14.9 ± 0.5 | |
| 60 | 6.12 ± 0.04 | 10.97 ± 0.08 | – | 6.51 ± 0.04 | 11.72 ± 0.06 | – | |
| диоксан: | | | | | | | |
| 20 | 5.40 ± 0.02 | 9.67 ± 0.03 | 12.9 ± 0.4 | 5.80 ± 0.02 | 10.45 ± 0.02 | 14.4 ± 0.1 | |
| 40 | 5.73 ± 0.03 | 10.41 ± 0.04 | – | 6.08 ± 0.03 | 11.10 ± 0.05 | – | |
| 60 | 6.13 ± 0.08 | 11.57 ± 0.09 | – | 6.50 ± 0.09 | 12.2 ± 0.1 | – | |
| МТЦ: | | | | | | | |
| 20 | 5.30 ± 0.03 | 9.49 ± 0.07 | – | 5.67 ± 0.02 | 10.23 ± 0.04 | 13 ± 2 | |
| 40 | 5.67 ± 0.04 | 10.24 ± 0.06 | – | 6.03 ± 0.03 | 10.94 ± 0.05 | 14 ± 2 | |
| 60 | 6.19 ± 0.07 | 11.3 ± 0.2 | 14 ± 2 | 6.60 ± 0.07 | 12.1 ± 0.2 | 16 ± 2 | |
| | | Eu | | | Tb | | |
| 0 | 5.88 ± 0.02 | 10.79 ± 0.03 | 15.02 ± 0.06 | 5.94 ± 0.03 | 10.92 ± 0.03 | 15.50 ± 0.06 | |
| метанол | | | | | | | |
| 60 | 6.96 ± 0.1 | 12.9 ± 0.2 | 17.6 ± 0.5 | 6.97 ± 0.07 | 12.9 ± 0.2 | 17.9 ± 0.3 | |
| ацетон | | | | | | | |
| 40 | 6.59 ± 0.03 | 12.25 ± 0.05 | 16.6 ± 0.2 | – | – | – | |
| 60 | 7.05 ± 0.1 | 13.1 ± 0.2 | 18.0 ± 0.4 | 6.95 ± 0.06 | 13.1 ± 0.1 | 18.2 ± 0.3 | |
| диоксан | | | | | | | |
| 60 | 7.03 ± 0.1 | 13.1 ± 0.2 | 17.9 ± 0.5 | 7.15 ± 0.04 | 13.43 ± 0.04 | 18.6 ± 0.1 | |

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. Alexa. Collect. Czechosl. Chem. Com., **30**, 2344, 2368 (1965).
2. A. Mastalka, M. Vobecky, O. Vojtech. Collect. Czechosl. Chem. Com., **28**, 743 (1963).
3. О. Войтех, Викт. И. Спицын. Докл. АН СССР, **136**, 339 (1961).
4. O. Vojtech, V. Brozek, L. Neumann. Collect. Czechosl. Chem. Com., **27**, 2535 (1962).
5. J. Alexa. Collect. Czechosl. Chem. Com., **33**, 188, 2731 (1968).
6. Н.А. Костромина, Э.Д. Романенко. Ж. неорганической химии, **11**, 1116 (1966); **13**, 1848 (1968); **15**, 1782 (1970).
7. Э.Д. Романенко, Н.А. Костромина. Ж. неорганической химии, **13**, 1840 (1968).
8. П.К. Мигаль, Н.Г. Чеботарь, А.М. Сорочинская. Ж. неорганической химии, **16**, 102 (1971).
9. П.К. Мигаль, А.М. Сорочинская. Ж. неорганической химии, **16**, 3243 (1971).
10. В.В. Цибанов, И.О. Богатырев, К.Б. Заборенко. Ж. физ. химии, **48**, 1613 (1974).
11. В.В. Цибанов, И.О. Богатырев, К.Б. Заборенко. Ж. физ. химии, **48**, 1614 (1974).
12. Д. Химмельблау. Анализ процессов статистическими методами. "Мир", М., 1973.
13. Н.А. Измайлов. Электрохимия растворов. "Химия", М., 1966.
14. Н.А. Измайлов, Ю.А. Кругляк. Докл. АН СССР, **134**, 1390 (1960).
15. Я.И. Турьян. Ж. неорганической химии, **4**, 813 (1959).
16. В.В. Александров, Н.А. Измайлов. Ж. физ. химии, **32**, 404 (1958).
17. А.М. Шкодин. Укр. химич. ж., **29**, 400 (1963).
18. Н.А. Измайлов, Е.Ф. Иванова. Ж. физ. химии, **29**, 1422, 1614 (1955).
19. П.К. Мигаль, К.И. Плоае. Ж. неорганической химии, **17**, 2626(1972).
20. Н.С. Ермолаева, В.В. Серебрянников, Р.И. Славкина. Сб. "Теория растворов", Алма-Ата, 1971, стр. 1184.
21. В. Гутман. Химия координационных соединений в неводных растворах. "Мир", М., 1971.
22. А.К. Бабко, О.Ф. Драко. Ж. общей химии, **20**, 228 (1950).
23. J. Kielland. J. Amer. Chem. Soc., **59**, 1675 (1937).