

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ НЕОДИМА С АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ В 75 %-НЫХ ДИОКСАНОВО-ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В. В. Дудко, Н. А. Костромина

β -Дикетонатные комплексы РЗЭ обладают набором ценных свойств, что вызвало интенсивное развитие препаративной химии этих соединений [1, 2]. Однако протекающие в растворах процессы комплексообразования, с которыми связано формирование качественного многообразия комплексов, изучены недостаточно. Комплексообразование в водных и водно-органических растворах изучалось в основном методом рН-потенциометрии, который позволил рассчитать константы устойчивости в предположении образования комплексов состава $\text{Ln}(\beta)\text{-diket})_n^{3-n}$ при $n=1-3$ [3, 4].

Исследование комплексообразования неодима с ацетилацетоном спектрографическим методом в водных и водно-метанольных растворах [5, 6] показало, что образуются два изомерных комплекса эквимольного состава $\text{Nd}(\text{AA})_2^{2+}$ и комплекс с двумя лигандами $\text{Nd}(\text{AA})_2^+$.

В настоящей работе исследовано влияние растворителя на комплексообразование в системе NdCl_3 — НАА. В качестве растворителя выбран 75 %-ный диоксаново-водный раствор. Электронные спектры поглощения высокого разрешения снимали на спектрографе ДФС-8-2 (линейная дисперсия $3 \text{ \AA}/\text{мм}$) в области 400—450 нм (переход $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$) с последующей перезаписью на микрофотометре МФ-4 (точность определения максимумов $\pm 0,1$ нм). Для приготовления растворов использовали гидратированный хлорид неодима («х. ч.»), гидроксид калия («х. ч.»), ацетилацетон («ч. д. а.») перегнанный (собиралась фракция 136—138°), диоксан («ч. д. а.»), очищенный по известной методике. Исходные концентрации определяли для неодима трилонометрически, для ацетилацетона — по точной навеске на аналитических весах ВЛР-200. рН растворов измеряли на приборе рН-242 со стеклянным электродом, откалиброванным на 75 %-ные водно-диоксановые растворы [7].

Для исследования готовили три серии растворов: первая — $C_{\text{NdCl}_3} = \text{const}$ (0,02 и 0,1 моль/л); $C_{\text{НАА}} = \text{const}$ (0,6 моль/л); рН 4—6; вторая — $C_{\text{NdCl}_3} = \text{const}$ (0,02 моль/л); рН = const (5,0); $C_{\text{НАА}} = 0,02-0,6$ моль/л; третья — $C_{\text{НАА}} = \text{const}$ (0,4 моль/л); рН = const (5,2); $C_{\text{NdCl}_3} = 0,02-0,6$ моль/л.

Константы устойчивости ($\lg \beta_i$) ацетилацетонатов неодима

μ	$\lg \beta'_1 \pm 0,05$	$\lg \beta''_1 \pm 0,05$	$\lg \beta^{\Sigma}_1 \pm 0,05$	$\lg \beta_2 \pm 0,08$
0,1	6,66	6,74	7,01	12,68
0,5	6,36	6,44	6,70	12,16
0 [10]	7,32	7,40	7,67	13,79

Как видно из рис. 1, во всех спектрах поглощения системы NdCl_3 — НАА — 75 %-ный диоксан наблюдаются полоса акваиона неодима (427,3 нм) [8, 9] и три полосы комплексов (428,0; 429,0; 429,8 нм). Относительная интенсивность полосы акваиона неодима уменьшается, а полос комплексов увеличивается при повышении рН раствора или концентрации ацетилацетона при постоянном рН.

Для определения состава комплексов строили графики зависимости $\lg C_2/C_1$, $\lg C_3/C_1$, $\lg C_4/C_1$ от логарифма концентрации лиганда (рис. 2). Индексы 1—4 относятся к акваиону неодима и комплексам, дающим в спектре полосы 428,0; 429,0; 429,8 нм соответственно. Тангенс угла наклона прямой в данных графиках дает значение n . Было установлено, что комплексы с полосами 428,0; 429,0 нм имеют одина-

ковый состав 1:1 ($\text{Nd}(\text{AA})_2^{2+}$), комплекс с полосой 429,8 нм — 1:2 ($\text{Nd}(\text{AA})_2^+$). Для всех комплексов были рассчитаны константы устойчивости ($\lg \beta_1$). Расчет проводили на вычислительной машине «Электроника ДЗ-28» и по формулам, приведенным в работе [5]. Значения констант приведены в таблице.

Таким образом, в системе NdCl_3 — НАА — 75 %-ный диоксан установлено образование двух форм комплексов эквимольного состава и одного с двумя лигандами. Трис-комплекс в данных условиях экспе-

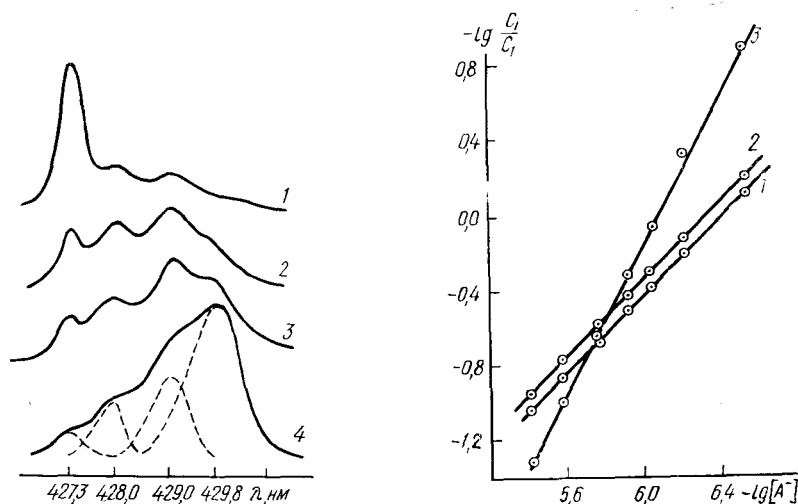


Рис. 1. Спектры поглощения 75 %-ных диоксаново-водных растворов неодиима с ацетил-ацетоном ($C_{\text{NdCl}_3}=0,1$ моль/л; $C_{\text{НАА}}=0,6$ моль/л) при различных значениях рН: 1 — 4,39; 2 — 5,05; 3 — 5,21; 4 — 5,59.

Рис. 2. Графики зависимости $\lg \frac{C_2}{C_1}$ (1), $\lg \frac{C_3}{C_1}$ (2) и $\lg \frac{C_4}{C_1}$ (3) от $\lg [A^-]$ в системе NdCl_3 —НАА—75 %-ный диоксан.

римента в растворе не образуется. При повышении рН растворов наблюдается выпадение осадка, который, по данным анализа, является трис-комплексом.

В работе [8] высказывалось предположение о наличии изомерных комплексов эквимольного состава, которые в области $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ для неодиима и $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ для европия дают две полосы в спектре. Нами было установлено образование двух изомерных комплексов эквимольного состава в системе NdCl_3 — НАА — растворитель (вода [5], 80 %-ный метанол [6], 75 %-ный диоксан). Причем при переходе от воды к 80 %-ному метанолу и 75 %-ному диоксану концентрация поглощающего при 429,0 нм комплекса возрастает, что обусловлено увеличением константы устойчивости этого комплекса в неводных растворителях [6]. На основании этих данных можно предположить, что комплекс эквимольного состава, дающий более длинноволновую полосу, содержит меньшее количество воды. Аналогичные гидратные изомеры известны для трис-ацетилацетонатов РЗЭ $\text{Ln}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ln}(\text{AA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Для того чтобы выяснить, как различается положение полос гидратных изомеров, по известной методике [11] были синтезированы трис-ацетилацетонаты неодиима $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Нами определено содержание воды и металла, а также сняты спектры отражения для данных комплексов. Положение полос в спектрах отражения для тригидрата 430,0 нм, для моногидрата 430,5 нм. Это согласуется с предположением о том, что более длинноволновая полоса в спектрах поглощения моноацетилацетонатов неодиима относится к гидратному изомеру $\text{Nd}(\text{AA})_2^{2+}$, содержащему меньшее количество молекул воды.

1. Richardson M. F., Wagner W. F., Sands D. E. Anhydrous and hydrous rare earth acetylacetonates and their infrared spectra.— *Inorg. Chem.*, 1968, 7, N 12, p. 2495—2500.
2. Мартыненко Л. И., Муравьева И. А., Халмурзиев Н. К. Ацетилацетонаты редкоземельных элементов.— В кн.: *Строение, свойства и применение β-дикетонатов металлов*. М., Наука, 1978, с. 35—38.
3. Grenthe L., Fernelius W. C. Stability relationships among the rare earth acetylacetonates.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, 82, N 24, p. 6258—6260.
4. Жолдаков А. А., Давиденко Н. К. Устойчивость комплексных соединений РЗЭ с ацетилацетоном, дибензоилацетоном и салициловым альдегидом.— *Журн. неорган. химии*, 1968, 13, № 12, с. 3223—3226.
5. Сало Н. И., Дудко В. В., Костромина Н. А. Исследование ацетилацетонатных комплексов неодима в водных растворах.— *Укр. хим. журн.*, 1983, 49, № 5, с. 454—459.
6. Дудко В. В., Костромина Н. А., Сало Н. И. Исследование ацетилацетонатных комплексов неодима в водно-метанольных растворах.— Там же, 1984, 50, № 8, с. 800—804.
7. Van Viter L. G., Haas C. G. Studies of coordination compounds. I. A method for determining thermodynamic equilibrium constants in mixed solvents.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, 75, N 2, p. 451—455.
8. Давиденко Н. К., Горюшко А. Г., Яцимирский К. Б. Спектры и строение β-дикетонатов празеодима, неодима, европия, эрбия в водно-метанольных растворах.— В кн.: *Строение, свойства и применение β-дикетонатов металлов*. М.: Наука, 1978, с. 58—75.
9. Романенко Э. Д., Костромина Н. А. Влияние растворителей на константы устойчивости комплексов неодима и эрбия с некоторыми органическими соединениями.— *Журн. неорган. химии*, 1968, 13, № 7, с. 1840—1847.
10. Money R. W., Davies C. W. The solubility of barium oxalate in aqueous solution.— *J. Chem. Soc.*, 1938, pt. II, p. 2098—2100.
11. Май Л. А., Вевере И. Э., Яунземе И. И. Комплексы лютеция с ацетилацетоном и 2-амино-2-пентан-4-оном.— *Изв. АН ЛатвССР*, 1975, № 3, с. 310—315.

Ин-т общ. и неорган. химии АН УССР, Киев

Поступила 28.06.84

УДК 541.123.21

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИКЕЛЯ (II) С ПИПЕРАЗИНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Е. С. Серета, М. В. Артеменко

Ранее нами был изучен ряд координационных соединений никеля (II) с пиперазином в кристаллическом состоянии [1]. Было интересно проследить за тем, как протекает процесс комплексообразования никеля (II) с пиперазином в растворе.

В качестве объекта исследования выбрана система хлорид никеля (II) — пиперазин — вода. Состав и устойчивость образующихся комплексных соединений в этой системе определялся по методу Бьеррума [2] и методом сдвига равновесия [3]. Как видно из рис. 1, комплексообразование сопровождается только увеличением оптической плотности, а характер спектра изменяется незначительно.

Метод соответственных растворов Бьеррума пригоден при бесцветном ионе металла и лиганде, поэтому в нашем случае необходимо исключить влияние окраски иона никеля (II). Для этого интенсивность окраски измеряли при $\lambda = 660$ нм, когда разница в интенсивности окраски между ионом никеля (II) и его комплексным соединением с пиперазином максимальна. При этой длине волны были определены молярные коэффициенты поглощения для иона никеля (II) E_m (по кривой 1) и для комплекса E_k (по кривой 2), которые используются для расчета интенсивности окраски комплекса. Суммарная оптическая плотность равна:

$$A = l(C_k \cdot E_k + C_m E_m), \quad (1)$$

где C_k и C_m — концентрации комплекса и иона металла соответственно; l — толщина слоя.

Если концентрацию комплекса обозначить через X , а общую концентрацию металла через C_m , то концентрация несвязанного в комп-