

*С. П. НАЗАРБЕКОВА, Х. Т. ШАРИПОВ, Е. А. ДЕЛЪЯРИДИ,
Н. К. САРЫПБЕКОВА, Г. М. АДЫРБЕКОВА, О. Н. ШАКУРСКАЯ, Н. К. МАХМУДОВА*

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ РЗЭ С ПИРАЗИН- И СУКЦИНДИГИДРОКСАМОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Установлено образование комплексов РЗЭ с гидроксамовыми кислотами. Приведены расчетные значения $K_{\text{уст}}$ и термодинамические параметры синтезированных комплексов.

В современной химии редкоземельных элементов (РЗЭ) главное место занимают комплексные соединения. Координационные соединения редкоземельных элементов имеют особенности, которые могут быть успешно использованы при различных методах разделения смесей РЗЭ, а также для получения гидридных соединений последних [1].

Ионы РЗЭ – комплексообразователи средней силы, но их способность проявлять высокие координационные числа, отсутствие строгой избирательности к донорным атомам лигандов обуславливают разнообразие комплексов. Изучить различия в свой-

ствах комплексов: в растворимости, устойчивости, летучести, а затем наиболее полно реализовать эти различия при разделении смесей РЗЭ является актуальной задачей современной координационной химии редкоземельных элементов. С этой целью нами предприняты систематические исследования комплексообразования РЗЭ с гидроксамовыми кислотами.

Первое сообщение по данному направлению освещает особенности комплексообразования лантаноидов с пиразингидроксамовой (ПГК) и сукциндигидроксамовой (СукДГК) кислотами в водных растворах.

Значения констант устойчивости $\lg K_{уст}$ ПГК, СукДГК, их комплексов с РЗЭ и их термодинамические параметры

Объект	$\lg K_{кисл}$		$\lg K_{ср}$		$\lg K_{общ}$		ΔH^0	ΔS^0 , э.е.	ΔG^0 , ккал/моль
	25°C	35°C	25°C	35°C	25°C	35°C			
ПГК	-	-	-	-	7,88	7,75	-5,98	15,08	-41,22
Eu(III)	2,82	3,15	3,03	4,82	7,97	0,85	-15,18	54,03	-14,77
Sm(III)	3,39	3,46	4,97	4,62	8,46	8,18	-7,38	59,52	-15,69
La(III)	3,22	3,49	4,82	4,62	8,04	8,11	-1,24	61,63	-16,83
Ho(III)	3,07	3,29	5,00	4,74	8,03	8,07	-11,26	56,47	-15,26
СукДГК	7,97		11,4						
La(III)	3,20	3,40	7,95	6,41	11,15	9,81	91,97	94,94	-16,72
Sm(III)	3,10	3,25	7,56	6,12	10,66	9,37	6,90	85,0	-16,31
Ho(III)	3,15	3,10	6,66	6,50	9,81	9,60	2,30	68,71	-16,46
Eu(III)	3,13	3,27	6,10	5,01	9,22	8,28	22,53	88,5	-22,29

В литературе [2] имеются сообщения о комплексах РЗЭ с бензгидроксамовой кислотой (БГК).

Изучены процессы комплексообразования La, Sm, Ho, Eu (III) с ПГК и СукДГК в водном растворе методом потенциометрического титрования при 25 и 35°C. Установлено образование кислого и среднего комплексов состава 1:1 (M:L). Приведены значения $K_{уст}$ комплексов и термодинамические параметры.

Процесс изучался методом потенциометрического титрования (иономер ЭВ-74 со стеклянным электродом ЭСЛ 43-07 $E_{ц} \pm 25mV$ 0–40°C) в термостатированной ячейке при 25 и 35°C (термостат $U-10 \pm 0,1$ °C) при постоянном перемешивании с магнитной мешалкой и постоянной ионной силой $I=0,1(KCl)$. Использовали растворы следующих концентраций: $C_M = 8,10^{-4}M$, $C_L = 2,4,10^{-3}M$, $V_0 = 25$ мл.

На кривых потенциометрического титрования имеются два скачка, так же как и на кривой зависимости $\Delta\varphi/\Delta V$ от $V_{тит}$ наблюдаются два максимума, что свидетельствует об образовании двух комплексных соединений M(III) с ПГК. Расчет состава и $K_{уст}$ образующихся комплексов проводили методом Бьеррума по программам, составленным И. Н. Желтваем [3]:

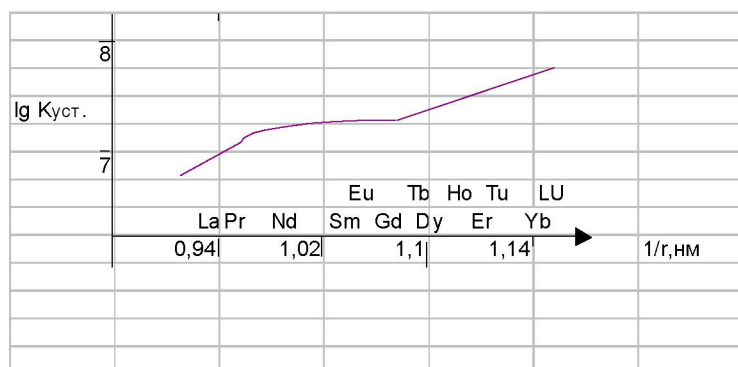
$\lg K_{L1}=7,88$ (25 °C) и $\lg K_{L2}=7,75$ (35 °C).

Нами предположено, что образуются два комплекса состава 1:1 (M:L) – кислый и средний, который затем в области 7,5–9,0(Eu); 1,0–2,4(La); 3,5–7,0(Sm); 2,6–3,2(Ho) выпадает в осадок. Расчетные значения $\lg K_{уст}$ обоих комплексов, а также их термодинамические параметры приведены в таблице.

Изменение энтальпии ΔH^0 при комплексообразовании зависит от разницы в энергиях связи $M-H_2O$ и $M-ПГК$. На изменении энтальпии сказывается нарушение водородных связей, окружающих частицы металла.

Так как значения ΔH^0 La и Sm(III) колеблются от +5 до -5 ккал/моль, можно сделать вывод, что ПГК с этими металлами образует только одну ковалентную связь, тогда как другие лантаноиды – минимум две ковалентные связи с молекулой лиганда. Изменение $\Delta S^0 > 0$ свидетельствует об увеличении энтропии при вытеснении лигандом большого числа молекул воды из гидратной оболочки f-иона. Высокие значения ΔS^0 во всех случаях указывают на:

а) полидентатность ПГК и Сук ДГК при комплексообразовании (в случае La и Sm(III) вторая связь координационная);



Зависимость $K_{уст}$ комплексных соединений лантаноидов с ПГК от атомного радиуса металла-комплексообразователя

б) образование, по крайней мере, одного хелатного цикла (образование каждого хелатного цикла сопровождается положительным изменением энтропии в 16 э.е. на каждый);

в) вытеснение не менее семи молекул воды из первичной гидратной оболочки РЗ-иона (при вытеснении одной молекулы воды выделяется $\approx 5,3$ э.в.).

На рисунке приведена зависимость констант устойчивости комплексов РЗЭ с ПГК от атомного радиуса металла. На кривой явно наблюдается ожидаемый перегиб – «гадолиниевый» всплеск.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Назарбекова С.П.* Комплексообразование гидридов и галогенидов щелочных, щелочноземельных металлов, редкозе-

мельных элементов в диэтиловом эфире и получение чистых веществ: Автореф. дис. д.х.н. Алматы, 2000. 50 С.

2. *Liu Chen-Ying, Sun Perg-Young*//J.Chem.Soc. 1975. V.22. P. 317–321.

3. *Желтбай И.Н.* Расчет констант устойчивости из данных рН-потенциометрического титрования. Комплекс программ для микрокалькулятора «Электроника БЗ-34». М., 1985. 83 с. Деп. в ВИНТИ 17.04.85. № 2561-85.

Резюме

«Сирек кездесетін жер элементтердің пиразин және сунциндигидроксам қышқылдарымен комплекс түзу үрдісі потенциалометриялық титрлеу әдісімен зерттеліп, олардың $K_{\text{тұр}}$ және термодинамикалық параметрлері көрсетілген.

*Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, г.Шымкент
Ташкентский химико-технологический институт, г.Ташкент*

Поступила 14.03.2006 г.