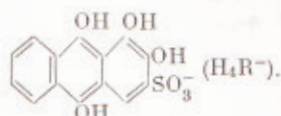


Академик Б. П. НИКОЛЬСКИЙ, В. В. ПАЛЬЧЕВСКИЙ, Н. М. ОКУНЬ

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ III ГРУППЫ
(Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺) С ЛЕЙКОАЛИЗАРИНОМ S**

В литературе отсутствуют данные об образовании комплексов металлов с лейкоализарином S



Вследствие большой чувствительности лейкоализарина S к следам кислорода, эксперимент проводился в специальной герметичной установке (рис. 1) в атмосфере аргона. Рабочие растворы лейкокрасителя ($C = 1,0 \cdot 10^{-5}$ мол/л) получались разбавлением восстановленного в сосуде 1 раствора $C = 1 \cdot 10^{-1}$ мол/л. Растворы солей Al₂(SO₄)₃, Ga(SO₄)₃, In(NO₃)₃ концентрации $C = 1 \cdot 10^{-5}$ мол/л готовились разбавлением исходного раствора $C = 1 \cdot 10^{-2}$ мол/л и обескислороживались в сосуде 5.

Растворы солей металлов и лейкоализарина S в разных соотношениях готовились в ячейке 4 добавлением к раствору соли раствора лейкокрасителя. Величина pH растворов задавалась с помощью хлорной кислоты и ацетатных буферов, а определение pH производилось потенциометрическим методом в ячейке 4. Ионная сила $\mu = 0,1$ поддерживалась добавлением NaClO₄. Через 30 мин. после смещения компонентов часть раствора из ячейки 4 переливалась в предварительно обескислороженную съемную кювету 9. Оптическая плотность раствора измерялась на спектрофотометре СФ-А4 с термостатированной камерой.

В табл. 1 приведены основные характеристики спектров поглощения растворов лейкоализарина S и растворов, содержащих лейкоформу красителя и соответственно катионы Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺ при pH 1,6 и 6. Во всех случаях концентрация ионов металлов в 4 раза превышает концентрацию лейкокрасителя. При pH 1,6 спектры растворов, содержащих лейкоализарин S и ионы металлов, и спектр раствора лейкоализарина S значительно различаются, что по аналогии с комплексами этих же металлов с окисленной формой красителя

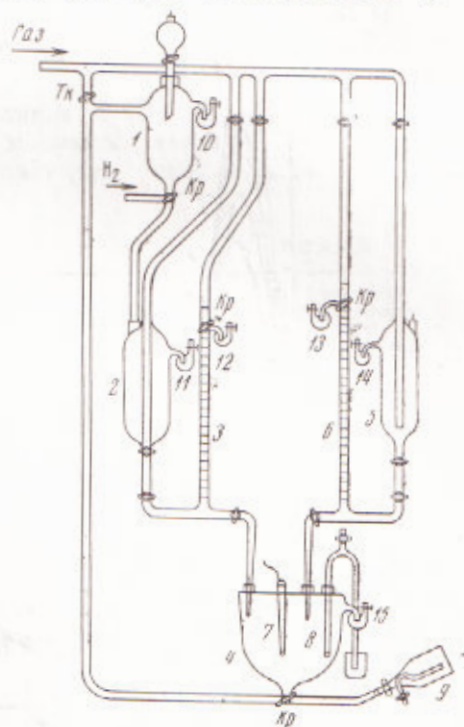
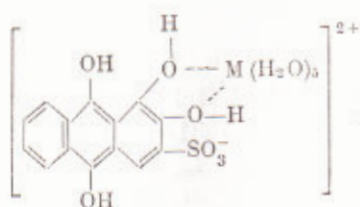


Рис. 1. Общий вид установки: 1 — сосуд для получения восстановленной формы, 2 — сосуд для хранения восстановленной формы, 4 — ячейка, 5 — сосуд для хранения растворов солей, 3, 6 — бюретки, 7 — стеклянный электрод, 8 — соединительный мостик, 9 — кювета, 10—15 — гидравлические затворы отдельных частей установки, Кр — трехходовые краны

(¹) можно объяснить комплексообразованием с анионом H_4R -лейкоализарина S. Образование комплекса предположительно происходит посредством координации аниона H_4R^- через кислороды *o*-дифенольных групп



Соотношение M^{2+} : краситель = 1 : 1 в комплексах было установлено методом молярных отношений (²) и сохранялся во всей исследованной области pH 1 — 6.

Переход к растворам с pH 6,0 вызывает качественное изменение спектров поглощения как растворов лейкоализарина S, так и растворов, содер-

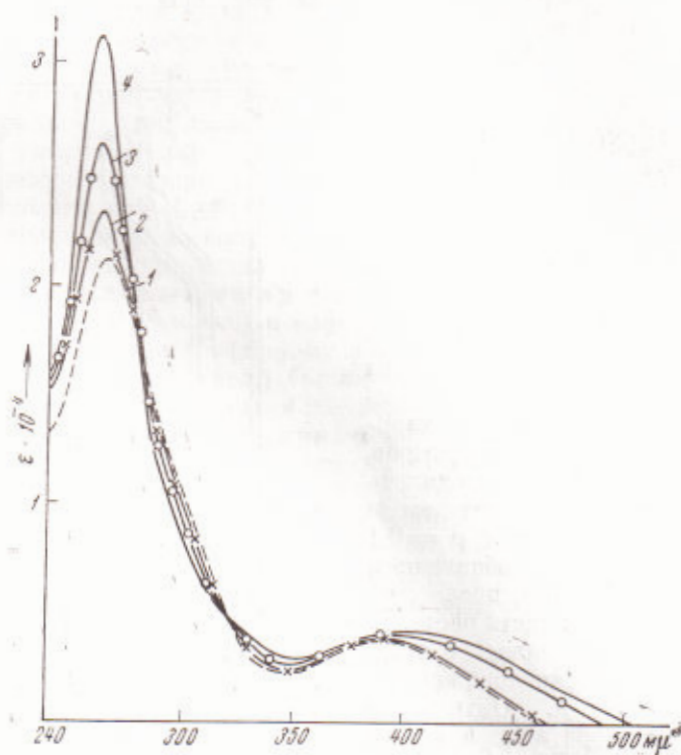


Рис. 2. Спектры поглощения растворов Al^{3+} и лейкоализарина S при разных значениях pH: 1 — 1,5; 2 — 3,45; 3 — 3,7; 4 — 4,2

жащих лейкоализарин S и катионы металлов (см. табл. 1). Для выяснения причин наблюдаемых изменений было исследовано влияние pH на спектры поглощения этих растворов. В качестве примера на рис. 2 приведены спектры поглощения растворов Al^{3+} и лейкоализарина S при четырехкратном избытке ионов Al^{3+} и при различных значениях pH. Увеличение pH от 3,0 до 4,2 вызывает последовательное увеличение интенсивности и смещение полос поглощения, соответствующих комплексу $[Al(H_2O)_5H_4R^-]^{2+}$, и образование новых полос 260 и 410 м μ . При дальнейшем увеличении pH

(до 6,0) спектр остается неизменным. Аналогичная картина наблюдается при рассмотрении кривых поглощения растворов других катионов. Образование изобестических точек λ 282 и 318 м μ семейством кривых поглощения в интервале рН 1,6—4,2 указывает на протекание протолитического процесса в системе. Естественно в соответствии с предположением о координации металлом аниона H_4R^- посредством кислородов *o*-дифенольных групп связать происходящий процесс с диссоциацией одной из этих групп.

Построение кривых зависимости молярного коэффициента поглощения ϵ от рН раствора (рис. 3) также показывает наличие равновесных процессов протолитической диссоциации. Из рис. 3 следует, что диссоциация группы OH в комплексах протекает в более кислых растворах, чем диссоциация лейкоализарина S (3). Таким образом, приведенные экспериментальные данные позволяют считать, что в результате протолитической диссоциации образуются комплексные соединения состава $[M(H_2O)_5H_3R^{2-}]^+$.

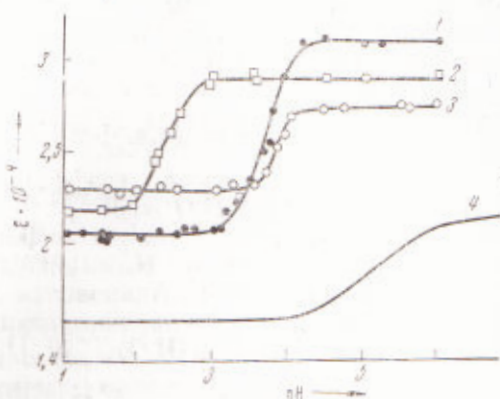


Рис. 3. Зависимости ϵ (рН) растворов, содержащих лейкоализарин S (λ 260 м μ) и ионы Al^{3+} (1), Ga^{3+} (2), In^{3+} (3) и раствор лейкоализарина S (λ 275 м μ) (4)

Таблица 1

Состав соединения	Характеристики спектров поглощения		Логарифм констант устойчивости	Константы протолитической диссоциации рК
	λ , м μ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$		
рН 1,6				
H_4R^-	265	1,92	—	5,2
	380	0,37		
$[Al(H_2O)_5H_4R^-]^{2+}$	265	2,10	6,3	3,6
	395	0,38		
$[Ga(H_2O)_5H_4R^-]^{2+}$	265	2,25	6,2	2,4
	395	0,40		
$[In(H_2O)_5H_4R^-]^{2+}$	265	2,37	7,0	3,8
	395	0,42		
рН 6,0				
H_3R^{2-}	270	2,48	—	—
	390	0,57		
$[Al(H_2O)_5H_3R^{2-}]^+$	260	3,10	7,9	—
	410	0,42		
$[Ga(H_2O)_5H_3R^{2-}]^+$	260	2,92	9,0	—
	410	0,44		
$[In(H_2O)_5H_3R^{2-}]^+$	260	2,83	8,4	—
	410	0,49		

В соответствии с изложенным выше предложена следующая схема процессов, протекающих в исследуемых системах:



$$\alpha_1 = [M(H_2O)_5H_4R^-]^{2+} / [M(H_2O)_6]^{3+} [H_4R^-]; \quad (1)$$



$$K_1 = [M(H_2O)_5H_3R^{2-}]^+ a_H / [M(H_2O)_5H_4R^-]^{2+}, \quad (2)$$

где κ_1 — константа устойчивости комплекса $[M(H_2O)_5H_4R^-]^{2+}$; K_1 — константа протолитической диссоциации комплекса $[M(H_2O)_5H_4R^-]^{2+}$. Процесс (I) можно рассматривать независимо от (II), поскольку в условиях опыта образование комплекса $[M(H_2O)_5H_4R^-]^{2+}$ предшествует и заканчивается раньше, чем наступает протолитическая диссоциация по (II). Тогда уравнение зависимости молярного коэффициента поглощения раствора ϵ при некоторой длине волны от активности ионов водорода a_H имеет вид (4)

$$\epsilon = (a_H \epsilon_1 + \epsilon_2 K_1) / (a_H + K_1), \quad (3)$$

где ϵ_1 и ϵ_2 — молярные коэффициенты поглощения комплексов $[M(H_2O)_5H_4R^-]^{2+}$ и $[M(H_2O)_5H_3R^{2-}]^+$.

В табл. 1 сведены значения логарифмов констант устойчивости κ_1 комплексов металлов с анионом H_4R лейкоализарина S, рассчитанные по методу, предложенному Л. П. Адамовичем (5), а также величины констант протолитической диссоциации, рассчитанные с помощью уравнения (3). Образование комплекса $[M(H_2O)_5H_3R^{2-}]^+$ по схеме:



$$\kappa_3 = [M(H_2O)_5H_3R^{2-}]^+ / [M(H_2O)_6]^{3+} [H_3R^{2-}], \quad (4)$$

где κ_3 — константа устойчивости комплекса $[M(H_2O)_5H_3R^{2-}]^+$ можно представить как сумму трех равновесий (I), (II) и



с известными константами κ_1 , K_1 , K_1' и по формуле

$$\kappa_3 = \kappa_1 K_1' / K_1 \quad (5)$$

рассчитать значения констант устойчивости κ_3 , логарифм которых приведен в табл. 1.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
11 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. П. Никольский, Н. М. Окунь и др., Вести. Ленингр. ун-в., в. 1, № 2 (1971). ² Ф. Россотти, Х. Россотти, Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах, 1965, стр. 324. ³ Б. П. Никольский, Н. М. Асадулина и др., ДАН, 193, 1332 (1970). ⁴ Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, В кн. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений, 1964, стр. 74. ⁵ Л. П. Адамович, ЖНХ, 4, 1552 (1959).