

В. Ф. ЧУВАЕВ, академик Викт. И. СПИЦЫН,  
Л. В. АНАНЬЕВА, И. И. СНЕЖКО

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ГИДРАТНОЙ ВОДЫ  
В ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТЕ АЛЮМИНИЯ

Этилендиаминтетраацетат алюминия в нейтральных водных растворах титруется щелочью как одноосновная кислота (1). Высушивание кристаллогидрата  $K[AlA] \cdot 2H_2O$  \* при  $110^\circ C$  приводит к получению моногидрата, прочно удерживающего воду. На этом основании предполагалось, что одна молекула воды входит во внутреннюю координационную сферу

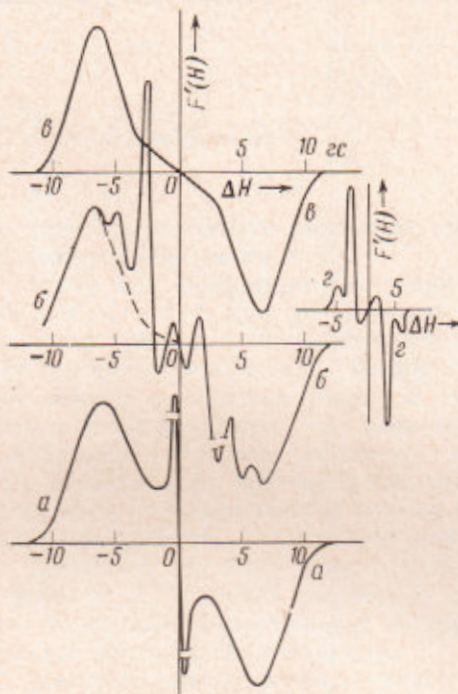


Рис. 1. Первые производные линий поглощения в комплексонатах алюминия при  $20^\circ C$ . а —  $K[AlA] \cdot 2H_2O$ ; б —  $K[AlA] \cdot H_2O$  (пунктиром показано разделение спектра на компоненты). Справа дана линия воды, полученная вычитанием спектра Iв из спектра Iб; в —  $K[AlA]$  (безводный)

воды. Целью настоящей работы было проверить методом п.м.р. справедливость заключений, сделанных на основании данных термогравиметрии (1, 2) и рН-метрии (1).

\*  $A^{4-}$  — кислотный остаток этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА),  $H_4A$ .

этилендиаминтетраацетата алюминия (1). Позднее было показано (2), что кристаллогидрат  $Rb[AlA] \cdot 2H_2O$  содержит только внешнесферную воду, причем обе молекулы воды равноценны по положению. Оказалось (3), что при быстром нагревании обе молекулы воды отщепляются одновременно. Однако, если медленно нагревать образец  $M^I[AlA] \cdot 2H_2O$ , происходит его структурная перестройка, фиксируемая методом рентгенофазового анализа. В результате одна молекула воды оказывается в особом положении и отщепляется при более высокой температуре, чем первая (3). Таким образом, «особая» вода (1) появляется только после термической обработки исходного кристаллогидрата. Можно предположить, что «особая» вода входит в координационную сферу алюминия. Изучение процесса образования гидроксокомплексоната алюминия (1) подтверждает справедливость гипотезы (1, 2) о вхождении только одной молекулы воды в координационную сферу  $[AlA]^-$ , растворенного в воде.

Таким образом, есть основание предполагать, что термическая обработка кристаллогидратов  $M^I[AlA] \cdot 2H_2O$  вызывает изменение состояния воды и появление внутрисферной

Синтез и анализ  $K[AlA] \cdot 2H_2O$  проводили по методике (\*). Моногидрат  $K[AlA] \cdot H_2O$  получали высушиванием дигидрата при  $110^\circ$ , безводный препарат  $K[AlA]$  — обезвоживанием моногидрата при  $165^\circ$ . Запись спектров протонного магнитного резонанса проводилась на спектрометре я.м.р. широких линий в Институте физической химии АН СССР. Использовался температурный интервал от  $-40^\circ$  до  $+160^\circ$  ( $\pm 1^\circ$ ). На рис. 1 даны первые производные линий поглощения п.м.р. изученных препаратов при  $+20^\circ$ . Спектр моногидрата (рис. 1б) резко отличается от спектра дигидрата и безводного комплекса.

Сравнение спектров рис. 1б и в показывает, что на линию поглощения протонов группы  $CH_2$  в  $K[AlA] \cdot H_2O$  накладывается дублет с шириной  $\delta H \approx 6$  гс. Второй момент  $\Delta \bar{H}^2$  этой линии определен по обычной методике (\*\*) и равен  $5$  гс<sup>2</sup>. Интегральная интенсивность дублета в общем спектре составляет примерно  $14\%$ , что соответствует двум протонам от общего их числа в комплексе. При нагревании образца  $K[AlA] \cdot H_2O$  его спектр (рис. 1б) не меняется вплоть до температуры дегидратации. Потеря молекулы воды сопровождается исчезновением дублета (рис. 1в). Таким образом, наблюдаемую линию дают два протона молекулы воды из  $K[AlA] \cdot H_2O$ .

Известно (\*\*), что спектр п.м.р. молекул воды, жестко фиксированных в структуре гидратов, представляет собой дублет с шириной  $12$  гс и вторым моментом порядка  $20$  гс<sup>2</sup>. Дублет в спектре  $K[AlA] \cdot H_2O$  при  $20^\circ$  имеет ширину вдвое, а второй момент вчетверо меньшую значений жесткой решетки. Как показано в работе (\*\*), вращение межпротонного вектора изолированной пары спинов ( $J = 1/2$ ) относительно оси, перпендикулярной ему и делящей расстояние Н—Н пополам, приводит именно к такому изменению параметров спектра. Дублетная форма спектра при этом сохраняется.

Действительно, при понижении температуры в спектрах п.м.р. гидрата  $K[AlA] \cdot H_2O$  наблюдается постепенное затормаживание движения молекул воды (рис. 2А). При охлаждении ниже  $-20^\circ$  интенсивность дублета быстро уменьшается. При  $-40^\circ$  дублетная линия полностью исчезает, так как уширение линии воды в результате потери подвижности молекул воды маскирует ее в общем спектре групп  $CH_2$ , имеющих больший вес в структуре комплекса. Последним фактором объясняется и незначительная разница величины вторых моментов ( $\Delta \bar{H}^2 = 16 \pm 1$  гс<sup>2</sup>) спектров рис. 1.

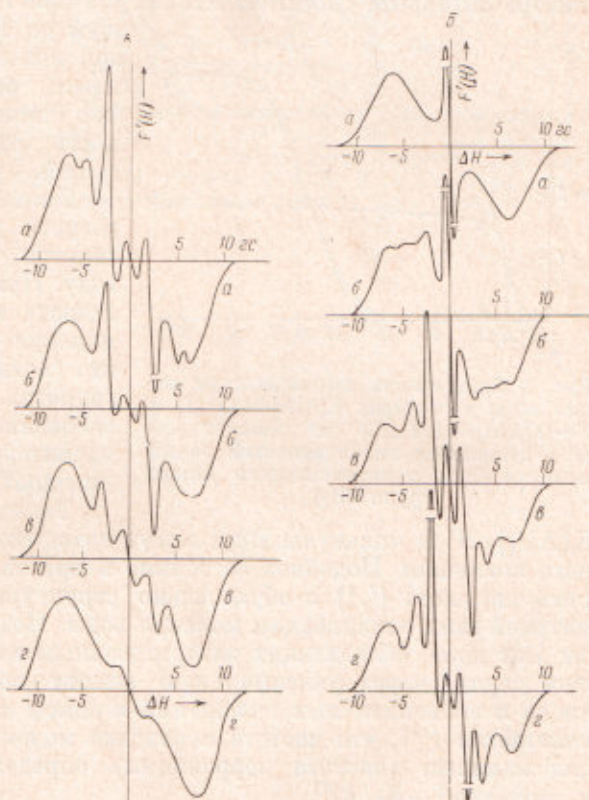


Рис. 2. Изменение формы спектров в зависимости от температуры. А — для моногидрата  $K[AlA] \cdot H_2O$ ; а — при  $20^\circ$ , б — при  $-18^\circ$ , в — при  $-30^\circ$ , г — при  $-38^\circ$  С; Б — для дигидрата  $K[AlA] \cdot 2H_2O$ : а —  $+20^\circ$ ,

Наблюдаемые изменения спектров (рис. 2А) в области перехода мы характеризуем отношением амплитуд дублета и линии группы  $\text{CH}_2$  ( $A = A_1/A_2$ ). Поскольку ширина дублетной линии постоянна, ее интенсивность характеризует степень завершенности перехода: вращательное — заторможенное состояние молекул воды. Аналогичный переход наблюдается и в спектрах дигидрата  $\text{K}[\text{AlA}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (рис. 2Б), однако происходит он при более высокой температуре. На рис. 3 приведена зависимость  $A = f(t)$  для моно- и дигидрата. Как следует из рис. 2Б и 3, дублет в спектре дигидрата достигает максимума при  $70^\circ$ , не изменяясь в дальнейшем до  $110^\circ$ . Интенсивность дублетной линии дигидрата соответственно вдвое больше, чем моногидрата. Это также подтверждает правильность отнесения рассматриваемых линий.

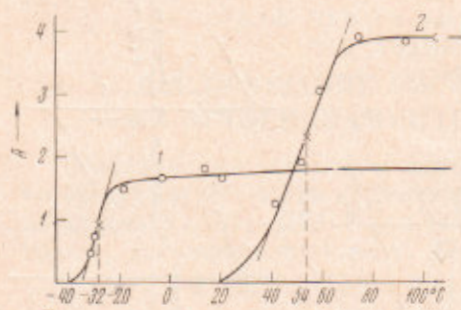


Рис. 3. Зависимость интенсивности линии воды в спектрах  $\text{K}[\text{AlA}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (1) и  $\text{K}[\text{AlA}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2) от температуры ( $A$  — отношение интенсивностей линий молекул воды к интенсивности линии группы  $\text{CH}_2$ )

Если образец дигидрата быстро нагреть до  $110\text{--}120^\circ$ , то дублет в спектре исчезает — образец теряет воду. При медленном нагревании дигидрата и выдержке при  $110^\circ$  линия молекул воды уменьшается вдвое, что соответствует образованию моногидрата. Эти наблюдения полностью совпадают с выводами работы (3) о характере структурной перестройки дигидрата.

Таким образом, в комплексах  $\text{K}[\text{AlA}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  молекулы воды могут находиться в состоянии заторможенного вращения. Подобное состояние в кристаллогидратах встречается достаточно часто (7, 8) и обусловлено структурными особенностями и симметрией мест локализации молекул воды. Потенциальная энергия молекулы или иона, обладающих заторможенным движением, выражается в общем случае через максимальную высоту потенциального барьера  $E_0$  и число  $n$  эквивалентных положений в одном периоде вращения (9). Предполагается (10), что частота переходов молекулы между  $n$  равновесными положениями (частота корреляции) определяется энергией активации  $\nu_c = \nu_0 \exp[-E_0/kT]$ .

Величины  $\nu_c$ ,  $\nu_0$  и  $E_0$  можно определить по зависимости  $\delta H$  или  $\Delta H^2$  от температуры (5, 10).

В рассматриваемом нами случае переход в состоянии молекул воды удобно фиксировать указанным выше способом через величину  $A$ . Поэтому для определения потенциального барьера мы воспользовались приближенной формулой  $E_0$  (ккал/моль)  $\approx 37 T_c$  (11), где  $T_c$  — температура начала перехода в градусах Кельвина. Для  $\text{K}[\text{AlA}]\cdot\text{H}_2\text{O}$   $E_0 = 9$  ккал/моль, для  $\text{K}[\text{AlA}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $E_0 = 12$  ккал/моль. Следовательно, удаление одной молекулы воды ощутимо понижает барьер вращения для остающейся воды. Интересно, что одновременно увеличивается температура дегидратации, т. е. прочность связи молекул воды возрастает. Если молекула воды в  $\text{K}[\text{AlA}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  переходит в более близкую координационную сферу алюминия, то ион — дипольное взаимодействие  $\text{Al}-\text{OH}_2$  увеличивается. Вероятно, это взаимодействие ответственно в основном за повышение температуры дегидратации. В то же время, потенциальный барьер вращения молекул воды относительно направления  $\text{Al}-\text{OH}_2$  зависит главным образом от числа и расположения акцепторов  $H$ -связей в плоскости, ортогональной этому направлению. Не исключена возможность, что сближение кислородного атома воды и алюминия сопровождается увеличением длины водородных связей с ближайшими атомами кислорода или азота ЭДТА.

Благодаря этому мы фиксируем понижение  $T_c$  моногидрата в сравнении с дигидратом.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
4 III 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> G. Schwarzenbach, W. Biedermann, *Helv. chim. acta*, **31**, 459 (1948).  
<sup>2</sup> Т. Н. Полюнова, Н. П. Бельская и др., *ЖСХ*, **11**, 164 (1970). <sup>3</sup> Л. И. Мар-  
тыненко, Н. И. Печурова и др., *ЖНХ*, **14**, 3005 (1969). <sup>4</sup> K. Saito, H. Ter-  
gey, *J. Chem. Soc.*, 1956, 4701. <sup>5</sup> А. Лёше, Ядерная индукция, ИЛ, 1963. <sup>6</sup> H. S.  
Gutowsky, G. E. Pake, *J. Chem. Phys.*, **18**, 162 (1950). <sup>7</sup> В. Ф. Чуваев, Р. Л.  
Давидович, Ю. А. Буслаев, Сборн. Радиоспектроскопические и квантовохимиче-  
ские методы в структурных исследованиях, «Наука», 1967, стр. 208. <sup>8</sup> С. Г. Рабу-  
да, А. Г. Луидин, *ЖЭТФ*, **55**, 1066 (1968). <sup>9</sup> С. Глесстон, Теоретическая хи-  
мия, ИЛ, 1950. <sup>10</sup> N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, *Phys. Rev.*,  
**73**, 679 (1948). <sup>11</sup> Дж. С. Уо, Э. И. Федин, *Физ. тверд. тела*, **4**, 2233 (1962).