

УДК 541.49+547.466+543.253+543.42

ХИМИЯ

Н. И. СНЕЖКО, Л. В. АНАНЬЕВА, Н. И. ПЕЧУРОВА, Л. И. МАРТЫНЕНКО,
академик Викт. И. СПИЦЫН

**ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ГИДРАТАЦИИ ИОНА МЕТАЛЛА
В ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТАХ ЖЕЛЕЗА (III), ХРОМА (III)
И АЛЮМИНИЯ (III) ПО pH-МЕТРИЧЕСКИМ ДАННЫМ**

В настоящее время нет хорошо разработанных экспериментальных методов, которые позволяли бы сделать заключение о вхождении воды во внутреннюю координационную сферу комплексных соединений, в частности комплексонатов металлов. Данные термогравиметрии допускают неоднозначность их толкования (¹, ²), а получение рентгеноструктурных данных не всегда возможно и связано с большой затратой времени. С этой

Таблица 1

Значения констант образования гидросокомплексонатов Fe (III), Al (III) и Cr (III), рассчитанные из кривых pH-метрического титрования

[Me ^{III} A] ⁻	Исходная концентрация [Me ^{III} A] ⁻ , мол/л	K _{обр} ([Me ^{III} A(OH)] ²⁻)
[FeA] ⁻	0,1000	(6,5±0,6)·10 ⁻⁸
	0,0410	(4,9±0,7)·10 ⁻⁸
	0,0168	(3,7±0,4)·10 ⁻⁸
	0,0100	(3,2±0,2)·10 ⁻⁸
[AlA] ⁻	0,1000	(1,4±0,1)·10 ⁻⁶
	0,0100	(1,5±0,1)·10 ⁻⁶
[CrA] ⁻	0,1000	(3,9±0,5)·10 ⁻⁸
	0,0100	(3,6±0,2)·10 ⁻⁸

точки зрения анализ процесса pH-титрования щелочью, при котором образуются гидросокомплексонаты металлов, в частности гидросоэтилендиаминтетраацетаты [FeA(OH)]²⁻, [CrA(OH)]²⁻ и [AlA·(OH)]²⁻ (A⁴⁻ — кислотный остаток этилендиаминтетрауксусной кислоты) может дать возможность оценить количество «внутрисферной» воды. Согласно Шварценбаху (³),

вода, входящая во внутреннюю сферу комплексонатов металлов, обладает повышенными кислотными свойствами и при добавлении щелочи титруется, в результате чего возникают гидросокомплексонаты.

В предлагаемой работе на примере комплексонатов Fe(III), Cr(III) и Al(III) показано, что процесс образования гидросокомплексонатов сопровождается полимеризацией только в том случае, когда во внутреннюю сферу комплексоната входит больше одной молекулы воды. Сформулированы качественные критерии, используя которые можно сделать заключение о протекании в растворе полимеризации или об отсутствии ее. Показано, что образование димерных гидросокомплексонатов характерно для этилендиаминтетраацетатов металлов, содержащих во внутренней сфере две молекулы воды, тогда как соединения с одной внутрисферной молекулой воды не полимеризуются. Выводы из pH-метрических данных подтверждены спектрофотометрическими измерениями.

Исследование вели методом pH-метрического титрования на приборе ЛПУ-01. В качестве объектов исследования были взяты следующие этилендиаминтетраацетаты: KAlA·2H₂O, KCrA·2H₂O и NaFeA·3H₂O. Синтез их проводили по методикам, описанным в работах (⁴, ⁵). Растворы указанных соединений готовили по точной навеске воздушно-сухих препаратов. Для приготовления растворов использовали воду без CO₂ (pH 6).

Ионную силу создавали раствором 0,1 N KCl ($\mu = 0,1$). Растворы термостатировали при температуре $20 \pm 0,5^\circ$. Спектрофотометрическое исследование проводили на спектрофотометре СФ-4А. Спектры снимали в той области рН, где процент гидроксокомплексонатов был близок к 100%.

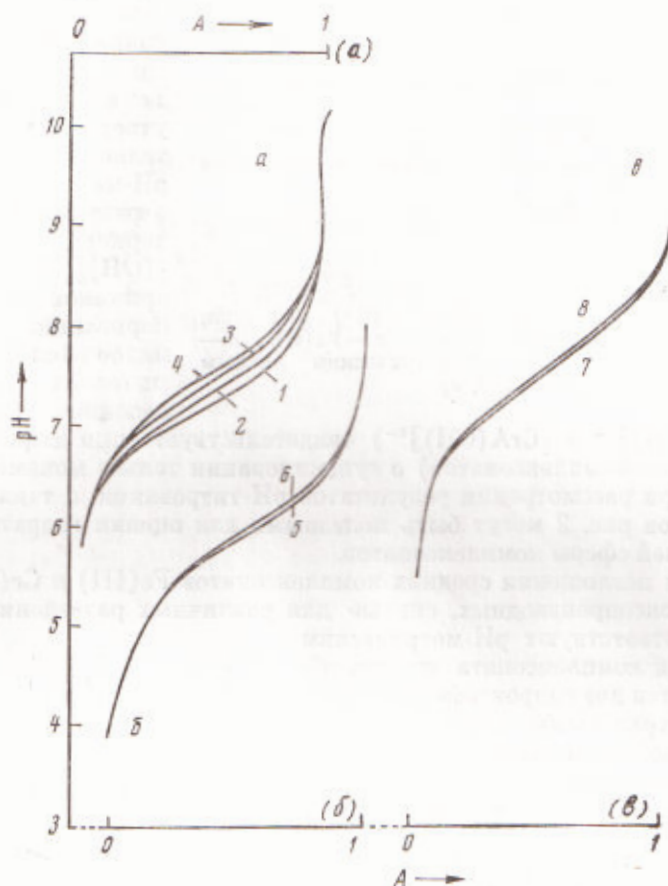


Рис. 1. Кривые рН-метрического титрования при 20° и $\mu = 0,1$ (KCl) растворов Na[FeA] (а), K[AlA] (б), K[CrA] (в) с концентрацией 0,1 мол/л (1, 5, 7), 0,01 мол/л (4, 6, 8), 0,041 мол/л (2) и 0,0168 мол/л (3). $A = \text{KOH}/[\text{MeA}]^-$ (мол.)

На рис. 1 приведены результаты рН-метрического титрования водных растворов этилендиаминтетраацетатов Fe(III), Cr(III) и Al(III) при сильно изменяющемся разведении. Расчет констант образования гидроксокомплексонатов ⁽³⁾ по рН-метрическим кривым, соответствующим минимальному и максимальному разведениям, показал (табл. 1), что в случае комплексонатов Cr(III) и Al(III) сходимость величин $K_{\text{оср}}$ для этих разведений вполне удовлетворительна, тогда как для комплексоната Fe(III) наблюдается заметное расхождение величин $K_{\text{оср}}$ с разведением (разница в поведении $[\text{FeA}(\text{OH})]^{2-}$, с одной стороны, и $[\text{AlA}(\text{OH})]^{2-}$ или $[\text{CrA}(\text{OH})]^{2-}$ — с другой, хорошо заметна — см. рис. 1).

Из данных ⁽³⁾ следует, что гидроксоэтилендиаминтетраацетат Fe(III) образует димеры $[\text{FeA}(\text{OH})]_2^{4-}$.

Зависимость $[\text{H}^+](T_{\text{он}} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-])/[\text{FeA}^-]$ от $2[\text{FeA}^-][\text{H}^+]$ (рис. 2а), построенная нами по данным рис. 1а, описывается прямой наклонной линией в хорошем соответствии с ⁽³⁾. Для гидроксокомплексонатов Al(III) и Cr(III) аналогичная зависимость (рис. 2б, в) также ока-

зальсь прямолинейной. Однако прямые, выражающие зависимость $[H^+](T_{OH} + [H^+] - [OH^-])/[MeA^-]$ от $2[MeA^-]/[H^+]$, в данном случае

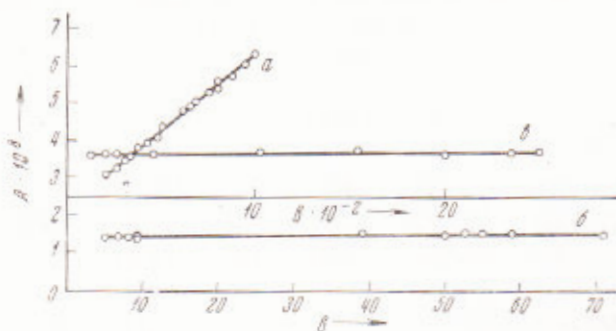
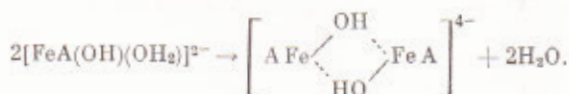


Рис. 2. График зависимости $[H^+](T_{OH} + [H^+] - [OH^-])/[MeA^-]$ (A) от $2[MeA^-]/[H^+]$ (B) для гидроксоэтилендиаминтетраацетатов. а — Fe(III), б — Al(III), в — Cr(III) (по рН-метрическим данным рис. 1а, б, в)

для $[AlA(OH)]^{2-}$ и $[CrA(OH)]^{2-}$ свидетельствует (при данной устойчивости гидроксокомплексонатов) о существовании только мономеров. Такой критерий при рассмотрении результатов рН-титрования, а также построенные графики рис. 2 могут быть полезными для оценки гидратного состава внутренней сферы комплексонатов.

Спектры поглощения средних комплексонатов Fe(III) и Cr(III), а также их гидроксопроизводных, снятые для различных разведений (рис. 3), хорошо соответствуют рН-метрическим данным: для комплексоната железа обнаруживаются две гидроксоформы с разными спектральными характеристиками, а для комплексоната хрома — только одна. Очевидно, что полоса поглощения с λ_{max} 470 мк, проявляющаяся в спектре более разбавленного раствора, принадлежит мономеру $[FeA(OH)]^{2-}$, а полоса λ_{max} 480 мк, проявляющаяся в спектре более концентрированного раствора, — димеру $[FeA(OH)]_2^{4-}$. В самом деле, то обстоятельство, что комплексонаты железа подвергаются димеризации, тогда как гидроксопроизводные $[CrA(OH)]^{2-}$ и $[AlA(OH)]^{2-}$ мономерны, может быть объяснено тем, что этилендиаминтетраацетат железа в водных растворах (2, 6) включает две молекулы воды в координационную сферу, тогда как хром и алюминий (1) — только одну молекулу воды. Вероятно, одна из молекул воды в координационной сфере комплексоната железа при добавлении щелочи превращается в гидроксил, тогда как вторая молекула воды в $[FeA(OH)(OH_2)]^{2-}$ замещается на гидроксил другой молекулы мономерного гидроксокомплексоната железа. Таким образом, имеет место процесс:



параллельны оси абсцисс. Это обстоятельство указывает на отсутствие полимеризации гидроксокомплексонатов хрома и алюминия. Таким образом, можно утверждать, что значительное расхождение рН-метрических кривых с разведением (характерное для $[FeA \cdot (OH)]^{2-}$) имеет своей причиной процесс полимеризации. Напротив, малое смещение рН-метрических кривых с разведением (характерное

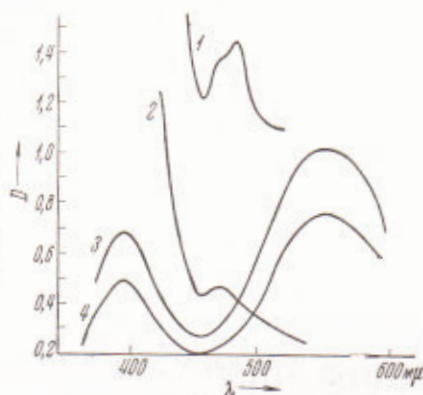


Рис. 3. Спектры поглощения растворов гидроксоэтилендиаминтетраацетатов (20°, $\mu = 0,1$). Растворы $Na[FeA(OH)]^-$ с рН 9,15 и концентрацией 0,1 мол/л (1) и 0,002 мол/л (2). Растворы $K[CrA(OH)]^-$ с рН 7,30 и концентрацией 0,1 мол/л (3) и 0,005 мол/л (4)

Наличие в координационной сфере растворенных в воде этилендиаминтетраацетатов алюминия и хрома только одной молекулы воды делает невозможной димеризацию их гидроксопроизводных. Этот вывод прекрасно согласуется со структурными и термогравиметрическими данными (1, 2). Таким образом, анализ рН-метрических кривых в благоприятных случаях позволяет делать выводы не только о наличии внутрисферной воды в комплексонах металлов, но и о ее количестве.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
25 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. И. Мартыненко, Н. И. Печурова и др., *ЖНХ*, **14**, 11, 3005 (1969).
² Л. И. Мартыненко, Н. И. Печурова и др., *Изв. АН СССР, сер. химия*, **1970**, № 12. ³ G. Schwarzenbach, J. Heller, *Helv. chim. acta*, **34**, 576 (1951).
⁴ K. Saito, H. Terrey, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 4781. ⁵ R. L. Custafson, A. E. Martell, *J. Phys. Chem.*, **67**, 576 (1963). ⁶ M. D. Lind, M. J. Hamor et al., *Inorg. Chem.*, **3**, № 1 (1964). ⁷ Т. Н. Полюнова, Н. П. Бельская и др., *ЖСХ*, **11**, 164 (1970).