

Академик Б. П. НИКОЛЬСКИЙ, А. В. КАЛЯМИН, В. А. КУВШИНОВ,
В. В. ПАЛЬЧЕВСКИЙ, С. Б. ТОМИЛОВ, Х. М. ЯКУБОВ

**ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИЯДЕРНОГО И ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНОГО
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕТОДОМ Я. Г. Р. СПЕКТРОСКОПИИ**

Изучение процессов комплексообразования в растворах методом я.г.р. спектроскопии становится возможным, если удастся предотвратить раздельную кристаллизацию компонентов раствора при замораживании, т. е. перевести жидкий раствор в стеклообразное состояние. Последнее в водных растворах можно осуществить, применяя добавки глицерина и обеспечив быстрое охлаждение (1). В настоящей работе метод я.г.р. спектроскопии использован для изучения комплексообразования в системах Fe(III) — НА — H₂O и Fe(III) — Cr(III) — НА — H₂O, где НА — CH₃COOH. В первой системе установлено существование в широком интервале pH и концентрации кислоты прочного трехъядерного комплекса Fe₃A₆(OH)₂⁺ (2).

Во второй системе при соблюдении определенных условий приготовления растворов образуется гетерополиядерный комплекс, в котором Fe : Cr = 1 : 2 (3). В качестве исходной соли применялся перхлорат Fe(III), обогащенный до 80% по изотопу ⁵⁷Fe. Концентрация глицерина (0,4 M) и ионная сила (μ=1) поддерживались постоянными во всех растворах. Измерения pH растворов проводились при 298° K. Я.г.р. спектры всех поглотителей регистрировались при 78° K с источником ⁵⁷Co(Cu) при той же температуре. Толщина поглотителей была одинаковой (~0,3 мг ⁵⁷Fe/см²). Изомерные сдвиги приведены относительно металлического железа. С целью изучения комплексообразования Fe(III) в уксусноводных растворах получены я.г.р. спектры растворов, различающихся значениями pH. На рис. 1 приведены наиболее характерные из них. Сложный магнитный спектр сверхтонкой

Т а б л и ц а 1

pH	δ, мм/сек	Δ, мм/сек	Γ ^{1/2} , мм/сек	S, отн. ед.
0,60	0,39±0,05	0,53±0,05	0,39±0,05	0,20±0,02
0,80	0,39±0,05	0,55±0,05	0,40±0,05	0,54±0,05
1,00	0,39±0,05	0,55±0,05	0,40±0,05	0,63±0,06
1,50	0,39±0,03	0,56±0,03	0,42±0,03	1,00±0,10
1,95	0,39±0,03	0,56±0,03	0,42±0,03	1,10±0,10
2,58	0,39±0,03	0,56±0,03	0,40±0,03	0,90±0,10
3,00	0,39±0,03	0,58±0,03	0,42±0,03	1,00±0,10
3,17	0,39±0,03	0,59±0,03	0,41±0,03	0,96±0,10
3,40	0,40±0,03	0,60±0,03	0,40±0,03	1,60±0,10
3,60	0,40±0,03	0,61±0,03	0,41±0,03	0,93±0,10
3,80	0,40±0,03	0,63±0,03	0,41±0,03	1,01±0,10
4,00	0,40±0,03	0,65±0,03	0,40±0,03	1,06±0,10

структуры (с.т.с.), наблюдающийся в растворах, pH которых лежит в пределах 0,0—1,5, обусловлен присутствием парамагнитного гексааквакомплекса Fe(III). Начиная с pH 0,5 в спектрах появляется дублет, интенсивность которого возрастает при увеличении pH, тогда как интенсивность с.т.с. падает. В интервале pH 1,5—4,0 в спектрах остается только дублет. Величины изомерного сдвига (δ), квадрупольного расщепления, определенного

как расстояние между центрами линий (Δ), ширины линий ($\Gamma_{1/2}$) и площади дублета (S) (см. табл. 1) не зависят от времени выстаивания (до 25 суток) растворов перед замораживанием. Появление дублета мы связываем с образованием комплексов Fe(III), из которых при $\text{pH} > 1,5$ доминирует $\text{Fe}_3\text{A}_6(\text{OH})_2^+$. Об этом свидетельствует постоянство параметров спектров в интервале $\text{pH} 1,5-3,0$ и хорошее согласие их с параметрами спектров кри-

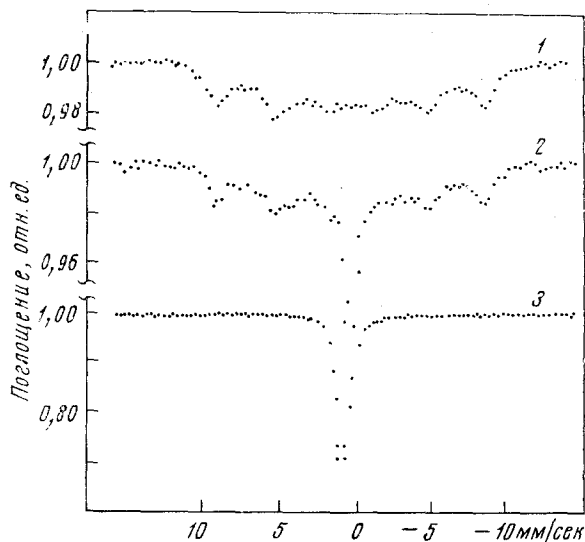


Рис. 1. Я.г.р. спектры уксусноводных растворов Fe(III) при 78°K . Состав: $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 3,0 \text{ M}$; $[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3] = 3,37 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; значения pH : 1 - 0,0; 2 - 0,60; 3 - 1,50

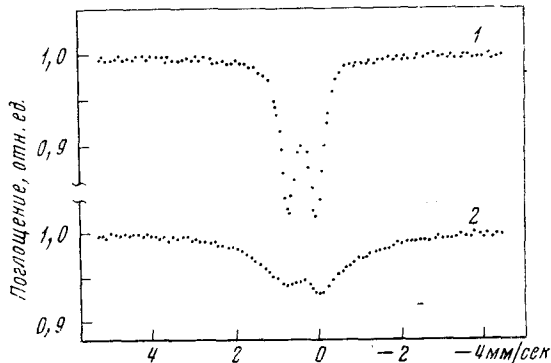


Рис. 2. Временная зависимость формы я.г.р. спектра раствора состава: $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 3,0 \text{ M}$; $[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3] = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $\text{pH} 4,0$. Время выстаивания: 1 - 0,5 час.; 2 - 10 час.

сталлических соединений, содержащих в своем составе указанный трехъядерный катион (⁴). Небольшое возрастание величины квадрупольного расщепления в интервале $\text{pH} 3,0-4,0$, при постоянстве остальных параметров спектров, по-видимому, указывает на образование внешнесферного комплекса $\text{Fe}_3\text{A}_7(\text{OH})_2$, существование которого в этой области составов раствора показано методом окислительного потенциала (⁵). Скорректированные на фон и отнесенные к единице массы поглотителя суммарные площади спектров во всем изученном интервале pH остаются постоянными и одинаковыми в пределах точности определения ($\pm 10\%$). Поэтому коэффи-

коэффициенты безотдачного поглощения гексааквакомплекса Fe(III) , $\text{Fe}_3\text{A}_6(\text{OH})_2^+$ и $\text{Fe}_3\text{A}_7(\text{OH})_2$ в первом приближении можно считать одинаковыми. Это дает возможность оценить величины констант образования комплексов (6). Константа образования $\text{Fe}_3\text{A}_6(\text{OH})_2^+$ найдена равной $\beta_{362} = [\text{Fe}_3\text{A}_6(\text{OH})_2^+] \cdot a_H^2 \cdot [\text{Fe}^{3+}]^{-3} \cdot [\text{A}^-]^{-6} = (3 \pm 2) \cdot 10^{19}$.

Анализ зависимости квадрупольного расщепления от pH позволил найти значение pH, при котором концентрации трехъядерного катиона и внешнесферного комплекса равны, и рассчитать константу образования последнего $\kappa = [\text{Fe}_3\text{A}_7(\text{OH})_2] \cdot [\text{Fe}_3\text{A}_6(\text{OH})_2^+]^{-1} \cdot [\text{A}^-]^{-1} = 3$. Для получения раствора гетерополиядерного комплекса Cr(III) вводился в уксусноводный раствор Fe(III) в виде гексааквакомплекса (раствор $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ в 0,1 M HClO_4 (3)). Образование гетерополиядерного комплекса проявляется в существенном изменении формы я.г.р. спектра (рис. 2). В начальный момент сохраняется спектр раствора трехъядерного комплекса. По мере выстаивания раствора линии дублета значительно уширяются и становятся асимметричными, квадрупольное расщепление увеличивается, амплитуды линий уменьшаются. Однако изомерный сдвиг и площадь спектра не изменяются. Последнее указывает на близость коэффициентов безотдачного поглощения трехъядерного комплекса Fe(III) и гетерополиядерного соединения. Экспериментальный спектр представляет собой суперпозицию спектров двух комплексов Fe(III) с близкими положениями линий. Анализ зависимости амплитуд линий от состава раствора позволил определить отношение числа атомов железа и хрома в гетерополиядерном комплексе. Для этого была приготовлена серия растворов, в которой концентрация железа поддерживалась постоянной, а концентрация хрома изменялась. Все растворы выстаивались перед замораживанием в течение 10 час. Спектры регистрировались в одинаковых геометрических условиях. Амплитуды линий (ϵ) рассчитывали по формуле:

$$\epsilon = (N_\infty - N_{\max}) (N_\infty - N_\phi)^{-1} m^{-1} \cdot 100,$$

где N_∞ — скорость счета в отсутствие резонансного поглощения, N_{\max} — скорость счета в максимуме резонансного поглощения, N_ϕ — скорость счета фоновых гамма-квантов, m — масса поглотителя. График зависимости ϵ от $[\text{Cr(III)}/\text{Fe(III)}]$ (рис. 3) представляет собой кривую с изломом в точке, где молярное отношение хрома и железа в растворе, равное двум, соответствует их отношению в комплексе, что согласуется с результатами потенциометрического определения (3). При растворении соли $\text{Cr}_3\text{A}_6(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в уксусноводном растворе, содержащем комплекс $\text{Fe}_3\text{A}_6(\text{OH})_2^+$, образования гетерополиядерного соединения не наблюдается. Параметры спектров свежеприготовленного и выстоянного в течение 10 час. раствора одинаковы и совпадают с параметрами спектра раствора того же состава, но без хрома. Это подтверждает заключение об инертности формы $\text{Cr}_3\text{A}_6(\text{OH})_2^+$ в отношении реакции гетерополиядерного комплексообразования (7). Таким образом, метод я.г.р. спектроскопии позволяет получить количественную информацию о процессах образования полиядерных и гетерополиядерных комплексов Fe(III) в растворах.

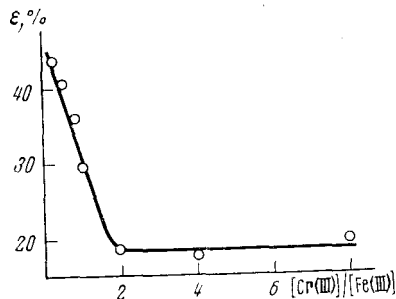


Рис. 3. Зависимость амплитуд линий от отношения концентраций Cr(III) и Fe(III) в растворе. Состав: $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 3,0 \text{ M}$; $[\text{Fe} \cdot (\text{ClO}_4)_3] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{Cr} \cdot (\text{ClO}_4)_3] = 0,5 \cdot 10^{-2} - 16 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; pH 4,0

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. П. Никольский, А. В. Калямин и др., Сб.: Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах, Душанбе, 1972, стр. 135. ² Х. М. Якубов, Применение оксидометрии к изучению комплексообразования, Душанбе, 1966. ³ Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский и др., ДАН, т. 200, № 1, 28 (1971). ⁴ G. J. Long, W. T. Robinson et al., J. Chem. Soc. Dalton Trans., v. 6, 573 (1973). ⁵ Х. М. Якубов, Е. Я. Оффенгенден, В. В. Пальчевский, Сб.: Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах, Душанбе, 1972, стр. 25. ⁶ Б. П. Никольский, А. В. Калямин и др., ДАН, т. 217, № 1 (1974). ⁷ В. В. Пальчевский, А. А. Пендин и др., Сб.: Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах, Душанбе, 1972, стр. 114.