

УДК 546/547.02

ВАРИАНТ МЕТОДА ИЗОМОЛЯРНЫХ СЕРИЙ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СОСТАВА РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

В. В. Лукачина, А. Т. Пилипенко, Л. Н. Спасенова

Наиболее надежные результаты определения состава достаточно устойчивых разнолигандных комплексов (РЛК) типа MA_aV_b в растворе получены методом молярных отношений [1—3]. Если комплексы малоустойчивы, то применяется один из методов, основанный на сдвиге равновесия. Следует учитывать, что нахождение числа лигандов на основании построения функций $\lg[MA_aV_b]/[M]$ в зависимости от $\lg[A]$ или $\lg[B]$ дает удовлетворительные результаты только в том случае, если измеряемое свойство, например оптическая плотность, относится к одному комплексу [4]. Применение соответственных растворов для изучения состава и устойчивости РЛК в условиях межлигандной конкуренции описано в [5]. Для определения состава РЛК широко применяется метод изомолярных серий [1—3]. Состав системы представляют тетраэдром, в трех вершинах которого находятся реагирующие компоненты, а в четвертой — растворитель. Изомолярная серия требует изучения большого количества смесей трех растворов, содержащих одинаковые концентрации компонентов при условии, что эти растворы смешиваются в различных отношениях при постоянстве суммарной концентрации. Кроме трудоемкости, данный метод имеет следующие недостатки: в области малых концентраций лигандов ион металла иногда образует гидроксиды; метод непригоден для комплексов, в которых количество различных лигандов более двух. Комплексы типа $MA_aV_bC_c$ образуются, например, в системе титан (IV) — щавелевая кислота — серная кислота — многоатомный фенол [6].

Цель данного исследования — разработать метод изучения состава РЛК, свободный от указанных недостатков. Смысл его заключается в том, что для определения отношения $a : b$ в комплексе MA_aV_b предлагается изучать изомолярную серию лиганд А — лиганд В, а ион металла М вводится только в индикаторных концентрациях. Для определения состава комплексов типа $MA_aV_bC_c$ концентрация лиганда С берется постоянной, в то время как меняются одновременно концентрации только А и В. Число лигандов С в комплексе $MA_aV_bC_c$ можно определить построением изомолярных серий А—С (или В—С) или каким-нибудь иным способом, например методом молярных отношений.

В связи с тем, что в изомолярной серии А—В меняется не только отношение компонентов, но и их равновесные концентрации, величины a и b могут также изменяться, то есть в системе могут образовываться несколько различных разнолигандных тройных MA_aV_b или четверных $MA_aV_bC_c$ комплексов. Образование в системе нескольких комплексов устанавливают при сопоставлении экспериментально найденной кривой состав — свойство с расчетными. Поскольку концентрация РЛК зависит от произведения равновесных концентраций А и В, возведенных в степень a и b , то расчетными кривыми могут служить зависимости $C_A^a \cdot C_B^b$ от значений $C_A/(C_A + C_B)$ при условии $\sum(C_A + C_B) = \text{const}$. Образование в системе нескольких РЛК хорошо заметно при таком подборе масштаба расчетной кривой, когда на ней и на экспериментальной кривой максимальные значения (амплитуды) совпадают.

Поскольку в рассматриваемом методе находят не сами значения

a и *b*, а только их отношение, дополнительные сведения о числах лигандов в РЛК может дать сопоставление результатов, полученных при нескольких значениях $\sum(C_A + C_B)$. Желательно, чтобы крайние значения последних отличались друг от друга хотя бы в 10 раз.

Для того, чтобы продемонстрировать возможности предлагаемого метода, а также оценить его преимущества и недостатки, целесообразно испытать его на системах, комплексообразование в которых изучено другими методами. Возможности метода будут показаны на тройной системе Ti (IV) — щавелевая кислота (H_2Ox) — пирокатехин (H_2R)

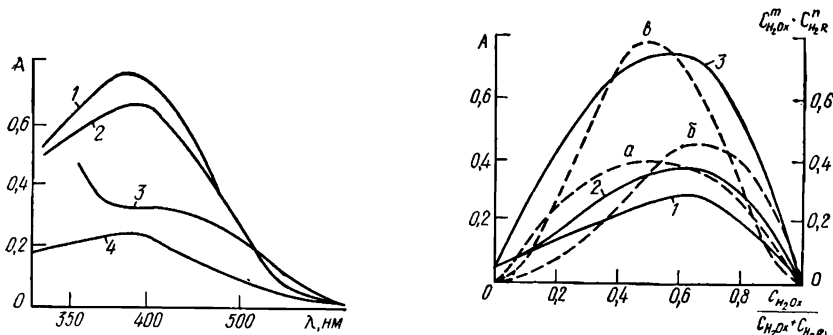


Рис. 1. Спектры поглощения оксалатно-пирокатехинатных комплексов Ti(IV) в 2 М $HClO_4$: 1 — $TiHOxH_2Ox(HR)_2^+$, $C_{H_2Ox} = C_{H_2R} = 0,2$ моль/л; 2 — $TiHOxH_2OxHR^{2+}$, $C_{H_2Ox} = 0,36$, $C_{H_2R} = 0,04$ моль/л; 3 — $TiHOxHR$, $C_{H_2Ox} = C_{H_2R} = 0,05$ моль/л; 4 — $TiHOx(HR)_2^+$, $C_{H_2Ox} = 0,04$, $C_{H_2R} = 0,36$ моль/л. $C_{Ti} = 2 \cdot 10^{-3}$ (1, 2, 4) и $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л (3); $l = 1$ см.

Рис. 2. Изомольярные серии щавелевая кислота—пирокатехин в 2 М $HClO_4$ при $C_{H_2R} + C_{H_2Ox}$, моль/л: 1 — 0,15; 2 — 0,10; 3 — 0,40; а — в — соответственно зависимость $C_{H_2Ox} \cdot C_{H_2R}$, $C_{H_2Ox}^2 \cdot C_{H_2R}$ и $C_{H_2Ox}^2 \cdot C_{H_2R}^2$ от $C_{H_2Ox}/(C_{H_2R} + C_{H_2Ox})$ при $C_{H_2Ox} + C_{H_2R} = \text{const}$.

и четверной — Ti (IV) — H_2Ox — H_2R — H_2SO_4 . В первой из них доминирует комплекс $Ti(HOx \cdot H_2Ox)(HR)_2^+$ ($\epsilon_{390} = 8,5 \cdot 10^3$); а во второй — $Ti(HOx \cdot H_2Ox)(HR)_2SO_4^-$ ($\epsilon_{405} = 7,1 \cdot 10^3$). В обеих системах заметно также образование РЛК, в которых отношение Ti (IV) : $H_2Ox = 1 : 1$ (при $[H_2Ox] < 0,1$ моль/л) и Ti (IV) : $H_2R = 1 : 1$ (при $[H_2R] < 0,2$ моль/л).

Исходные растворы содержали 1,0 моль/л Ti (IV) в 2 М H_2SO_4 («х. ч.») или 0,1 моль/л Ti (IV) в 5 М $HClO_4$ («ч. д. а.»). Они получены упариванием соответствующих количеств очищенного перегонкой $TiCl_4$ с минеральными кислотами. Растворы, содержащие 2 моль/л пирокатехина, готовили из препарата, очищенного возгонкой. Спектры поглощения снимали на приборе «Specord UV-VIS» в интервале 358—650 нм по сравнению с холостыми растворами. Во всех растворах концентрация хлорной или серной кислоты была 2 моль/л.

Спектры поглощения различных оксалатно-пирокатехинатных комплексов Ti (IV), образующихся в 2 М $HClO_4$, приведены на рис. 1. В работе [7] показано, что при такой кислотности не содержащие биоксалат-ионов пирокатехинатные комплексы почти не образуются. Данные рис. 1 подтверждают этот вывод, поэтому все четыре комплекса являются оксалатно-пирокатехинатными. Наиболее устойчивым из них является комплекс $Ti(HOx \cdot H_2Ox)(HR)_2^+$ с $\lambda_{\text{макс}} = 390$ нм (кривая 1).

Соотношение лигандов в нем (2:2) подтверждает максимум на графике состав—свойство (рис. 2, кривая 3). Остальные три комплекса, спектры которых приведены на рис. 1, образуются в системе при меньших концентрациях лигандов. При $C_{H_2R} < 0,2$ и $C_{H_2Ox} > 0,1$ моль/л образуется комплекс $TiHOx \cdot H_2OxHR^{2+}$ с $\lambda_{\text{макс}} = 405$ нм (рис. 1, кривая 2). На графике состав—свойство (рис. 2) на данное соотношение лигандов (H_2Ox :

: $H_2R = 2:1$) указывает положение максимума на кривой 2. Комплекс $TiHOx(HR)_2^+$ может образовываться при $C_{H_2R} > 0,2$ и $C_{H_2Ox} < 0,1$ моль/л (рис. 1, кривая 4). Об образовании данного комплекса свидетельствует превышение оптической плотности, найденной экспериментально по сравнению с расчетной кривой для комплексов с соотношением лигандов 2:2 (рис. 2, кривые 1 и 3 при $C_{H_2Ox}/(C_{H_2Ox} + C_{H_2R}) < 0,4$).

При малой суммарной концентрации лигандов создаются условия для образования комплекса, в котором $H_2Ox:H_2R = 1:1$ (рис. 1, кривая 3). Наличие интенсивной полосы поглощения при $\lambda_{max} < 380$ нм,

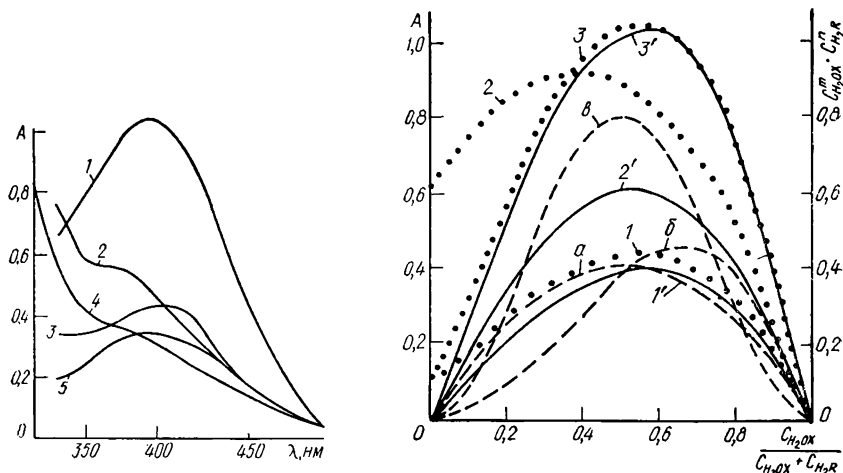


Рис. 3. Спектры поглощения оксалатно-пирокатехинатно-сульфатных (1—3; 5) и пирокатехинатно-сульфатного (4) комплексов $Ti(IV)$ в 2 М H_2SO_4 : 1 — $TiHOxH_2Ox(HR)_2SO_4^-$, $C_{H_2R} = C_{H_2Ox} = 0,2$ моль/л; 2 — $TiHOxHRSO_4^{2-}$, $C_{H_2Ox} = C_{H_2R} = 0,025$ моль/л; 3 — $TiHOxH_2OxHRSO_4$, $C_{H_2R} = 0,04$, $C_{H_2Ox} = 0,36$ моль/л; 4 — $TiO(HR)_2SO_4^{2-}$, $C_{H_2R} = 0,05$ моль/л; 5 — $TiHOx(HR)_2SO_4^-$, $C_{H_2R} = 0,36$, $C_{H_2Ox} = 0,04$ моль/л. $C_{Ti} = 2 \cdot 10^{-3}$ (1, 3, 5) и $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л (2, 4).

Рис. 4. Изомолярные серии щавелевая кислота—пирокатехин в 2 М H_2SO_4 при $C_{H_2R} + C_{H_2Ox}$, моль/л: 1, 1' — 0,15; 2, 2' — 0,05; 3, 3' — 0,40; 1—3 — экспериментальные данные; 1'—3' — поглощение четверных комплексов; а—в — см. рис. 2.

отсутствующей в спектрах остальных комплексов, может указывать на то, что роль центрального атома в комплексе играет группировка TiO^{2+} , то есть рассматриваемому комплексу отвечает формула $TiO \cdot HOx \cdot HR$.

Использование предложенного варианта метода изомолярных серий для изучения состава РЛК, содержащих три и более различных лиганда, продемонстрировано на примере комплексов, образующихся в системе $Ti(IV)$ —щавелевая кислота—пирокатехин—серная кислота. В ней наиболее устойчивым комплексом является $TiHOxH_2Ox(HR)_2SO_4^-$, доминирующий в растворе при $C_{H_2Ox} > 0,1$; $C_{H_2R} > 0,2$ и $C_{H_2SO_4} > 0,2$ моль/л с $\lambda_{max} = 405$ нм (рис. 3, кривая 1). Из рис. 3 и 4 видно, что при $C_{H_2R} < 0,2$ моль/л образуется комплекс $Ti(HOx \cdot H_2Ox)HRSO_4$ (кривая 3); при $C_{H_2Ox} < 0,1$ и $C_{H_2R} > 0,2$ моль/л доминирует форма $TiHOx(HR)_2SO_4^-$ (кривая 5). Комплексу, образуемому при $C_{H_2Ox} < 0,1$ и $C_{H_2R} < 0,2$ моль/л, по-видимому, отвечает форма $TiOHOxHRSO_4^{2-}$ (кривая 2).

Таким образом, характер равновесий в системе $Ti(IV)$ — H_2Ox — H_2R — H_2SO_4 во многом напоминает образование комплексов в системе $Ti(IV)$ — H_2Ox — H_2R — $HClO_4$, однако есть и различие. Оно заключается в том, что в среде серной кислоты легче, чем в хлорной, образуется пирокатехинатный комплекс, не содержащий щавелевой кислоты (рис. 3, кривая 4; рис. 4, кривая 2). Если учесть также, что равновесная концентрация ионов TiO^{2+} в сернокислых растворах зна-

чительно меньше, чем в хлорнокислых, из-за связывания титана в комплексы $TiOSO_4$ и $TiO(SO_4)_2^{2-}$, то становится очевидным, что сульфат-ионы способствуют координации анионов HR^- в комплексе $TiOSO_4(HR)_2^{2-}$. По-видимому, она обусловлена донорно-акцепторным взаимодействием $HR^- \dots SO_4^{2-}$, обнаруженным ранее [6].

Преимущества предлагаемого метода исследования состава разнолигандных комплексов видны при рассмотрении данных, отображенных на рис. 2 и 4. Сопоставление экспериментально полученных кривых состав — свойство с расчетными позволяет обнаружить сразу целый ряд различных разнолигандных комплексов. Этот метод представляется ценным для изучения состава комплексов, содержащих не только два, но также три и более различных лигандов. Учитывая, что ион металла применяется только в индикаторных количествах, его использование исключает образование гидроксидов металлов, наблюдаемое при изучении некоторых РЛК обычным методом изомолярных серий.

1. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Фотометрический анализ: Общие сведения и литература.— М.: Химия, 1968, с. 333—339.
2. Шлефер Г. Л. Комплексообразование в растворах.— М.; Л.: Химия, 1964.— 380 с.
3. Россотти Ф., Россотти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах.— М.: Мир, 1965.— 564 с.
4. Лебедев И. А. Об определении состава комплексных ионов методом сдвига равновесия.— Журн. неорганической химии, 1974, 19, № 5, с. 1175—1179.
5. Белеванцев В. И., Пещевский Б. И. Исследование сложных равновесий в растворе.— Новосибирск: Наука, 1978.— 254 с.
6. Лукачина В. В. Изучение лиганд-лигандного взаимодействия в оксалатно-пирокатехинатно-сульфатном комплексе титана (IV) методом ПМР.— Координационная химия, 1978, 4, № 11, с. 1670—1672.
7. Пилипенко А. Т., Лукачина В. В. Изучение оксалатно-пирокатехинатных комплексов титана в растворе.— Журн. аналитической химии, 1970, 25, № 11, с. 2125—2131.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР

Поступила
26 июля 1982 г.

УДК 541.49+546.65+547.442

ИССЛЕДОВАНИЕ АЦЕТИЛАЦЕТАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НЕОДИМА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Н. И. Сало, В. В. Дудко, Н. А. Костромина

β -Дикетонатные комплексы РЗЭ обладают ценными свойствами. Это вызвало интенсивное развитие препаративной химии данных соединений [1—3]. Однако протекающие в растворах процессы комплексообразования, с которыми связано формирование качественного многообразия комплексов, исследованы недостаточно. Комплексообразование в водных и водно-органических растворах изучалось в основном рН-потенциометрическим методом, который позволил рассчитать константы устойчивости в предположении образования комплексов состава $Ln(\beta\text{-diket})_{n^{3-n}}$ для $n=1-3$ [4, 5].

Исследование электронных спектров высокого разрешения комплексов β -дикетонатов с неодимом и европием дало основание предположить наличие изомерных форм комплексов эквимолярного состава, которые в области перехода $^4I_{9/2} \rightarrow P_{1/2}$ для неодима и $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ для европия дают две полосы в спектре [6]. Высказывалось также предположение, что одна из полос (длинноволновая) в спектре неодима относится к электронному переходу с подуровня расщепления с большей энергией [7]. Учитывая аддитивность смещения при присоединении одного и двух лигандов [8], на основании удвоения сдвига второй полосы можно было предположить, что эта полоса относится к комплексу с двумя лигандами или димерному комплексу.