

Химия

УДК 541.49:546.56

Э. Е. КАПАНЦЯН, Г. М. ЗЕЙТАГЯН, Р. А. САРКИСЯН, С. К. ГРИГОРЯН

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ХРОМА(III) С САЛИЦИЛАТОМ НАТРИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Спектрофотометрическим методом изучено комплексообразование хрома(III) с салицилатом натрия. Установлено, что имеет место ступенчатое комплексообразование. Определены состав и константы неустойчивости образующихся комплексов.

В растворах d-элементы способны к образованию гидролитических полиядерных соединений и гидрокомплексов различного состава, определяющих реакционную способность этих элементов [1]. Сведения об ионном состоянии элементов, в частности  $Cr^{3+}$ , в растворах необходимы для изучения химизма образования и прочности их комплексных соединений с различными лигандами [2, 3].

В настоящей работе изучено состояние иона хрома(III) в сернокислых растворах, а также его комплексообразование с гидросалицилатом натрия.

**Экспериментальная часть и обсуждение.** Опыты проводились при температуре 293K. Спектры поглощения снимались на спектрофотометре СФ-46 с использованием кварцевых кювет с  $l=1,0\text{см}$  в интервале длин волн 270–320нм.

Установлено, что в интервале концентраций  $H_2SO_4$  0,02–0,08N оптическая плотность растворов прямо пропорциональна концентрации хрома при ее изменении от  $1 \cdot 10^{-5}$  до  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л, а это указывает на отсутствие полимеризации хрома при таких концентрациях.

При изучении комплексообразования необходимо выбрать участок кислотности, при котором исследуемый ион металла находится в мономерном состоянии. С этой целью изучалось изменение оптической плотности растворов при постоянном значении концентрации хрома ( $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л) и переменной концентрации серной кислоты (рис. 1) при  $\lambda=310\text{нм}$ , т.к. при этой длине волны наблюдается максимальное поглощение. Оптимальная кислотность приходится на  $C_{H_2SO_4}$  в интервале 0,048–0,07 моль/л.

Для определения состава комплекса использовали метод изомолярных серий [4]. Нами использованы эквимольные концентрации растворов Cr(III) и гидросалицилата натрия —  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Готовили серию растворов, сохраняя постоянными общий объем (50 мл) и суммарную концентрацию ( $C_{Cr^{3+}} + C_{HSal} = const$ ). На основании опытных данных получена диаграмма состава образующегося комплекса (рис. 2), где значение максимального поглощения показывает, что молярное соотношение  $HOOC_6H_4COO^-/Cr^{3+}$  равно 3:1.

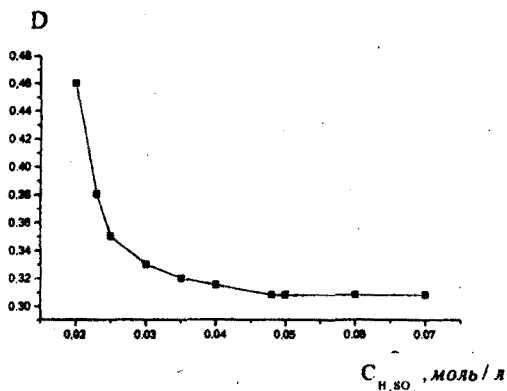


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от концентрации серной кислоты  $\lambda=310$  мкм.

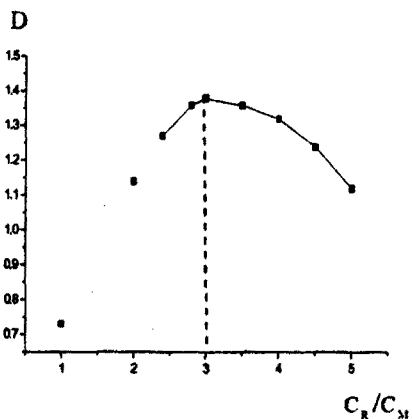


Рис. 2. Диаграмма состава комплекса в системе  $Cr^{3+}$ -HSal.

Для подтверждения достоверности этого соотношения использовали также метод сдвига равновесия. Согласно реакции  $MeR_n \rightleftharpoons Me^{n+} + nR^-$ , константа неустойчивости комплекса  $MeR_n$  ( $n$  — число координированных молекул) будет следующей:

$$K = \frac{[Me^{n+}][R^-]^n}{[MeR_n]} \quad (1)$$

Логарифмируя выражение (1), получим

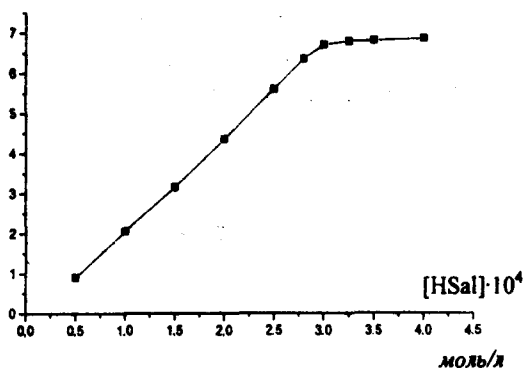
$$\lg \frac{[MeR_n]}{[Me^{n+}]} = n \lg [R^-] - \lg K \quad (2)$$

Выражение  $\lg \frac{[MeR_n]}{[Me^{n+}]}$  можно заменить  $\lg \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{max} - \varepsilon}$ , где  $\varepsilon$  — коэффициент молярного поглощения комплекса при определенном значении концентрации лиганда,  $\varepsilon_{max}$  — при полном насыщении лигандом.

Из графической зависимости  $\lg \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{max} - \varepsilon} = f(\lg [R^-])$  можно вычислить  $n$  по тангенсу угла наклона прямой:

$$n = \lg \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{max} - \varepsilon} / \lg [R^-] = \operatorname{tg} \alpha \quad (3)$$

Готовили серию растворов с постоянной концентрацией Cr(III) ( $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л) и серной кислоты (0,05 моль/л) и переменной концентрацией гидросалицилата натрия. На основании опытных данных рассчитаны молярные коэффициенты поглощения растворов и построен график насыщения, т.е. зависимости  $\epsilon = f(C_R)$  при  $\lambda = 310 \text{ нм}$  (см. рис. 3).



зависимости  $\epsilon = f(C_R)$  при  $\lambda = 310 \text{ нм}$  (см. рис. 3).

Из рисунка следует, что  $\epsilon_{\text{max}} = 6,9 \cdot 10^3 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$ , а это соответствует образованию комплекса  $[\text{Cr}(\text{HSal})_3]^0$ . На основании опытных данных рассчитаны число лигандов, связанных с комплексообразователем, и общая константа неустойчивости образующегося комплекса (K). Рассчитанные по уравнениям (2) и (3) данные

представлены в таблице. 1. При начальных условиях  $[\text{Cr}^{3+}]_0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ ,  $\epsilon_{\text{max}} = 6,9 \cdot 10^3 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$  и табличных данных получаем среднее значение для  $K = 2,5 \cdot 10^{-14}$ .

Таблица 1

Расчетные данные для определения числа связанных лигандов и константы неустойчивости комплекса

[HSal], моль/л	lg[HSal]	$\epsilon$ , л/моль·см	$\frac{\epsilon}{\epsilon_{\text{max}} - \epsilon}$	$\lg \frac{\epsilon}{\epsilon_{\text{max}} - \epsilon}$	$\frac{\epsilon_{\text{max}} - \epsilon}{\epsilon}$	$K = \frac{\epsilon_{\text{max}} - \epsilon}{\epsilon} \times \frac{\epsilon_{\text{max}} - \epsilon}{\epsilon} \times [\text{HSal}]^3 [\text{H}^+]^2$
$0,5 \cdot 10^{-4}$	4,3	$0,96 \cdot 10^3$	0,16	-0,79	6,18	$0,77 \cdot 10^{-14}$
$1,0 \cdot 10^{-4}$	4,0	$2,24 \cdot 10^3$	0,84	-0,32	2,08	$2,08 \cdot 10^{-14}$
$1,5 \cdot 10^{-4}$	3,82	$3,01 \cdot 10^3$	0,77	-0,11	1,29	$4,34 \cdot 10^{-14}$
$2,0 \cdot 10^{-4}$	3,69	$4,03 \cdot 10^3$	1,4	0,14	0,71	$5,68 \cdot 10^{-14}$
$2,5 \cdot 10^{-4}$	3,6	$5,66 \cdot 10^3$	4,56	0,66	0,22	$3,43 \cdot 10^{-14}$
$3,0 \cdot 10^{-4}$	3,52	$6,68 \cdot 10^3$	30,36	1,48	0,033	$0,89 \cdot 10^{-14}$
$3,5 \cdot 10^{-4}$	3,45	$6,78 \cdot 10^3$	56,5	1,75	0,018	$0,79 \cdot 10^{-14}$

По расчетным данным на рисунке 4 представлена зависимость  $\lg \frac{\epsilon}{\epsilon_{\text{max}} - \epsilon} = f(-\lg[\text{HSal}])$ , на основании которой число координируемых молекул равно 3.

Ступенчатые константы неустойчивости определялись по методу соответственных растворов [5]. При этом сравниваются два раствора, которые содержат ионы  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{HSal}$  разных концентраций, имеют одинаковые значения функции образования  $\bar{n}$ , следовательно, и среднего коэффициента молярного поглощения.

Равновесную концентрацию лиганда рассчитывали по формуле

$$[R] = \frac{C_R' C_{Me}'' - C_R'' C_{Me}'}{C_{Me}'' - C_{Me}'}, \quad (4)$$

а функцию образования по формуле

$$\bar{n} = \frac{C_R'' - C_R'}{C_{Me}'' - C_{Me}'}, \quad (5)$$

где  $C_R'$ ,  $C_R''$ ,  $C_{Me}'$ ,  $C_{Me}''$  – концентрации лиганда и металла первой и второй серий растворов соответственно (моль/л).

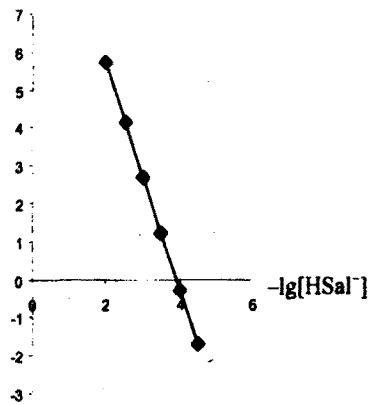


Рис. 4. Зависимость  $\lg \epsilon / (\epsilon_{\max} - \epsilon) = f(-\lg[\text{HSal}^-])$ .

Готовили две серии растворов. Концентрацию  $\text{Cr}^{3+}$  поддерживали постоянной, в первой серии равной  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л, а во второй серии –  $1,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Концентрацию гидросалицилата изменяли в пределах  $0,2 - 1,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Общий объем растворов сохраняли 10 мл. Строили график зависимости  $\epsilon = f(C_R)$  (рис. 5).

Точки пересечения горизонтальных прямых с кривыми 1, 2 дают значения  $C_R'$  и  $C_R''$ . По формулам (4) и (5) рассчитывали равновесную концентрацию иона  $[\text{HSal}^-]$  и функцию образования. Расчетные данные приведены в таблице 2.

Таблица 2

Расчетные данные для определения констант неустойчивости

$C_R$	$C_R'$	$\bar{n}$	$[\text{HSal}^-]$ , моль/л	$-\lg[\text{HSal}^-]$
0,4	0,58	0,36	$0,04 \cdot 10^{-4}$	5,3
0,62	0,9	0,56	$0,09 \cdot 10^{-4}$	5,04
1,05	1,5	0,9	$0,15 \cdot 10^{-4}$	4,82
1,7	2,4	1,4	$0,3 \cdot 10^{-4}$	4,52
2,1	3,0	1,8	$0,3 \cdot 10^{-4}$	4,52
2,3	3,3	2,0	$0,3 \cdot 10^{-4}$	4,52
2,75	3,9	2,3	$0,51 \cdot 10^{-4}$	4,29
3,0	4,2	2,4	$0,6 \cdot 10^{-4}$	4,22
3,4	4,8	2,8	$0,6 \cdot 10^{-4}$	4,22
3,65	5,1	2,9	$0,75 \cdot 10^{-4}$	4,12
3,92	5,4	3,1	$0,9 \cdot 10^{-4}$	4,04
4,3	5,9	3,2	$1,1 \cdot 10^{-4}$	3,9

На рис. 6 приведена зависимость функции образования от логарифма равновесной концентрации лиганда  $[\text{HSal}^-]$ . На кривой выбраны значения  $\bar{n}$  и найдены соответствующие им логарифмы ступенчатой константы неустойчивости  $p_k$ , равные  $-\lg[\text{HSal}^-]$ :

$$\begin{array}{lll} \bar{n}_1=0,5 & pk_1=4,95 & k_1=0,11 \cdot 10^{-4}; \\ \bar{n}_2=1,5 & pk_2=4,45 & k_2=0,355 \cdot 10^{-4}; \\ \bar{n}_3=2,5 & pk_3=4,26 & k_3=0,54 \cdot 10^{-4}. \end{array}$$

Общая константа неустойчивости:  $K = k_1 k_2 k_3 = 2,11 \cdot 10^{-14}$ .

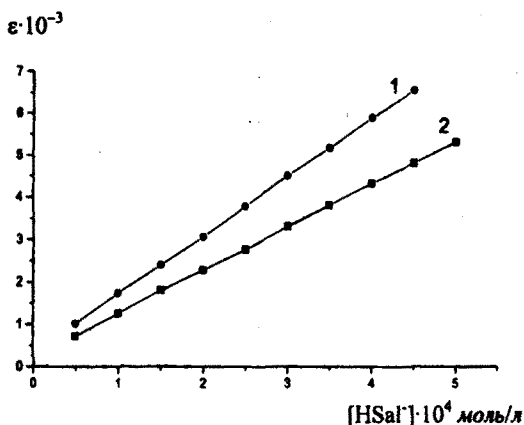


Рис. 5. Зависимость  $\epsilon=f(C_R)$ ,  $\lambda=310\text{nm}$ .  
1.  $C_{Mg}=1 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 2.  $C_{Mg}=1 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

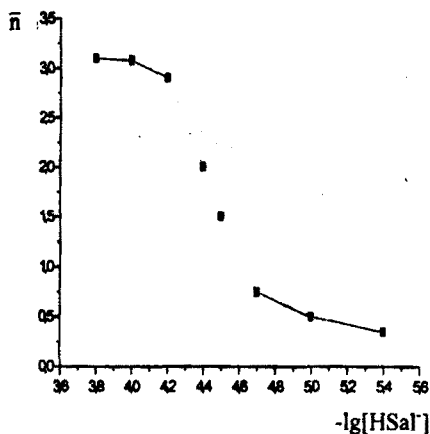
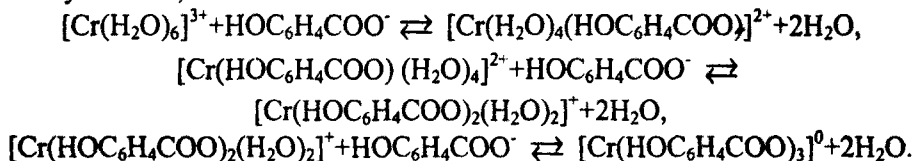
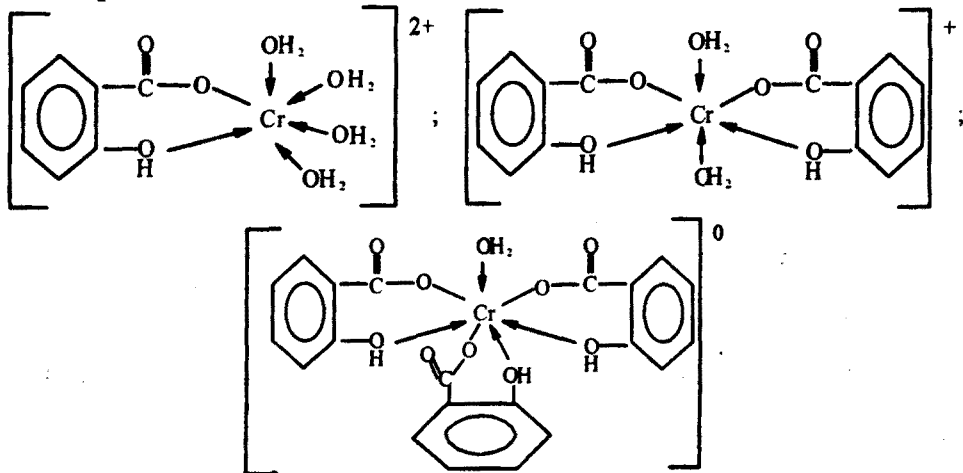


Рис. 6. Зависимость  $\bar{n}=f(-\lg[HSAl])$ .

**Заключение.** При кислотности 0,05 моль/л образуется хромсалицилатный комплекс с мольным соотношением 1:3. Комплексообразование протекает ступенчато, согласно схеме:



Строение полученных комплексов можно представить в следующем виде: при соотношениях 1:1, 1:2, 1:3 соответственно



Получено также, что общие константы неустойчивости комплекса (1:3), рассчитанные по методу сдвига равновесия ( $K=2,5 \cdot 10^{-14}$ ) и методу соответственных растворов ( $K=2,11 \cdot 10^{-14}$ ), имеют близкие значения.

Кафедра неорганической химии

Поступила 01.07.2005

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 2002.
2. Яглинский В.А., Шабанов А.М. Влияние хрома и других химических веществ на организм человека и животных. Алма-Ата, 1979.
3. Молочников Л.С., Серебrenникова И.Н. и др. – ЖНХ, 1990, т. 30, вып. 9, с. 2295.
4. Практическое руководство по химии комплексных соединений (под ред. Попель А.А.) Казань: Изд-во Казанского университета, 1979.
5. Новаковский М.С. Лабораторные работы по химии комплексных соединений. Харьков: Изд-во Харьковского университета, 1972.

Է. Ե. ՂԱՓԱՆՅԱՆ, Գ. Մ. ՉԵՅՏԱԳԻՅԱՆ, Ռ. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

ԶՐՈՍ(III)-Ի ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅԱՑՈՒՄԸ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՍԱԼԻՑԻԼԱՏԻ  
ՀԵՏ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՑՈՒՅԹՈՒՄ

## Ամփոփում

Սպեկտրալուսաչափական մեթոդով ուսումնասիրված է քրոմ (III)-ի կոմպլեքսագոյացումը նատրիումի սալիցիլատի հետ: Հաստատված է, որ տեղի է ունենում աստիճանական կոմպլեքսագոյացում: Որոշված են առաջացած կոմպլեքսների բաղադրությունը և անկայունության հաստատունների արժեքները:

E. E. GHAPANTSYAN, G. M. ZEYTAGHYAN, R.A. SARKISYAN, S. K. GRIGORYAN

COMPLEX FORMATION OF CHROME(III) WITH SODIUM SALICYLATE  
IN WATER (AQUA) SOLUTION

## Summary

The complex formation of chrome(III) with sodium salicylate in water (aqua) solution is studied by spectrophotometric method. It is established that a step-by-step complex formation takes place. The contents and constants of instability of the formed complexes are defined.