

*Химия*

УДК 541.49:546.56

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

### КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ХРОМА (III) С ВИННОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Методами ионного обмена и спектрофотометрии изучено комплексообразование хрома (III) с винной кислотой. Установлено, что комплексообразование происходит ступенчато с соотношениями  $\text{Cr}^{3+} : \text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$ , равными 1:1, 1:2 и 1:3, при температуре  $20 \pm 2 (^{\circ}\text{C})$ . Определены ступенчатые и общие константы устойчивости образующихся комплексов.

В литературе известны ионы некоторых металлов, в том числе и ионы  $\text{Cr}^{3+}$ , которые образуют комплексные соединения с оксикислотами [1]. Однако данные по комплексообразованию хрома (III) с винной кислотой нами не найдены.

Целью настоящей работы было изучение взаимодействия хрома (III) с винной кислотой, определение составов и констант устойчивости комплексов.

#### **Экспериментальная часть и обсуждение.**

*Метод ионного обмена* [2]. К навескам (по 1,0 г) воздушно-сухого катионита КУ-2 в  $\text{H}^+$ -форме и анионита АВ-17 в  $\text{SO}_4^{2-}$ -форме добавляли по 25,0 мл исследуемых растворов, содержащих  $\text{Cr(III)}$  ( $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,1 моль/л) и винную кислоту с переменной концентрацией ( $1 \cdot 10^{-3}$ – $6 \cdot 10^{-3}$  моль/л). Растворы встряхивали до установления равновесия. Процент поглощения определяли по разности оптических плотностей исходного и непоглощенного растворов ( $\lambda=400$  нм). Полученные результаты поглощения ионов  $\text{Cr(III)}$  на ионитах приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, с увеличением концентрации гидротартрат-иона ( $0$ – $2,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л) поглощение хрома катионитом постепенно уменьшается, а при дальнейшем увеличении концентрации винной кислоты ( $\geq 3 \cdot 10^{-5}$  моль/л) – остается постоянным. Процент поглощения ионов хрома (III) анионитом очень незначителен, что указывает на образование катионного комплекса в изучаемой системе.

Распределение хрома (III) на катионите КУ-2 в  $\text{H}^+$ -форме зависит от концентрации комплексообразователя и характеризуется коэффициентом распределения  $K_d$ , который рассчитывается по методу из [2].

Для выявления комплексообразования, проходящего в одну ступень или многоступенчато, строится зависимость  $1/K_d$  от концентрации гидротартрат-иона. Нелинейный характер кривой указывает на образование нескольких комплексов.

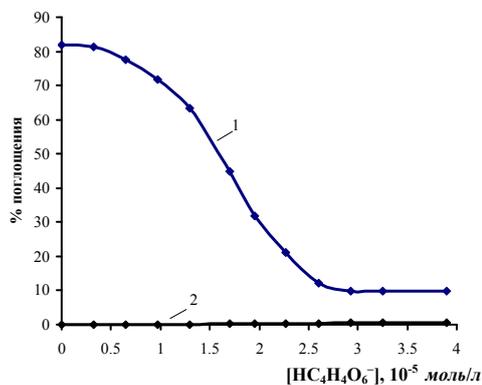


Рис. 1. Зависимость поглощения ионов Cr(III) от концентрации гидротартрат-иона на ионитах: 1 – катионит КУ-2; 2 – анионит АВ-17.

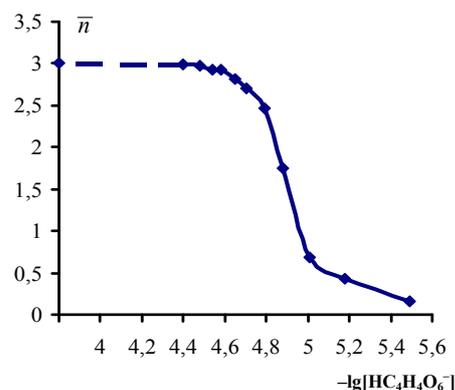


Рис. 2. Зависимость функции образования  $\bar{n}$  от  $-\lg[\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-]$ .

Для определения констант устойчивости тартратных комплексов хрома (III) использовали метод ионного обмена [3], позволяющий находить зависимость функции образования  $\bar{n}$  (среднее число связанных центральным ионом лигандов) от концентрации свободных ионов лиганда.

Результаты расчетов приведены в таблице 1, по данным которой построили графическую зависимость  $\bar{n} = f(-\lg[\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-])$  (рис. 2).

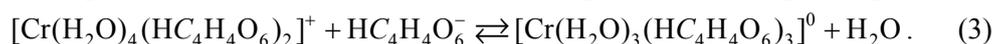
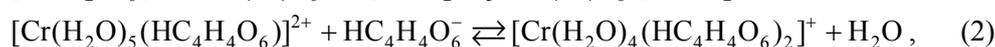
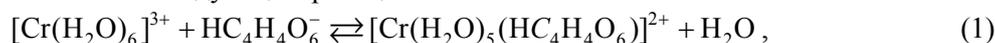
Таблица 1

Данные для расчета функции образования  $\bar{n}$  системы  $\text{Cr}^{3+} - \text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$   
 $([\text{Cr}] = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[\text{H}^+] = 0,1$  моль/л)

$[\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]$ , $10^{-3}$ моль/л	$*[\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-]$ , $10^{-5}$ моль/л	$-\lg[\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-]$	Проц. поглощения		$K_d$	$1/K_d \cdot 10^2$	$\gamma_+$	$\gamma_0 = 1 - \gamma_+$	$\bar{n} = 3\gamma_0$
			КУ-2	АВ-17					
0	0	0	81,8	0	111,53	0,896	1	0	0
0,5	0,325	5,49	81,2	0	108,7	0,92	0,948	0,052	0,156
1,0	0,549	5,26	79,2	0	95,0	1,0	0,83	0,166	0,50
1,5	0,708	5,15	77,6	0	86,6	1,15	0,66	0,33	1,0
1,6	0,79	5,10	77,0	0	75,0	1,3	0,50	0,50	1,50
1,7	0,87	5,06	69,0	0	68,0	1,4	0,33	0,67	2,0
1,8	0,95	5,02	67,0	0,09	56,0	1,78	0,287	0,713	2,5
2,0	1,30	4,88	65,05	0,1	46,52	2,15	0,10	0,90	2,7
2,5	1,62	4,79	44,8	0,28	20,28	4,93	0,083	0,91	2,75
3	1,95	4,70	31,84	0,3	11,67	8,56	0,07	0,93	2,70
3,5	2,27	4,65	21,2	0,4	6,64	15,06	0,06	0,94	2,82
4,0	2,60	4,58	10,25	0,042	3,21	31,1	0,025	0,975	2,92
4,5	2,93	4,54	9,75	0,44	2,7	37,0	0,024	0,976	2,93
5,0	3,25	4,48	9,75	0,49	2,7	37,0	0,024	0,976	2,93
6,0	3,90	4,40	9,75	0,50	2,7	37,0	0,024	0,976	2,93

\*  $[\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-]$  определили исходя из константы диссоциации  $K_f = 1,3 \cdot 10^{-3}$ .

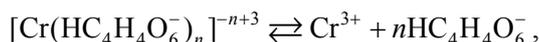
На основании рис. 2 по методу Я. Бьеррума [4] рассчитали ступенчатые константы устойчивости тартратных комплексов хрома (III)  $\beta_1, \beta_2, \beta_3$  соответственно следующим реакциям:



Значения ступенчатых констант устойчивости определили также графически, исходя из кривой рис. 2, по формуле  $\beta = 1/[L^-]_n$  [4]:

$$\begin{aligned} \bar{n}_1 = 0,5 & \quad \beta_1 = 1,901 \cdot 10^5, & \bar{n}_2 = 1,5 & \quad \beta_2 = 1,259 \cdot 10^5, \\ \bar{n}_3 = 2,5 & \quad \beta_3 = 0,993 \cdot 10^5, & \beta_{\text{общ.}} = \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \beta_3 = 2,56 \cdot 10^{15}. \end{aligned}$$

*Спектрофотометрический метод* [5]. Для достоверности определения состава и константы устойчивости исследуемого комплекса нами применен также спектрофотометрический метод сдвига равновесия. Согласно равновесной реакции



где  $n$  – число координированных ионов, константа устойчивости комплекса  $[\text{Cr}(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-)_n]^{-n+3}$  будет следующей:

$$\beta = \frac{[\text{Cr}(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-)_n]^{-n+3}}{[\text{Cr}^{3+}][\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-]^n}.$$

Опыты проводили при  $[\text{Cr}(\text{III})]=2 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0,1$  моль/л и

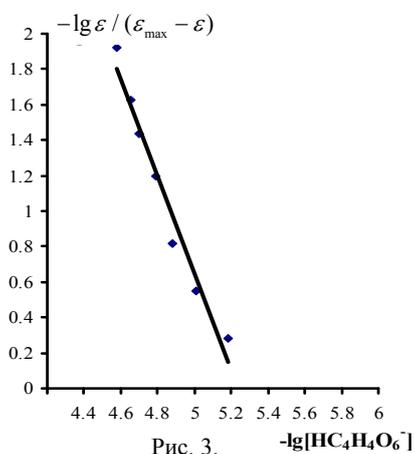


Рис. 3.

переменной концентрации винной кислоты ( $1 \cdot 10^{-3}$ – $6 \cdot 10^{-3}$  моль/л). Оптическую плотность растворов измеряли спектрофотометром СФ-46 с использованием кварцевых кювет ( $l=1$  см) в интервале длин волн 210–520 нм. Раствором сравнения служили смеси тех же реагентов, не содержащих хром (III).

Спектры поглощения комплексов имеют два максимума:  $\lambda=430$  и 520 нм. Дальнейшие опыты проводили при 430 нм, так как при этой длине волн не наблюдается поглощение исходных компонентов.

На основании опытных данных рассчитаны молярные коэффициенты поглощения растворов и построен график насыщения, т.е. зависимость  $\varepsilon$  от равновесной концентрации  $[\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-]$  при  $\lambda=430$  нм, по которой рассчитаны число лигандов, связанных с комплексообразователем, и общая константа устойчивости образующегося комплекса (табл. 2).

На рис. 3 представлена графическая зависимость  $-\lg \varepsilon / (\varepsilon_{\text{max}} - \varepsilon)$  от  $-\lg[\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-]$ , которая представляет собой прямую линию. По тангенсу

угла наклона прямой можно вычислить число лигандов, связанных в комплексе:  $n = \operatorname{tg} \alpha = 2,87$ .

Таблица 2

Расчетные данные для определения числа связанных лигандов и константы устойчивости комплекса хрома (III)

$[\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6],$ $10^{-3}$ моль/л	$[\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-],$ $10^{-5}$ моль/л	$-\lg[\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-]$	$\varepsilon, 10^3$ л/моль·см	$\varepsilon(\varepsilon_{\max}-\varepsilon)$	$-\lg \varepsilon(\varepsilon_{\max}-\varepsilon)$	$(\varepsilon_{\max}-\varepsilon)/\varepsilon$	$K = (\varepsilon_{\max}-\varepsilon)/\varepsilon \times$ $\times ([\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-] \cdot 10^{-5})^3$
0	0	0	21,0	0,93	0,03	1,07	0
0,5	0,325	5,49	25,0	1,35	0,13	0,74	$0,025 \cdot 10^{-15}$
1,0	0,65	5,18	28,4	1,88	0,274	0,53	$0,145 \cdot 10^{-15}$
1,5	0,975	5,01	31,8	2,72	0,534	0,368	$0,341 \cdot 10^{-15}$
2,0	1,3	4,88	35,0	4,11	0,813	0,242	$0,531 \cdot 10^{-15}$
2,5	1,62	4,79	38,0	6,9	1,18	0,145	$0,616 \cdot 10^{-15}$
3,0	1,95	4,70	40,0	11,43	1,42	0,0875	$0,648 \cdot 10^{-15}$
3,5	2,27	4,65	42,5	42,5	1,628	0,0235	$0,275 \cdot 10^{-15}$
4,0	2,6	4,58	43,0	86,0	1,93	0,0116	$0,204 \cdot 10^{-15}$
4,5	2,93	4,54	43,5	0	0	0	0
5,0	3,25	4,48	43,5	0	0	0	0
6,0	3,9	4,4	43,5	0	0	0	0
							$K_{cp} = 0,348 \cdot 10^{-15}$

Общая константа устойчивости образующегося комплекса хрома (III)  
 $\beta_{\text{общ.}} = 1 / K_{cp} = 2,87 \cdot 10^{15}$ .

**Заключение.** Методами ионного обмена и спектрофотометрии показано, что при кислотности раствора 0,1 моль/л образуются виннокислые комплексы хрома (III) состава 1:1, 1:2 и 1:3. Комплексообразование протекает ступенчато, согласно реакциям (1)–(3).

По методу сдвига равновесия общая константа устойчивости комплекса  $\beta_{\text{общ.}} = 2,87 \cdot 10^{15}$ , а по методу ионного обмена –  $2,56 \cdot 10^{15}$ .

Кафедра неорганической химии

Поступила 14.07.2008,  
после доработки 05.11.2009

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ахметов А.С., Рустамбекова С.А., Тлиашинова А.М. Элементный дисбаланс при патологии щитовидной железы. РМЖ, 2008, № 16, с. 1078.
2. Набиванец Б.И. Укр. хим. ж., 1966, № 32, с. 886.
3. Балаян Т.В. Ученые записки ЕГУ. Химия и биология, 2009, № 1, с. 22–29.
4. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе (Теория обратимых ступенчатых реакций). М.: ИЛ, 1961, с. 308.
5. Практическое руководство по химии комплексных соединений (под ред. А.А. Попель). Казань: Изд-во Казанского университета, 1979, с. 49.

Տ. Վ. ԲԱԼԱՅԱՆ, Է. Ե. ԳԱՓԱՆՅՅԱՆ, Ռ. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ,  
Գ. Մ. ՋԵՅՏԱԳԻՅԱՆ, Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

ՔՐՈՄ(III)-Ի ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅԱՑՈՒՄԸ ԳԻՆԵԹՈՎԻ ՀԵՏ  
ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ո մ

Իոնափոխանակային քրոմատոգրաֆիայի և սպեկտրալուսաչափական մեթոդներով ուսումնասիրվել է քրոմ(III)-ի փոխազդեցությունը գինեթթվի հետ: Ցույց է տրվել, որ կոմպլեքսագոյացումը ընթանում է աստիճանական՝  $Cr^{3+} : HC_4H_4O_6^- = 1:1, 1:2$  և  $1:3$  մոլային հարաբերակցություններով,  $20 \pm 2$  ( $^{\circ}C$ ) ջերմաստիճանում: Որոշված են կոմպլեքսների կայունության աստիճանական և ընդհանուր հաստատունների արժեքները:

T. V. BALAYAN, E. Ye. GHAPANTSYAN, R. A. SARKISYAN,  
G. M. ZEYTAGHYAN, S. K. GRIGORYAN

DETERMINATION OF CONTENTS AND STABILITY  
OF CHROME (III) WITH TARTARIC ACID IN WATER LIQUID

Summary

The interaction of chrome (III) with tartaric acid is studied by the methods of ion exchange and spectral photometry. It is determined that the complex formation takes place in discrete steps to  $Cr^{3+} : HC_4H_4O_6^-$  equal to 1:1, 1:2 and 1:3 at temperature  $20 \pm 2$  ( $^{\circ}C$ ). Stepwise and general stability constants for the complexes are defined.