

УДК 546.76:546.623

А.Е. Соколовский, ассистент; Е.В. Радион, кандидат хим. наук;
Н.А. Коваленко, ст. преподаватель; В.А. Салоников, аспирант;
Г.В. Архутик, студентка; Д.А. Рудаков, студент

ПОЛИЯДЕРНОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ХРОМА(III) И АЛЮМИНИЯ(III) С ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТОМ

Polynuclear complexation in the system Cr^{3+} - Al^{3+} -EDTA has been studied by spectrophotometry and pH-metric titration methods. Homo- and heteronuclear complexonates formation has been established under certain conditions (pH-range, concentration, Cr^{3+} : Al^{3+} :EDTA mole correlation). Crystal ethylenediaminetetraacetates have been synthesized and investigated by infrared spectroscopy and X-ray phase analysis.

Объектом настоящего исследования являлись гомо- и гетерополиядерные этилендиаминтетраацетатные комплексы хрома (III) и алюминия (III), а целью – изучение процесса комплексообразования в системах, содержащих указанные ионы металлов и ЭДТА, выяснение условий образования полиядерных комплексонатов и условий синтеза соответствующих кристаллических этилендиаминтетраацетатов.

В работе использованы методы потенциометрического титрования (иономер И-160 с микропроцессором и термостатируемой pH-метрической ячейкой, подключенной к универсальному ультратермостату UTU-2.84), спектрофотометрии (спектрофотометр СФ-46 с микропроцессором), ИК-спектроскопии (ИК-спектрометр Specord M80), рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3 с ионизационной регистрацией лучей; излучение CuK_α , 1000 и/с; детектор – счетчик Гейгера).

Для проведения исследований использовались фиксаналы ЭДТА и КОН, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.). Нитрат алюминия был приготовлен описанным в [1] способом. Определение концентрации Cr^{3+} и Al^{3+} проводили комплексонометрически [1, 2]. Кроме того, для синтеза твердых комплексонатов использованы: этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТК), синтезированная действием концентрированной H_2SO_4 (ч.д.а.) на насыщенный раствор трилона Б (ч.д.а.); сульфат хрома (III) (ч.д.а.); металлический алюминий (ч.).

Для исследования равновесий были приготовлены растворы 0,005 М Cr (III) + 0,005 М Al (III) + 0,01 М ЭДТА со значениями pH в интервале 2,38–9,22. В растворах с pH 6,63–9,22 в течение 3 суток после приготовления выпали осадки. Они были отделены от раствора путем фильтрования, и спектрофотометрические исследования проводились с полученными фильтратами. Спектры поглощения представлены на рис. 1. Аддитивный спектр не был построен, т.к. комплексонат алюминия поглощает свет в области 200–350 нм, а комплексонат хрома (III) – в области 350–600 нм. Вместо него на этом же рисунке для сравнения нанесены вдвое уменьшенные спектры поглощения комплексонатов алюминия (III) и хрома (III) (поскольку спектры AlY^- и CrY^- сняты при большей концентрации ионов металлов – 0,01 М), причем в области длин волн 200–350 нм нанесен спектр AlY^- , а в области 350–650 нм – спектр CrY^- . На всех кривых наблюдаются интенсивные максимумы поглощения при длинах волн 230, 390, 540 нм, а также небольшой максимум при 300 нм, который при pH 9,22 (кр. 6) превращается в плечо. Судя по значениям λ , эти максимумы принадлежат комплексонатам алюминия (III) (230 и 300 нм) [1] и хрома (III) (390 и 540 нм) [2]. Тем не менее полученные спектры отличны от кр. 7, что указывает на взаимодействие комплексонатов в растворе.

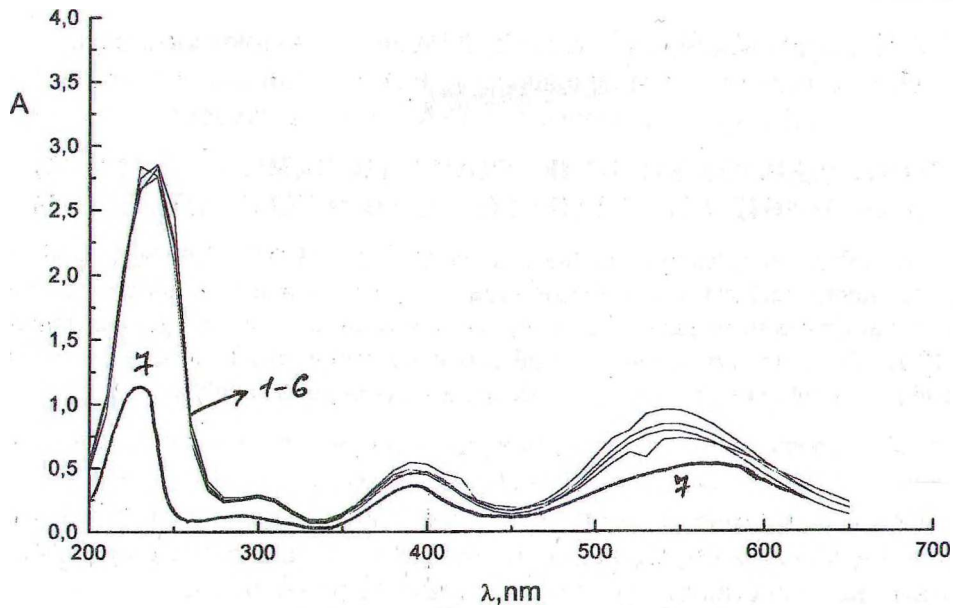


Рис. 1. Спектры поглощения растворов $\text{Al}^{3+}\text{-Cr}^{3+}\text{-ЭДТА}$ в зависимости от рН: 1–2,38; 2–4,91; 3–6,63; 4–7,39; 5–7,84; 6–9,22; 7–спектр AlY^- при рН=6,93 (200–350 нм) + CrY^- при рН=6,52 (350–650 нм)

Для обсуждения экспериментальных данных были построены зависимости A от рН при всех указанных длинах волн (рис. 2–4). При 230 нм поглощение почти не зависит от рН в интервале значений 2,38–6,63, затем возрастает, причем с небольшой площадью при рН 7,39–7,84. Полученная зависимость совершенно отлична от аналогичной для растворов Al(III)-ЭДТА при той же длине волны [1]. То же самое относится и к зависимости $A=f(\text{pH})$ при 300 нм (рис. 3, кр. 1). Следовательно, индивидуальные комплексоны алюминия (III) в присутствии хрома (III) не образуются. Те же зависимости при 390 и 540 нм совершенно различны для систем Cr(III)-ЭДТА [2] и $\text{Al(III)-Cr(III)-ЭДТА}$ (рис. 3, кр. 2; рис. 4). Следовательно, индивидуальные комплексоны хрома (III) в присутствии алюминия (III) также не образуются. Таким образом, можно предположить, что в исследуемой системе $\text{Al(III)-Cr(III)-ЭДТА}$ образуются гетероядерные комплексоны. Подтверждением этому является вид зависимости $\lambda_{\text{max}}=f(\text{pH})$ при 230 и 540 нм (рис. 5, кр. 1, 3): в интервале рН 2,38–6,63 максимумы не смещаются, а в интервале рН 7,39–9,22 происходит гипсохромный сдвиг первой полосы поглощения и bathochромный – второй. Поскольку эти процессы происходят одновременно для обеих полос, т.е. в области поглощения и AlY^- , и CrY^- , то можно сделать вывод, что алюминий (III) и хром (III) связаны в гетероядерный комплексонат.

Потенциометрические исследования системы $\text{Al}^{3+}\text{-Cr}^{3+}\text{-ЭДТА}$ (табл. 1) и обсуждение полученных данных проводились так же, как в работах [1, 2]. Получены кривые нейтрализации ионов металлов, свободного лиганда ЭДТА и комплексонатов при различном отношении $\text{Me}:\text{ЭДТА}$ (1:1 и 2:1) и различном сочетании исследуемых ионов металлов ($\text{Al}^{3+}:\text{Cr}^{3+}:\text{ЭДТА}=1:1:1$ и $\text{Al}^{3+}:\text{Cr}^{3+}:\text{ЭДТА}=1:1:2$). В последнем случае для систем с избытком ионов металлов (1:1:1) варьировали порядок смешения компонентов, который указан в табл. 1.

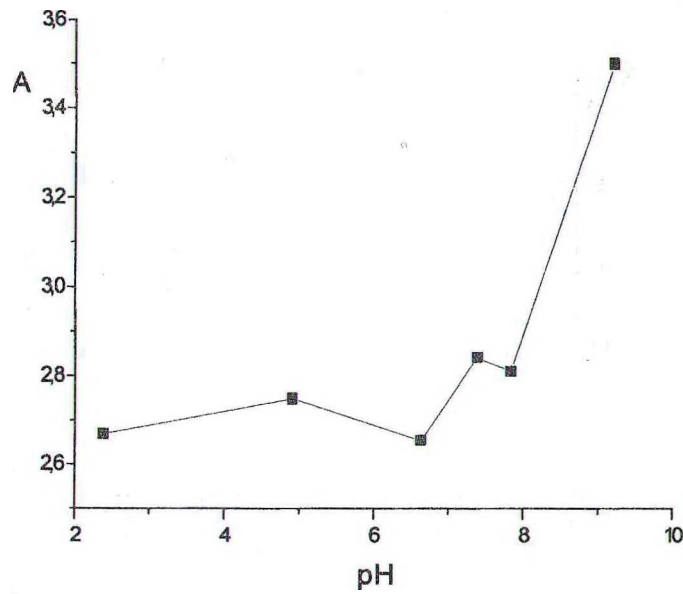


Рис. 2. Зависимость поглощения растворов Al^{3+} - Cr^{3+} -ЭДТА от pH при $\lambda_{\text{max}} = 230$ нм

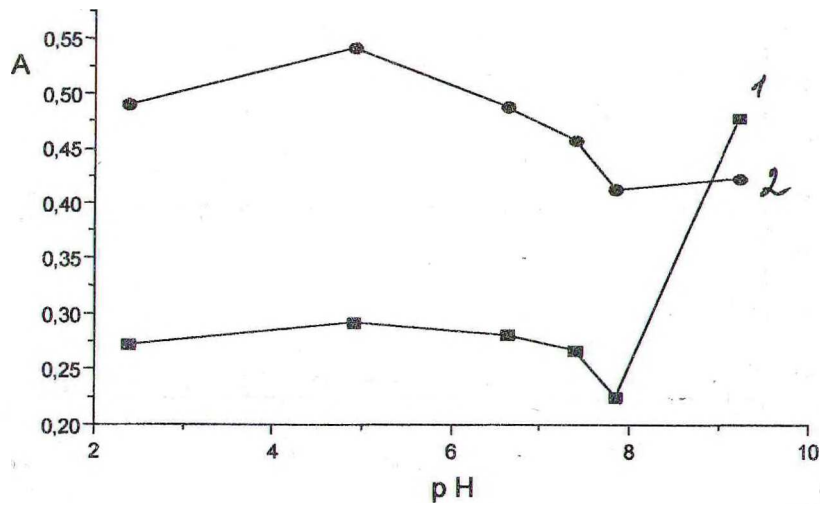


Рис. 3. Зависимость поглощения растворов Al^{3+} - Cr^{3+} -ЭДТА от pH при длинах волн: 1-300 нм; 2-390 нм

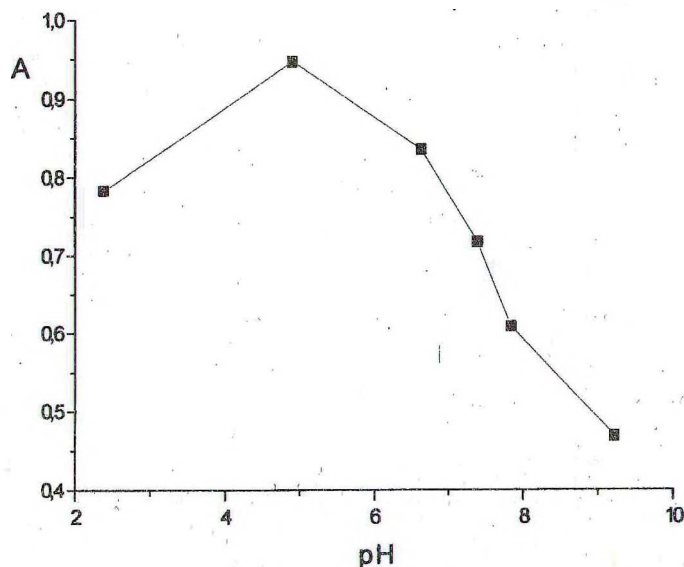


Рис. 4. Зависимость поглощения растворов Al^{3+} - Cr^{3+} -ЭДТА от рН при $\lambda_{\text{max}}=540$ нм

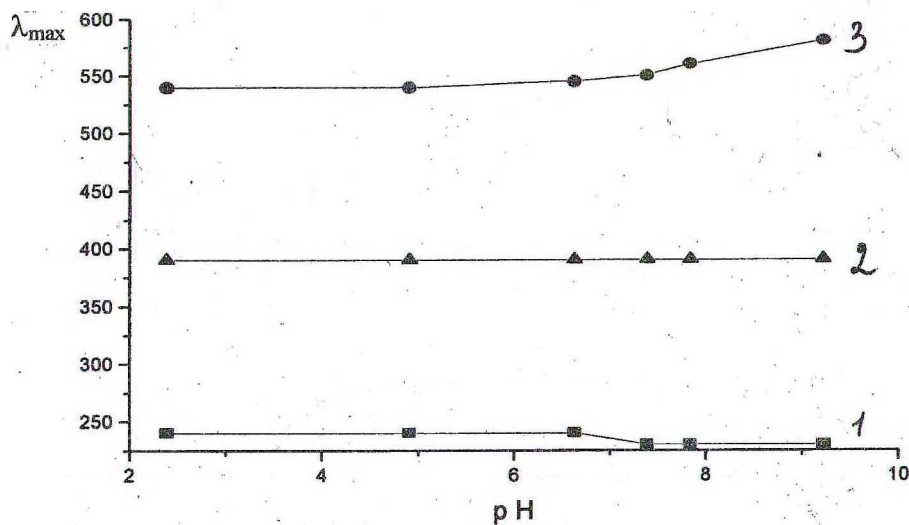


Рис. 5. Зависимость λ_{max} растворов Al^{3+} - Cr^{3+} -ЭДТА от рН при длинах волн: 1-230 нм; 2-390 нм; 3-540 нм

На кривой титрования системы Al^{3+} - Cr^{3+} -ЭДТА при мольном отношении компонентов 1:1:2 (рис. 6) имеется два скачка, что подтверждается наличием двух максимумов на дифференциальной кривой. Первый скачок при отношении $\text{OH}/\Sigma\text{Me}$ 1,92 и рН начала скачка 2,9 отвечает нейтрализации кислоты, выделившейся при синтезе комплексонатов алюминия (III) и хрома (III). Второй скачок происходит при рН 7,6 при отношении $\text{OH}/\Sigma\text{Me}$ 3,04. Он отвечает образованию гидроксокомплексонатов алюми-

ния (III) и хрома (III). Таким образом, потенциометрическое титрование не дает оснований предполагать наличие гетероядерного комплексоната в системе $Al^{3+}:Cr^{3+}:ЭДТА=1:1:2$.

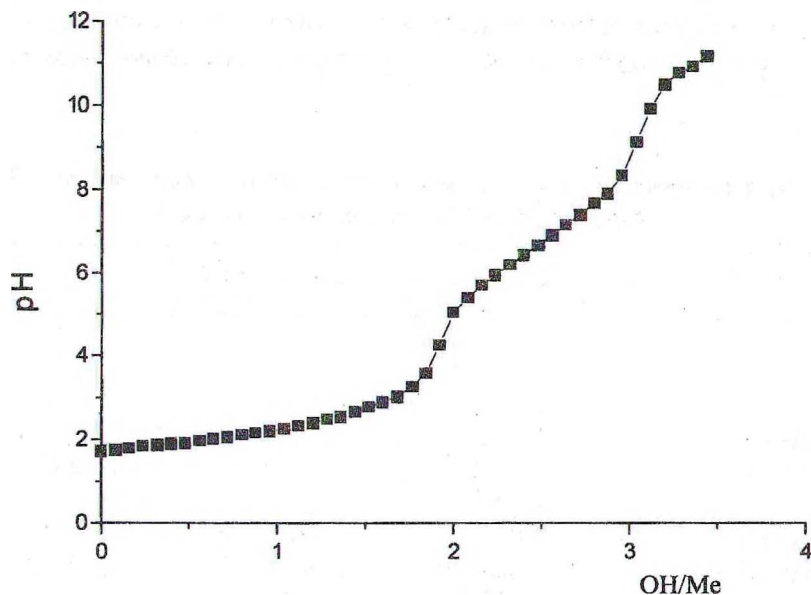


Рис. 6а. Кривая титрования системы $Al^{3+}:Cr^{3+}:ЭДТА = 1:1:2$

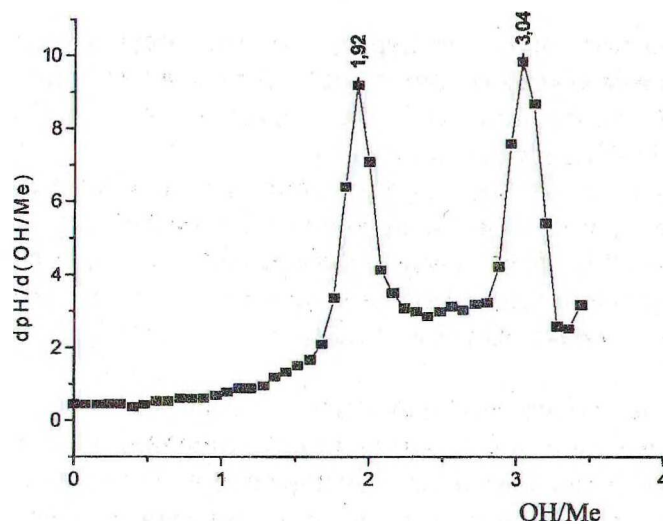


Рис. 6б. Дифференциальная кривая титрования системы $Al^{3+}:Cr^{3+}:ЭДТА = 1:1:2$

Кривые титрования систем $Al^{3+}-Cr^{3+}-ЭДТА$, $Cr^{3+}-ЭДТА-Al^{3+}$ и $Al^{3+}-ЭДТА-Cr^{3+}$ при мольном отношении компонентов 1:1:1 оказались совершенно идентичными, что указывает на отсутствие влияния способа приготовления на состав растворов. На всех дифференциальных кривых присутствует три пика, отвечающие трем скачкам кривой титрования. Первый пик при среднем отношении $ОН/\Sigma Me$ 1 и pH начала скачка 2.4, несомненно, отвечает нейтрализации образовавшейся при синтезе комплексонатов кисло-

ты. Второй пик при отношении ОН/ΣМе 2.4 по значению рН начала скачка 4.48 можно отнести к процессу титрования Al (III). Третий пик при среднем отношении ОН/ΣМе 3.07 и рН начала скачка 7.7 отвечает образованию гидроксокомплексоната хрома (III). Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что в растворах, содержащих избыток ионов металла, гетероядерный комплексонат не образуется.

Таблица 1

Параметры скачков кривых титрования растворов, содержащих Al³⁺, Cr³⁺ и ЭДТА (ОН/Ме / рН начала скачка)

Раствор	Скачки		
	первый	второй	третий
Al ³⁺	2.88/4.7		
ЭДТА	1.0/6.66		
Al ³⁺ :ЭДТА=1:1	1.92/2.9	3.04/6.14	
Al ³⁺ :ЭДТА=2:1*	0.96/2.32	2.32/4.64	2.88/5.93
Cr ³⁺	2.88/6.0		
Cr ³⁺ :ЭДТА=1:1	1.84/2.57	2.88/7.86	
Cr ³⁺ :ЭДТА=2:1*	1.32/2.16	2.28/5.84	2.68/7.38
Al ³⁺ :Cr ³⁺ :ЭДТА=1:1:2	1.92/2.9	3.04/7.6	
Al ³⁺ :Cr ³⁺ :ЭДТА=1:1:1*	1.04/2.18	2.4/4.48	3.12/7.71
Cr ³⁺ :ЭДТА:Al ³⁺ =1:1:1*	1.04/2.42	2.4/4.48	3.04/7.71
Al ³⁺ :ЭДТА:Cr ³⁺ =1:1:1*	0.96/2.4	2.4/4.44	3.04/7.9

* При титровании происходило образование осадка.

Наиболее перспективными прекурсорами для получения неорганических материалов являются формы комплексонатов, не содержащие посторонних ионов, протонированные (НМеУ) и аммонийные (NH₄МеУ) формы, которые были синтезированы и изучены методами ИК-спектроскопии и РФА.

Смеси НАlУ и НCrУ готовили растворением индивидуальных комплексонатов в дистиллированной воде в мольном отношении 1:1 с последующим выпариванием в сушильном шкафу при 50°C. Аммонийные формы комплексонатов готовили следующим образом. Смеси комплексонатов в мольном отношении 1:1 растворяли в воде и нейтрализовали раствором аммиака до рН 8–9. Полученные растворы выпаривали в сушильном шкафу при 50°C.

ИК-спектроскопические исследования твердых комплексонатов хрома (III) и алюминия (III) проведены с целью уточнения их строения и особенностей взаимодействия при смешении. Отнесение полос поглощения проведено согласно литературным данным [3–5]. Наиболее интересной в плане исследования структуры комплексонатов является область 1600–1750 см⁻¹, отвечающая валентным асимметричным колебаниям –COO⁻ группы (ν_{ас} COO⁻).

Инфракрасные спектры индивидуальных протонированных и аммонийных форм комплексонатов алюминия (III) и хрома (III) описаны в [1, 2]. В табл. 2 приведены частоты полос поглощения в инфракрасном спектре смеси НАlУ и НCrУ и отнесение их к колебаниям определенных групп. Широкая полоса поглощения с максимумом 3400 см⁻¹ связана с валентными колебаниями кристаллизационной воды. Положение максимума поглощения не совпадает с максимумами поглощения индивидуальных протонирован-

ных форм. В области поглощения $-\text{CH}_2-$ группы на спектре наблюдается четыре полосы: 2860, 2945, 2980 и 3010 см^{-1} . Эти полосы практически совпадают с соответствующими полосами поглощения HCrY . В области асимметричных валентных колебаний карбоксильной группы на спектре имеются полосы поглощения, характерные для обеих протонированных форм. Полоса поглощения 1750 см^{-1} , отвечающая неионизированной карбоксильной группе, имеет такую же интенсивность, как на спектре HCrY . Полосы поглощения 1650, 1660, 1690 и 1700 см^{-1} , отвечающие поглощению координированных карбоксильных групп, совпадают с аналогичными полосами комплексонов хрома (III) и алюминия (III). Максимальное поглощение для всех трех спектров наблюдается при 1660 см^{-1} . В области симметричных валентных колебаний карбоксильной группы наблюдается пять полос поглощения: 1330, 1370, 1420, 1440 и 1480 см^{-1} . Их положение практически совпадает с соответствующими полосами протонированной формы комплексонов хрома (III). Полоса 1385 см^{-1} , отвечающая максимуму поглощения карбоксильной группы HAlY , на спектре смеси отсутствует. Таким образом, инфракрасный спектр смеси HAlY и HCrY в области поглощения $-\text{CH}_2-$ группы, асимметричных и симметричных валентных колебаний карбоксильной группы практически идентичен спектру HCrY , что позволяет сделать вывод о потере индивидуальности протонированной формы комплексонов алюминия (III) в смеси с комплексоном хрома (III).

Спектры NH_4AlY и NH_4CrY описаны в [1, 2]. В спектре смеси NH_4AlY и NH_4CrY так же, как и на спектрах индивидуальных аммонийных форм, присутствует широкая полоса поглощения кристаллизационной воды. Ее максимум 3420 см^{-1} совпадает с положением максимумов аналогичных полос индивидуальных компонентов. Максимум полосы поглощения иона аммония 3220 см^{-1} также совпадает с соответствующими максимумами на спектрах индивидуальных аммонийных форм. Положение полос поглощения $-\text{CH}_2-$ группы (2860, 2945, 2980 и 3010 см^{-1}) совпадает с положением соответствующих полос на спектре NH_4AlY . Аналогичные полосы поглощения имеются на спектре NH_4CrY , однако интенсивности поглощения существенно отличаются по сравнению со спектром смеси. Напротив, интенсивности поглощения на спектре смеси аммонийных форм и спектре NH_4AlY практически совпадают. В области асимметричных колебаний карбоксильной группы полосы некоординированных карбоксильных групп отсутствуют, а в области поглощения координированных карбоксильных групп имеется одна практически нерасщепленная полоса с максимумом поглощения 1660 см^{-1} , что близко к максимумам поглощения аммонийной формы комплексонов хрома (III) (1660 см^{-1}) и алюминия (III) (1670 см^{-1}). В области симметричных валентных колебаний карбоксильной группы на спектре наблюдается пять полос поглощения: 1320, 1360, 1400, 1460 и 1480 см^{-1} . Положение этих полос практически совпадает с положением полос в идентичной области спектра NH_4AlY и близко к аналогичным полосам поглощения NH_4CrY . Однако интенсивности поглощения ближе к спектру NH_4AlY .

В целом основные полосы поглощения на спектрах NH_4AlY и NH_4CrY и их смеси практически совпадают, однако отношение интенсивностей основных полос поглощения на спектре смеси аммонийных форм комплексонов алюминия (III) и хрома (III) совпадает с отношением интенсивности полос поглощения на спектре NH_4AlY .

Таблица 2

Основные полосы поглощения смеси комплексонатов хрома (III) и алюминия (III), см⁻¹

Соединение	-OH	-NH	-CH ₂ -	-COO-	-COO-	-COO-	-COO-	-C-N-	-COO-	-COO-	-COO-	
HCrY+ +NH ₄ Y	3400		3020	1750	1700	1480	1280	1100	1030	970	880	780
			2960		1690	1440	1260	1080	1000	950	820	740
			2950		1660	1420	1200	1050		940		650
			2860		1650	1370				905		600
					1330							470
												440
												410
NH ₄ CrY+ +NH ₄ AlY	3420	3220	3010		1650	1480	1300	1110	1030	970	880	770
			2980			1460	1270	1100	1000	935	850	740
			2945			1400		1080				660
			2860			1360						620
						1320						600
												450
												440
												420

При помощи РФА осуществлена идентификация кристаллических фаз, сформированных при термической обработке комплексонов. Режим термической обработки: температура обжига – 900 °С, время выдержки при максимальной температуре – 30 минут. Расшифровка дифрактограмм проведена по американской рентгенометрической картотеке JCPDS [6]. После термообработки на рентгенограммах образцов смеси NaAlY и HCrY в отношении 1:1 и смеси NH_4AlY и NH_4CrY в том же отношении, независимо от способа приготовления, присутствуют рефлексы фазы оксида хрома Cr_2O_3 , причем фаза отличается от стандартной несколько измененными межплоскостными расстояниями. Наблюдаемые изменения, вероятно, связаны с образованием твердых растворов замещения ионов Cr^{3+} ионами Al^{3+} в структуре Cr_2O_3 . Рефлексы от какой-либо модификации Al_2O_3 на рентгенограммах отсутствуют, что, вероятно, связано с рентгеноаморфностью этого соединения в синтезированных образцах.

Таким образом, в результате проведенных исследований впервые получены данные о состоянии ионов хрома (III) и алюминия (III) в водных растворах ЭДТА при совместном присутствии двух ионов. Методом спектрофотометрии установлено образование гетероядерных комплексонов алюминия (III)–хрома (III) и определены условия (интервал значений pH, концентрация) их доминирования в растворе. Методом ИК-спектроскопии показано, что выделенные из растворов кристаллические образцы не являются механической смесью индивидуальных комплексонов, а представляют собой химические соединения.

Полученные данные могут применяться для разработки и совершенствования методов разделения, определения и маскирования ионов хрома (III) и алюминия (III) с использованием ЭДТА, а также для дальнейшей разработки метода комплексоновой гомогенизации при синтезе двухкомпонентных оксидных соединений на основе Cr (III) и Al (III).

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколовский А.Е., Радион Е.В., Коваленко Н.А. и др. Полиядерное комплексообразование железа (III) и алюминия (III) с этилендиаминтетраацетатом // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганических веществ. – 2001. – Вып. IX. – С.39–45.
2. Радион Е.В., Соколовский А.Е., Салоников В.А. и др. Полиядерное комплексообразование железа (III) и хрома (III) с этилендиаминтетраацетатом // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганических веществ. – 2000. – Вып. VIII. – С.166–178.
3. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и органических соединений. – М.: Мир, 1966. 411 с.
4. Спицина В.И., Мартыненко Л.И. Координационная химия редкоземельных элементов. – М.: МГУ, 1979. – 252 с.
5. Sawyer D.T., McKinnie J.M. Properties and infrared spectra of ethylenediaminetetraacetic acid complexes // J. Amer. Chem. Soc. – 1960. – V.82. – № 16. – P.4191–4196.
6. Powder diffraction file. JCPDS International center for diffraction data.