Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 5

ХИМИЯ

А. И. РИВКИНД

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ПРОТОННОГО РЕЗОНАНСА

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 6 VII 1954)

Как уже сообщалось (1), на эффект протонного магнитного резонанса в растворах парамагнитных солей сильное влияние оказывает образование комплексных ионов. Дальнейшая работа нами велась с целью установления возможостей использования этого явления для изучения комплексообразования в растворах. Ниже приводятся некоторые из полученных результатов.

В качестве характеристики процесса комплексообразования была выбрана величина квадрата эффективного магнитного момента $\mu^2_{эфф}$, выражающая, как известно из теории ядерной магнитной релаксации (2), интенсивность действия парамагнитных ионов на укорочение протонного времени спин - решеточной релаксации T_1. Все измерения проведены при частоте осциллирующего магнитного поля $1{,}000 \cdot 10^7$ гц и комнатной температуре. Для калибровки $\mu^2_{эфф}$ в абсолютных значениях, так же как и в работе (1), использовались водные растворы $MnCl_2$, для которых $\mu_{эфф}$ было принято равным статическому значению магнитного момента иона Mn^{+2}: $\mu_{эфф} = \mu_{ст} = 5{,}9\,\mu_B$ (μ_B — магнетон Бора).

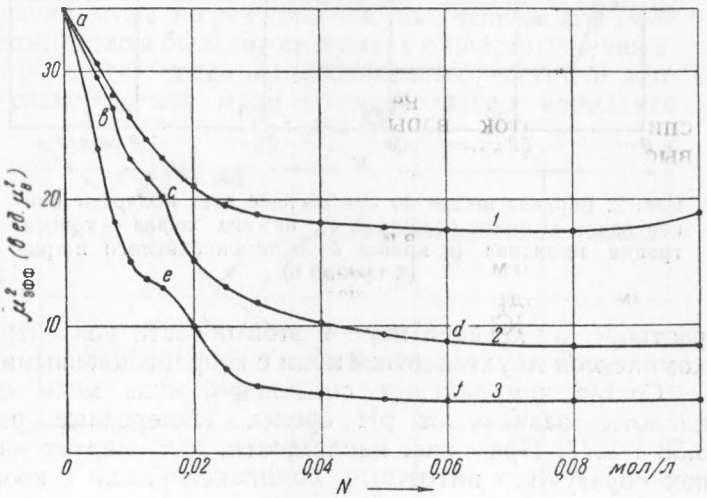


Рис. 1

На рис. 1 представлены кривые комплексообразования, полученные для водных растворов солей трехвалентного железа. По оси абсцисс отложены молярные концентрации введенных в растворы реактивов. Кривая *1* относится к растворам, содержащим 0,01 мол/л $FeNH_4(SO_4)_2$, 0,0005 мол/л H_2SO_4 (для предупреждения гидролиза) и $0 \div 0{,}1$ мол/л NaF. Ход кривой показывает, что процесс комплексообразования в основном заканчивается при концентрации $NaF \sim 0{,}06$ мол/л (когда прекращается дальнейшее падение $\mu^2_{эфф}$). Кривая *2* описывает комплексообразование в системе 0,01 мол/л $FeNH_4(SO_4)_2 + 0 \div 0{,}1$ мол/л $(NH_4)_2C_2O_4 + 0{,}0005$ мол/л H_2SO_4. Она состоит из трех обособленных участков: *ab*, *bc*, *cd*, отвечающих ступенчатому образованию оксалатных комплексов трехвалентного железа с координационными числами

1, 2 и 3 ([3]). Кривая *3* получена для растворов, содержащих 0,01мол/л $Fe(NO_3)_3$ и 0 ÷ 0,1 мол/л $K_2H_4C_4O_6$. Участки *ae* и *ef* этой кривой соответствуют ступенчатому образованию тартратных комплексов трехвалентного железа с координационными числами 1 и 3. Комплекс с координационным числом 2 не образуется, что находится в согласии с имеющимися данными ([4]).

На рис. 2 приведены кривые, показывающие образование в 0,08 *M* водных растворах $Cu(NO_3)_2$ аммиачных (кривая *4*), пиридиновых (кривая *5*) и цитратных (кривая *6*) комплексов двухвалентной меди. Обратимся к кривой *5*. В водной среде ион Cu^{+2} с молекулами пиридина образует комплекс с координационным числом 6 ([3]). Пунктирная прямая *nm*, пересекающая кривую *5*, построена для стехиометрического соотношения Cu^{+2}: : Py = 1 : 6 (Py — пиридин, C_5H_5N). В значительной области концентраций пиридина кривая *5* проходит левее линии *nm*, что указывает на существование в растворе, по крайней мере в этой области концентраций, пиридиновых комплексов двухвалентной меди с координационными числами меньше 6.

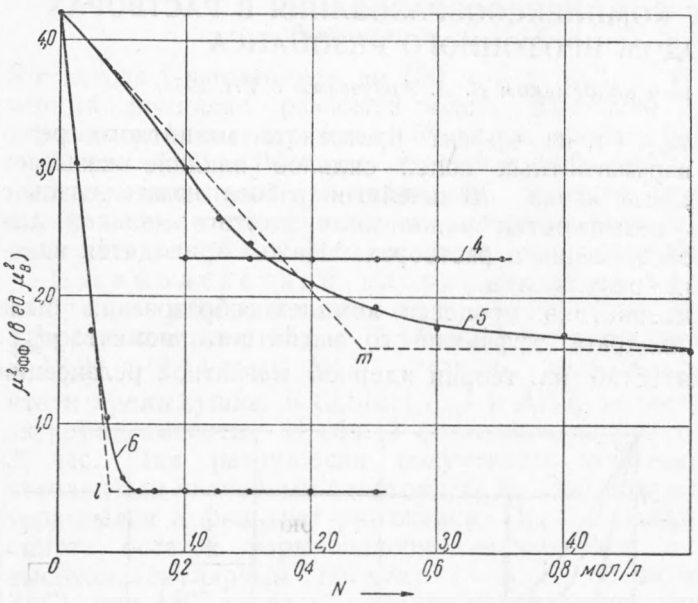


Рис. 2. Верхняя шкала по оси абсцисс дает молярные концентрации аммиака (к кривой *4*); нижняя шкала — концентрации пиридина (к кривой *5*) и лимоннокислого натрия (к кривой *6*)

Состав комплексных соединений иона меди с ионами лимонной кислоты зависит от pH среды. Измеренные растворы имели pH 3,58 ÷ 5,77. При такой кислотности, как следует из кривой *6*, в основном образуются цитратные комплексы меди с координационным числом 1 (пунктирная прямая *nl* соответствует стехиометрическому отношению $Cu^{+2} : Na_3C_6H_5O_7 = 1 : 1$).

Нетрудно заключить, что все кривые на рис. 1 и 2 подчинены единой закономерности: в процессе комплексообразования $\mu^2_{эфф}$ падает тем сильнее, чем больше размеры координированных частиц*. Соответствующие значения $\mu^2_{эфф}$ сведены в табл. 1.

Причина отмеченной закономерности заключается в увеличении минимально возможного расстояния сближения между парамагнитными ионами и протонами молекул воды. Координированные частицы «экранируют» парамагнитные ионы от протонов воды и тем самым ослабляют эффективность влияния парамагнетика на протонное время релаксации T_1. Таким образом, результаты опыта должны указывать на степень экра-

* На характер этой закономерности не повлияло изменение статических магнитных моментов ионов Fe^{+3} и Cu^{+2} за счет комплексообразования. Статическая магнитная восприимчивость исследованных растворов была измерена. Оказалось, что изменения в статической восприимчивости пренебрежимо малы по сравнению с изменениями $\mu^2_{эфф}$.

нировки центрального иона комплекса аддендами. Это обстоятельство в некоторых случаях позволяет получать сведения о строении образующихся комплексов. Приведем пример.

Таблица 1

Значения $\mu^2_{эфф}$ для комплексных ионов в водной среде

Тип исследованного комплекса	Мол. вес адденда	$\mu^2_{эфф}$ (в ед. μ^2_B)
Простой ион Fe^{+3} . . .	—	34,8
$[FeF_3]$	19,00	17,4
$[Fe(C_2O_4)_3]^{-3}$ . . .	88,02	8,3
$[Fe(H_4C_4O_6)_3]^{-3}$ . .	148,07	4,0
Простой ион Cu^{+2} . . .	—	4,22
$[Cu(NH_3)_4]^{+2}$ . . .	17,03	2,3
$[Cu(C_5H_5N)_6]^{+2}$ . .	79,10	1,6
$[Cu(HC_6B_5O_7)]$ . .	190,11	0,47

Кривая *7* (рис. 3) измерена для водных растворов 0,08 мол/л $Cu(NO_3)_2 + 0 \div 0{,}6$ мол/л NH_2CH_2COOH (гликоколь), а кривая *8* — для водных растворов 0,08 мол/л $Cu(NO_3)_2 + 0{,}25 \div 1$ мол/л $NH_2CH_2CH_2OH$ (этаноламин). Размеры молекул NH_2CH_2COOH и $NH_2CH_2CH_2OH$ близки друг к другу. Гликоколяты меди хорошо изучены [3]. В наших условиях (pH $<$ 3) в растворе образуются комплексы с координационным числом 1. Состав комплексов меди с этаноламином, повидимому, никем не описан. Тем не менее несомненно, что в области концентраций этаноламина $\sim 0{,}44 \div 1$ мол/л к иону меди присоединяется лишь одна молекула реактива, ибо при большем числе координированных молекул этаноламина кривая *8* в этой области концентраций, судя по результатам, полученным для ряда других комплексов меди, должна была бы проходить существенно ниже.

Но, несмотря на равенство числа присоединенных частиц и примерное равенство их размеров, ион меди в гликоколятном комплексе оказывается заэкранированным лучше, чем в комплексе с этаноламином, в чем можно убедиться из сравнения соответствующих значений $\mu^2_{эфф}$ для обоих комплексов. Причина лежит в различии строений гликоколятного и этаноламинного комплексов меди. В то время как молекула этаноламина присоединяется к иону меди лишь со стороны аминогруппы (других возможностей здесь нет), молекула гликоколя способна к образованию связи как со стороны аминной, так и карбоксильной групп, что должно привести к увеличению степени экранировки иона меди, а следовательно, к падению величины $\mu^2_{эфф}$. Наш опыт однозначно доказывает, что оба типа связи в гликоколятном комплексе меди действительно осуществляются.

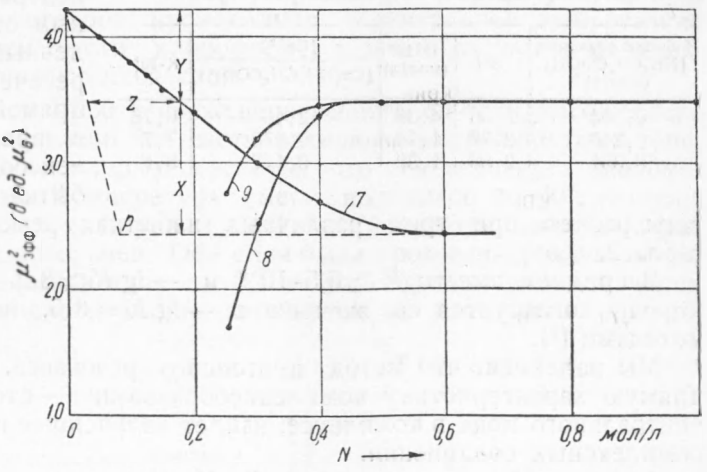


Рис. 3

Нам остается рассмотреть ход кривой *8* на участке, соответствующем концентрации этаноламина $0{,}44 \div 0{,}25$ мол/л *. $\mu^2_{эфф}$ здесь резко

* Измерения при концентрации этаноламина $<0{,}25$ мол/л провести не удалось из-за неустойчивости получающихся при этом растворов.

падает. Это может являться лишь следствием дополнительного присоединения к центральному иону комплекса молекул реактива. Было исследовано влияние на комплексообразование pH растворов. Кривая *9* рис. 3 получена для растворов, имевших pH от 9,73 (при 0,25 мол/л $NH_2CH_2CH_2OH$) и выше; в растворах, отвечающих кривой *8*, pH нарастало начиная с ~9,0. Оказалось (кривая *9*), что при повышении pH образование комплексов меди с числом координированных молекул этаноламина больше одной замедляется. Возможно, во внутреннюю координационную сферу этаноламинных комплексов меди, помимо молекул этаноламина и воды, входят гидроксильные группы OH^-, которые при недостаточно высоком pH растворов замещаются молекулами этаноламина.

Часто по измеренным кривым легко определяется константа нестойкости комплексов *K*. Например, для комплекса $[Cu(NH_2CH_2COO)]^+$ (кривая *7* на рис. 3) значение *K* можно вычислить, используя очевидное равенство:

$$K = \frac{[Cu^{+2}]}{[Cu(NH_2CH_2COO)^+]} \frac{K_{кисл}[NH_2CH_2COOH]}{[H^+]}, \qquad (1)$$

где $K_{кисл}$ — константа диссоциации аминоуксусной кислоты: $K^{25}_{кисл} = 1{,}15 \cdot 10^{-10}$.

Для любой точки *A* на кривой *7* отношение $[Cu^{+2}]/[Cu(NH_2CH_2COO)^+]$ равно отношению соответствующих отрезков *X* и *Y* (см. рис. 3). Концентрация водородных ионов $[H^+]$ известна из измерений pH растворов. Наконец, величина $[NH_2CH_2COOH]$ дается в единицах молярной концентрации горизонтальным отрезком *Z*, проведенным от точки *A* до пересечения с пунктирной прямой *sp*, построенной в предположении комплексообразования без избытка реактива. Результаты расчета при трех различных избытках реактива содержатся в табл. 2.

Таблица 2

Расчет константы нестойкости комплекса $[Cu(NH_2CH_2COO)]^+$ в водных растворах

Избыток реактива $[NH_2CH_2COOH]$ (мол/л)	pH	$H^+ \cdot 10^9$ (мол/л)	$\frac{[Cu^{+2}]}{[Cu(NH_2CH_2COO)^+]}$	$K \cdot 10^9$
0,104	2,36	4,36	2,46	6,76
0,246	2,76	1,74	0,475	7,7
0,331	2,88	1,32	0,177	5,1

В среднем имеем: $K \cong 6{,}5 \cdot 10^{-9}$ и $-\lg K \cong 8{,}2$. Последняя цифра хорошо согласуется со значением $-\lg K = 8{,}6$, найденным другими методами ([3]).

Мы надеемся, что метод протонного резонанса, дающий наиболее прямую характеристику комплексообразования — степень экранировки центрального иона в комплексе, найдет дальнейшее применение в химии комплексных соединений.

Автор глубоко признателен Б. М. Козыреву за помощь в работе, а также В. Ф. Тороповой за ряд ценных указаний.

Физико-технический институт
Казанского филиала
Академии наук СССР

Поступило
2 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. М. Козырев, А. И. Ривкинд, 98, № 1 (1954). [2] N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Ponnd, Phys. Rev., **73**, 679 (1948). [3] К. Б. Яцимирский, Усп. хим., **22**, 410 (1953). [4] В. Ф. Торопова, ЖОХ, **15**, 603 (1945).