

На правах рукописи

Микрюкова Галина Анатольевна



**ГОМО- И ГЕТЕРОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ХРОМА(III) С  
КОМПЛЕКСОНАМИ РЯДА КАРБОКСИМЕТИЛАМИНОВ И  
ГИДРОКСИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

02.00.01 – неорганическая химия

**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Казань – 2005

Работа выполнена в Удмуртском государственном университете

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
Корнев Виктор Иванович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Половняк Валентин Константинович,  
кандидат химических наук, профессор  
Сентемов Валентин Васильевич

Ведущая организация: Казанский государственный  
университет

Защита состоится « 14 » июня 2005 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании  
диссертационного совета Д 212.080.03 в Казанском государственном  
технологическом университете (ул. К.Маркса, 68, зал заседаний Ученого  
совета)

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского  
государственного технологического университета

Автореферат разослан «12» мая 2005 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Третьякова А.Я.

2006-4  
5967

2143721

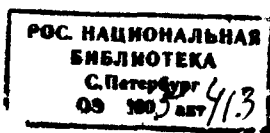
3

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Соединения хрома(III) (хлориды, сульфаты, фосфаты, формиаты и др.) находят широкое применение в различных областях промышленности в качестве дубильных экстрактов, электролитов хромирования, фосфатных травителей и т.д. В свою очередь, комплексоны и гидроксикарбоновые кислоты в виде индивидуальных реагентов и при совместном присутствии также широко используются в качестве хелатирующих агентов в разных областях науки и техники. Синтетическая доступность и широкие возможности модифицирования структуры данных лигандов открывают большие возможности для создания на их основе комплексообразующих композиций с заранее заданным набором свойств.

Исследование хрома(III) с комплексоны и гидроксикарбоновыми кислотами в водных растворах важно для теоретического обоснования и моделирования химических процессов в поликомпонентных системах. Сложность изучения гомо- и гетеролигандных комплексов хрома(III) состоит в том, что исследуемые лиганды являются многоосновными и полидентатными хелатирующими реагентами, а свойства солей хрома в значительной степени определяются ионным составом их растворов, который зависит не только от природы аниона, но и гидролитических свойств хрома(III). В связи с этим процессы комплексообразования как в двойных, так и в тройных системах сильно осложнены конкурирующим влиянием водородных и гидроксидных ионов. Кроме того идентификация равновесий комплексообразования в растворах соединений хрома(III) и выбор оптимальных условий формирования комплексных частиц вызывают серьезные затруднения, связанные с инертностью гексааквакомплекса хрома(III).

Знание основных физико-химических констант гомо- и гетеролигандных комплексов хрома(III), а также всего многообразия факторов, влияющих на комплексообразование, создает информационную основу для их эффективного практического использования.



Имеющиеся литературные данные о комплексных соединениях хрома(III) с исследуемыми лигандами мало систематизированы и по ряду лигандов неполные. Результаты исследований комплексообразования для некоторых двойных систем представлены только в единичных работах. Практически отсутствуют данные по смешанолигандному комплексообразованию. Описанные в литературных источниках сведения весьма противоречивы как по стехиометрии, так и по термодинамическим и кинетическим параметрам реакции.

Учитывая инертность комплексов, обусловленную, вероятно, неравновесностью процессов, хрома(III) и противоречивость литературных данных весьма актуальным является исследование ионных равновесий в этих системах с привлечением физико-химических методов и ЭВМ моделирования. Только учет всех видов взаимодействий и их кинетики может дать адекватную картину состояния равновесия и механизмов комплексообразования.

В свете вышеуказанных соображений актуальность целенаправленных и систематических исследований в этом направлении для координационной химии кажется очевидной.

**Цель работы.** Установление условий образования гомо- и гетеролигандных комплексов хрома(III), их состава, термодинамических и кинетических характеристик в водных растворах в широкой области значений pH и концентраций реагентов.

**Научная новизна.** Впервые проведено систематическое исследование однократнолигандных и смешанолигандных комплексов хрома(III) с карбоксиметиленовыми комплексонами (иминодиуксусная, ИДА,  $H_2Ida$ ; метилиминодиуксусная, МИДА,  $H_2Mida$ ;  $\beta$ -гидроксиэтилиминодиуксусная, ГЭИДА,  $H_2Heida$ ; нитрилтриуксусная, НТА,  $H_3Nta$ ; этилендиаминтетрауксусная, ЭДТА,  $H_4Edta$  кислоты) и гидроксикарбоновыми кислотами алифатического (лимонная, ЛК,  $H_4Cit$ ; винная, ВК,  $H_4Tart$ ) и ароматического (салициловая, СК,  $H_2Sal$ ;

сульфосалициловая, ССК,  $H_3SSal$ ) рядов.

– Взаимодействие в растворах рассмотрено с позиций поликомпонентности исследуемых систем, которая обуславливает наличие в растворе многообразных конкурирующих реакций, зависящих от кислотности среды и концентрации соли металла и лигандов.

– На базе спектрофотометрических данных с использованием методов математического моделирования установлен состав и определены константы устойчивости гомо- и гетеролигандных комплексов хрома(III) с исследуемыми лигандами.

– Изучена кинетика образования комплексонов и гидроксикарбоксилатов хрома(III). Составлены формально-кинетические уравнения скоростей реакций с учетом частных порядков реакций по компонентам раствора и энергий активации процессов.

– Установлены лимитирующие стадии процессов и выявлены механизмы реакций мономолекулярного и бимолекулярного замещения лигандов.

**Практическая ценность.** Предложен обоснованный подход к исследованию комплексообразования хрома(III) с комплексоном и гидроксикарбоновыми кислотами с использованием спектрофотометрического метода, который может быть применен для решения задач координационной химии по установлению состава и устойчивости гомо- и гетеролигандных комплексов хрома(III).

– Комплексный анализ изученных систем по термодинамической и кинетической устойчивости комплексов хрома(III) позволил установить некоторые закономерности между строением хелатов и их комплексообразующими свойствами. Эта информация может быть использована при разработке аналитических методов определения и маскирования ионов хрома(III) при помощи комплексообразующих композиций на основе комплексонов и гидроксикарбоновых кислот.

– Найденные величины констант равновесий могут быть приняты в качестве справочных.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы были представлены на 5-й и 6-й Российских университетских научно-практических конференциях (Ижевск, 2001, 2004), ежегодных итоговых научных конференциях Удмуртского государственного университета 2001 – 2003, а также XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 9 статей и 4 тезиса докладов на научных конференциях.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Работа изложена на 157 страницах машинописного текста, включает 23 таблицы и иллюстрирована 44 рисунками. Список литературы содержит 184 наименования работ отечественных и зарубежных авторов.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Объектом исследований в данной работе явились химические равновесия и кинетика комплексообразования в системах, содержащих ион хрома(III), комплексоны ряда карбоксиметиленаминов и гидроксикарбоновые кислоты алифатического и ароматического рядов. Изучение равновесий комплексообразования в двойных и тройных системах проводили спектрофотометрическим методом с привлечением потенциометрических данных. Рабочий раствор перхлората хрома(III) готовили из химически чистого металла растворением его при нагревании в хлорной кислоте. Изначально добавлялся избыток кислоты для создания необходимой кислотности среды во избежание гидролиза металла. Концентрацию хрома(III) в растворе контролировали комплексонометрически (ЭДТА). Растворы комплексонов и гидроксикарбоновых кислот готовили растворением навесок препаратов в дистиллированной воде. Точность взвешиваний на аналитических весах марки

АДВ-200М составляла  $\pm 0,0002$  г. В случае необходимости для повышения растворимости кислот добавляли стехиометрическое количество NaOH. Все используемые реагенты имели марку "х.ч.". Необходимую кислотность среды поддерживали растворами  $\text{HClO}_4$  (марка "ч.д.а.") и NaOH (марка "ч.д.а."). Буферные растворы не применяли во избежание побочных процессов комплексообразования. Постоянство ионной силы ( $\mu = 0,1$ ) создавали раствором перхлората натрия ( $\text{NaClO}_4$ ).

Оптические плотности исследуемых растворов измеряли на спектрофотометре СФ-26. Относительная ошибка определения оптической плотности находилась по формуле  $\Delta = 0,4343/(A \cdot 10^{-A})$  %. Длины волн устанавливали с основной погрешностью  $\pm 0,1$  нм в области 186 – 300 нм и с основной погрешностью  $\pm 1,0$  нм в области 550 – 1000 нм. В качестве ячеек использовали изготовленные нами тефлоновые кюветы с кварцевыми стеклами и толщиной поглощающего слоя 5,00 см. Тефлоновые кюветы приспособлены одновременно для измерения оптической плотности и рН исследуемых растворов. В качестве раствора сравнения использовали фоновый электролит.

Концентрацию ионов водорода измеряли на иономере И-130.2М с использованием рабочего электрода ЭСЛ-43-07 и электрода сравнения ЭВЛ-1МЗ.1. Основная абсолютная погрешность измерения рН при  $\text{pH} \leq 10$  составляла  $\pm 0,01$  единиц рН. Прибор калибровали при помощи стандартных буферных растворов, приготовленных из фиксаналов и проверяли на стенде УПКП-1. Буферные растворы  $\text{KH}_2\text{C}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  с концентрацией веществ 0,1 моль/л при  $t = 20^\circ\text{C}$  имели значения рН 1,675 и 9,225 соответственно.

При исследовании равновесий в двойных и тройных системах в соответствии с используемой нами методикой в приготовленных смесях веществ создавали предварительно необходимое значение рН, затем эти смеси нагревали до кипения и кипятили в течение 15 – 20 минут, затем охлаждали до комнатной температуры ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ) и измеряли установившуюся концентрацию

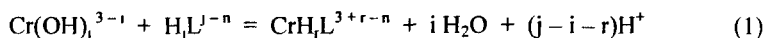
ионов водорода и оптическую плотность. При проведении экспериментов по кинетике изучаемых систем нужную температуру создавали и поддерживали с помощью лабораторного термостата УТУ-4. При этом оптическую плотность растворов измеряли с помощью кварцевых кювет промышленного производства с толщиной поглощающего слоя 1,000 см, которые помещались в кюветодержатель, подогреваемый водой от термостата.

Математическая обработка экспериментальных данных осуществлялась с помощью компьютера IBM PC/AT и программ, разработанных на кафедре неорганической и аналитической химии УдГУ, а также программы CPESP.

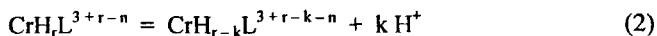
Добавление комплексонов в растворы соли хрома(III) приводит к изменению светопоглощения и кислотности, что указывает на процесс комплексообразования. В присутствии комплексонов наблюдается значительный гиперхромный эффект и небольшое смещение максимумов полос поглощения комплексов хрома(III) по сравнению с гидратированными ионами металла.

Мольное соотношение компонентов в комплексонатах, равное 1:1 установлено методами насыщения и изомолярных серий. Комплексы состава 1:2 проявляют себя незначительно и их учет при расчетах равновесий не оказывает заметного влияния на количественные характеристики комплексов 1:1. Для полного выхода комплексонов хрома(III), как правило, требуется двух-, трех-, пяти- или даже десятикратный (в случае ИДА) избыток лиганда. Увеличение концентрации лиганда во всех системах способствует смещению процессов формирования средних комплексов в более кислую область pH. Разбавление смесей хром(III)–комплексон приводит к противоположному эффекту. В растворах с меньшей концентрацией реагентов комплексоны формируются при более высоких значениях pH.

Процесс комплексообразования хрома(III) с исследуемыми комплексонами можно представить следующими общими уравнениями:



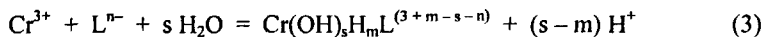




где  $i$  и  $j$  – целочисленные величины, ограниченные условиями  $0 \leq i \leq 3$  и  $0 \leq j \leq n$  ( $n$  – основность комплексона). Равновесную концентрацию комплексов выражали через оптические плотности, равновесные концентрации других компонентов, входящих в уравнение (1), рассчитывали в соответствии с уравнениями материального баланса.

Константы равновесия реакций (1) и (2), степень протонирования и константы устойчивости комплексов хрома(III) определены путем математической обработки кривых  $A = f(\text{pH})$ .

Моделирование равновесий с использованием программы “СРЕSSP” производили в соответствии с общим уравнением комплексообразования:



Константы равновесия реакций (1) и (2) имеют вид:

$$\lg K_{ij} = \lg Q_{ij} - v\text{pH}, \lg K_r = \lg Q_r - k\text{pH}$$

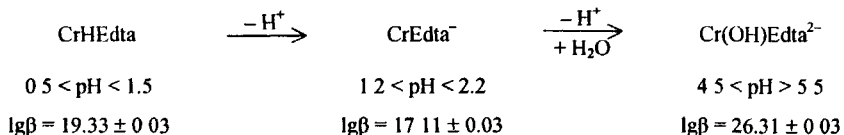
Путем построения графических зависимостей  $\lg Q_{ij}$  и  $\lg Q_r$  от pH установлено число молей протонов ( $v$ ,  $k$ ), отщепившихся в процессе комплексообразования хрома(III) с тем или иным лигандом. В таблице 1 представлены параметры уравнений (1) и (2), а также константы равновесия реакций и константы устойчивости комплексов хрома(III) с моноаминными комплексонами. В этой же таблице приведены константы равновесия, рассчитанные по уравнению (3).

**Таблица 1. Константы равновесия и константы устойчивости комплексов хрома(III) с моноаминными комплексонами**

Комплекс	Интервал pH формирования комплекса	Параметры уравнений (1) и (2)			$\lg K_{ij}$	$\lg \beta$	$\lg K$ рассчитано по уравнению (3)
		i	j	r			
CrHlda <sup>2+</sup>	0.5 – 1.6	0	2	1	1.48	13.18 ± 0.04	12.51 ± 0.87
Crlda <sup>+</sup>	1.9 – 3.5			0		9.64 ± 0.05	9.73 ± 0.65
CrMida <sup>+</sup>	1.0 – 3.5	0	1	0	1.29	10.94 ± 0.01	11.08 ± 0.13
CrHeida <sup>+</sup>	0.7 – 2.5	0	1	0	1.78	10.51 ± 0.03	10.68 ± 0.16
CrNta	0.6 – 2.5	0	1	0	3.02	12.75 ± 0.06	12.37 ± 0.07

$\lg K_r(\text{Crlda}^+) = -1.82$

В системе Cr(III)–ЭДТА в зависимости от pH фиксируются три комплекса состава 1:1. Причем с ростом pH растворов происходит депротонизация гомолигандного комплекса и его гидролиз по схеме:



Используемые в работе гидроксикарбоновые кислоты являются представителями алифатического и ароматического рядов.

Анализ спектров поглощения, зависимостей  $A = f(\text{pH})$  и кривых насыщения  $A = f(C_R/C_{Cr})$  позволил установить, что во всех исследуемых двойных системах образуются комплексы с мольным соотношением хрома(III) к лиганду, равном 1:1.

Образование гидроксикарбоксилатов хрома(III) протекает по уравнениям (1) и (2):

Поскольку в каждой двойной системе возможно формирование нескольких комплексных частиц, то расчет равновесий проводили методом итерации. Кроме данной методики расчет равновесий производили также по программе CPESP, согласно уравнения (3). Для математического описания кривых  $A = f(\text{pH})$  для каждой системы было составлено несколько моделей равновесий. Результаты двух методов расчета вполне удовлетворительно согласуются между собой. Следует отметить, что программа CPESP дает возможность идентифицировать большее число равновесий. В качестве примера в таблице 2 представлены константы равновесия реакций, полученные с помощью программы CPESP.

Таблица 2. Стехиометрия и константы устойчивости гидроксикарбоксилатов хрома(III)

Лиганд	Комплекс	$\lg\beta$	Лиганд	Комплекс	$\lg K$
H <sub>4</sub> Cit	CrHCit	29.59 ± 0.11	H <sub>4</sub> Tart	CrH <sub>3</sub> Tart <sup>2+</sup>	34.39 ± 0.01
	CrCit <sup>-</sup>	27.11 ± 0.43		CrH <sub>2</sub> Tart <sup>+</sup>	33.46 ± 0.01
H <sub>2</sub> Sal	CrHSal <sup>2+</sup>	19.04 ± 0.27		CrHTart	31.28 ± 0.08
	CrSal <sup>+</sup>	17.06 ± 0.24		Cr <sub>2</sub> HTart <sup>3+</sup>	35.42 ± 0.11
H <sub>3</sub> SSal	CrHSSal <sup>+</sup>	15.79 ± 1.02		Cr <sub>2</sub> (HTart) <sub>2</sub>	35.84 ± 0.05
	CrSSal	14.27 ± 0.85			

В системе Cr(III)–H<sub>4</sub>Cit образуется два комплекса. Первый из них CrH<sub>2</sub>Cit<sup>+</sup> начинает формироваться при pH 0.64 и достигает максимальной мольной доли 84 % при pH 2.30. По мере увеличения pH уменьшается мольная доля этого комплекса, но зато накапливается комплекс CrHCit, достигая максимального выхода 99 % при pH 5.3.

В системе Cr(III)–H<sub>4</sub>Tart в кислой среде при 0.3 < pH < 2.0 одновременно формируются комплексы CrH<sub>3</sub>Tart<sup>2+</sup> и Cr<sub>2</sub>Htart<sup>3+</sup> с максимальным выходом 18 % и 22 %, соответственно при pH 1.0 и 1.3. Увеличение pH растворов приводит к накоплению комплекса CrH<sub>2</sub>Tart<sup>+</sup> с α<sub>max</sub> = 50 % при pH 2.0 и, наконец, при pH > 2.0 мольная доля комплекса CrH<sub>2</sub>Tart<sup>+</sup> резко снижается, но зато увеличивается выход комплекса CrHTart, достигая 99 %-ного выхода при pH 5.4.

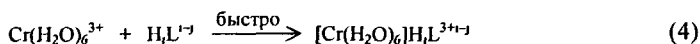
В системах Cr(III)–H<sub>2</sub>Sal и Cr(III)–H<sub>3</sub>SSal образуется по два комплекса: CrHSal<sup>2+</sup> (pH > 0, α<sub>max</sub> = 79 % при pH 1.2), CrSal<sup>+</sup> (α<sub>max</sub> = 100 % при pH 4.0), CrHSSal<sup>+</sup> (α<sub>max</sub> = 50 % при pH 1.2) и CrSSal (α<sub>max</sub> = 100 % при pH 4.0).

Поскольку комплексообразование в двойных системах с участием хрома(III) протекает по типу кислотно-основных реакций и, следовательно, связано с изменением гидратационно-гидролитических равновесий, то по наблюдаемой константе скорости можно установить константу лимитирующей стадии. При этом степень протонизации комплекса, его состав и устойчивость можно установить независимо от кинетических факторов.

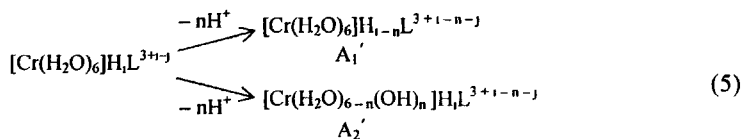
Зная кинетический порядок реакции, можно предположить механизм нуклеофильного замещения лигандов (S<sub>N</sub>1 или S<sub>N</sub>2). Важным критерием для механизма S<sub>N</sub>2 является то, что скорость реакции должна зависеть от нуклеофильного характера входящего лиганда. Нами было установлено, что одни лиганды с хромом(III) реагируют по уравнениям первого порядка (например, H<sub>2</sub>Ida, H<sub>4</sub>Cit, H<sub>4</sub>Tart), другие – по кинетическим уравнениям, характерным для реакций второго порядка (H<sub>4</sub>Edta, H<sub>3</sub>Nta, H<sub>2</sub>Heida). Кроме того было выявлено влияние температуры и кислотности среды на скорость

образования комплексов хрома(III). Установлено, что скорость реакции в двойных системах значительно увеличивается как с повышением температуры, так и с ростом значений pH растворов, причем энергии активации процессов обычно не велики. Как было показано выше во всех случаях процесс комплексообразования сопровождается отщеплением протонов, при этом pH растворов реакционных смесей понижается.

Учитывая все эти факторы, можно предположить, что процесс комплексообразования начинается с образования ионной пары (внешнесферного комплекса) за счет электростатического взаимодействия ионов по схеме:



где  $\text{H}_n\text{L}^{1-j}$  – любая произвольно выбранная форма лиганда. Понижение pH растворов является следствием выхода протонов из внешнесферного комплекса. Отрыв протонов может происходить как от лиганда, так и от молекул воды аквакомплекса хрома с образованием сопряженных оснований. Этот процесс можно представить следующей общей схемой:



или в общем виде  $\text{A} = \text{A}_1' + n\text{H}^+$  (6)

Именно эта стадия характеризует зависимость скорости реакции от pH.

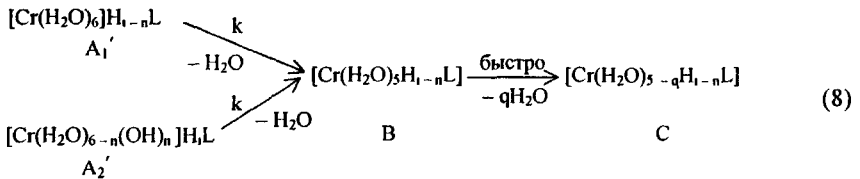
Для реакции первого порядка, когда скорость зависит только от концентрации соли металла существуют три принципиальных пути превращения, в которых реагирующими частицами являются  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ,  $\text{CrOH}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$  и  $\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ . Тогда скорость реакции будет определяться уравнением:

$$v = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](k_1 + k_2[\text{H}^+]^{-1} + k_3[\text{H}^+]^{-2}) \quad (7)$$

Появление в растворе гидроксокомплексов является причиной резкого

увеличения скорости реакций. Установлено, что относительные величины констант скорости в уравнении (7) образуют ряд  $k_3 > k_2 > k_1$ , что согласуется с механизмом мономолекулярного нуклеофильного замещения  $S_N1$ .

Экспериментально определяемая скорость реакции является скоростью превращения внешнесферного комплекса во внутрисферный. В общем виде превращение внешнесферного комплекса во внутрисферный протекает по схеме (заряды на комплексах опущены):



Или в общем виде  $\text{A}' \xrightarrow{k} \text{B}' \xrightarrow{\text{быстро}} \text{C}$

Для реакций первого порядка скорость выхода молекул воды из аквакомплекса хрома определяет скорость процесса, и только после ухода одной молекулы воды, слабо связанной с ионом хрома лиганд быстро занимает вакантную позицию.

Для реакций второго порядка скорость зависит и от концентрации лиганда.

Согласно уравнения (6)  $k = [\text{A}'][\text{H}^+]^n/[\text{A}]$ .

В этом случае кинетическое уравнение имеет вид

$$d[\text{C}]/dt = k[\text{A}']$$

При  $\tau = 0$  концентрация комплекса также равна нулю. Тогда

$$d[\text{C}]/dt = kK[\text{A}]/[\text{H}^+].$$

Следовательно, зависящая от концентрации ионов водорода эффективная константа ( $k'$ ) скорости равна  $k' = kK/(K + [\text{H}^+])$ .

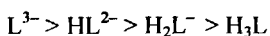
Для реакций второго порядка последнее уравнение принимает вид

$$1/k' = 1/k + [\text{H}^+]/kK.$$

Это уравнение является уравнением прямой  $k' = f([\text{H}^+])$ , которая отсекает

на ординате отрезок  $1/k$ , а ее наклон равен  $1/kK$ . Однако линейная зависимость  $k' = f([H^+])$ , сохраняется в узком интервале рН, что подтверждает вывод о зависимости скорости реакции от многих факторов.

Учитывая, что сопряженные основания хрома кинетически более активны, чем аквакомплекс хрома можно предполагать, что они будут реагировать с большей скоростью и прежде всего с наиболее отрицательно заряженными ионными формами комплексонов существующими при данном значении рН. Увеличение скорости реакций при повышении рН раствора показывает, что по реакционной способности к хрому ионные формы комплексонов располагаются в некоторый ряд. Например, для трехосновного лиганда этот ряд будет иметь вид



Таким образом, кинетическую активность ионов хрома и комплексона в растворе, для реакций второго порядка, при одной и той же концентрации и одинаковом значении рН, при взаимодействии хрома с комплексоном следует рассматривать как совокупность одновременно протекающих реакций между различными ионными формами хрома и комплексона.

В этом случае наблюдаемая скорость реакции является суммой скоростей одновременно протекающих процессов, вклад которых в эту скорость будет определяться кинетической активностью и концентрацией реагирующих ионов при данном значении рН.

Доказательством образования смешанолигандных комплексов в растворах может быть появление качественно новых электронных систем, что приводит, чаще всего, к значительным изменениям в электронных спектрах – возникновению новых полос поглощения, расположенных между максимумами гомолигандных комплексных форм.

Однако, в случае комплексов хрома(III) с комплексонами и гидроксикарбоновыми кислотами длины волн максимумов поглощения гетеролигандных комплексов обычно совпадают с длинами волн

гомолигандных комплексов, но молярные коэффициенты смешанных комплексов существенно отличаются от средних значений молярных коэффициентов поглощения однолигандных комплексов.

Процесс комплексообразования в тройных системах зависит от концентрации реагентов. Для образования гетеролигандного комплекса концентрация каждого лиганда должна быть не меньше концентрации его в двойной системе с полным выходом гомолигандного комплекса. Молярный состав гетеролигандных комплексов устанавливали путем насыщения однолигандных комплексов вторичным лигандом с последующим фотометрированием реакционных смесей. Во всех тройных системах установлены гетеролигандные комплексы с молярным соотношением 1:1:1.

По виду кривых  $A = f(pH)$ , снятых для двойных и тройных систем можно заключить, что во всех системах процесс формирования комплексов протекает в сильноокислой среде и зависит от концентрации лигандов. Так в системе  $Cr(III)-H_2L-H_4Cit$  минимальный избыток лигандов, необходимый для полного выхода гетеролигандных комплексов, соответствует отношению реагентов 1:10:5 (для системы  $Cr(III)-H_2lda-H_4Cit$ ), 1:3:3 (для систем  $Cr(III)-H_2Heida-H_4Cit$  и  $Cr(III)-H_4Edta-H_4Cit$ ) и 1:5:5 (для системы  $Cr(III)-H_3Nta-H_4Cit$ ).

Описание равновесий в тройных системах, содержащих различные гидролитические ионы хрома(III) и разные протонированные формы полидентатных лигандов, представляет довольно сложную задачу. Поскольку значения получаемых констант устойчивости комплексов зависят от того каким набором комплексов описывается система, то выбор правильного набора комплексных форм имеет принципиальное значение.

В используемой нами программе SPESSP вопрос о целесообразности учета той или иной формы решается на основе минимизации значения критерия Фишера. Программа позволяет с наибольшей достоверностью оценить параметры равновесной системы, в частности, количество реакций, их стехиометрию и термодинамические характеристики процессов.

Таблица 3. Модели равновесий и константы устойчивости комплексо-нат-цитратных и комплексо-нат-тарtratных комплексов хрома(III) для  $\mu = 0.1$  ( $\text{NaClO}_4$ )

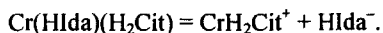
Комплекс	Уравнение диссоциации комплекса	$\lg \beta$
1	2	3
$\text{Cr}(\text{HIda})(\text{H}_2\text{Cit})$	$\text{Cr}(\text{HIda})(\text{H}_2\text{Cit}) = \text{Cr}^{3+} + \text{Ida}^{2-} + \text{Cit}^{4-} + 3\text{H}^+$	$41.92 \pm 0.47$
$\text{Cr}(\text{HMida})(\text{H}_2\text{Cit})$	$\text{Cr}(\text{HMida})(\text{H}_2\text{Cit}) = \text{Cr}^{3+} + \text{Mida}^{2-} + \text{Cit}^{4-} + 3\text{H}^+$	$43.54 \pm 0.62$
$\text{Cr}(\text{HHeida})(\text{H}_2\text{Cit})$	$\text{Cr}(\text{HHeida})(\text{H}_2\text{Cit}) = \text{Cr}^{3+} + \text{Heida}^{2-} + \text{Cit}^{4-} + 3\text{H}^+$	$42.32 \pm 0.62$
$\text{Cr}(\text{HHeida})(\text{HCit})^-$	$\text{Cr}(\text{HHeida})(\text{HCit})^- = \text{Cr}^{3+} + \text{Heida}^{2-} + \text{Cit}^{4-} + 2\text{H}^+$	$36.34 \pm 0.26$
$\text{Cr}(\text{HNta})(\text{H}_2\text{Cit})^-$	$\text{Cr}(\text{HNta})(\text{H}_2\text{Cit})^- = \text{Cr}^{3+} + \text{Nta}^{3-} + \text{Cit}^{4-} + 3\text{H}^+$	$43.70 \pm 0.25$
$\text{Cr}(\text{HNta})(\text{HCit})^{2-}$	$\text{Cr}(\text{HNta})(\text{HCit})^{2-} = \text{Cr}^{3+} + \text{Nta}^{3-} + \text{Cit}^{4-} + 2\text{H}^+$	$39.75 \pm 0.45$
$\text{Cr}(\text{Nta})(\text{HCit})^{3-}$	$\text{Cr}(\text{Nta})(\text{HCit})^{3-} = \text{Cr}^{3+} + \text{Nta}^{3-} + \text{Cit}^{4-} + \text{H}^+$	$32.93 \pm 1.56$
$\text{Cr}(\text{HEdta})(\text{HCit})^{3-}$	$\text{Cr}(\text{HEdta})(\text{HCit})^{3-} = \text{Cr}^{3+} + \text{Edta}^{4-} + \text{Cit}^{4-} + 2\text{H}^+$	$46.46 \pm 0.80$
$\text{Cr}(\text{Edta})(\text{HCit})^{4-}$	$\text{Cr}(\text{Edta})(\text{HCit})^{4-} = \text{Cr}^{3+} + \text{Edta}^{4-} + \text{Cit}^{4-} + \text{H}^+$	$41.72 \pm 0.81$
$\text{Cr}(\text{HIda})(\text{H}_2\text{Tart})$	$\text{Cr}(\text{HIda})(\text{H}_2\text{Tart}) = \text{Cr}^{3+} + \text{Ida}^{2-} + \text{Tart}^{4-} + 3\text{H}^+$	$47.34 \pm 0.16$
$\text{Cr}(\text{Ida})(\text{H}_2\text{Tart})^-$	$\text{Cr}(\text{Ida})(\text{H}_2\text{Tart})^- = \text{Cr}^{3+} + \text{Ida}^{2-} + \text{Tart}^{4-} + 2\text{H}^+$	$44.70 \pm 0.64$
$\text{Cr}(\text{Ida})(\text{HTart})^{2-}$	$\text{Cr}(\text{Ida})(\text{HTart})^{2-} = \text{Cr}^{3+} + \text{Ida}^{2-} + \text{Tart}^{4-} + \text{H}^+$	$40.73 \pm 0.49$
$\text{Cr}(\text{Mida})(\text{H}_2\text{Tart})^-$	$\text{Cr}(\text{Mida})(\text{H}_2\text{Tart})^- = \text{Cr}^{3+} + \text{Mida}^{2-} + \text{Tart}^{4-} + 2\text{H}^+$	$45.08 \pm 0.24$
$\text{Cr}(\text{Mida})(\text{HTart})^{2-}$	$\text{Cr}(\text{Mida})(\text{HTart})^{2-} = \text{Cr}^{3+} + \text{Mida}^{2-} + \text{Tart}^{4-} + \text{H}^+$	$41.46 \pm 0.85$
$\text{Cr}(\text{HHeida})(\text{H}_2\text{Tart})$	$\text{Cr}(\text{HHeida})(\text{H}_2\text{Tart}) = \text{Cr}^{3+} + \text{Heida}^{2-} + \text{Tart}^{4-} + 3\text{H}^+$	$45.65 \pm 0.20$
$\text{Cr}(\text{Heida})(\text{H}_2\text{Tart})^-$	$\text{Cr}(\text{Heida})(\text{H}_2\text{Tart})^- = \text{Cr}^{3+} + \text{Heida}^{2-} + \text{Tart}^{4-} + 2\text{H}^+$	$40.30 \pm 0.19$
$\text{Cr}(\text{HNta})(\text{H}_3\text{Tart})$	$\text{Cr}(\text{HNta})(\text{H}_3\text{Tart}) = \text{Cr}^{3+} + \text{Nta}^{3-} + \text{Tart}^{4-} + 4\text{H}^+$	$49.95 \pm 0.14$
$\text{Cr}(\text{HNta})(\text{H}_2\text{Tart})^-$	$\text{Cr}(\text{HNta})(\text{H}_2\text{Tart})^- = \text{Cr}^{3+} + \text{Nta}^{3-} + \text{Tart}^{4-} + 3\text{H}^+$	$48.62 \pm 0.09$
$\text{Cr}(\text{Nta})(\text{H}_2\text{Tart})^{2-}$	$\text{Cr}(\text{Nta})(\text{H}_2\text{Tart})^{2-} = \text{Cr}^{3+} + \text{Nta}^{3-} + \text{Tart}^{4-} + 2\text{H}^+$	$42.33 \pm 0.81$
$\text{Cr}(\text{HEdta})(\text{H}_2\text{Tart})^{2-}$	$\text{Cr}(\text{HEdta})(\text{H}_2\text{Tart})^{2-} = \text{Cr}^{3+} + \text{Edta}^{4-} + \text{Tart}^{4-} + 3\text{H}^+$	$55.59 \pm 0.31$
$\text{Cr}(\text{Edta})(\text{H}_2\text{Tart})^{3-}$	$\text{Cr}(\text{Edta})(\text{H}_2\text{Tart})^{3-} = \text{Cr}^{3+} + \text{Edta}^{4-} + \text{Tart}^{4-} + 2\text{H}^+$	$54.09 \pm 0.24$
$\text{Cr}(\text{Edta})(\text{HTart})^{4-}$	$\text{Cr}(\text{Edta})(\text{HTart})^{4-} = \text{Cr}^{3+} + \text{Edta}^{4-} + \text{Tart}^{4-} + \text{H}^+$	$48.33 \pm 0.48$

Таким образом, путем поэтапного решения обратных задач для всех возможных предполагаемых равновесий выбиралась такая модель равновесий, которой соответствует наименьший критерий Фишера. Для гетеролигандных комплексов хорошее описание систем (в исследуемом диапазоне pH) достигается только с учетом протонированных частиц (табл. 3).



Отнесение протонов к цитрату или комплексону в комплексах проводили с учетом величин констант диссоциации лигандов по той или иной ступени.

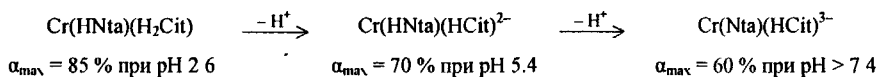
Установлено, что в тройных системах, включающих в себя фрагменты ИДА или МИДА и лимонной кислоты в зависимости от pH формируются комплексы состава  $\text{Cr}(\text{HIda})(\text{H}_2\text{Cit})$  при  $1.2 < \text{pH} < 2.6$  ( $\alpha_{\text{max}} = 59\%$  при pH 2.6) и  $\text{Cr}(\text{HMida})(\text{H}_2\text{Cit})$  при  $0.6 < \text{pH} < 2.5$  ( $\alpha_{\text{max}} = 84\%$  при pH 2.5). Параллельно с гетеролигандными комплексами в обеих системах образуются еще и гомолигандные комплексы, например, в системе  $\text{Cr}(\text{III})\text{-H}_2\text{Ida-H}_4\text{Cit}$  обнаруживаются комплексы состава  $\text{CrH}_2\text{Cit}^+$ ,  $\text{CrHCit}$  и  $\text{CrHIda}^{2+}$ . С ростом pH гетеролигандные комплексы разрушаются по одной и той же схеме. Так разрушение иминодиацетато-цитратного комплекса хрома(III) протекает по схеме:



Причем оптическая плотность, отнесенная к гетеролигандному комплексу на кривой  $A = f(\text{pH})$  уменьшается с ростом pH и приближается к величине  $A$ , характерной для комплекса  $\text{CrH}_2\text{Cit}^+$ , который при pH 5.4 достигает 100 %-ного выхода.

В системе  $\text{Cr}(\text{III})\text{-H}_2\text{Heida-H}_4\text{Cit}$  возможно образование двух гетеролигандных комплексов состава  $\text{Cr}(\text{HHeida})(\text{H}_2\text{Cit})$  и  $\text{Cr}(\text{HHeida})(\text{HCit})^-$ . Первый из них существует в интервале  $0.6 < \text{pH} < 2.5$  ( $\alpha_{\text{max}} = 80\%$ ). Доля второго комплекса настолько мала, что даже не отражается на диаграмме равновесий.

В системе  $\text{Cr}(\text{III})\text{-H}_3\text{Nta-H}_4\text{Cit}$  с повышением pH растворов протекает последовательная депротонизация по схеме:



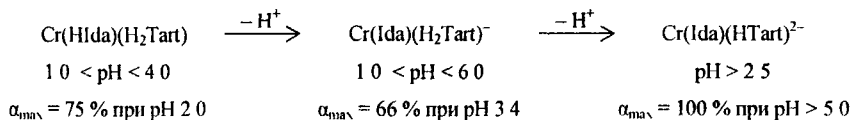
В системе  $\text{Cr}(\text{III})\text{-H}_4\text{Edta-H}_4\text{Cit}$  в кислой среде при  $0 < \text{pH} < 4$  в основном существуют гомолигандные комплексы состава  $\text{CrH}_2\text{Cit}^+$ ,  $\text{CrH}_2\text{Edta}^+$ ,  $\text{CrEdta}^-$ . При pH  $> 4.0$  формируется комплекс  $\text{Cr}(\text{Edta})(\text{HCit})^{4-}$  с максимальным выходом

75 % при pH 6.0. Параллельно с этим комплексом существует гомолигандный комплекс  $\text{Cr}(\text{OH})\text{Edta}^{2-}$ .

Смешанолигандные комплексы хрома(III) на основе комплексонов и лимонной кислоты, очевидно, имеют октаэдрическое строение. В случае, когда первичным лигандом является  $\text{H}_4\text{Edta}$ , вторичный лиганд – лимонная кислота, играющая роль потенциально четырехдентатного лиганда, неизбежно должна вступать в конкуренцию за место в координационной сфере  $\text{Cr}^{3+}$  с донорными атомами  $\text{H}_4\text{Edta}$ . При этом две протонированные или частично депротонированные ацетатные ветви комплексона остаются некоординированными, а их место занимает молекула лимонной кислоты. Вероятнее всего у ЭДТА замыкаются этилендиаминовый и аксиальные, но не экваториальные глицинатные циклы.

Во всех тройных системах типа  $\text{Cr}(\text{III})\text{-H}_3\text{L-H}_4\text{Tart}$  обнаружено образование гетеролигандных комплексов мольного соотношения 1:1:1. На полноту выхода этих комплексов существенно влияют кислотность среды и концентрации реагирующих компонентов. Модели равновесий и логарифмы констант устойчивости гетеролигандных комплексонато-тарtratных комплексов хрома(III) представлены в таблице 3.

В системе  $\text{Cr}(\text{III})\text{-H}_2\text{Ida-H}_4\text{Tart}$  для полного выхода гетеролигандных комплексов требуется отношение реагентов 1:5:10. В широком интервале значений ( $1.0 < \text{pH} < 6.0$ ) обнаружено существование трех протонированных комплексов. Причем с ростом pH протекает процесс депротонизации:



В системе  $\text{Cr}(\text{III})\text{-H}_2\text{Mida-H}_4\text{Tart}$  при отношении концентраций 1:3:3 в зависимости от pH образуются два гетеролигандных комплекса  $\text{Cr}(\text{Mida})(\text{H}_2\text{Tart})^-$  ( $1.0 < \text{pH} < 5.0$ ,  $\alpha_{\text{max}} = 85 \% \text{ при pH } 2.3$ ) и  $\text{Cr}(\text{Mida})(\text{HTart})^{2-}$

( $\text{pH} > 2.0$ ,  $\alpha_{\text{max}} = 100\%$  при  $\text{pH} 5.0$ ). Параллельно со смешанными комплексами в данной системе при низких значениях  $\text{pH}$  образуется целый ряд протонированных тартратных комплексов хрома(III).

Для тройной системы (с отношением концентраций 1:3:3), содержащей в своем составе  $\text{H}_2\text{Heida}$  на графиках  $\alpha = f(\text{pH})$  фиксируется только одна гетеролигандная комплексная частица  $\text{Cr}(\text{HHeida})(\text{H}_2\text{Tart})$  ( $1.0 < \text{pH} < 5.0$ ,  $\alpha_{\text{max}} = 54\%$  при  $\text{pH} 2.4$ ). Выход второй комплексной частицы ( $\text{Cr}(\text{Heida})(\text{H}_2\text{Tart})^-$ ) незначителен и на графической зависимости  $\alpha = f(\text{pH})$  не отражается.

В системе  $\text{Cr}(\text{III})\text{-H}_3\text{Nta-H}_4\text{Tart}$  при отношении концентраций 1:3:10 обнаруживаются три смешанолигандных комплекса:  $\text{Cr}(\text{HNta})(\text{H}_3\text{Tart})$  ( $1.0 < \text{pH} < 3.0$ ),  $\text{Cr}(\text{HNta})(\text{H}_2\text{Tart})^-$  ( $1.0 < \text{pH} < 3.0$ ) ( $\alpha_{\text{max}} = 100\%$  при  $\text{pH} 3.0$ ). Накопление третьего комплекса  $\text{Cr}(\text{Nta})(\text{H}_2\text{Tart})^{2-}$  довольно мало и при  $\text{pH} 5.5$  составляет  $\sim 3\%$ .

Гетеролигандные комплексы в системе  $\text{Cr}(\text{III})\text{-H}_4\text{Edta-H}_4\text{Tart}$  (при отношении концентраций 1:2:10) обнаруживаются во всем исследуемом интервале  $\text{pH}$ . В области  $1.0 < \text{pH} < 3.0$  существует комплекс  $\text{Cr}(\text{HEdta})(\text{H}_2\text{Tart})^{2-}$  ( $\alpha_{\text{max}} = 50\%$  при  $\text{pH} 1.5$ ). В этом же интервале  $\text{pH}$  постепенно накапливается комплекс  $\text{Cr}(\text{Edta})(\text{H}_2\text{Tart})^{3-}$ , для которого 100%-ный выход наблюдается при  $\text{pH} 4.0$ . При  $\text{pH} > 4.0$  увеличивается содержание комплекса  $\text{Cr}(\text{Edta})(\text{HTart})^{4-}$  ( $\alpha_{\text{max}} = 100\%$  при  $\text{pH} 7.0$ ). При  $\text{pH} 6.0$  мольные доли комплексов  $\text{Cr}(\text{Edta})(\text{H}_2\text{Tart})^{3-}$  и  $\text{Cr}(\text{Edta})(\text{HTart})^{4-}$  равны 50%.

Гетеролигандные комплексы хрома(III) с комплексонами и салициловой или сульфосалициловой кислотами формируются в сильноокислой среде.

Во всех изученных тройных системах с участием как  $\text{H}_2\text{Sal}$ , так и с  $\text{H}_2\text{SSal}$  образуются комплексы одного и того же состава. Салициловая кислота в присутствии МИДА образует с хромом(III) комплексы состава  $\text{Cr}(\text{Mida})(\text{HSal})$  ( $\alpha_{\text{max}} = 17\%$  при  $\text{pH} 2.0$ ,  $\lg \beta = 29.64 \pm 0.57$ ) и  $\text{Cr}(\text{Mida})(\text{Sal})^-$ . Последний формируется в кислой среде и при  $\text{pH} 3.5$  его выход составляет 100% ( $\lg \beta = 28.18 \pm 0.16$ ). В системе  $\text{Cr}(\text{III})\text{-H}_2\text{Heida-H}_2\text{Sal}$  также образуются два

комплекса  $\text{Cr(Heida)(HSal)}$  ( $1.0 < \text{pH} < 5.0$ ,  $\alpha_{\text{max}} = 80\%$  при  $\text{pH} 2.5$ ,  $\lg \beta = 29.73 \pm 0.17$ ) и  $\text{Cr(Heida)(Sal)}$ , который начинает формироваться при  $\text{pH} > 1.5$ , достигая мольной доли  $100\%$  при  $\text{pH} 5.0$  ( $\lg \beta = 26.46 \pm 0.39$ ).

Образование кислого нитрилотриацетато-салицилатного комплекса  $\text{Cr(Nta)(HSal)}^-$  ( $\lg \beta = 31.37 \pm 0.12$ ) происходит в кислой среде. При  $\text{pH} 2.5$  его мольная доля составляет  $85\%$ . Дальнейшее повышение  $\text{pH}$  приводит к уменьшению выхода этого комплекса и при  $\text{pH} > 4.0$  происходит накопление комплекса  $\text{Cr(Nta)(Sal)}^{2-}$  ( $\lg \beta = 27.67 \pm 0.72$ ).

Аналогичные смешанолигандные комплексы образуются и в присутствии сульфосалициловой кислоты. Так в системе  $\text{Cr(III)-H}_2\text{Mida-H}_3\text{SSal}$  в зависимости от кислотности среды возможно образование трех комплексов:

$\text{Cr(HMida)(HSSal)}$  ( $0 < \text{pH} < 2.5$ ,  $\alpha_{\text{max}} = 75\%$  при  $\text{pH} 1.3$ ,  $\lg \beta = 30.77 \pm 0.30$ )

$\text{Cr(Mida)(HSSal)}^-$  ( $1.0 < \text{pH} < 3.0$ ,  $\alpha_{\text{max}} = 10\%$  при  $\text{pH} 2.0$ ,  $\lg \beta = 28.34 \pm 0.39$ )

$\text{Cr(Mida)(SSal)}^{2-}$  ( $\text{pH} > 1.0$ ,  $\alpha_{\text{max}} = 100\%$  при  $\text{pH} > 3.5$ ,  $\lg \beta = 27.25 \pm 0.34$ )

В системе  $\text{Cr(III)-H}_2\text{Heida-H}_3\text{SSal}$  в области значений  $0.5 < \text{pH} < 3.0$  существует комплекс  $\text{Cr(Heida)(HSSal)}^-$  ( $\lg \beta = 27.32 \pm 0.89$ ) с максимальной мольной долей  $41\%$  при  $\text{pH} 1.3$ . Параллельно с этим комплексом образуется средний комплекс состава  $\text{Cr(Heida)(SSal)}^{2-}$  ( $\lg \beta = 25.93 \pm 0.95$ ), который при  $\text{pH} 3.5$  достигает  $100\%$ -ного выхода.

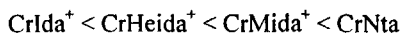
В системе  $\text{Cr(III)-H}_3\text{Nta-H}_3\text{SSal}$  также образуются два гетеролигандных комплекса:  $\text{Cr(Nta)(HSSal)}^{2-}$  ( $\lg \beta = 28.19 \pm 0.14$ ) и  $\text{Cr(Nta)(SSal)}^{3-}$  ( $\lg \beta = 25.07 \pm 0.45$ ). Протонированный комплекс существует в интервале  $1.0 < \text{pH} < 4.5$ , причем максимальная мольная доля его, равная  $75\%$ , наблюдается при  $\text{pH} 2.4$ . Средний смешанолигандный комплекс начинает формироваться при  $\text{pH} 1.2$  и существует вплоть до  $\text{pH} 4.2$ . Максимум его накопления ( $100\%$ ) достигается при  $\text{pH} \sim 5.0$ .

Следует отметить, что во всех системах в сильноокислой среде наряду с гетеролигандными комплексами существуют и гомолигандные комплексы хрома(III) с комплексонами или гидроксикарбоновыми кислотами.

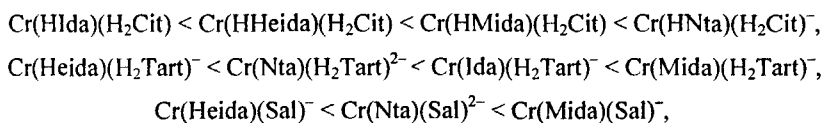
## ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено систематическое исследование гомо- и гетеролигандных комплексов хрома(III) с карбоксиметиленовыми комплексонами: ИДА, МИДА, ГЭИДА, НТА, ЭДТА и гидроксикарбоновыми кислотами: лимонной, винной, салициловой и сульфосалициловой в водных растворах.
2. Установлено, что характер протолитических равновесий и полнота образования гомолигандных комплексов зависят от концентрации лигандов и конкурирующего влияния водородных и гидроксидных ионов. Для сдвига химического равновесия в сторону образования комплексов требуется некоторый избыток лиганда, величина которого непосредственно связана с константами гидролиза хрома(III) и константами диссоциации лиганда. Увеличение концентрации лиганда с одной стороны смещает процесс комплексообразования в более кислую область, а с другой стороны может вызвать изменение состава образующегося комплекса.
3. Найдено, что в растворах комплексонов хром(III), в основном, образует средние монокомплексонаты. В некоторых системах кроме того образуются протонированные комплексы состава  $\text{CrHIda}^{2+}$ ,  $\text{CrH}_2\text{Edta}^+$ , а также гидроксокомплекс состава  $\text{Cr}(\text{OH})\text{Edta}^{2-}$ . В растворах гидроксикарбоновых кислот в зависимости от кислотности среды хром(III) образует комплексы состава:  $\text{CrHCit}$ ,  $\text{CrCit}^-$ ,  $\text{CrH}_3\text{Tart}^{2+}$ ,  $\text{CrH}_2\text{Tart}^+$ ,  $\text{CrHTart}$ ,  $\text{Cr}_2\text{Htart}^{3+}$ ,  $\text{Cr}_2(\text{HTart})_2$ . Салициловая и сульфосалициловая кислоты с хромом(III) образуют средние и монопротонированные комплексы состава 1:1.
4. Впервые изучено комплексообразование в тройных системах  $\text{Cr}(\text{III})\text{-H}_j\text{L-H}_p\text{R}$ , где  $\text{H}_j\text{L}$  –  $\text{H}_2\text{Ida}$ ,  $\text{H}_2\text{Mida}$ ,  $\text{H}_2\text{Heida}$ ,  $\text{H}_3\text{Nta}$  и  $\text{H}_4\text{Edta}$ ;  $\text{H}_p\text{R}$  –  $\text{H}_4\text{Cit}$ ,  $\text{H}_4\text{Tart}$ ,  $\text{H}_2\text{Sal}$  и  $\text{H}_3\text{SSal}$ . В зависимости от кислотности среды и концентрации реагентов идентифицировано 35 гетеролигандных комплексов общего состава:  $\text{Cr}(\text{HL})(\text{H}_2\text{R})$ ,  $\text{CrL}(\text{H}_2\text{R})$ ,  $\text{Cr}(\text{HL})(\text{HR})$ ,  $\text{CrL}(\text{HR})$  и  $\text{Cr}(\text{L})(\text{R})$ .
5. Определены области значений pH формирования и существования гомо- и гетеролигандных комплексов хрома(III) с комплексонами и

гидроксикарбоновыми кислотами. Рассчитаны константы равновесия реакций и константы устойчивости образующихся комплексов. Выявлены ряды устойчивости комплексов. Найдено, что устойчивость моноаминных комплексов хрома(III) увеличивается в ряду:



Для смешанолигандных однотипных комплексов хрома(III) выявлены следующие ряды устойчивости:



которые обусловлены строением и дентатностью хелатов, а также величиной координационного числа металла и стерическими эффектами.

- 6 Изучена кинетика образования комплексов хрома(III) и гидроксикарбоксилатов хрома(III). Установлены формально-кинетические уравнения скоростей изученных реакций с учетом частных порядков реакций по компонентам раствора и энергий активации процессов. Найдены лимитирующие стадии процессов и выявлены механизмы реакций мономолекулярного и бимолекулярного замещения лигандов. Для реакций первого порядка скорость реакций зависит только от концентрации соли хрома и не зависит от концентрации лигандов ( $\text{H}_2\text{Ida}$ ,  $\text{H}_4\text{Cit}$ ,  $\text{H}_4\text{Tart}$ ). Скоростопределяющей является стадия миграции молекулы воды из гексааквакомплекса хрома(III) (механизм  $\text{S}_{\text{N}}1$ ). Для реакций второго порядка скорость реакции зависит от концентрации обоих реагирующих компонентов. Лимитирующей стадией является вытеснение лигандом ( $\text{H}_4\text{Edta}$ ,  $\text{H}_3\text{Nta}$ ,  $\text{H}_2\text{Heida}$ ) молекулы воды из аквакомплекса хрома и формирование хелатного цикла (механизм  $\text{S}_{\text{N}}2$ ). Установлено также, что повышение pH растворов приводит к увеличению скорости образования комплексов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. Микрюкова Г.А. Комплексные соединения хрома(III) с карбоновыми кислотами в водном растворе / Г.А. Микрюкова, В.И. Корнев, А.В. Трубачев // Химическая физика и мезоскопия. – 2002. – Т. 4. – № 2. – С. 197 – 206.
2. Корнев В.И. Комплексообразование хрома(III) с карбоновыми кислотами в водном растворе / В.И. Корнев, Г.А. Микрюкова // тез. докл. XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Казань, 21 – 26 сентября 2003 г. – С. 68.
3. Корнев В.И. О взаимодействии хрома(III) с метилиминодиуксусной кислотой в водном и водно-цитратном растворах / В.И. Корнев, Г.А. Микрюкова, Л.В. Трубачева // Вестник Удм. университета: Серия Химия: сб. науч. ст. – Ижевск, 2003. – С. 117 – 122.
4. Микрюкова Г.А. Метилиминодиацетато-цитратные комплексы хрома(III) в водном растворе / Г.А. Микрюкова, В.И. Корнев: тез. докл. 6-й Российской университетской академической науч.-практ. конф., ноябрь 2003 г. – Ижевск: Удмурт. ГУ, 2003. – С. 330.
5. Корнев В.И. Кинетика и механизм реакций в растворах комплексонатов хрома(III) / В.И. Корнев, Г.А. Микрюкова // Вестник Удм. университета: Серия Химия: сб. науч. ст. – Ижевск, 2004. – С. 95 – 112.
6. Микрюкова Г.А. Тартратные комплексы хрома(III) в водном растворе / Г.А. Микрюкова, В.И. Корнев // Вестник Удм. университета: Серия Химия: сб. науч. ст. – Ижевск, 2003. – С. 129 – 136.
7. Корнев В.И. Определение протонного состава и зарядов тартратных комплексов хрома(III) / В.И. Корнев, Г.А. Микрюкова: тез. докл. 6-й Российской университетской академической науч.-практ. конф., ноябрь 2003 г. – Ижевск: Удмурт. ГУ, 2003. – С. 331.
8. Корнев В.И. Комплексообразование хрома(III) с моноаминными

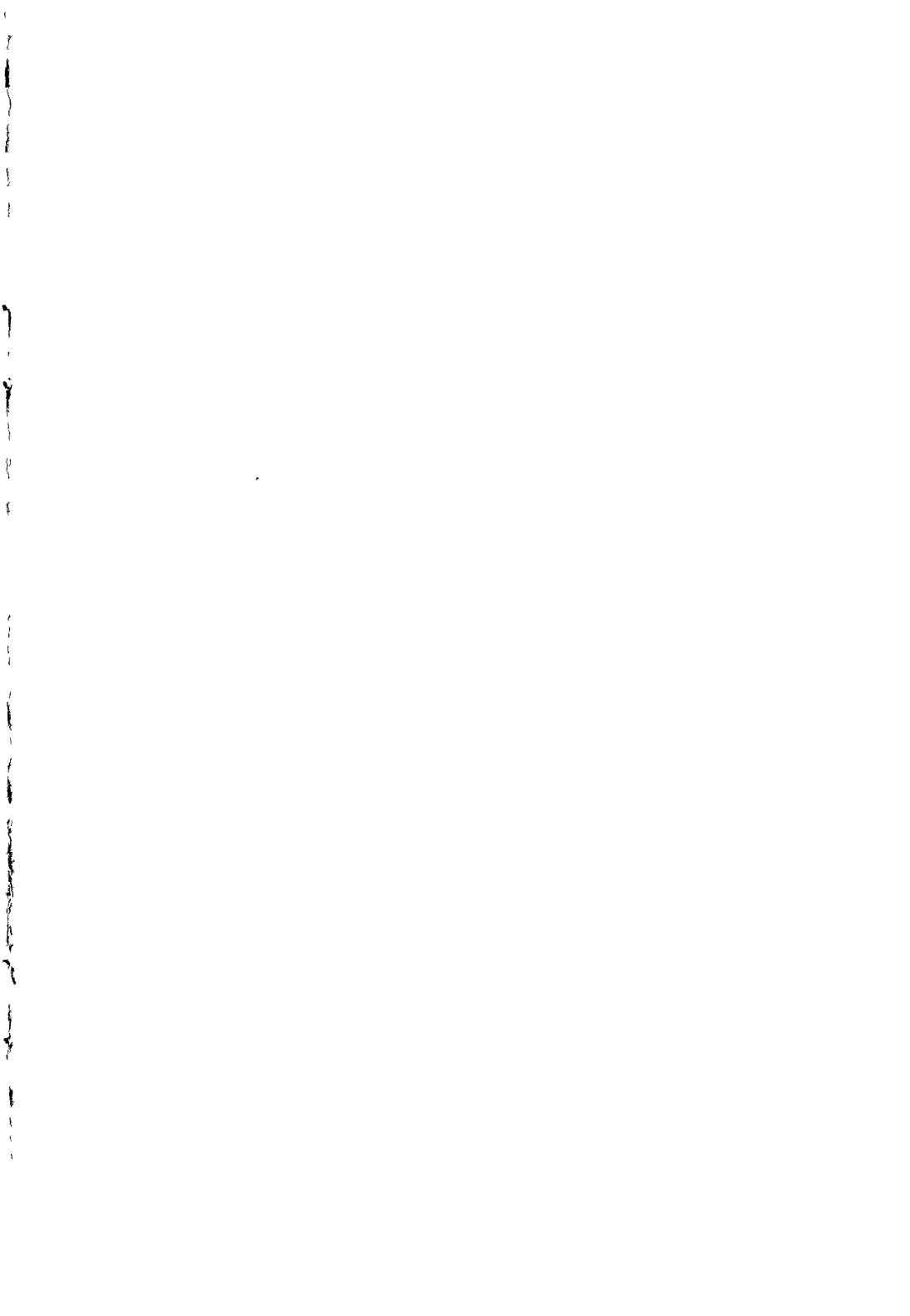
- карбоксиметильными комплексонами и салициловой кислотой в водных растворах / В.И. Корнев, Г.А. Микрюкова // Химическая физика и мезоскопия. – 2005. – Т. 7. – № 1. – С. 71 – 78.
9. Микрюкова Г.А. Гомо- и гетеролигандные комплексы хрома(III) с сульфосалициловой кислотой и моноаминными комплексонами в водных растворах / Г.А. Микрюкова, В.И. Корнев // Журн. неорган. химии. – 2005. – Т. 50. – № 5. – С.
10. Микрюкова Г.А. Смешанолигандное комплексообразование хрома(III) с иминодиуксусной, гидроксиэтилиминодиуксусной и лимонной кислотами / Г.А. Микрюкова, В.И. Корнев, А.В. Трубачев // Химическая физика и мезоскопия. – 2002. – Т. 4. – № 2. – С. 207 – 213.
11. Корнев В.И. Комплексоплатно-цитратные координационные соединения хрома(III) в водных растворах / В.И. Корнев, Г.А. Микрюкова // Коорд. химия. – 2004. – Т. 30. – № 12. – С. 946 – 950.
12. Корнев В.И. Смешанолигандные комплексы хрома(III) с комплексонами и винной кислотой / В.И. Корнев, Г.А. Микрюкова // Вестник Удм. университета: Серия Химия: сб. науч. ст. – Ижевск, 2003. – С. 107 – 116.
13. Корнев В.И. Исследование комплексоплатов хрома(III) в водных и водно-цитратных растворах / В.И. Корнев, Г.А. Микрюкова, Л.В. Трубачева: тез. докл. 6-й Российской университетской академической науч.-практ. конф., ноябрь 2003 г. – Ижевск: Удмурт. ГУ, 2003. – С. 329.



Издательство Института прикладной механики УрО РАН  
426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34  
Лицензия на издательскую деятельность  
ИД № 04847 от 24.05.2001

Подписано в печать 28.04.2005. Формат 60×84 1/16  
Бумага «Хеого». Гарнитура «Times»  
Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,44. Тираж 100 экз.





**10301**

РНБ Русский фонд

2006-4

5967