

# ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНАТ ЖЕЛЕЗА (III)

А. Ю. КИРЕЕВА, Б. И. БИХМАН, Н. М. ДЯТЛОВА

Комплексоны, проявляющие избирательное действие по отношению к железу, представляют практический интерес. Возможность предотвращения выпадения гидроокиси железа в щелочной области рН открывает перспективы широкого применения подобных хелатирующих агентов [1—3].

В связи с этим нам казалось интересным изучить оксиэтилидендифосфоновую кислоту (ОЭДФК), сочетающую своей структуре две фосфоновые группы и потенциально способный к координации алифатический гидроксил.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Потенциометрическое титрование проводили в водных растворах ( $\mu=0,1$ ,  $\text{NaClO}_4$ ) на потенциометре ЛПУ-01 со стеклянным и каломельным электродами. Инфракрасные спектры водных растворов ОЭДФК и ее комплексов с железом (III) снимали на двухлучевом ИК-спектрофотометре UR-10 в кюветах из монокристаллического кремния (30 мк) в области  $1000\text{—}1200\text{ см}^{-1}$ . Высокочастотное титрование (в.ч.т.) проводили на высокочастотной установке ( $f=30\text{ мГц}$ ) [4]. Термическую устойчивость выделенного твердого комплекса железа изучали на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей.

Кривая потенциометрического титрования ОЭДФК ( $\text{H}_5\text{L}$ ) едким кали в присутствии эквимольного количества соли железа\* в водном растворе (рис. 1) имеет две буферные области, значительно смещенные к более низким значениям рН по сравнению с кривой титрования чистой кислоты. Буферная область при  $0 < \alpha < 4$  соответствует образованию протонированного комплекса; комплекс нейтрален и выпадает в осадок, в связи с чем константа его устойчивости рассчитана приближенно. В области  $5 < \alpha < 4$  происходит образование прочного нормального комплекса состава  $\text{FeL}$ .

\* Использовали хлорнокислую соль железа, синтезированную по методике Вейнланда [5].

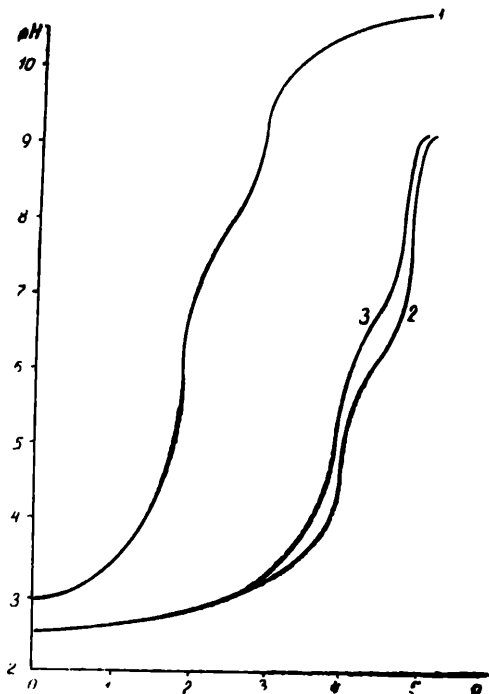


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования:

1 —  $1 \cdot 10^{-3}$  M раствор ОЭДФК; 2 — то же в присутствии  $1 \cdot 10^{-3}$  M раствора Fe (III); 3 —  $1 \cdot 10^{-3}$  M раствор МДФК в присутствии  $1 \cdot 10^{-3}$  M раствора Fe (III)

Данные высокочастотного титрования подтверждают образование комплекса состава 1 : 1, что фиксируется перегибом на кривой титрования соли железа кислотой (рис. 2).

Образование нормального комплекса железа проходит через стадию образования протонированных комплексов, о чем свидетельствуют данные ИК-спектроскопии.

В спектре комплекса при  $pH < 1$  имеются полосы поглощения, характерные для  $PO_3H^-$  — групп ( $1070, 1150 \text{ см}^{-1}$ ), а спектр комплекса при  $pH > 1$  характеризуется сильной широкой полосой поглощения, подтверждающей наличие фосфоновой группы только в форме  $PO_3^{2-}$  (табл. 1).

Учитывая, что в области существования нормального комплекса алифатическая оксигруппа может явиться претендентом на место во внутренней сфере комплекса, понижение кривой титрования (рис. 1, кривая 2) в области  $4 < a < 5$  по

сравнению с кривой нейтрализации самой кислоты логично объяснить координацией оксигруппы, участвующей в комплексообразовании. Это однако не исключает возможности образования гидроксокомплексов.

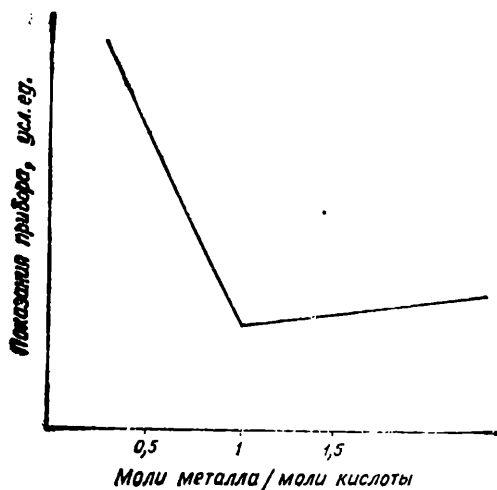


Рис. 2. Высокочастотное титрование соли железа (III) ОЭДФК

Анализ кривой потенциометрического титрования сходной по структуре, но не содержащей оксигруппы метилendisфоновой кислоты (МДФК) в присутствии катиона железа

Таблица 1

Волновые числа максимумов полос поглощения 0,2 М водных растворов оксидилидендисфосфоната железа,  $\text{см}^{-1}$

| pH 0,6         | pH 1,4     | pH 7       | Отнесение частот [6,7]  |
|----------------|------------|------------|-------------------------|
| 1070 с. ш.     | —          | —          | $\nu_s \text{PO}_2$     |
| 1100 сл.       | 1100 с. ш. | 1100 с. ш. | $\nu_{as} \text{PO}_2$  |
| 1100 о. ш. пл. | —          | —          | $\nu_{as} \text{PO}_2$  |
| 1200 с. ш.     | —          | —          | $\nu \text{P}=\text{O}$ |

подтверждает участие оксигруппы в координации с железом (рис. 1, кривая 3).

Вовлечение оксигруппы в координацию, возможно, протекает с перестройкой ранее образовавшегося комплекса с переходом от координации — кислород фосфоновых групп к координации — алифатическая оксигруппа. В пользу этого предпо-

ложения свидетельствует замедленная кинетика комплексообразования ОЭДФК с железом в области  $4 < a < 5$ .

Константы устойчивости оксиэтилидендифосфоната железа, рассчитанные методом Бьеррума [8], представлены в табл. 2; для сравнения там же приведены данные по МДФК.

Таблица 2  
Логарифмы констант устойчивости  
комплексов железа

| Кислота | $\beta_{101}$ | $\beta_{111}$ |
|---------|---------------|---------------|
| ОЭДФК   | 21,7          | 16,2          |
| МДФК    | 19,9          | —             |

где  $\beta_{ljk} = [M_l(H_jL)_k] / [M]^{-l} [H_jL]^{-k}$

Протонированный комплекс железа с ОЭДФК выделен в твердом виде взаимодействием 0,2 М растворов ОЭДФК и азотнокислого железа при рН 1,5 при комнатной температуре. Высушенный изотермически при 95° оксиэтилидендифосфонат железа по внешнему виду — мелкий, слегка желтоватый порошок, плохо растворимый в воде, нерастворимый в щелочах, кислотах, органических растворителях (спирт, эфир, ацетон, бензол). При кипячении растворяется в ОЭДФК. В ИК-спектре комплекса обнаружено поглощение в области 3400—3600  $\text{см}^{-1}$ , соответствующее валентным колебаниям воды. Состав комплекса установлен турбидиметрическим методом.

Найдено, %: С — 8,21; Н — 2,54; Fe\* — 28,4; Р — 21,38  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Fe}_{1,5}\text{O}_7\text{P}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Вычислено, %: С — 8,17; Н — 2,48; Fe — 28,5; Р — 21,4

Нерастворимость комплекса в щелочах и кислотах подтверждает его высокую устойчивость.

Из термогравитограммы комплекса (рис. 3) видно, что оксиэтилидендифосфонат железа устойчив при нагревании до 195°. Корреляция данных ДТА и ТГА позволяет сделать вывод, что разложение хелата, начинающееся при 195°, протекает в несколько стадий и сопровождается многочисленными эффектами (273°, 310°, 370°, 381°, 490°, 585°). Конечными продуктами термического распада (900°) комплекса является, по-видимому, [11], смесь окислов и фосфатов железа. Высокая устойчивость оксиэтилидендифосфоната железа подтверж-

\* Проанализировать оксиэтилидендифосфонат железа на содержание катиона обычными методами [9] не удалось, в связи с чем был использован метод рентгенофлуоресцентных спектров [10]. Анализ проводился в лаборатории ФХМА института ИРЕА Титовой С. А.

дается тем, что молекула воды не отщепляется до разложения самого комплекса (см. рис. 3). Это, в свою очередь, позволяет предположить [12], что в комплексах железа с ОЭДФК молекула воды координируется непосредственно с центральным ионом.

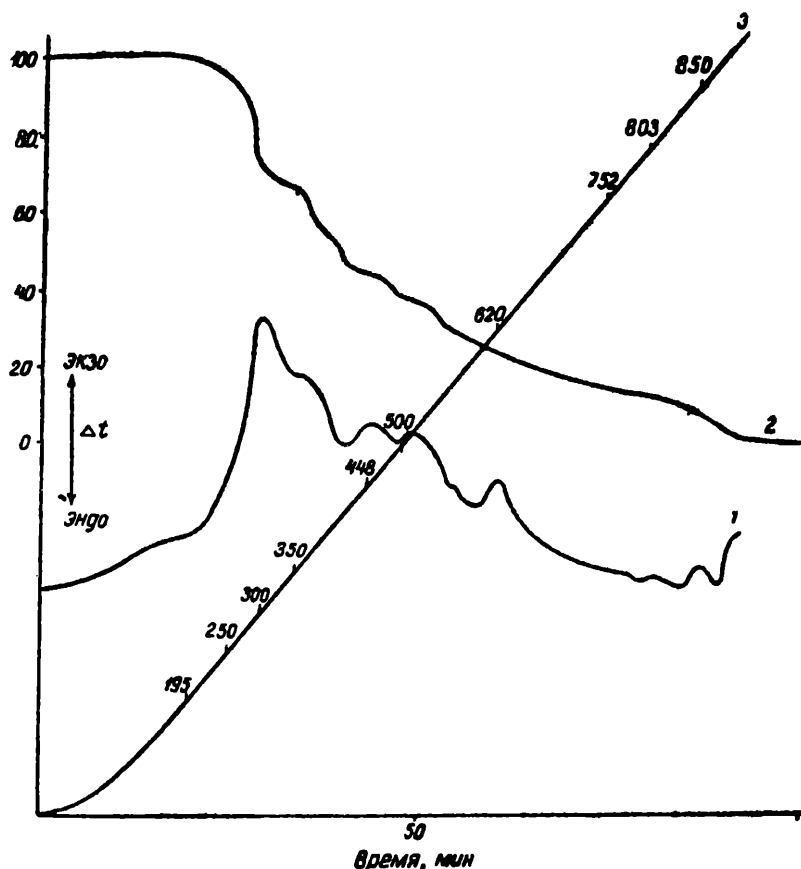
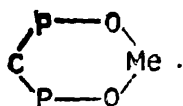


Рис. 3. Дериwаtоrаmма оксизтилидендифосфоната железа:  
1 — дифференциальная температурная кривая; 2 — кривая убыли массы, мг; 3 — температура, °C

Результаты проведенного физико-химического обследования оксизтилидендифосфоната железа показывают, что устойчивость (см. табл. 2) комплекса с ОЭДФК так же, как и с МДФК [13], обеспечивается реализацией хелатного цикла



Дополнительный вклад, вносимый в устойчивость комплекса алифатической оксигруппой ( $\beta_{\text{ОЭДФК/Fe}} - \beta_{\text{МДФК/Fe}} = 1,8$ ), невелик. Это, по-видимому, может быть объяснено возможной координацией оксигруппы не непосредственно с катионом, а через молекулу воды, которая может служить в комплексе мостиком [14]  $\text{Me}-\text{OH}_2-\text{O}(\text{H})\text{C}$  .

## Выводы

1. Физико-химическими методами (потенциометрия, высокочастотное титрование, ИК-спектроскопия, турбидиметрия) установлен состав и определены константы устойчивости образующихся комплексов железа (III) с ОЭДФК; сделано предположение о строении комплексов.

2. Выделен в твердом виде и охарактеризован протонированный комплекс железа ( $\text{Fe}_{1,5}\text{HL}$ ). Изучена термическая устойчивость оксиэтилидендифосфоната железа (III).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина, И. Д. Колпакова. Комплексоны. М., «Химия», 1970.
2. Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина, Н. Н. Барханова. Химические реактивы и препараты, вып. 30. М., ИРЕА, 1967, стр. 265.
3. G. Anderegg, F. L'Éplattenier. *Helv. chim. acta*, **47**, 1067 (1964).
4. Н. М. Дятлова, И. М. Бихман, Л. И. Русин. Вестн. технической и экономической информации, вып. 4. М., НИИТЭХИМ, 1963.
5. R. W. Weinlandt, F. Ensgaber. *Z. anorgan. Chem.*, **84**, 340 (1914).
6. E. Steger, J. Rehak. *Z. anorgan. allgem. Chem.*, **336**, 156 (1965).
7. Н. М. Дятлова, Б. В. Жаданов, В. В. Медынцеv. Химические реактивы и препараты, вып. 30. М., ИРЕА, 1967, стр. 292.
8. Я. Бьеррум. Образование амминов металлов в водном растворе. М., ИЛ., 1961.
9. Р. Пршибил. Комплексоны в химическом анализе. М., ИЛ., 1960.
10. Н. Ф. Юсов. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М., «Наука», 1969.
11. K. Moedritzer, R. E. Miller. *J. Therm. Analysis*, **1**, 2, 151 (1969).
12. M. Krishnamurthy, K. B. Morris, P. Hambright. *Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 2, 565 (1970).
13. М. И. Кабачник, Р. П. Ластовский и др. Докл. АН СССР, **177**, 3, 582 (1967).
14. R. Larsson. *Acta chem. scand.*, **19**, 783 (1965).