

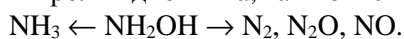
УДК 54-386:546.722:546.172

Івашкович О.М., к.х.н., доц.; Сухарев С.М., д.х.н., проф.

## ВИВЧЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ У СИСТЕМІ Fe(II) – ГІДРОКСИЛАМІН

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46;  
e-mail: ivashkovich27@gmail.com; serhii.sukharev@uzhnu.edu.ua

Комплексні сполуки перехідних металів з амінами є традиційними об'єктами координаційної хімії і вони досить добре вивчені. Гідроксиламін (ГА) є одним із трьох неорганічних амінів, проте, як ліганд, він вивчений недостатньо. Це пов'язано з нестійкістю молекули ГА і його тенденцією приймати участь у окисно-відновних процесах як в ролі відновника, так і окисника:



Серед обмеженого числа публікацій, які присвячені координаційним сполукам ГА, слід зазначити монографію [1] та оглядові статті [2, 3]. В цих роботах представлено склад всіх відомих гідроксиламінових комплексів, обговорюються ІЧ-спектри цих сполук, а також спосіб координації ГА до різних центральних атомів (через атом N або O). В той же час, авторами [1] вивчались, переважно, комплекси металів платинової групи.

Сьогодні одержані та у різному ступені вивчені гідроксиламінові комплекси всіх 3d-металів від Ti(IV) до Zn(II) за виключенням Феруму. Синтезу і вивченню цих сполук присвячено ряд робіт науковців нашого університету [4-8], проте комплекси Fe(II) і Fe(III) з ГА до сьогодні одержати не вдалося. В літературі описані змішанолігандні комплекси Fe(III) з полідентатними лігандами типу заміщених порфіринів, які містять як ліганд і молекулу ГА [3].

До сполук Fe(II) з ГА проявляють інтерес і біохіміки, адже ці сполуки відіграють ключову роль у біохімічному циклі перетворення  $\text{NO}_3^-$  у  $\text{NH}_3$ . Активним центром ферментів, які керують цією реакцією – гідрокисламінредуктази і цитохром-*l*-редуктази, виступає Фурум, причому на певному етапі утворюються комплекси Fe(II) з ГА [9]. Вивченню біоло-

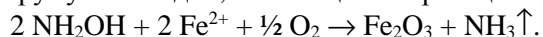
гічно активних сполук Fe(II) з ГА і макромолекулами типу тетраметилпорфірину (ТТР) присвячено ряд робіт [9, 10]. Комплекс Fe(II) з ТТР був синтезований за низької температури ( $t = -30^\circ\text{C}$ ) у хлористому метилени, а за кімнатної температури комплекс розкладався.

У роботі [11] описано одержання комплексу гіпотетичного складу  $\text{FeCO}_3 \times 2\text{NH}_2\text{OH}$  у водному розчині (з  $\text{FeCl}_2$  і  $\text{NH}_2\text{OH}$  у присутності соди), проте аналіз сполуки не проводився. Такий результат експерименту є малоімовірним, тому що у лужному водному розчині домінуючими процесами, очевидно, повинні бути окиснення Fe(II) до Fe(III) і гідроліз карбонату Феруму. Відомо [12], що у водних розчинах комплекси  $\text{Fe}^{2+}$  з монодентатними амінами є нестійкими і практично не існують. У водному розчині домінують іони  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , які забарвлені у блідо-зелений колір. Константа нестійкості ( $K_n$ ) цього аквакомплексу становить  $1,55 \times 10^{-12}$  [13]. Крім того, кисень повітря у присутності вологи легко окиснює Fe(II) до Fe(III), особливо легко проходить окиснення у лужному середовищі:  $E_0$  пари  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  становить 0,56 В [14].

Механізм окисно-відновних процесів у системі  $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+}) - \text{NH}_2\text{OH}$  для водних розчинів описаний у роботі [10]. Авторами ідентифіковані продукти перетворення ГА і показано, що атмосферний кисень ускладнює окисно-відновні взаємодії у системі. Комплексоутворення не встановлено.

Наші спроби синтезувати комплекс ферум(II) з ГА згідно методик, які описані у роботах [4, 5, 7] були марними. При додаванні  $\text{NH}_2\text{OH}$  до водних або етанольних розчинів  $\text{FeCl}_2$  спостерігається бурхливе виділення бульбашок газу, відчувається

різкий запах амоніаку і розчин нагрівається. Випадає осад тілесного кольору, який набуває буре забарвлення. Аналіз осаду на азот за Дюма показав негативний результат. Методом Мессбауеровської спектроскопії встановлено наявність в осаді тривалентного феруму. Очевидно, має місце така реакція:



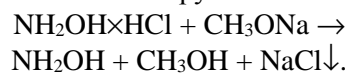
Таким чином, традиційні методи синтезу гідроксиламінових комплексів у випадку феруму виявились неефективними. Очевидно, процес одержання комплексів слід проводити у безводному середовищі за відсутності кисню повітря. Тому в подальшому всі роботи по одержанню комплексних сполук ферум(II) з ГА нами проводились у розчинах абсолютного метанолу в атмосфері азоту.

Метою даної роботи є вивчення процесів комплексоутворення у системі Fe(II) – NH<sub>2</sub>OH у неводних розчинах.

### Експериментальна частина

Методика синтезу координаційних сполук Fe(II) з ГА. Синтез гідроксиламінових комплексів ферум(II) проводили в безкисневих умовах у боксі з рукавичками в атмосфері азоту (P = 1,2 атм.). Бокс із зовнішньої сторони охолоджували льодом (температура у боксі підтримувалась у межах 8-10°C).

Для синтезу використовували зневоднені реагенти. Як розчинних використовували метанол, який абсолютизували за [15]. Безводний FeCl<sub>2</sub> одержували методом високотемпературного синтезу (t = 900°C), пропусканням сухого HCl над відновленими залізними ошурками у кварцовій трубці [16]. Метанольний розчин FeCl<sub>2</sub> стандартизували комплексометрично [17]. Розчин NH<sub>2</sub>OH у метанолі готували із товарного NH<sub>2</sub>OH×HCl. Внаслідок нестійкості молекули ГА, його готували перед кожним експериментом. Гідроксиламін гідрохлорид висушували у вакуумному ексикаторі (3 доби над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Для одержання NH<sub>2</sub>OH використовували метилат натрію згідно реакції (концентрацію CH<sub>3</sub>ONa визначали титруванням HCl):



Нерозчинний у метанолі NaCl відфільтровували.

Попередні дослідження по одержанню комплексу ферум(II) з ГА у абсолютно безводному середовищі були проведені у боксі з рукавичками за умов, які наведені нижче. До розчинів (загальний об'єм 10 см<sup>3</sup>) з концентраціями FeCl<sub>2</sub> – 0,02 моль/дм<sup>3</sup> та NH<sub>2</sub>OH×HCl – 0,2 моль/дм<sup>3</sup>, додавали різні кількості розчину NH<sub>2</sub>OH та метанолу. В цих умовах розчини не нагрівались, виділення газів не спостерігалось. У присутності NH<sub>2</sub>OH×HCl практично безбарвний розчин FeCl<sub>2</sub> набував інтенсивно зеленого забарвлення. При додаванні першої порції NH<sub>2</sub>OH та встановлення співвідношення FeCl<sub>2</sub>:NH<sub>2</sub>OH = 1:1 зелене забарвлення посилюється. Розчин набуває темно-зеленого кольору, рН розчину 3,5. При подальшому додаванні розчину NH<sub>2</sub>OH (і відповідно зростанні рН) розчин стає бурим, потім набуває червоно-коричневого забарвлення. Подальше додавання NH<sub>2</sub>OH до співвідношення NH<sub>2</sub>OH:FeCl<sub>2</sub> > 6:1 призводить до випадання бурого осаду (фільтрат залишається червоно-коричневим).

Цікавим є вивчення як розчинених сполук ферум(II) з ГА, так і речовини, яка випадає в осад.

Для вивчення процесів комплексоутворення ферум(II) з ГА нами використана спектрофотометрія (спектрофотометр Spectro MOM-204).

### Результати та їх обговорення

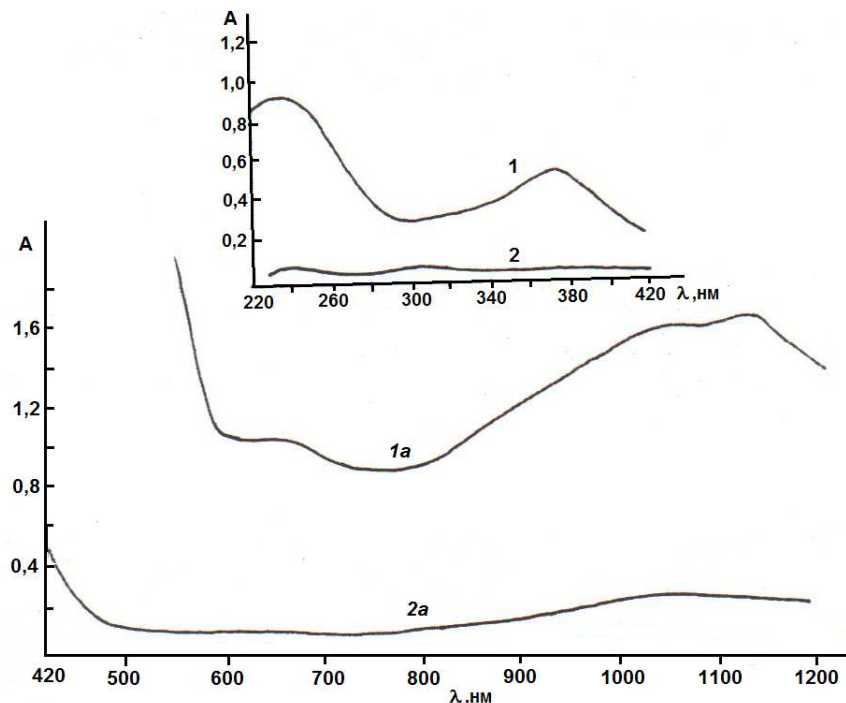
#### 1. Вивчення зеленої сполуки феруму(II) з NH<sub>2</sub>OH.

Був приготований розчин з концентрацією FeCl<sub>2</sub> = 6,5×10<sup>-2</sup> моль/дм<sup>3</sup> і співвідношенням компонентів: Fe(II) : NH<sub>2</sub>OH : NH<sub>2</sub>OH×HCl = 1:1:6. Спектри світлопоглинання одержаних розчинів (1a) та метанольних розчинів FeCl<sub>2</sub> (2a) цієї ж концентрації представлені на рис. 1. Криві 1 і 2 (рис. 1) відображають світлопоглинання більш розведених розчинів в УФ-області спектру (C<sub>Fe(II)</sub> = C<sub>комплексу</sub> = 4,3×10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>).

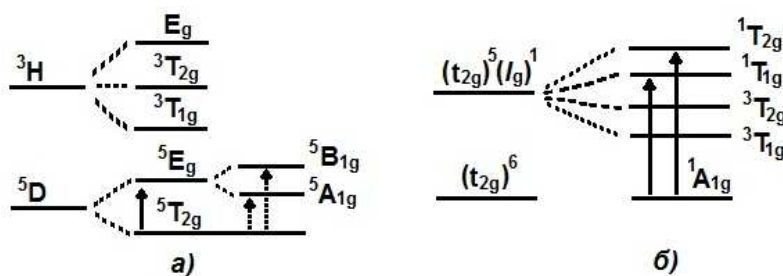
Дані рис. 1 показують, що характер спектрів світлопоглинання розчинів зеленого комплексу і розчину FeCl<sub>2</sub> є подібним. В ІЧ частині спектру спостерігається широка двогорба смуга поглинання, яка характерна для високоспінових тетрагональних

комплексів ферум(II). У присутності ГА інтенсивність цієї смуги різко зростає (для комплексу  $\epsilon_{1050\text{нм}} = 24$ , для простої солі  $\text{FeCl}_2$   $\epsilon_{1050\text{нм}} = 2,3$ ). Значний гіперхромний ефект свідчить про факт комплексоутворення.

Нами було проведено віднесення піків на кривій світлопоглинання комплексів. На рис. 2 представлені діаграми енергетичних рівнів  $\text{Fe}^{2+}$  у слабкому і сильному октаедричному (*oh*) полі лігандів [18].



**Рис. 1.** Спектри світлопоглинання метанольних розчинів зеленого комплексу ферум(II) з ГА (*1a* і *1*) і хлориду ферум(II) (*2a* і *2*) у довгохвильовій і УФ-частині спектру:  $C_{\text{Fe(II)}} = 6,5 \times 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $C_{\text{Fe(II)}} = 4,3 \times 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>; pH 3,5;  $l = 1$  см.



**Рис. 2.** Схема енергетичних рівнів для  $d^6$  у *oh* полі: *a*) слабке поле; *б*) сильне поле.

Для іону  $\text{Fe}^{2+}$  у слабкому полі (рис. 2, схема «а») основним станом є  $^5D - (t_{2g})^4(eg)^2$  – система високоспінова. Як видно із діаграми, у межах розщепленого основного терму  $^5D$ , дозволений один електронний перехід  $^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g$ . Переходи на компоненти більш високого терму  $^3H$  заборонені за спіном. Перехід  $^5T_{2g} \rightarrow ^5E$  у високоспінових сполуках  $\text{Fe(II)}$  зазвичай знаходяться в області 1000 нм ( $10000 \text{ см}^{-1}$ ). Смуга поглинання, яка віднесена до цього переходу, має два піки в результаті ефекту Яна-Теллера, тобто має місце

тетрагональне викривлення октаедричної структури [18].

Спектр зеленого комплексу (рис. 1) повністю вписується у вище приведену схему. Піки у спектрах світлопоглинання зеленого комплексу знаходяться при  $\lambda_1 = 1050 \text{ нм}$  і  $\lambda_2 = 1125 \text{ нм}$ . Був розрахований параметр розщеплення кристалічним полем  $10Dq$  як усереднене значення енергій двох піків переходу  $^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g$ :  $\nu_1 = 9523 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 8888 \text{ см}^{-1}$ :  $10Dq = (\nu_1 + \nu_2)/2 = 9205 \text{ см}^{-1}$ .

Забарвлення зеленого комплексу в атмосфері азоту зберігається протягом 10 днів, на повітрі – протягом 3 годин. На основі одержаних результатів можна зробити висновок, що у безкисневих умовах, за відсутності слідів води, за низьких значень рН (~ 3,5) ферум(II) утворює з ГА високоспіновий комплекс тетрагональної будови. Комплекс має темно-зелене забарвлення.

Нами було вивчено систему Fe(II)-NH<sub>2</sub>OH при різних співвідношеннях компонентів і при різних значеннях рН. Для цього у безкисневих умовах готували серію розчинів, у яких співвідношення Fe<sup>2+</sup>:NH<sub>2</sub>OH змінювали від 1:1 до 1:8, а рН змінювалось від 3,5 до 7,0.

**Таблиця 1.** Склад серії розчинів для вивчення динаміки утворення зеленого і червоно-коричневого комплексів ферум(II) з ГА

Номер кривої на рис. 3	C(FeCl <sub>2</sub> ), моль/дм <sup>3</sup>	C(NH <sub>2</sub> OH × HCl), моль/дм <sup>3</sup>	C(CH <sub>3</sub> ONa), моль/дм <sup>3</sup>	V(CH <sub>3</sub> ONa), см <sup>3</sup>	V(CH <sub>3</sub> OH), см <sup>3</sup>	Fe <sup>2+</sup> : NH <sub>2</sub> OH
1	0,02	0,5	0	0	8	1:0
2	0,02	0,5	0,02	1	7	1:1
3	0,02	0,5	0,04	2	6	1:2
4	0,02	0,5	0,08	4	4	1:4
5	0,02	0,5	0,12	6	2	1:6
6	0,02	0,5	0,16	8	0	1:8

З рис. 3 видно, що в УФ-області спектра для Fe<sup>2+</sup> спостерігається, переважно, смуги поглинання переносу заряду-ПЗ, які не несуть інформації про характер комплексів феруму.

Як слідує з рис. 3 (крива 1) процес комплексоутворення проходить у системі FeCl<sub>2</sub> – NH<sub>2</sub>OH×HCl вже за відсутності вільного NH<sub>2</sub>OH. При введенні у систему NH<sub>2</sub>OH і співвідношення Fe<sup>2+</sup>:NH<sub>2</sub>OH = 1:1 (крива 2) інтенсивність зеленого забарвлення різко зростає, проявляється чітко виражена смуга поглинання в області 1000-1150 нм, характерна для високоспінових комплексів Fe<sup>2+</sup> і відповідає <sup>5</sup>T<sub>2g</sub> → <sup>5</sup>E<sub>g</sub> електронному переходу. Подальше збільшення концентрації ліганду – NH<sub>2</sub>OH, призводить не до збільшення інтенсивності забарвлення, а до зміни характеру світлопоглинання розчинів (криві 3, 4). Поступово зникає поглинання у довгохвильовій частині спектру і з'являються два максимуми у видимій частині спектру – при 700 нм і 500 нм. Крім того, для коротко-

Були використані наступні вихідні розчини FeCl<sub>2</sub> та CH<sub>3</sub>ONa: C(FeCl<sub>2</sub>) = 0,1 моль/дм<sup>3</sup>; C(CH<sub>3</sub>ONa) = 0,21 моль/дм<sup>3</sup>.

Об'єм робочих розчинів 10 см<sup>3</sup>. У всі пробірки вносили по 0,35 г NH<sub>2</sub>OH×HCl, що забезпечувало концентрацію 0,5 моль/дм<sup>3</sup> у 10 см<sup>3</sup>, додавали по 2,0 см<sup>3</sup> розчину FeCl<sub>2</sub> та змінні кількості метилату натрію (згідно табл. 1). Об'єми розчинів доводили метанолом до 10 см<sup>3</sup>, утворений білий осад NaCl відфільтровували. У табл. 1 представлено дані по приготуванню серії робочих розчинів комплексів Fe<sup>2+</sup> з ГА, метанольні спектри світлопоглинання яких представлено на рис. 3.

хвильової смуги спостерігається батохромний зсув максимуму світлопоглинання з 480 нм до 510 нм при збільшенні концентрації NH<sub>2</sub>OH у розчині. Розчин набуває бурого забарвлення.

При співвідношенні Fe<sup>2+</sup> : NH<sub>2</sub>OH = 1:6 (крива 5) практично зникає поглинання в ІЧ-області спектру. З'являється інтенсивне червоно-коричневе забарвлення, а максимуми світлопоглинання при 480 нм і 700 нм досягає максимальної величини (рН розчину становить 6,2). При більш великих концентраціях NH<sub>2</sub>OH і більш високих значеннях рН розчинів починає випадати бурий осад. Крива 6 (рис. 3) була одержана для фільтрату при співвідношенні Fe<sup>2+</sup> : NH<sub>2</sub>OH = 1:8 і рН 7,0. Як видно з вигляду кривої, спектр світлопоглинання червоно-коричневого комплексу не змінюється з появою осаду. Зменшення інтенсивності поглинання, очевидно, пов'язано з витратами реагентів на утворення осаду (сполуки феруму з ГА).

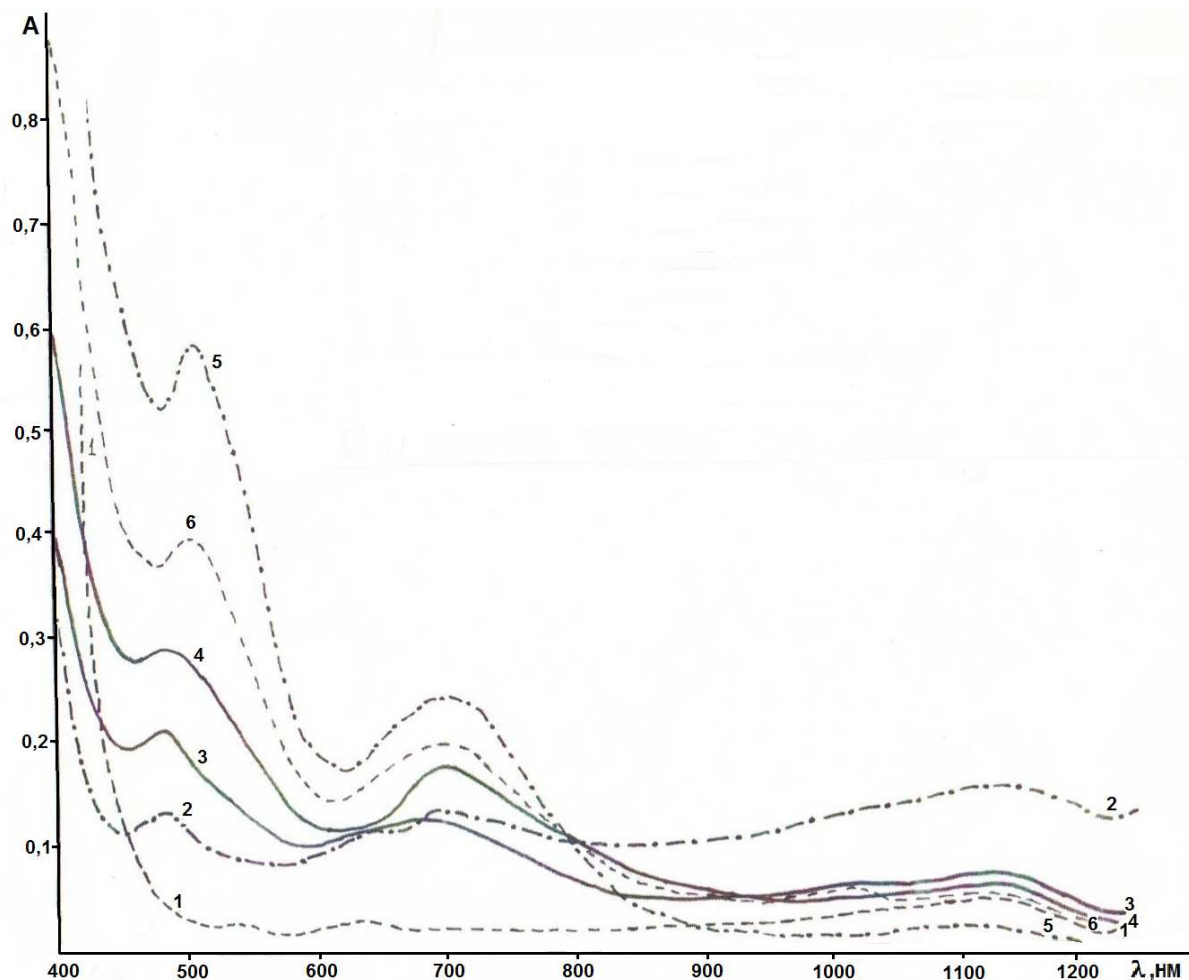


Рис. 3. Спектри світлопоглинання метанольних розчинів системи  $\text{FeCl}_2 - \text{NH}_2\text{OH} - \text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  для різних співвідношень  $\text{Fe}^{2+} : \text{NH}_2\text{OH}$ :  
 $l = 1,0$  см;  $C(\text{Fe}^{2+}) = 0,02$  моль/дм<sup>3</sup>; 1 – 1:0; 2 – 1:1; 3 – 1:2; 4 – 1:4; 5 – 1:6; 6 – 1:8.

Аналіз спектрів світлопоглинання у системі  $\text{NH}_2\text{OH}$  (рис. 3), які одержані при різних співвідношеннях  $\text{Fe}^{2+} : \text{NH}_2\text{OH}$  і рН дозволяє зробити висновок про те, що при низьких значеннях рН у системі існує зелений високоспіновий комплекс  $\text{Fe}(\text{II})$ , при  $\text{pH} \geq 6$  – утворюється червоно-коричневий комплекс. При середніх значеннях рН у системі існує суміш цих координаційних сполук, про що свідчить характер спектрів (криві 3 і 4), а також буре забарвлення розчинів.

## 2. Вивчення червоно-коричневої сполуки ферум(II) з $\text{NH}_2\text{OH}$ .

Як вже зазначалось, червоно-коричнева сполука існує у розчині фільтрату при співвідношенні  $\text{Fe}^{2+} : \text{NH}_2\text{OH} = 1:8$  і рН 7,0 (рис. 3, крива 5). Видно, що у спектрі світлопоглинання присутні два максимуми: при 510 нм і 700 нм, тоді як в ІЧ-області спектру, яке

характерне для високоспінових сполук  $\text{Fe}^{2+}$ , поглинання практично відсутнє. Відомо [18], що червоне забарвлення різних відтінків характерне для низькоспінових комплексів ферум(II), причому з'являються два максимуми світлопоглинання у видимій частині спектру.

Походження максимумів світлопоглинання пояснюється представленою на рис. 2 схема «б». Низькоспінова система  $(t_{2g})^6$  дає основний стан  ${}^1A_{1g}$ . Збуджений стан  $t_{2g}^5 e_g^1$  утворює синглетні і триплетні рівні. У спектрах таких сполук спостерігається два розщеплених за спіном переходи:  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$  та  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ . Максимуми світлопоглинання, які представлені на рис. 3 (крива 5), були нами віднесені наступним чином: максимум при 700 нм ( $14285 \text{ cm}^{-1}$ ) відповідає електронному переходу  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ , а при 510 нм ( $19607 \text{ cm}^{-1}$ ) – до переходу  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ .

Тому, очевидно, що червоно-коричневий розчинний комплекс ферум(II) є низько-спіновою сполукою. Отже, ГА у випадку  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{pH} \geq 6$  веде себе як ліганд сильного поля. Точний склад сполук встановити не вдалося. Виходячи з того, що червоно-коричневий комплекс розчинний, тобто є електролітом, а також враховуючи мольне відношення компонентів у розчині, можна очікувати, що утворюється сполука складу  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{OH})_6]\text{Cl}_2$ . Характер спектру свідчить про октаедричну будову комплексу. Червоно-коричневий комплекс ферум(II) з ГА існує у межах  $\text{pH}$  6-8 у метанольному розчині. Забарвлення метанольного розчину на повітрі стійке протягом 2-х годин.

Дослідження показали, що при подальшому додавання  $\text{CH}_3\text{ONa}$  до  $\text{pH} = 8$ , червоно-коричнєве забарвлення змінюється на буре, розчин знебарвлюється і мутніє. Тому, зроблені нами припущення щодо низько-спінової сполуки  $\text{Fe}^{2+}$  з ГА (при  $\text{pH}$  6,2-8,0) мають право на існування. Можливо, що межею  $\text{pH}$  існування червоно-коричневого розчинного комплексу ферум(II) з ГА є область існування вільного  $\text{NH}_2\text{OH}$  і визначається значеннями:

$$\text{p}K_a^{20}(\text{NH}_3\text{OH}^+) = 6,06 [19, 20],$$

$$\text{p}K_a(\text{NH}_2\text{OH}) = 9,4 [3],$$

адже при більших значення  $\text{pH}$ , у розчині існують гідроксиламін-аніони  $\text{NH}_2\text{O}^-$ .

Являє певний інтерес визначити стійкість червоно-коричневого комплексу ферум(II) з ГА. Для визначення константи нестійкості комплексу ( $K_n$ ) нами використаний метод розведення А.К. Бабко [21]. У безкисневих умовах був приготовлений метанольний розчин комплексу феруму(II) з ГА,  $\text{pH}$  розчину встановлювали 6,8. Утворений осад відфільтровували, а концентрацію ферум(II) у фільтраті встановлювали комплексонометрично:  $\text{C}(\text{Fe}^{2+}) = 3,4 \times 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>. Вимірювання оптичної густини проводили при  $\lambda = 510$  нм,  $l = 1,0$  см. Константу нестійкості комплексу розраховували з формули:

$$\Delta A = \sqrt{\frac{K_{\text{нест}}}{C_1}} (\sqrt{n} - 1),$$

$$\text{де } \Delta A = \frac{A_1 - A_n}{A_1}; \quad n - \text{кратність розведення.}$$

Статистичну обробку результатів проводили методом найменших квадратів ( $P=0,95$ ). Результати розрахунків представлені у табл. 2.

**Таблиця 2.** Дані розрахунку константи нестійкості червоно-коричневого комплексу ферум(II) з ГА

n	$A_n$	$\Delta A$	$K_n \times 10^3$	$K_n$
1	0,410	-	-	$(2,86 \pm 0,36) \times 10^{-3}$
2	0,240	0,4146	3,563	
3	0,130	0,6829	2,958	
4	0,092	0,7756	2,045	

Дані табл. 2 показують, що червоно-коричневий комплекс ферум(II) з ГА є малостійким.

### Висновки

Таким чином, у безкисневих умовах та відсутності вологи ферум(II) утворює два типи комплексних сполук з гідроксиламіном. Зелений комплекс утворюється при  $\text{pH}$  3,5 у присутності надлишку сольової форми гідроксиламіну і при невеликих співвідношеннях  $\text{NH}_2\text{OH} : \text{Fe}^{2+}$ . Комплекс, очевидно, змішанолігандний, ймовірно гідроксиламінохлоридний. Сполука має квадратно-пірамідальну будову, система високоспінова. Другий комплекс, червоно-коричневий, утворюється при великих співвідношеннях  $\text{NH}_2\text{OH} : \text{Fe}^{2+}$  і  $\text{pH} \geq 6$ . Комплекс низько-спіновий, структура, очевидно, октаедрична. Існує імовірність, що всі шість координаційних місць у внутрішній сфері феруму(II) займає гідроксиламін. Визначено константу нестійкості червоно-коричневого комплексу в метанольному розчині, яка становить  $K_n = (2,86 \pm 0,36) \times 10^{-3}$ .

### Список використаних джерел

1. Харитонов Ю.Я., Саруханов М.А. Химия комплексов металлов с гидроксиламином. М.: Наука, 1977. С. 294.
2. Харитонов Ю.Я., Саруханов М.А. Координационная химия соединений металлов с гидроксиламином и простейшими его производными введение. Координационная химия. 1978, 4(3), 323–328.
3. Wieghardt K. Mechanistic studies involving hydroxylamine. *Adv. Inorg. Bioinorg. Mech.* 1984, 3, 213–274.

4. Ивашкович Е.М., Скоблей М.И. Изучение комплексных соединений марганца(II), кобальта(II) и никеля(II) с гидроксиламином. *Журн. неорган. химии*. 1974, 19(3), 760–765.
5. Ивашкович Е.М., Желеховская Л.М. Комплексные соединения хрома(III) с гидроксил-амином. *Журн. неорган. химии*. 1979, 24(1), 61–67.
6. Ивашкович Е.М. Изучение гидроксиламиновых комплексов марганца(II). *Журн. неорган. химии*. 1982, 27(3), 704–710.
7. Ивашкович Е.М., Товт Г.Д. Изучение состояния ионов меди в растворе в присутствии гидроксиламина. *Журн. неорган. химии*. 1978, 23(2), 425–429.
8. Ивашкович О.М., Василик Л.Р. Дослідження комплексу оксованадія(IV) з гідроксиламіном. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 1999, 4, 53–56.
9. Rudolf M., Einsle O., Neese F., Kroneck P.M.H. Pentahaem cytochrome c nitrite reductase: reaction with hydroxylamine, a potential reaction intermediate and substrate. *Biochem. Soc. Trans.* 2002, 30(4), 649–653.
10. Asirvatham S., Khan M.A., Nicholas K.M. A Decairon Cluster Devoid of Polydentate Ligands. *Inorg. Chem.* 2000, 39(9), 2006–2007.
11. Singros R., Goldshmidt H. *Z. Anorg. Chem.* 1897, 5, 130.
12. Ахметов Н.С. Неорганическая химия. М.: *Высшая школа*, 1969. С. 599.
13. Никольский Б.П. Справочник химика. М.: *Химия*, 1965. Т. 3. С. 128.
14. Ключников Н.Г. Руководство по неорганическому синтезу. М.: *Химия*, 1965. С. 184, 227.
15. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: *Мир*, 1976. С. 245.
16. Корякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: *Химия*, 1974. С. 107.
17. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексо-метрическое титрование. М.: *Химия*, 1970. С. 239.
18. Ballhausen C.J. Introduction to ligand field theory. *McGraw-hill book company, inc.* New York, San Francisco, Toronto, London. 1962. P. 252.
19. Ивашкович Е.М., Григо В.В. Процесс протонирования гидроксиламина. *Укр. хим. журн.* 1986, 52(6), 578–582.
20. Lumme P., Lahermo P., Tummavuori J. Thermodynamics of the Ionization of Hydroxylamine and Nitrous Acid in Water. *Acta Chem. Scand.* 1965, 19, 2175–2188.
21. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: *Химия*, 1986. С. 432.

Стаття надійшла до редакції: 14.11.2018.

## THE STUDY OF COMPLEXFORMATION IN SYSTEM IRON (II) - HYDROXYLAMINE

Ivashkovich O.M., Sukharev S.M.

We have received the complexes of iron (II) with hydroxylamine for first time. The experiments were carried out in anaerobic conditions in the atmosphere of nitrogen. Absolute alcohol (methanol) was used as solvent. Two complexes were received in the solution: a dark green one (pH 3-4) and brownish red one (pH 6.2-8.0). Complexes are unstable. The existence of a green complex of iron (II) with hydroxylamine at pH 3-4, due to the presence in the solution of the protonated form of hydroxylamine ( $\text{NH}_3\text{OH}^+$ ,  $\text{pK}_a = 6,06$ ). The existence of a brownish red complex of iron (II) with hydroxylamine at pH 6.2-8.0 is evidently due to the existence of the molecular form of hydroxylamine ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ), since at high pH values there is a hydroxylamine anion ( $\text{NH}_2\text{O}^-$ ,  $\text{pK}_a = 9,4$ ) in the solution. The absorption spectrum of complexes have been taken. The spectrum character shows that the green composition is high spin and the red one is low spin complexes of Fe (II). The parameter  $10Dq$  was found for the green complex:  $10Dq = 9756 \text{ sm}^{-1}$ . The complexes have the octahedral slight tetragonal destroyed structure.

With an increase in the concentration of hydroxylamine in the solution in the range of pH 4-6, a mixture of complexes is present in the system. Therefore, the exact composition of the green and brownish red complexes cannot be established. It is possible that the green complex of iron (II) is mixed ligand – chloride-hydroxylamine, and red – hexahydroxylamine  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{OH})_6]\text{Cl}_2$ .

The instability constant of brownish red complex have been counted with the help of Babko's method:  $K_{\text{ins}} = (2,86 \pm 0,36) \times 10^{-3}$ .

**Keywords:** hydroxylamine, iron (II), high spin complex, a low spin complex.