

А.Н. Козачкова, Н.В.Царик, Н.А. Костромина, В.И.Пехньо \*

## ДИАГРАММЫ РАВНОВЕСИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ НИКЕЛЬ—ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВАЯ КИСЛОТА

Методом электронной спектроскопии и рН-потенциометрии изучено комплексообразование ОЭДФ с ионами никеля в водных растворах при соотношении  $Ni : OЭДФ = 1:1, 1:2, 2:1$ . Рассчитаны константы образования и константы устойчивости комплексов различного состава  $NiH_2L^0, NiHL^-, NiL^{2-}, Ni_2L^0, Ni_2LH_{-1}^-, Ni(H_2L)_2^{2-}, Ni(HL)_2^{4-}$ . На основании построенных диаграмм распределения равновесных концентраций комплексов никеля с ОЭДФ определены области рН образования комплексов различного состава.

Комплексообразование никеля (II) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой (ОЭДФ) в водных растворах исследовалось различными физико-химическими методами — рН-потенциометрическим [1—4], спектрофотометрическим [4, 5] и ЯМР-релаксации [6]. Установлено образование большого числа комплексов никеля (II) с ОЭДФ состава от 1:1 до 1:4, а также полиядерных комплексов состава от 2:1 до 4:4, для большинства из которых рассчитаны константы устойчивости. Однако состав комплексов, определенный в различных работах, в ряде случаев не совпадает, наблюдаются также существенные различия в величинах констант устойчивости для одинаковых по составу комплексов.

Причинами различий в величинах констант, характеризующих устойчивость комплексов, могут быть: образование амбидентных структур, обусловленное тем, что реализующаяся в моноядерных комплексах дентатность (два—три) меньше потенциальной максимальной дентатности ОЭДФ (семь) [1]; неточность определения констант диссоциации ОЭДФ в кислой области ( $pH < 2$ ), принятие различных допущений об основности ОЭДФ (4 или 5) и расчете констант диссоциации ОЭДФ в щелочной области [7]; образование комплексных соединений со щелочными металлами, которые используются в рН-титровании и для создания постоянной ионной силы [1]; установление равновесия во времени [8].

Цель настоящей работы — построение диаграмм равновесия комплексообразования в водных растворах при различных соотношениях металла и лиганда в зависимости от рН раствора; сопоставление областей образования комплексов со спектральными данными и составом комплексов в гетерогенных системах раствор—осадок [8].

Для построения диаграмм распределения нами был проведен расчет констант образования комплексов Ni (II) с ОЭДФ по данным рН-потенциометрического титрования систем с соотношением  $Ni : OЭДФ$ , равным 1:1, 2:1 и 1:2.

В работе использовали ОЭДФ (ч.) и  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (ч.д.а.). Концентрацию никеля в исходных растворах определяли трилонометрическим титрованием с мурексидом, концентрацию ОЭДФ — титрованием щелочью.

Потенциометрическое титрование проводили 0.2 М раствором КОН, свободным от карбонатов, при 20 °С. Концентрация никеля в исходном растворе составляла 0.01 моль/л, начальный объем титруемых растворов — 10 мл. рН измеряли на второй день после добавления щелочи и установления равновесия в растворе. Эти же растворы использовали для записи электронных спектров поглощения. Для определения рН растворов использовали Seven Easy рН-метр Mettler Toledo. Фоновый электролит не вводили. Электронные спектры записывали на спектрофотометре Specord M-40.

Константы протонирования ОЭДФ ( $H_4L$ ) и константы образования комплексов ОЭДФ с никелем рассчитывали по программе PSEQUAD [9] по данным двух параллельных титрований. Состав комплексов описывали стехиометрической формулой общего вида  $M_xL_yH_z$ , где  $L^{4-}$  — остаток ОЭДФ с четырьмя депротонированными атомами кислорода фосфоновых групп лиганда. Известно, что лиганд может входить в состав комплекса также в виде частицы  $LH_{-1}^{5-}$  [11, 12]. Последнее обозначение лиганда принято для комплексов с депротонированной спиртовой группой. Такая форма лиганда в отсутствие металла не образуется [7].

Константы образования комплексов никеля с

\* А.Н. Козачкова — канд. хим. наук (1993), Н.В.Царик — аспирантка, Н.А. Костромина — докт. хим. наук (1970), В.И.Пехньо — член-корр. НАН Украины (2003), докт. хим. наук (1997), работает с С.В. Волковым с 1999 г.

Т а б л и ц а 1

## Константы протонирования ОЭДФ

Форма лиганда	lgβ H <sub>z</sub> L					Наши данные
	[2]	[3]	[6]	[12]	[13]	
NL <sup>3-</sup>	10.3	10.98	11.32	10.87	10.93	10.92 ± 0.02
H <sub>2</sub> L <sup>2-</sup>	17.58	17.87	18.49	17.64	17.92	17.71 ± 0.04
H <sub>3</sub> L <sup>-</sup>	20.5	20.4	21.33	20.09	20.23	20.42 ± 0.02
H <sub>4</sub> L <sup>0</sup>	22.22	—	22.99	~21.0	—	22.2 ± 0.03

Т а б л и ц а 2

## Константы образования и константы устойчивости комплексов никеля с ОЭДФ

Комплекс	lgβ	lgK	
		наши данные	[4]
NiH <sub>2</sub> L <sup>0</sup>	21.19 ± 0.06	3.48	2.71
NiHL <sup>-</sup>	16.17 ± 0.04	5.25	4.74
NiL <sup>2-</sup>	9.21 ± 0.06	9.21	9.85
Ni <sub>2</sub> L <sup>0</sup>	13.56 ± 0.03	13.56	13.82
Ni <sub>2</sub> LH <sup>-</sup> <sub>1</sub>	6.81 ± 0.09	—*	18.53
Ni(H <sub>2</sub> L) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	40.77 ± 0.07	5.35	4.03
Ni(HL) <sub>2</sub> <sup>4-</sup>	30.26 ± 0.15	8.42	6.38

\* Для расчета константы устойчивости этого комплекса необходимо знать константу диссоциации спиртовой группы ОЭДФ.

ОЭДФ рассчитывали по уравнениям:

$$\beta_{M_x L_y H_z} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x [L]^y [H]^z}$$

В расчете использовали константы протонирования ОЭДФ, рассчитанные по данным рН-титрования:

$$\beta_{H_z L} = \frac{[H_z L]}{[L] [H]^z}$$

В табл. 1 приведены логарифмы констант протонирования ОЭДФ, рассчитанные нами и приведенные в литературе. Рассчитанные нами константы в пределах ошибки совпадают с данными работ [3, 12, 13].

В табл. 2 приведены константы образования комплексов никеля с ОЭДФ (β) и константы устойчивости (K):

$$K = \frac{[M_x H_z L_y]}{[M]^x [H_z L]^y}$$

рассчитанные из констант образования комплек-

сов и констант протонирования ОЭДФ. Определенные нами константы устойчивости комплексов наиболее близки к приведенным в работе [4].

На рис. 1 приведены диаграммы равновесия при соотношениях Ni : ОЭДФ = 1:1, 2:1 и 1:2 для общей концентрации никеля (II), равной 1·10<sup>-2</sup> моль/л.

Полученные данные о распределении равновесных концентраций комплексов никеля (II) с ОЭДФ были сопоставлены с изменениями в электронных спектрах поглощения растворов при увеличении рН (рис. 2, 3).

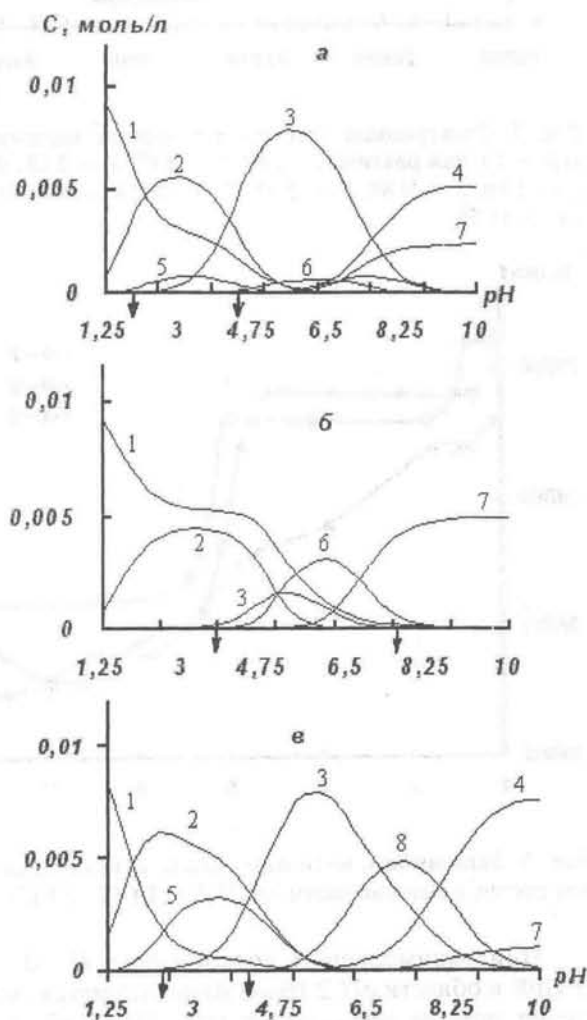


Рис. 1. Диаграммы равновесия комплексообразования при соотношениях Ni : ОЭДФ = 1:1 (а); 2:1 (б); 1:2 (в). Стрелками обозначены области выделения осадков из растворов: 1 — Ni<sub>aq</sub><sup>2+</sup>; 2 — NiH<sub>2</sub>L; 3 — NiHL<sup>-</sup>; 4 — NiL<sup>2-</sup>; 5 — Ni(H<sub>2</sub>L)<sub>2</sub><sup>2-</sup>; 6 — Ni<sub>2</sub>L; 7 — NiLH<sup>-</sup>; 8 — Ni(HL)<sub>2</sub><sup>4-</sup>.

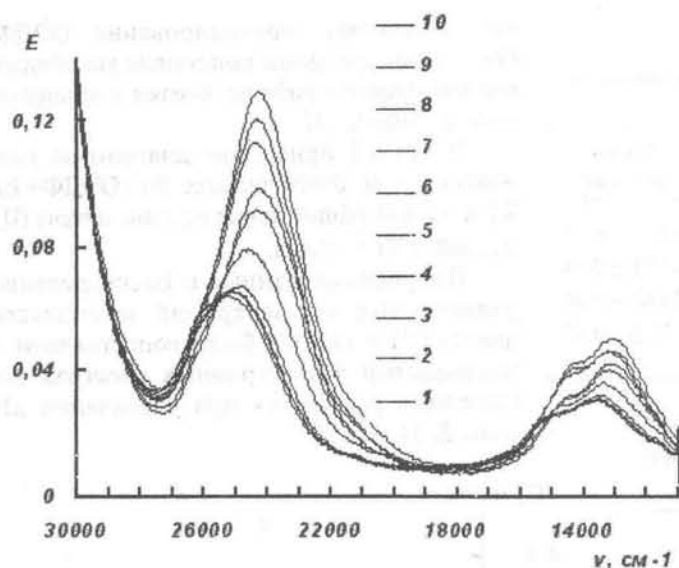


Рис. 2. Электронные спектры поглощения системы  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_4\text{L} = 1:1$  при различных pH: 1 — 2.17; 2 — 2.38; 3 — 2.70; 4 — 3.89; 5 — 4.84; 6 — 5.73; 7 — 7.38; 8 — 9.45; 9 — 1.31; 10 — 11.79.

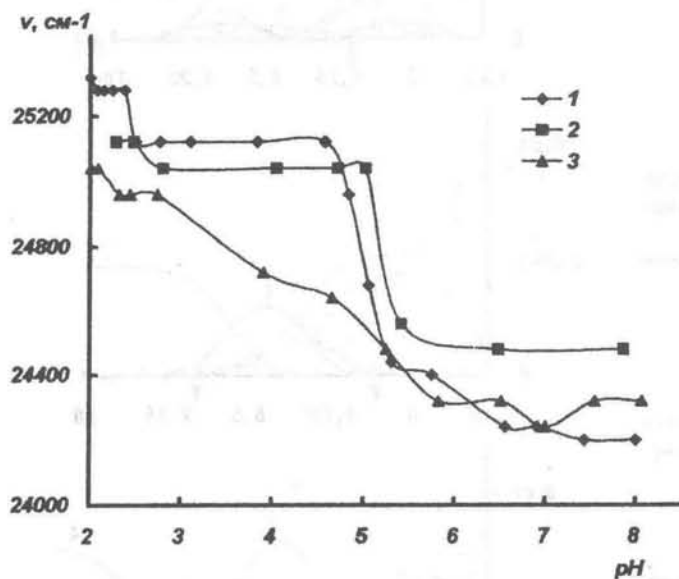


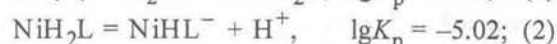
Рис. 3. Зависимость волнового числа в максимуме от pH для систем с соотношением  $\text{Ni} : \text{H}_4\text{L} = 1:1$  (1);  $2:1$  (2);  $1:2$  (3).

При эквимолярном соотношении  $\text{Ni(II)}$  и ОЭДФ в области pH 2.16—3.80 наблюдается смещение полосы поглощения при  $25300 \text{ см}^{-1}$  [5], соответствующей  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , в длинноволновую область к  $25100 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2). В этой области pH образуется комплекс состава  $\text{NiH}_2\text{L}$  (рис. 1, а). При повышении pH растворов от 3.8 до 7.38 наблюдается дальнейшее смещение максимума полосы

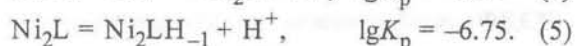
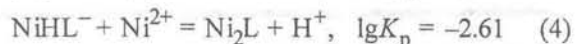
поглощения к  $24300 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует образованию комплекса состава  $\text{NiHL}^-$ .

В щелочной области pH 7.38—11.8 происходит рост интенсивности полосы поглощения с максимумом  $24300 \text{ см}^{-1}$ , что обусловлено образованием комплекса  $\text{NiL}$  (рис. 1). Мы предполагаем, что образование этого комплекса происходит без изменения состава внутренней сферы при депротонировании некоординированного атома кислорода фосфоновой группы. В небольших количествах образуются комплексы  $\text{Ni}_2\text{L}$ ,  $\text{Ni}_2\text{LH}_{-1}^-$  и  $\text{Ni}(\text{HL})_2^{4-}$ .

Последовательное комплексообразование в системе, содержащей эквимолярное соотношение  $\text{Ni(II)}$  и ОЭДФ, можно описать следующими уравнениями, которые согласуются с pH-потенциометрией и спектральными данными:



В системе с соотношением  $\text{Ni(II)} : \text{ОЭДФ} = 2:1$  изменение волнового числа и оптической плотности носит такой же характер, как и в системе 1:1, что согласуется с образованием комплекса  $\text{NiH}_2\text{L}$  в области pH от 2 до 5 и комплексов  $\text{Ni}_2\text{L}$  и  $\text{Ni}_2\text{LH}_{-1}^-$  при  $\text{pH} > 5$  (рис. 1, б). Образование биядерных комплексов  $\text{Ni(II)}$  с ОЭДФ можно описать уравнениями:

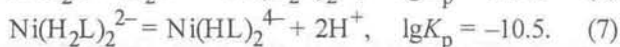
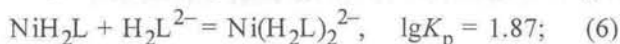


Мы предполагаем, что при образовании комплекса  $\text{Ni}_2\text{LH}_{-1}^-$  происходит замещение протона спиртовой группы на ион  $\text{K}^+$ . При этом ближайшее окружение ионов  $\text{Ni(II)}$  в комплексе  $\text{Ni}_2\text{LH}_{-1}^-$  остается таким же, как и в комплексе  $\text{Ni}_2\text{L}$ . Косвенно это предположение подтверждается тем, что в электронных спектрах поглощения системы  $\text{Ni(II)} : \text{ОЭДФ} = 2:1$  при pH выше 8 не наблюдается смещения полосы поглощения с максимумом при  $24300 \text{ см}^{-1}$ .

В системе с соотношением  $\text{Ni(II)} : \text{ОЭДФ}$ , равным 1:2, на основе расчета диаграмм по pH-потенциметрическим данным установлено образование комплексов с одним ( $\text{NiH}_2\text{L}$ ,  $\text{NiHL}^-$ ,  $\text{NiL}^{2-}$ ) и двумя ( $\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})_2^{2-}$ ,  $\text{Ni}(\text{HL})_2^{4-}$ ) лигандами.

Значения констант равновесия реакций присоединения второй молекулы лиганда к комплексу  $\text{NiH}_2\text{L}$  (равновесие (6)) и депротонирования

комплекса состава  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})_2^{2-}$  (равновесие (7)) меньше, чем для равновесия (1) и (2), описывающих присоединение одной молекулы лиганда к аквиону  $\text{Ni}(\text{II})$  и депротонирования комплекса  $\text{NiH}_2\text{L}$ .



Из диаграммы распределения равновесных концентраций комплексов в системе  $\text{Ni}(\text{II}) : \text{OEDP} = 1:2$  (рис. 1, в) следует, что концентрация сбразующихся комплексов  $\text{NiH}_2\text{L}$  и  $\text{NiHL}^-$  больше, чем концентрация комплексов  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})_2^{2-}$  и  $\text{Ni}(\text{HL})_2^{4-}$ . Монотонное изменение оптической плотности в области pH 1–6 обусловлено наличием смеси четырех комплексов и изменением их концентраций. Согласно диаграммам (рис. 1, в), состав комплекса, образующегося в щелочной области, такой же, как в системе 1:1, что подтверждается совпадением спектров в системах 1:1 и 1:2 (рис. 3).

Сопоставление диаграмм равновесия комплексообразования с составом комплексов, выделяющихся из растворов в осадок [8], показывает, что области образования электронейтральных комплексов, определенные при исследовании растворов и осадков, совпадают (рис. 1).

Таким образом, в результате проведенной работы получено хорошее соответствие рассчитанных нами диаграмм равновесия для комплексов никеля (II) с ОЭДФ различного состава, данных, полученных методом остаточных концентраций, и изменений в электронных спектрах изученных систем. Эти результаты могут быть использованы для направленного создания комплексов определенного состава в растворах.

**РЕЗЮМЕ.** Методами електронної спектроскопії і рН-потенціометрії вивчено комплексоутворення ОЕДФ з йонами нікелю у водних розчинах при співвідношенні  $\text{Ni} : \text{OEDP} = 1:1, 1:2, 2:1$ . Розраховано константи утворення для комплексів складу  $\text{NiH}_2\text{L}^0, \text{NiHL}^-, \text{NiL}^{2-}$ ,

$\text{Ni}_2\text{L}^0, \text{Ni}_2\text{LH}_{-1}^-, \text{Ni}(\text{H}_2\text{L})_2^{2-}, \text{Ni}(\text{HL})_2^{4-}$ . На основі побудованих діаграм розподілу рівноважних концентрацій комплексів нікелю з ОЕДФ визначено області рН утворення комплексів різного складу.

**SUMMARY.** By means spectrophotometric and pH-potentiometric methods the complex formation of nickel (II) ion with OEDP in aqueous solutions at the ratios  $\text{Ni} : \text{OEDP} = 1:1, 2:1, 1:2$  has been studied. Formation stability constants for complexes  $\text{NiH}_2\text{L}^0, \text{NiHL}^-, \text{NiL}^{2-}, \text{Ni}_2\text{L}^0, \text{Ni}_2\text{LH}_{-1}^-, \text{Ni}(\text{H}_2\text{L})_2^{2-}, \text{Ni}(\text{HL})_2^{4-}$  and concentration distribution of the complexes as function of pH have been computed.

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. -М.: Химия, 1988. -С. 544.
2. Кабачник М.И., Ластовский П.П., Медведь Т.Я. // Докл. АН СССР. -1967. -177, № 3. -С. 582—585.
3. Rizkalla E.N., Zaki M.T.M., Ismail M.I. // Talanta. -1980. -27. -P. 715—719.
4. Амиров Р.Р., Сапрыкова З.А. // Журн. общ. химии. -1987. -57, № 7. -С. 1526—1533.
5. Rautschke R., Lux G., Schlosser U. // Acta Chim. Acad. -1976. -88, № 1. -P. 19—26.
6. Амиров В.Р., Сапрыкова З.А. // Журн. неорган. химии. -1984. -29, № 8. -С. 2138—2140.
7. Popov K., Niskanen E., Ronkkomaki H., Lajunen L.H.J. // New. J. Chem. -1999. -23. -P. 1209—1213.
8. Костромина Н.А., Царик Н.В., Пехньо В.И., Коваль Л.Б. // Укр. хим. журн. -2005. -71, № 5. -С. 12—16.
9. Zekany L., Nagypal I. // Computational methods for the determination of formation constants / Ed. by P.J. Leggett. -New York: Plenum, 1985. -P. 291—353.
10. Костромина Н.А., Трачевский В.В., Третьякова И.Н., Варзацкая И.В. // Укр. хим. журн. -1993. -59, № 7. -С. 679—683.
11. Серезжин В.Н., Серезжина Л.Б., Сергиенко В.С. // Журн. неорган. химии. -2000. -45, № 4. -С. 592—598.
12. Cumienna-Kontecka E., Silvagni R., Lipinski R. et al. // Inorg. Chim. Acta. -2002. -339. -P. 111—118.
13. Wada N., Fernando Q. // Anal. Chem. -1971. -43, № 6. -P. 751—755.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского  
НАН Украины, Киев

Поступила 22.07.2005