

- ких соединений из отходов. -М.: Металлургия, 1985.
3. Hubin A., Vereecken J. // J. Appl. Electrochem. -1994. -**24**, № 5. -Р. 396—403.
 4. Vandeputte S., Hubin A., Vereecken J. // Electrochim. Acta. -1997. -**42**, № 23–24. -Р. 3429—3441.
 5. Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю. // Журн. общей химии. -2004. -**74**, № 5. -С. 736—741.
 6. Manuela Santos M., Pinto J.D.L., Ferreira J.B., Guedes de Carvalho R.A. // J. Solution Chem. -1975. -**4**, № 1. -Р. 31—35.
 7. Kalita G., Dass N.N., Mahiuddin S. // Can. J. Chem. -1998. -**76**, № 12. -Р. 1836—1843.
 8. Турьян Я.И., Чеботарь Н.Г. // Журн. неорганической химии. -1959. -**4**, № 3. -С. 599—605.
 9. Шандыбаева А., Жданов С.И., Мамбетказиев Е.А., Дамаскин Б.Б. // Электрохимия. -1975. -**11**, № 1. -С. 15—22.
 10. Kobara H., Wakisaka A., Takeuchi K., Ibusuki T. // J. Phys. Chem. B. -2003. -**107**, № 43. -Р. 11827—11829.
 11. Стезержанский Э.А., Гурьянова-Доскоч И.А., Омельчук А.А. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 1–2. -С. 43—47.
 12. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. -М.: Наука, 1972.
 13. Феттер К. Электрохимическая кинетика. -М.: Химия, 1967.

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

Поступила 21.07.2009

УДК 542.9 : 546.98

В.С. Кублановский, В.Н. Никитенко, Н.В. Чоренька

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ И pH-ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ ГЛИЦИНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ (II)

Спектрофотометрическим и pH-потенциометрическим методами изучено комплексообразование палладия (II) с глицином (HG1) в 1 моль·л⁻¹ растворе (Na,H)ClO₄ при 20 °С. Установлено, что палладий (II) образует с глицином при pH 0—4 в зависимости от соотношения основных компонентов комплексы PdGI⁺ и PdGI₂. Определены значения констант их устойчивости. Показана возможность образования в щелочной среде при избытке свободного лиганда в исследуемой системе глицинатных комплексов PdGI₃⁻ и PdGI₄²⁻. Рассчитано распределение ионных форм палладия (II) в зависимости от равновесной концентрации лиганда и pH раствора.

Исследованию кинетики и механизма восстановления комплексов палладия (II) в последнее время уделяется повышенное внимание [18], поскольку металл обладает высокой каталитической активностью, а палладиевые покрытия ценными физико-химическими и функциональными свойствами, что делает их практически незаменимыми во многих отраслях промышленности. Палладий и его комплексные соединения широко используются, в частности, в неорганических и органических синтезах, микроэлектронике, аналитической химии, электрохимии, биологии и медицине [9].

В гальванотехнике для нанесения функциональных покрытий металлами и сплавами, отличающихся высокими защитными и декоративными свойствами, широко используются электролиты на основе комплексонов, поскольку комплексоны металлов, как правило, нетоксичны, устойчи-

вы и легко утилизируются. Комплексоны, являясь полидентатными лигандами кислотного типа, имеют ярко выраженную способность к совместимости с другими лигандами в одной координационной сфере разнолигандного комплекса и торможению электродного процесса в целом или отдельных его стадий, что позволяет управлять соответствующими электродными процессами и, следовательно, структурой и свойствами получаемых покрытий.

В качестве объекта исследования выбраны глицинатные комплексы палладия (II), поскольку они представляют не только научный [18], но и практический [10, 11] интерес.

Управлять процессами торможения электродными реакциями, протекающими в системе палладий (II)—глицин—вода, и, следовательно, структурой и функциональными свойствами получае-

© В.С. Кублановский, В.Н. Никитенко, Н.В. Чоренька, 2009

мых палладиевых покрытий невозможно без достоверных сведений об ионном составе электролита и константах устойчивости глицинатных комплексов палладия (II).

Вопрос о составе и значениях констант устойчивости глицинатных (аминоацетатных) комплексов палладия (II) широко дискутируется в литературе [12].

Цель работы — определение состава и констант устойчивости глицинатных комплексов палладия (II) путем спектрофотометрических и рН-потенциометрических измерений.

Комплексообразование палладия (II) с глицином (HG1) изучали спектрофотометрическим и рН-потенциометрическим методами.

Спектрофотометрия является одним из наиболее прецизионных методов определения состава и констант устойчивости окрашенных комплексных соединений. Общая характеристика методов определения состава и констант устойчивости комплексов металлов исходя из спектрофотометрических измерений, их преимущества, область применения, ограничения и недостатки подробно изложены в монографии [13].

Выбор рН-потенциометрического метода обусловлен тем, что глицин является комплексоном и обладает кислотно-основными свойствами. Следовательно, равновесная концентрация свободного лиганда может быть определена путем измерения рН исследуемого раствора. Преимуществом рН-потенциометрического метода является то, что в отличие от спектрофотометрического метода он может быть применен для исследования неокрашенных водных растворов комплексонов и комплексонатов металлов.

Поскольку для получения качественных палладиевых покрытий применяется глицинатный электролит с высокой ионной силой [10], представляет интерес изучение комплексообразования в системе палладий (II)—глицин—вода при большой концентрации индифферентного электролита. В этом случае активность ионов пропорциональна соответствующим концентрациям ионов [14, 15].

Анализ данных, приведенных в критическом обзоре констант устойчивости глицинатных комплексов металлов [12], свидетельствует о том, что палладий (II) образует с глицином (HG1) непротонированные комплексы состава PdGI^+ и PdGI_2 , константы устойчивости которых, определенные рН-потенциометрическим методом в растворах с

невысокой ионной силой ($\mu = 0.01$) при 25 °С, составляют: $\lg\beta_1 = 9.12$, $\lg\beta_2 = 17.55$ [16]. Значения констант устойчивости глицинатных комплексов PdGI^+ и PdGI_2 , полученные другими авторами [12], за исключением работы Андерэгга и Малика [17] ($\lg\beta_1 = 15.25$; $\lg\beta_2 = 27.50$), согласуются между собой с большей или меньшей степенью достоверности. Причины такого расхождения обусловлены серьезными недостатками, которые допущены в [16] и подробно изложены в работе [17] и критическом обзоре констант устойчивости глицинатных комплексов металлов [12]. Сведения о константах устойчивости комплексов PdGI_3^- и PdGI_4^{2-} в литературе отсутствуют.

В работе [17], к сожалению, не приведены результаты обработки данных спектрофотометрических измерений по установлению состава и констант устойчивости глицинатных комплексов, образующихся в исследуемой системе. С целью разрешения имеющихся противоречий по данному вопросу и установления истинного значения констант устойчивости глицинатных комплексов PdGI^+ и PdGI_2 нами были детально проанализированы и обработаны экспериментальные спектрофотометрические и рН-потенциометрические данные, приведенные в работе [17].

Для определения констант устойчивости глицинатных комплексов палладия (II) из данных спектрофотометрических измерений Андерэгг и Малик [17] использовали метод молярных отношений. В этом случае общая концентрация иона металла сохраняется постоянной, а общая концентрация лиганда изменяется (растет). Связь между поглощением и составом раствора в идеальном случае описывается законом Ламберта–Бера [18, 19]:

$$D = l \cdot \sum \epsilon_i C_i, \quad (1)$$

где D — поглощение раствора; l — толщина поглощающего слоя (длина кюветы); ϵ_i — молярный коэффициент поглощения i -ой частицы при данной длине волны и температуре; C_i — молярная концентрация поглощающей частицы.

Основное требование к методу молярных отношений состоит в том, что измеряемое свойство системы должно быть строго линейной функцией от концентрации поглощающих комплексов. Кроме того, окрашенный комплекс должен обладать высокой прочностью (константой устойчивости), постоянством состава (преобладать в широком интервале соотношений концентраций основных компонентов и рН раствора), а также иметь высо-

кую интенсивность окраски, отнесенной к 1 г-молю вещества (молярный коэффициент поглощения ϵ_i) [20, 21].

Поскольку ион GГ является анионом слабой кислоты, его концентрация в исследуемом растворе сильно зависит от pH раствора. Следовательно, при проведении спектрофотометрических измерений необходимо соблюдать оптимальную и постоянную концентрацию водородных ионов, чтобы образовывались комплексные ионы постоянного состава при строго определенном соотношении концентраций основных компонентов исследуемого раствора ($C_{\text{Pd}^{2+}} / C_{\text{HGL}} = \text{const}$).

Недостаток спектрофотометрического метода в данном случае обусловлен очень слабой окраской образующихся глицинатных комплексов палладия (II) (молярный коэффициент поглощения соответствующих комплексов $\epsilon_1 = 208$ ($\lambda = 372$ нм) и $\epsilon_2 = 270$ ($\lambda = 322$ нм) [17], то есть значительно меньше 500). При этом следует подчеркнуть, что интерпретация спектрофотометрических данных очень затруднительна для исследуемых систем, в которых образуются три и более комплексных соединения [15], поскольку возрастает погрешность определения констант устойчивости соответствующих комплексов.

Наличие на кривых поглощения изобестической точки позволило авторам [17] предположить, что в исследуемом растворе содержится два комплексных соединения. Однако наличие изобестической точки еще не означает, что в исследуемом растворе в заметных концентрациях присутствуют только два компонента [19], поскольку другие компоненты раствора (комплексы различного состава, лиганд) могут обладать совершенно одинаковыми или очень близкими по величине молярными коэффициентами поглощения ($\epsilon_1 \approx \epsilon_2 \approx \dots \approx \epsilon_n$), что подтверждается данными спектрофотометрических измерений [17]: $\epsilon_1 = 208$ ($\lambda = 372$ нм) и $\epsilon_2 = 270$ ($\lambda = 322$ нм). Следовательно, определение констант устойчивости глицинатных комплексов, образующихся в исследуемой системе, из спектрофотометрических данных необходимо проводить при длине волны, соответствующей на спектрах поглощения изобестической точке, то есть точке, в которой коэффициенты экстинкции всех поглощающих форм равны ($\epsilon_1 = \epsilon_2 = \dots = \epsilon_n = \epsilon^*$) [15].

В случае образования комплексов Me_mL_n постоянного состава ($m/n = \text{const}$) отношение m/n можно определить методом отношения наклонов Харвей и Меннинга [18] из зависимости поглоще-

ния от общей концентрации лиганда при постоянных общей концентрации ионов металла, pH раствора и длине волны.

Анализ спектрофотометрических данных [17] при постоянных общей концентрации ионов палладия (II), pH раствора и длине волны λ в координатах $D-C_{\text{HGL}}$ [18] (где D — поглощение исследуемого раствора, C_{HGL} — общая концентрация лиганда) позволил нам установить состав (максимальное координационное число) глицинатных комплексов палладия (II), образующихся в исследуемой системе. Полученные кривые $D = f(C_{\text{HGL}})$ при длинах волн 336 нм (максимум поглощения в исследуемой системе, кривая 6 [17]) и 322 нм (использована в работе Андерэгга и Малика [17]), приведенные на рис. 1, свидетельствуют об образовании устойчивых глицинатных комплексов палладия (II). Горизонтальный участок, который наблюдается на кривой поглощения $D = f(C_{\text{HGL}})$ при 10-кратном избытке лиганда, свидетельствует о

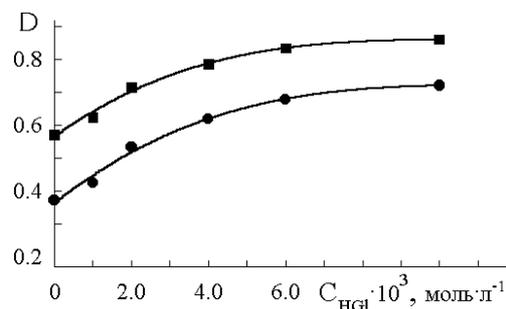


Рис. 1. Зависимость поглощения палладия (II) в глицинатном электролите от концентрации лиганда при длинах волн 322 (1) и 336 нм (2). Состав электролита, моль/л: $\text{Pd}^{2+} - 0.001$; $\text{HG1} - 0.001-0.010$; $\text{HClO}_4 - 1.0$.

практически полном связывании центрального иона в окрашенные комплексы Me_mL_n или MeL_n [13], если образуются моноядерные комплексы ($m = 1$), и позволяет вычислить его молярный коэффициент поглощения. Точка пересечения двух прямых, построенных по наклонам двух криволинейных участков экспериментальных кривых (рис. 1), свидетельствует о том, что молярное отношение n/m образующихся в исследуемой системе комплексов Me_mL_n равно четырем, а не двум, как гипотетически предположили Андерэгг и Малик [17], исходя из наличия в спектрах поглощения изобестической точки. Полученные данные свидетельствуют о том, что в щелочной среде при избытке свободного лиганда в исследуемой систе-

ме возможно образование глицинатных комплексов PdG1_3^- и PdG1_4^{2-} .

В тетраглицинатных комплексах PdG1_4^{2-} лиганд является одnodентатным заместителем и координируется к атому металла через атомы азота аминогруппы, поскольку палладий (II) имеет более выраженную способность к образованию аминов, чем оксидов [22]. Тенденция к образованию прочной связи металл–азот является отличительной особенностью комплексонов платиновых металлов [22]. Связь металл–кислород карбоксильной группы носит ионный характер и в растворе сравнительно легко разрывается, в особенности при протонировании, что приводит, как правило, к повышению реакционной способности комплексонов [23].

Состав образующихся комплексов Me_mL_n , а не только отношение m/n , можно определить методом Бента и Френча [18], а константу их устойчивости методом сдвига равновесия, предложенным Бодлендером и Абеггом в 1900 г. [13].

Состав глицинатных комплексов PdG1_n^{+2-n} образующихся в исследуемой системе в 1 моль·л⁻¹ растворе HClO_4 , и константу их устойчивости $\beta_n = ([\text{PdG1}_n^{+2-n}]/[\text{Pd}^{2+}] \cdot [\text{G1}^-]^n)$ определяли из спектрофотометрических данных [17] следующим образом. Максимальную оптическую плотность исследуемого раствора, соответствующую горизонтальному участку на кривой поглощения $D = f(C_{\text{HG1}})$, приведенной на рис. 1, обозначим через D_0 , а оптическую плотность раствора при определенной равновесной концентрации лиганда $[\text{G1}^-]$ до достижения полного связывания центрального иона в окрашенный комплекс MeL_n — через D_x . Поскольку оптическая плотность раствора D_x пропорциональна концентрации окрашенного комплекса $[\text{MeL}_n]$, то отношение $[\text{PdG1}_n^{+2-n}]/[\text{Pd}^{2+}] = D_x/(D_0 - D_x)$. Следовательно, из графика зависимости $\lg D_x/(D_0 - D_x) = f(\lg[\text{G1}^-])$ можно установить состав глицинатных комплексов MeL_n , образующихся в исследуемой системе [17] и константу их устойчивости $\beta_n = [\text{PdG1}_n^{+2-n}]/([\text{Pd}^{2+}] \cdot [\text{G1}^-]^n)$.

Равновесную концентрацию лиганда $[\text{G1}^-]$ определяли из условий спектрофотометрических измерений [17] с учетом общей концентрации глицина C_{HG1} и pH раствора по следующему уравнению:

$$[\text{G1}^-] = C_{\text{HG1}} / (1 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + K_2 \cdot [\text{H}^+]^2), \quad (2)$$

где K_1 и K_2 — общие константы устойчивости глицина, значения которых в условиях экспери-

мента (1.0 моль·л⁻¹ раствор HClO_4) равны $6.76 \cdot 10^9$ и $1.82 \cdot 10^{12}$ соответственно [17].

Зависимости $\lg D_x/(D_0 - D_x) = f(\lg[\text{G1}^-])$, как видно из рис. 2, представляют собой прямые, тангенс углов наклона которых равен 1.26, что свидетельствует о преимущественном образовании в исследуемом растворе [17] глицинатных комплексов PdG1^+ . Величина отрезка, отсекаемого прямой на оси абсцисс, соответствует логарифму общей константы устойчивости глицинатных комплексов PdG1^+ , образующихся в исследуемой системе. Вычисленные значения константы устойчивости глицинатных комплексов PdG1^+ составляют: $\lg \beta_1$ 15.35 (рис. 2, кривая 2) и 15.53 (кривая 1) и согласуются с данными Андерэгга и Малика ($\lg \beta_1 = 15.25$) [17].

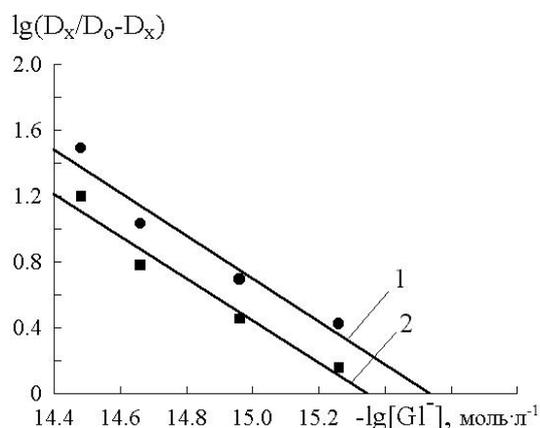


Рис. 2. Зависимость $\lg D_x/(D_0 - D_x)$ от логарифма равновесной концентрации лиганда $[\text{G1}^-]$ в глицинатном электролите состава, моль/л: $\text{Pd}^{2+} - 0.001$; $\text{HG1} - 0.001 - 0.010$; $\text{HClO}_4 - 1.0$ при длинах волн 322 (1) и 336 нм (2).

Для определения состава и констант устойчивости глицинатных комплексов PdG1_n^{+2n} , образующихся в 1 моль·л⁻¹ раствора HClO_4 , из pH-потенциометрических данных использовали функцию образования n , предложенную Бьеррумом [24].

Значения равновесной концентрации свободного лиганда $[\text{G1}^-]$ и соответствующие им значения функции образования n , используемые при расчете констант устойчивости глицинатных комплексов, вычисляли из экспериментальных данных [17] по уравнениям [25, 26]:

$$[\text{G1}^-] = \frac{C_{\text{HCl}} - n^*(C_{\text{Pd}^{2+}} - [\text{Pd}^{2+}])}{1 + \sum_{i=1}^2 K_i [\text{H}^+]^i}; \quad (3)$$

$$n = \frac{C_{Cl^-} - [GI^-] \left(1 + \sum_{i=1}^2 K_i [H^+]^i\right)}{C_{Pd^{2+}}}. \quad (4)$$

В этих уравнениях $C_{Pd^{2+}}$ и C_{HG1} — общие концентрации ионов палладия (II) и глицина в исследуемом растворе соответственно, моль·л⁻¹; $[Pd^{2+}]$ — равновесная концентрации ионов палладия (II) в исследуемом растворе, моль·л⁻¹; n^* — среднее координационное число глицинатных комплексов, образующихся в исследуемом растворе; K_i — общие константы устойчивости глицина, определенные экспериментально в данных условиях (1 моль·л⁻¹ (Na,H)ClO₄): $pK_1 = 9.83$; $pK_2 = 12.26$ [17].

Следует подчеркнуть, что, учитывая высокую устойчивость глицинатных комплексов $PdGI^+$ и $PdGI_2$, равновесной концентрацией ионов палладия (II) в исследуемом растворе $[Pd^{2+}]$ можно пренебречь, поскольку $C_{Pd^{2+}} \gg [Pd^{2+}]$. Значение среднего координационного числа n^* глицинатных комплексов, образующихся в исследуемом растворе, в первом приближении принимали равным 1. В действительности значение среднего координационного числа n^* может изменяться в зависимости от условий эксперимента в пределах $0 \leq n^* \leq 2$, то есть до максимального координационного числа.

Значения ступенчатых констант устойчивости глицинатных комплексов палладия (II) вычисляли из кривой образования $n = f(-\lg[GI^-])$ при половинных значениях функции образования n по уравнению [24, 25]:

$$\lg k_n = (p[GI^-])_{n=n-1/2}. \quad (5)$$

Вычисленные приближенные значения ступенчатых констант устойчивости k_n глицинатных комплексов $PdGI_n^{+2-n}$ использовали для определения более точных значений среднего числа лигандов n^* , приходящихся на один связанный в комплекс ион металла [25]. Затем по уравнениям (3) и (4) вычисляли уточненные значения равновесной концентрации свободного лиганда $[GI^-]$ и соответствующие им значения функции образования n , которые использовали далее для определения из кривой образования $n = f(\lg[GI^-])$ более точного значения ступенчатой константы k_1 . Расчет методом последовательных приближений повторяли до получения постоянного значения константы образования k_1 глицинатных комплексов $PdGI^+$.

Кривая образования $n = f(\lg[GI^-])$ глицинатных комплексов палладия (II) в 1 моль·л⁻¹ раство-

ре HClO₄ при 25 °C приведена на рис. 3, из которого видно, что значения функции образования n в системе PdGI₂—глицин—вода, вычисленные из экспериментальных данных [17] по уравнению (4), не превышают величину, равную единице, что свидетельствует об образовании в 1 моль·л⁻¹ растворе HClO₄ независимо от соотношения $C_{Pd^{2+}}/C_{HG1}$ непротонированных комплексов состава $PdGI^+$, поскольку в исходном растворе присутствуют негидратированные ионы $Pd(H_2O)_4^{2+}$, а комплексные ионы палладия (II). Диглицинатные комплек-

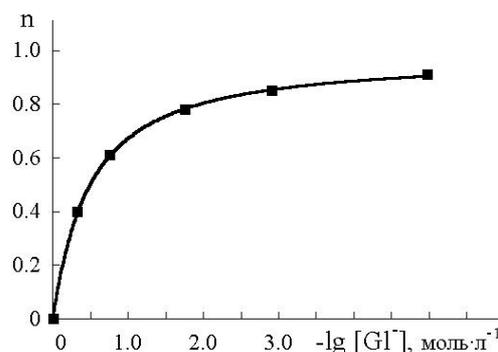


Рис. 3. Кривая образования глицинатных комплексов палладия (II) в 1 моль·л⁻¹ растворе HClO₄ при 25 °C.

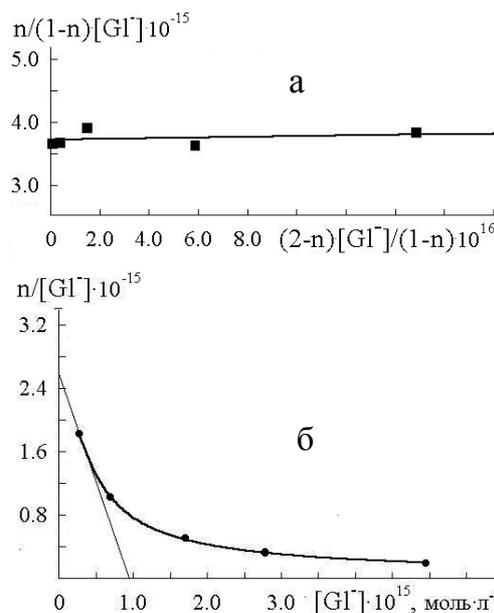


Рис. 4. Зависимость функций $n/(1-n)[GI^-]$ от $(2-n)[GI^-]/(1-n)$ (а) и $G([GI^-])$ от равновесной концентрации свободного лиганда $[GI^-]$ (б) в глицинатном электролите состава, моль/л: $Pd^{2+} - 0.001$; $HG1 - 0.001-0.010$; $HClO_4 - 1.0$.

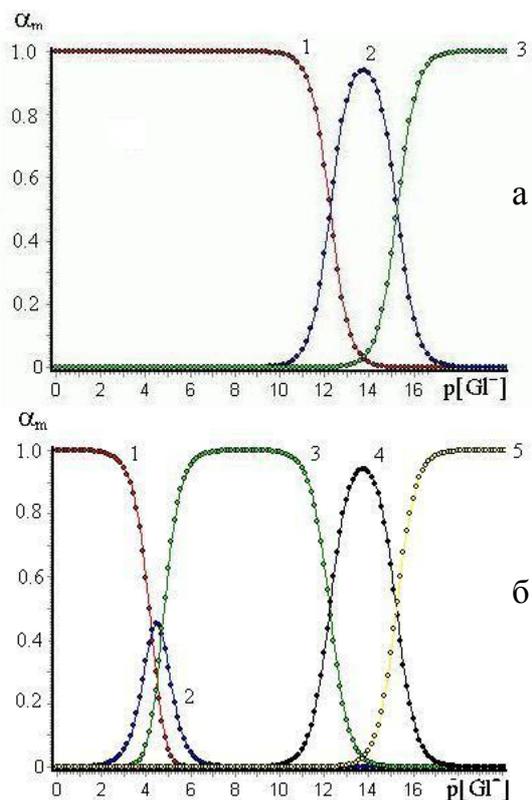


Рис. 5. Зависимость степени образования глицинатных комплексов палладия (II) от равновесной концентрации лиганда в кислом ($\text{pH} < 4$) электролите: 1 — $[\text{PdG}_2]$; 2 — $[\text{PdG}_1^+]$; 3 — $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (а) и распределение ионных форм палладия (II) в щелочном ($\text{pH} > 9$) глицинатном электролите в зависимости от равновесной концентрации лиганда: 1 — $[\text{PdG}_4]^{2-}$; 2 — $[\text{PdG}_3]$; 3 — $[\text{PdG}_2]$; 4 — $[\text{PdG}_1^+]$; 5 — $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (б).

сы PdG_2 образуются в исследуемой системе при повышении pH раствора до 4 [17].

Уточнение вычисленных значений констант устойчивости глицинатных комплексов PdG_1^+ и PdG_2 проводили методами Ф. Россотти и Х. Россотти [15] и Олерупа [18].

Зависимость функции $n/(1-n) \cdot [\text{G}^-]$ от $(2-n) \cdot [\text{G}^-]/(1-n)$, как видно из рис. 4, а, представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой равен значению константы β_2 , а величина отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат, соответствует значению константы β_1 . Вычисленные значения общих констант устойчивости глицинатных комплексов PdG_1^+ и PdG_2 составляют: $\beta_1 = 3.66 \cdot 10^{15}$ ($\lg \beta_1 = 15.56$) и $\beta_2 = 1.19 \cdot 10^{27}$ ($\lg \beta_2 = 27.08$), что согласуется с данными [17].

Зависимость функции $G([\text{G}^-] = n/[\text{G}^-])$ от равновесной концентрации свободного лиганда $[\text{G}^-]$ приведена на рис. 4, б. Значение константы β_1 соответствует величине отрезка, отсекаемого кривой $G([\text{G}^-] = f[\text{G}^-])$ на оси ординат. Вычисленное значение константы устойчивости глицинатных комплексов PdG_1^+ β_1 составляет $2.56 \cdot 10^{15}$ ($\lg \beta_1 = 15.41$) и согласуется с данными [17].

Исходя из равновесий, протекающих в глицинатном электролите, их констант ($\lg \beta_1 = 15.25$; $\lg \beta_2 = 27.50$ [17], $\lg \beta_3 = 32.20$; $\lg \beta_4 = 36.52$ [27]; $\text{p}K_1 = 9.83$; $\text{p}K_2 = 12.26$ [17]) с учетом материального баланса по ионам палладия (II) и лиганда рассчитано распределение ионных форм палладия (II) в зависимости от равновесной концентрации глицина и pH раствора. На рис. 5 приведены зависимости степени образования глицинатных комплексов палладия (II) от равновесной концентрации лиганда в кислом ($\text{pH} < 4$) и щелочном ($\text{pH} > 9$) электролитах. Как показывают результаты расчетов, в слабокислом ($\text{pH} 3.4$) глицинатном электролите, приготовленном из диглицинатного комплекса палладия (II), то есть не содержащем избытка свободного лиганда, преобладающей формой существования ионов палладия (II) являются комплексы PdG_2 , а лиганда — HG_1 , а в щелочном электролите ($\text{pH} 9.5$) при избытке свободного лиганда — комплексы PdG_4^{2-} , ионы G^- и протонированная форма лиганда HG_1 соответственно, что согласуется с данными [2].

Учитывая изложенное выше, вопрос о составе и константах устойчивости глицинатных комплексов палладия (II) следует считать решенным. При определении констант устойчивости глицинатных комплексов палладия (II), по нашему мнению, авторы [16] не учли возможность образования в кислых средах ($\text{pH} 1-4$) протонированной формы лиганда H_2G_1^+ ($\lg K_2 = 12.26$), что в соответствии с уравнением (2) привело к неправильным значениям равновесной концентрации свободного лиганда $[\text{G}^-]$ и, следовательно, констант устойчивости комплексов PdG_1^+ и PdG_2 .

РЕЗЮМЕ. Спектрофотометричним і рН-потенціометричним методами вивчено комплексоутворення палладію (II) із гліцином (HG_1) у $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ розчині ($\text{Na,H})\text{ClO}_4$ при 20°C . Встановлено, що паладій (II) утворює із гліцином при $\text{pH} 0-4$ у залежності від співвідношення основних компонентів комплексу PdG_1^+ та PdG_2 . Визначено значення констант їхньої стійкості. Показано можливість утворення в лужному середови-

ші при надлишку вільного ліганду в досліджуваній системі гліцинатних комплексів PdGl_3^- і PdGl_4^{2-} . Розраховано розподіл йонних форм паладію (II) у залежності від рівноважної концентрації ліганду та рН розчину.

SUMMARY. The complex formation of palladium (II) with glycine (HG1) has been studied by the spectrophotometric and pH-potentiometric methods. It has been found that palladium (II) forms PdGl^+ and PdGl_2 complexes with glycine depending on the ratio of the main constituents and solution pH. Stability constants of the glycinate complexes PdGl^+ and PdGl_2 have been determined. It has been shown that the glycinate complexes PdGl_3^- and PdGl_4^{2-} can be formed in the system under investigation. The distribution of ionic species of palladium (II) as a function of the solution pH has been calculated.

1. Кравцов В.И., Русских Я.В. // Электрохимия. -1997. -33, № 9. -С. 1007—1016.
2. Кравцов В.И., Никифорова Т.Г. // Там же. -1998. -34, № 3. -С. 313—322.
3. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чорненька Н.В. // Укр. хим. журн. -2002. -68, № 4. -С. 101—107.
4. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чорненька Н.В. // Доп. НАН України. -2003. -№ 11. -С. 141—147.
5. Кравцов В.И. // Электрохимия. -2004. -40, № 12. -С. 1497—1502.
6. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чорненька Н.В. // Вісн. Харків. ун-ту. Сер. хім. -2005. -Вип. 12, № 35. -С. 277—280.
7. Чорненька Н.В., Никитенко В.Н. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 1. -С. 48—52.
8. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чорненька Н.В. // Наук. вісн. Чернівецького ун-ту. Сер. хім. -2008. -Вип. 401. -С. 87—89.
9. Putra K.N., Srivastava T.S. // J. Inorg. Biochem. -1985. -25. -Р. 207—215.
10. А.с. № 323467, СССР, С 23b 5/30. -Опубл. 10.12.1971;

Бюл. изобрет. -1972, № 1.

11. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чорненька Н.В. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. -2006. -№ 5. -С. 620—624.
12. Kiss T., Sovago I., Gergely A. // Pure and Appl. Chem. -1991. -63, № 4. -Р. 597—638.
13. Бабко А.К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. -Киев: Изд-во АН УССР, 1955.
14. Кравцов В.И. Электродные процессы в растворах комплексов металлов. -Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1969.
15. Россотти Ф., Россотти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. -М.: Мир, 1965.
16. Maley L.E., Mellor D.P. // J. Austral Sci Res. (A). -1949. -2. -Р. 579.
17. Anderegg G., Malik S.C. // Helv. Chim. Acta. -1976. -59, № 5. -Р. 1498—1511.
18. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. -М.: Мир, 1973. -С. 95, 101.
19. Драго Р. Физические методы в неорганической химии. -М.: Мир, 1967.
20. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Колориметрический анализ. -М.;-Л.: Изд-во ГНТИ, 1951. -С. 12.
21. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. -М.: Высш. шк., 1962. -С. 235, 243.
22. Спицын В.И. // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева. -1984. -29. -С. 265.
23. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. -М.: Химия, 1988. -С. 154.
24. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. -М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
25. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. -М.;Л.: Химия, 1964.
26. Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. -Л.: Химия, 1985.
27. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чорненька Н.В. // Укр. хим. журн. -2005. -71, № 7. -С. 55—58.

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

Поступила 15.07.2009