

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

рН-ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ГЛИЦИНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ (II) *

рН-потенциометрическим методом изучено комплексообразование палладия (II) с глицином (HG1). Установлено, что палладий (II) образует с глицином в зависимости от соотношения основных компонентов и рН раствора комплексы состава PdGl_n^{+2-n} , где $1 \leq n \leq 4$. Определены константы устойчивости глицинатных комплексов PdGl_3^- , PdGl_4^{2-} и рассчитано распределение ионных форм палладия (II).

Комплексоны и комплексонаты металлов применяются в различных отраслях народного хозяйства [1]. В гальванотехнике для нанесения функциональных покрытий металлами и сплавами в последнее время используются электролиты на основе комплексонов, что обусловлено их нетоксичностью, широкой доступностью и легкой утилизацией. Покрытия, полученные из растворов координационных соединений, как правило, обладают высокими защитными и декоративными свойствами [2].

В качестве объекта исследования выбран аминоацетатный (глицинатный) электролит палладирования, поскольку он представляет научный [3, 4] и практический [5] интерес. Достижение существенных успехов при использовании глицинатного электролита палладирования возможно только при сознательном управлении процессами торможения электродными реакциями, протекающими в данной системе, что невозможно без достоверных сведений об ионном составе электролита.

Из литературных данных [3, 4] известно, что палладий (II) образует с глицином (HG1) в зависимости от соотношения основных компонентов и рН раствора непротонированные комплексы состава PdGl_n^{+2-n} , где $1 \leq n \leq 4$. Константы устойчивости глицинатных комплексов PdGl^+ и PdGl_2 , определенные рН-потенциометрическим методом в растворах с невысокой ионной силой (0.01 М) при 25 °С, равны: $\lg\beta_1=9.12$ и $\lg\beta_2=17.55$ [6, 7]. Сведения о константах устойчивости комплексов PdGl_3^- и PdGl_4^{2-} в литературе отсутствуют. Существование протонированных глицинатных комплексов $\text{Pd}(\text{HG1})_n\text{Gl}_4^{n-2}$, где $1 \leq n \leq 4$, в отличие от аналогичных комплексов платины (II) [8] не было установлено.

Поскольку для получения качественных палладиевых покрытий применяется глицинатный

электролит со сравнительно высокой ионной силой [5], представляет интерес изучение комплексообразования в системе палладий (II)—глицин—вода при большой концентрации индифферентного электролита. В этом случае активность ионов пропорциональна соответствующим концентрациям ионов [9, 10].

Изучение протонированных комплексов металлов представляет значительные трудности, поскольку измеряемое свойство системы является функцией трех переменных — концентрации ионов металла, лиганда, рН раствора и позволяет определить равновесную концентрацию, как правило, только одной переменной [10].

Цель работы — исследование комплексообразования в системе палладий (II)—глицин—вода рН-потенциометрическим методом и определение констант устойчивости глицинатных комплексов палладия (II). Возможность образования протонированных глицинатных комплексов палладия (II) будет рассмотрена в дальнейшем.

Выбор метода исследования обусловлен тем, что глицин является комплексоном и обладает кислотно-основными свойствами. Следовательно, равновесная концентрация свободного лиганда может быть определена путем измерения рН исследуемого раствора.

Гидратированные ионы палладия (II) устойчивы и не подвержены гидролизу только в очень кислых растворах ($\text{pH} < 1$). Следовательно, равновесия с их участием следует изучать в области $\text{pH} < 1$, в которой рН-метрический метод не обеспечивает необходимой точности [11]. Поэтому в качестве объекта исследования выбраны не гидратированные ионы палладия (II), а диглицинатный комплекс PdGl_2 , который синтезировали по методикам [12, 13].

рН-метрические измерения проводили при 20 °С на приборе рН-673М со стеклянным и хлор-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины, проект № 03.07/117.

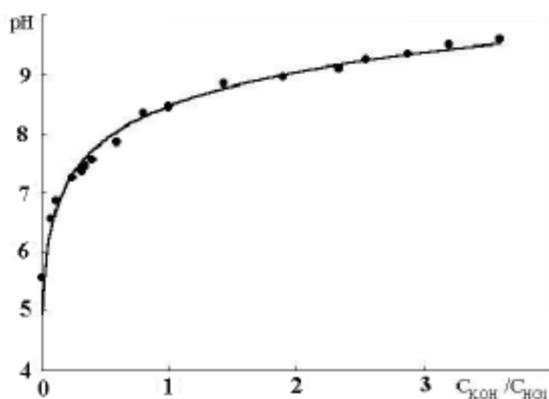


Рис. 1. Кривая pH-метрического титрования раствора, содержащего, моль·л⁻¹: $C_{PdGl_2} = 5 \cdot 10^{-3}$; $C_{HGl} = 1 \cdot 10^{-2}$; $C_{NaClO_4} = 1.0$, при 20 °С 0.490 н. раствором едкого кали.

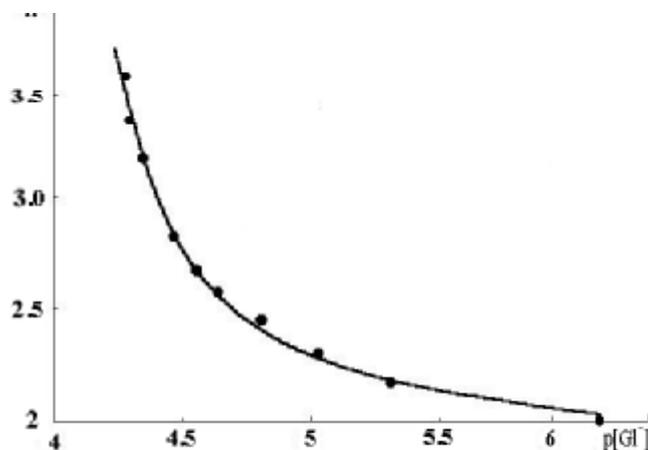


Рис. 2. Кривая образования глицинатных комплексов палладия (II) в 1 моль·л⁻¹ растворе перхлората натрия при 20 °С.

серебряным электродами. Раствор гидроксида калия стандартизировали 0.1 н. раствором H_2SO_4 .

Экспериментальные данные, полученные при pH-метрическом титровании 10 мл раствора, содержащего, моль·л⁻¹: $C_{PdGl_2} = 5 \cdot 10^{-3}$; $C_{HGl} = 1 \cdot 10^{-2}$; $C_{NaClO_4} = 1.0$, 0.490 н. раствором едкого кали приведены на рис. 1, а соответствующие им кривые образования $\bar{n} = f(-\lg[Gl^-])$ — на рис. 2.

Значения констант устойчивости глицинатных комплексов палладия (II) определяли методом Бьеррума [14—16]. Значения равновесной концентрации свободного лиганда $[Gl^-]$ и соответствующие им значения функции образования \bar{n} , используемые при расчете констант устойчивости изучаемых комплексов, вычисляли из кривых pH-метрического титрования по уравнениям [17, 18]:

$$[Gl^-] = \frac{mC_{Gl^-} - C_{KOH} - [H^+] + [OH^-]}{\sum_{i=1}^{i=2} iK_i [H^+]^i}; \quad (1)$$

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

В этих уравнениях $C_{Pd^{2+}}$ и C_{Gl^-} — общие концентрации ионов палладия (II) и глицина в исследуемом растворе соответственно, моль·л⁻¹; C_{KOH} — концентрация щелочи, добавленной при титровании исследуемого раствора, моль·л⁻¹; m — основность лиганда; K_i — общие константы устойчивости глицина, определенные экспериментально в данных условиях (1 моль·л⁻¹ $NaClO_4$): $pK_1 = 9.83$; $pK_2 = 12.26$ [11].

Как видно из рис. 2, значения функции образования \bar{n} в системе $PdGl_2$ —глицин—вода, вычисленные из данных pH-метрического титрования, не превышают величину, равную четырем, что свидетельствует об образовании в исследуемой системе в зависимости от соотношения основных компонентов и pH раствора непротонированных комплексов состава $PdGl_3^-$ и $PdGl_4^{2-}$, поскольку в исходном растворе присутствуют не гидратированные ионы палладия (II), а комплексы $PdGl_2$. На кривой образования $\bar{n} = f(-\lg[Gl^-])$ при значении функции образования \bar{n} , равном трем, не наблюдается соответствующей ступени, следовательно, ступенчатые константы устойчивости глицинатных комплексов $PdGl_3^-$ и $PdGl_4^{2-}$ отличаются менее чем на два порядка.

Значения ступенчатых констант устойчивости глицинатных комплексов палладия (II), вычисленные из кривой образования $\bar{n} = f(-\lg[Gl^-])$ при половинных значениях функции образования \bar{n} по уравнению [14—16]:

$$\lg k_n = \left(p[Gl^-]\right)_{\bar{n}=n-1/2}, \quad (3)$$

равны: $pk_3 = 4.70$; $pk_4 = 4.25$ соответственно.

Ступенчатые константы устойчивости глицинатных комплексов $PdGl_3^-$ и $PdGl_4^{2-}$ определяли графически [19] из зависимости функции $F([Gl^-])$ от равновесной концентрации лиганда $[Gl^-]$ (рис. 3). Экстраполируя функцию $F([Gl^-])$ на $[Gl^-] \rightarrow 0$, находили значение константы устойчивости β_1 как отрезок, отсекаемый кривой на оси ординат, а из величины тангенса угла наклона касательной к кривой, равного $2\beta_2 - \beta_1^2$, определяли значение константы β_2 (таблица).

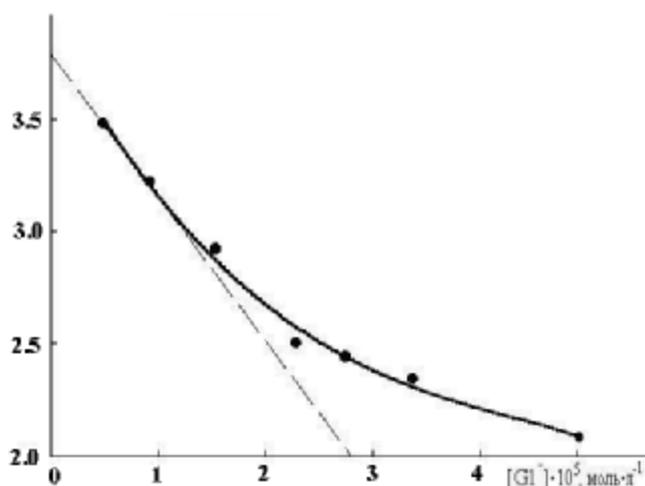


Рис. 3. Зависимость функции $F([GI])$ от равновесной концентрации лиганда $[GI]$.

Уточнение полученных значений ступенчатых констант устойчивости глицинатных комплексов $PdGI_n^{+2-n}$ производили методом последовательных приближений до получения постоянных значений констант k_n . Значения ступенчатых констант устойчивости глицинатных комплексов $PdGI_n^{+2-n}$, вычисленные из данных рН-метрического титрования методами Бьеррума [14—16] и К. Поульсена, Я. Бьеррума и И. Поульсена [19], приведены в таблице.

Полученные данные свидетельствуют о том, что палладий (II) образует с глицином в зависимости от соотношения основных компонентов и рН раствора комплексы состава $PdGI_n^{+2-n}$, где $1 \leq n \leq 4$. В кислой и щелочной области рН при избытке лиганда глицин является однократно замещителем, координируемым к центральному атому металла через атомы азота аминогруппы, поскольку палладий (II) имеет более

Значения констант устойчивости глицинатных комплексов палладия (II)

Комплексный ион	Значения констант устойчивости $\lg k_n$			
	по [6, 7]	по ур. (3)	по [19]	уточненные
$[PdGI]^+$	9.12	—	—	—
$[PdGI_2]^0$	8.43	—	—	—
$[PdGI_3]^-$	—	4.70	4.58	4.70
$[PdGI_4]^{2-}$	—	4.25	4.43	4.32

выраженную способность к образованию аминов, чем оксидов. Тенденция к образованию прочной связи металл—азот является отличительной особенностью комплексонов платиновых металлов [20]. Связь металл—кислород носит ионный характер и в растворе сравнительно легко разрывается, в особенности при протонировании, что приводит к повышению реакционной способности комплексонов [1]. Тетрааминоацетатные комплексы палладия (II) в отличие от диаминоацетатных обладают повышенной лабильностью и реакционной способностью [3, 4], что обусловлено, по-видимому, их нециклическим строением.

На основании равновесий, протекающих в глицинатном электролите, и их констант ($\lg k_1 = 9.12$; $\lg k_2 = 8.43$ [6, 7]; $\lg k_3 = 4.70$; $\lg k_4 = 4.25$; $\lg K_1 = 9.83$; $\lg K_2 = 12.26$ [11]) рассчитано распределение ионных форм палладия (II) в зависимости от равновесной концентрации лиганда и рН раствора.

Диаграмма распределения ионных форм палладия (II) в глицинатном электролите в зависимости от равновесной концентрации лиганда приведена на рис. 4, из которого видно, что комплексообразование в исследуемой системе наблюдается при концентрации свободного лиганда $[GI] \geq 10^{-11}$ моль·л⁻¹. Гидратированные ионы палладия (II) в значительных количествах присутствуют в глицинатном электролите при концентрации свободного лиганда $[GI] < 10^{-8}$ моль·л⁻¹.

Степень образования глицинатных комплексов $PdGI_n^{+2-n}$, где $1 \leq n \leq 4$, в исследуемой системе возрастает с увеличением соотношения осно-

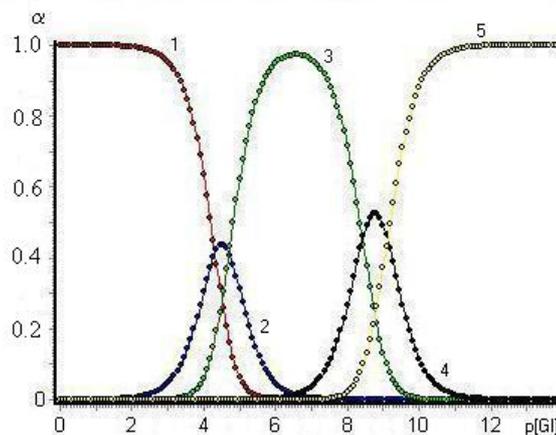


Рис. 4. Распределение ионных форм палладия (II) в глицинатном электролите в зависимости от равновесной концентрации лиганда: 1 — $[PdGI_4]^{2-}$; 2 — $[PdGI_3]^-$; 3 — $[PdGI_2]$; 4 — $[PdGI]^+$; 5 — $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$.

вних компонентов электролита $C_{\text{GI}^-}/C_{\text{Pd}^{2+}}$ и с повышением его pH.

Результаты расчетов свидетельствуют о том, что основными формами существования ионов палладия и лиганда в кислом глицинатном электролите, не содержащем избытка лиганда, являются комплексы PdGI_2 , ионы GI^- и протонированная форма лиганда HGI , а при избытке лиганда и в щелочном электролите — PdGI_4^{2-} и GI^- соответственно. Соотношение данных форм внутри диффузионного слоя предопределяет кинетику и механизм восстановления палладия (II) из глицинатного электролита, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [3, 4, 21].

РЕЗЮМЕ. pH-потенциометрическим методом вивчено комплексоутворення паладію (II) з гліцином (HGI). Установлено, що паладій (II) утворює з гліцином у залежності від співвідношення основних компонентів і pH розчину комплекси PdGI_n^{+2-n} , де $1 \leq n \leq 4$. Визначено константи стійкості гліцинових комплексів PdGI_3^- , PdGI_4^{2-} та розраховано розподіл йонних форм паладію (II).

SUMMARY. The complex formation of palladium (II) with glycine (HGI) has been studied by the pH-potentiometric method. It has been found that palladium (II) forms PdGI_n^{+2-n} complexes (where $1 \leq n \leq 4$) with glycine depending on the ratio of the main constituents and solution pH. Stability constants of the glycinate complexes PdGI_3^- and PdGI_4^{2-} have been determined, and the distribution of the ionic species of palladium (II) has been calculated.

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. -М.: Химия, 1988.
2. Дж. Бейлар. Химия координационных соединений. -М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
3. Кравцов В.И. // Электрохимия. -2004. -40, № 12. -С. 1494—1502.

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

4. Кравцов В.И., Никуфорова Т.Г. // Там же. -1998. -34, № 3. -С. 313—322.
5. А. с. № 323467, СССР, С 23b 5/30. -Опубл. 10.12.1971.
6. Maley L.E., Mellor D.P. // J. Austral Sci Res. (A). -1949. -2. -P. 579.
7. Sillen L.G., Martell A.E. Stability constants of metal-ion complexes. -London: Chem. Soc., 1964.
8. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. -М.:Л.: Химия, 1966.
9. Кравцов В.И. Электродные процессы в растворах комплексов металлов. -Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1969.
10. Россотти Ф., Россотти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. -М.: Мир, 1965.
11. Anderegg G., Malik S.C. // Helv. Chim. Acta. -1976. -59, № 5. -P. 1498—1511.
12. Pinkard F.W., Sharratt E., Wardlaw W., Cox E.G. // J. Chem. Soc. -1934. -2. -P. 1012—1016.
13. Coe J.S., Lyons J.R. // J. Chem. Soc. (A). -1971. -№ 6. -P. 829—833.
14. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. -М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
15. Яцимирский К.Б., Васильев В.П. Константы нестойкости комплексных соединений. -М.: Изд-во АН СССР, 1959.
16. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. -М.:Л.: Химия, 1964.
17. Chaberek S., Martell A.E. // J. Amer. Chem. Soc. -1952. -74, № 20. -P. 5052—5056.
18. Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. -Л.: Химия, 1985.
19. Poulsen K.G., Bjerrum J., Poulsen I. // Acta Chem. Scand. -1954. -8, № 6. -P. 921—931.
20. Спицин В.И. // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева. -1984. -29, № 3. -С. 265—272.
21. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренькая Н.В. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. -2002. -№ 3. -С. 497—502.

Поступила 12.05.2004

УДК 621.794.42:546.56

В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ И ПАССИВАЦИЯ МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРАХ

Рассмотрены закономерности электрохимического растворения меди и ее сплавов в хлоридных растворах различного состава. Развита теория послойной анодной пассивации меди. Раскрыты механизмы модификации поверхностных соединений на меди под действием различных факторов и показаны пути управления их

© В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова, 2005