

ственное соответствие прогноза и определений свидетельствует о правомерности метода ЭХА. Вместе с тем сама расчетная модель требует уточнений. В частности, не учитывался факт зимнего периода, при котором процессы переноса веществ заметно меньше.

Таким образом, выведены расчетные уравнения метода электрохимической аналогии распространения загрязнения от шламового амбара. В разработанном программном модуле рассчитана модель распространения хлорид-ионов от шламового амбара и верифицирована через 6 месяцев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Обзор «О состоянии окружающей природной среды Ханты-Мансийского автономного округа — Югры в 2005 году». Ханты-Мансийск: ОАО «НПЦ МОНИТОРИНГ», 2006.

2. Нейман Л.Р., Демирчан К.С. Теоретические основы электротехники. Т. 1. Л.: Энергоиздат, 1981. 536 с.

*Надежда Александровна ЕРМАКОВА —
доцент кафедры органической
и экологической химии,
кандидат химических наук
nertacova@utmn.ru*

*Людмила Анатольевна ВОЛКОВА —
старший научный сотрудник
кафедры органической и экологической химии
lvolkova2000@mail.ru*

Тюменский государственный университет

УДК 541.49

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ МЕТАЛЛОВ И ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛИГАНДЫ, АДДИТИВНЫМИ МЕТОДАМИ

RESEARCH OF COMPLEX FORMATION IN THE SYSTEMS CONTAINING IONS OF METALS AND ORGANIC LIGANDS BY USING ADDITIVE METHODS

АННОТАЦИЯ. Работа посвящена обобщению результатов исследования комплексообразования в системах $M-M'-L$, где $M-Bi(III)$ или $Cu(II)$, $M'-Co(II)$, $Ni(II)$; L — лимонная кислота (Cit) или этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА). Использован комплекс физико-химических методов: спектрофотометрии, калориметрии, кондуктометрии, ЭПР-спектроскопии.

SUMMARY. The article is devoted to the generalization of research results of a complex formation in systems $M-M'-L$, where $M-Bi(III)$ or $Cu(II)$, $M'-Co(II)$, $Ni(II)$; L -a citric acid (Cit) or ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA). The complex of physicochemical methods was used: spectrophotometry, calorimetry, conductometry, and EPR-spectroscopy.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. Комплексообразование, лимонная кислота, этилендиаминтетрауксусная кислота, состав и устойчивость комплексов.

KEY WORDS. *Complex formation, citric acid, ethylenediaminetetraacetic acid, structure and stability of complexes.*

Применение реакций комплексообразования в химическом анализе или технологических процессах нередко осложняется взаимным влиянием компонентов. Такие явления наблюдаются при образовании смешанных комплексов в растворах, содержащих более одного центрального атома, и соединения, способные выступать в качестве лиганда.

Авторами выполнены исследования комплексообразования методами спектрофотометрии, калориметрии, кондуктометрии и ЭПР-спектроскопии в системах ML , $M'L$, $MM'L$, где M — $Bi(III)$ или $Cu(II)$, M' — $Cu(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, L — ЭДТА или Cit.

Экспериментальная часть. Спектры поглощения растворов снимали на спектрофотометре «Spesord M-40» в диапазоне длин волн 350-900 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 2 см.

Тепловые эффекты процессов образования комплексов металлов измерялись на дифференциальном микрокалориметре «МИД-200». В ходе работы получали зависимости термоЭДС от времени с автоматической регистрацией результатов при помощи цифropечатающего устройства.

Измерение электропроводности растворов проводили на иономере/кондуктометре «АНИОН-4100» с датчиком ДКВ-1 (постоянная ячейки $K=0,998 \text{ см}^{-1}$, относительная погрешность $\pm 2\%$) при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) были получены на спектрометре PS 100.X с интерфейсным блоком в кварцевых кюветах диаметром 5 мм при температуре жидкого азота. В плохо стеклюющиеся растворы добавляли глицерин, содержание которого не превышало 20% по объему.

Исходные растворы готовили из реактивов марки «х.ч.» и «ч.д.а.», стандартизировали по известным методикам. Кислотность среды контролировали с помощью иономера И-130.2М со стеклянным электродом с точностью $\pm 0,02$ ед. рН. Ионную силу растворов поддерживали постоянной и равной 0,1 (Na_2SO_4).

Расчет констант устойчивости моно- и полиядерных комплексов по экспериментальным данным проводили по методикам [1], [2], [3], [4], модернизированным с учетом предполагаемого механизма реакции комплексообразования.

Результаты и их обсуждение. Применение методов спектрофотометрии, калориметрии и кондуктометрии для изучения равновесий в растворах комплексных соединений основано на принципе аддитивности, согласно которому вклад в величину и интенсивность аналитического сигнала вносят все частицы, находящиеся в исследуемом растворе. Образование в смешанных растворах новых комплексных частиц часто приводит к смещению, изменению интенсивности либо к появлению новых аналитических сигналов. Так, на зависимости оптической плотности от рН в системах, где возможно образование гетероядерных комплексов, например, $Bi-Cu-Cit$ наблюдается резкое увеличение оптической плотности раствора комплекса $Cu-Cit$ и изменение характера самой зависимости при появлении в системе ионов висмута, комплексы которого с лимонной кислотой не поглощают свет в видимой области спектра (рис. 1). Образование полигетероядерного комплекса с соотношением компонентов $Bi:Cu:Cit=1:1:2$ в интервале рН 2-7 [5].

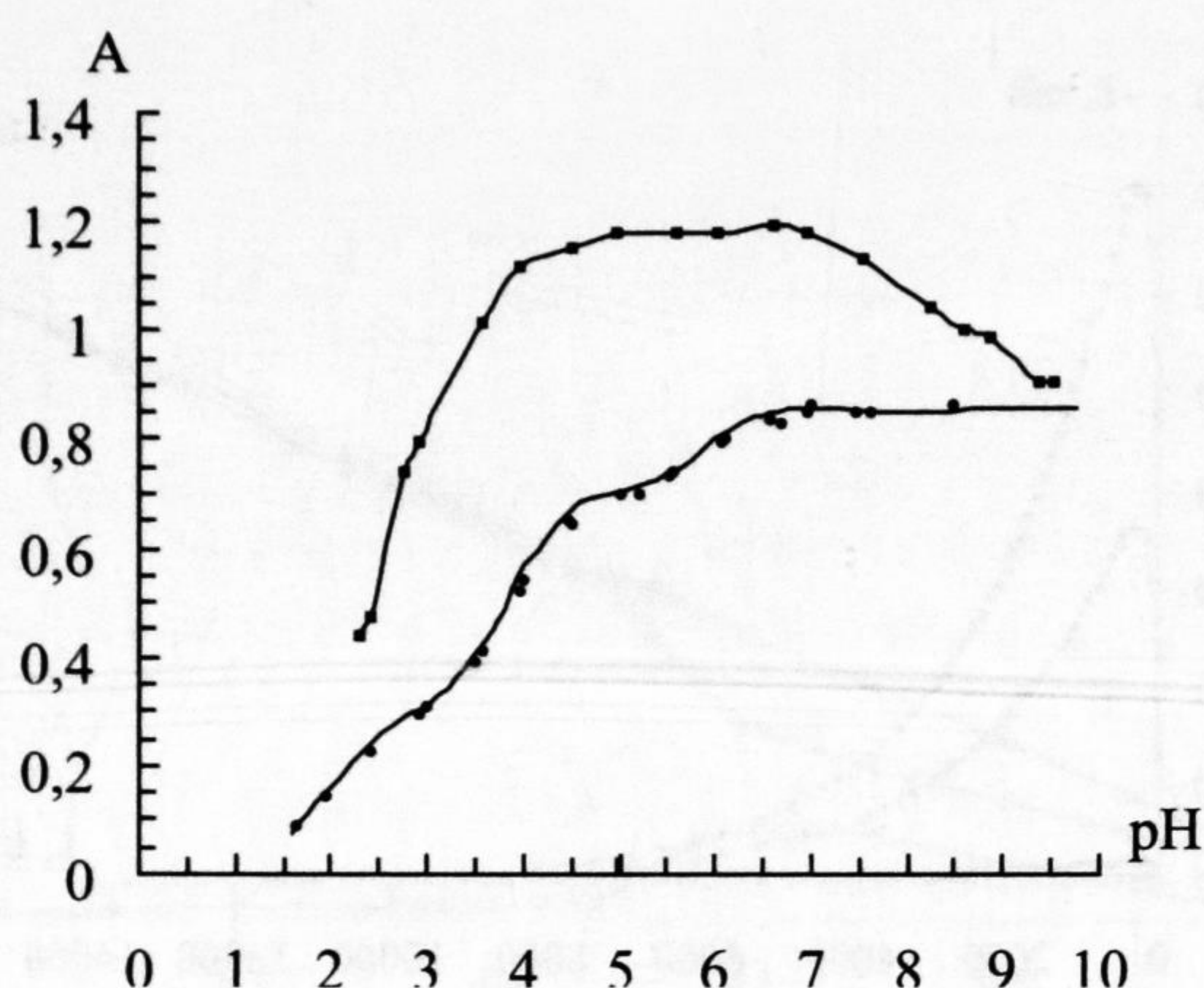


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от pH для системы Bi-Cu-Cit(a) и Cu-Cit(b); $C(\text{Cu})=C(\text{Bi})=0,01 \text{ M}$; $C(\text{Cit})=0,1 \text{ M}$, 740 нм

Данные калориметрических исследований [6] показывают, что комплексообразование в системе Bi-Cu-ЭДТА протекает с экзотермическим эффектом. Зависимость термоЭДС от времени для системы Cu-Co-ЭДТА является алгебраической суммой зависимостей для систем Cu-ЭДТА и Co-ЭДТА, что свидетельствует о присутствии в растворе смеси индивидуальных этилендиаминтетраацетатных комплексов меди и кобальта (рис. 2). В случае системы Bi-Cu-ЭДТА аддитивности тепловых эффектов комплексообразования не наблюдается, что может указывать на образование комплексов иного состава и структуры по сравнению с комплексообразованием в системах Cu-ЭДТА и Bi-ЭДТА (рис. 3). При этом значение ΔH процесса занимает среднее положение между значениями энтальпий систем Cu-ЭДТА и Bi-ЭДТА. Этот факт можно объяснить образованием термодинамически более выгодного в данной системе полигетероядерного комплекса.

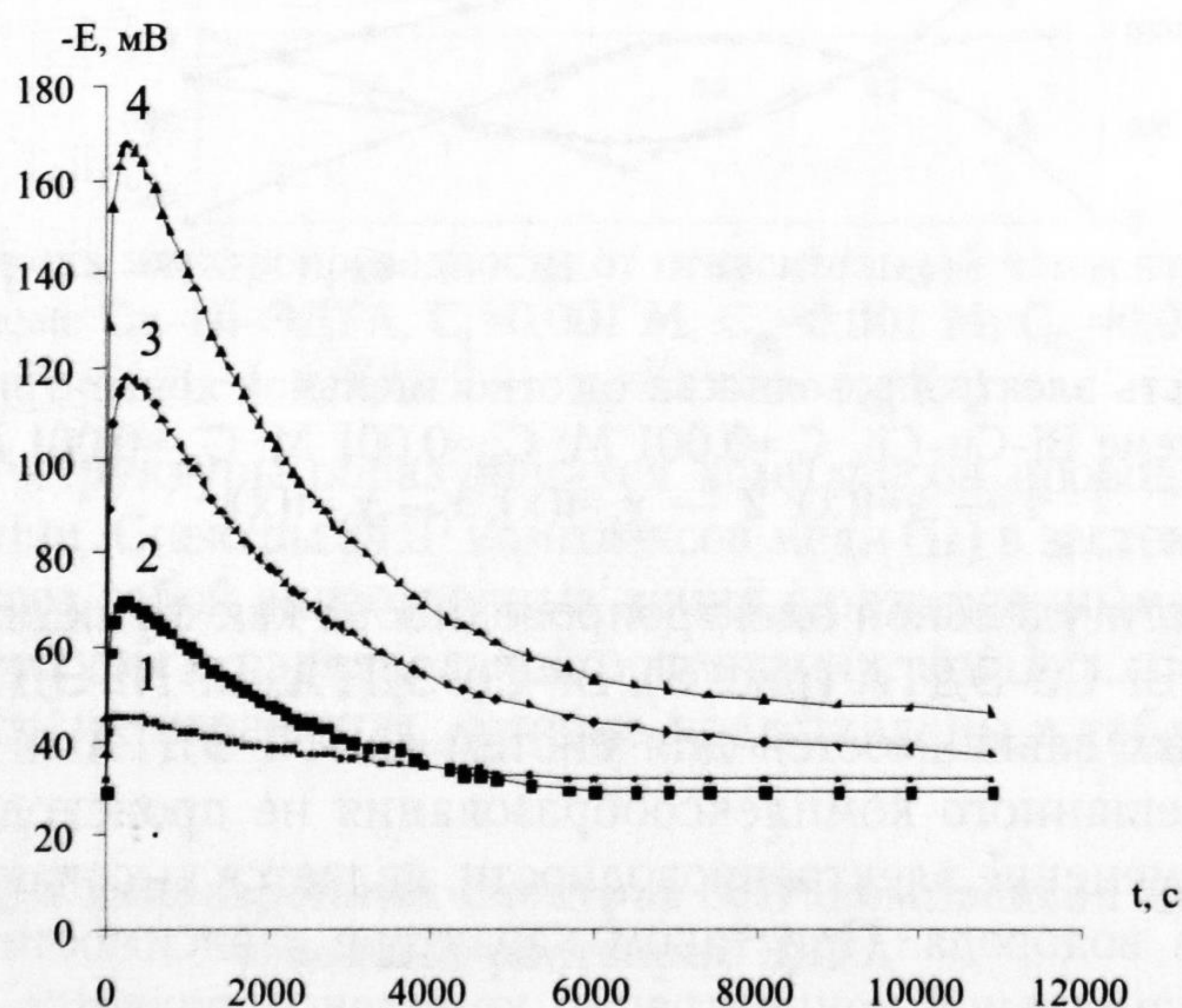


Рис. 2. Зависимость термоЭДС от времени для системы Cu-Co-ЭДТА: 1 — Na_2SO_4 ; 2 — Co-ЭДТА; 3 — Cu-ЭДТА; 4 — Cu-Co-ЭДТА

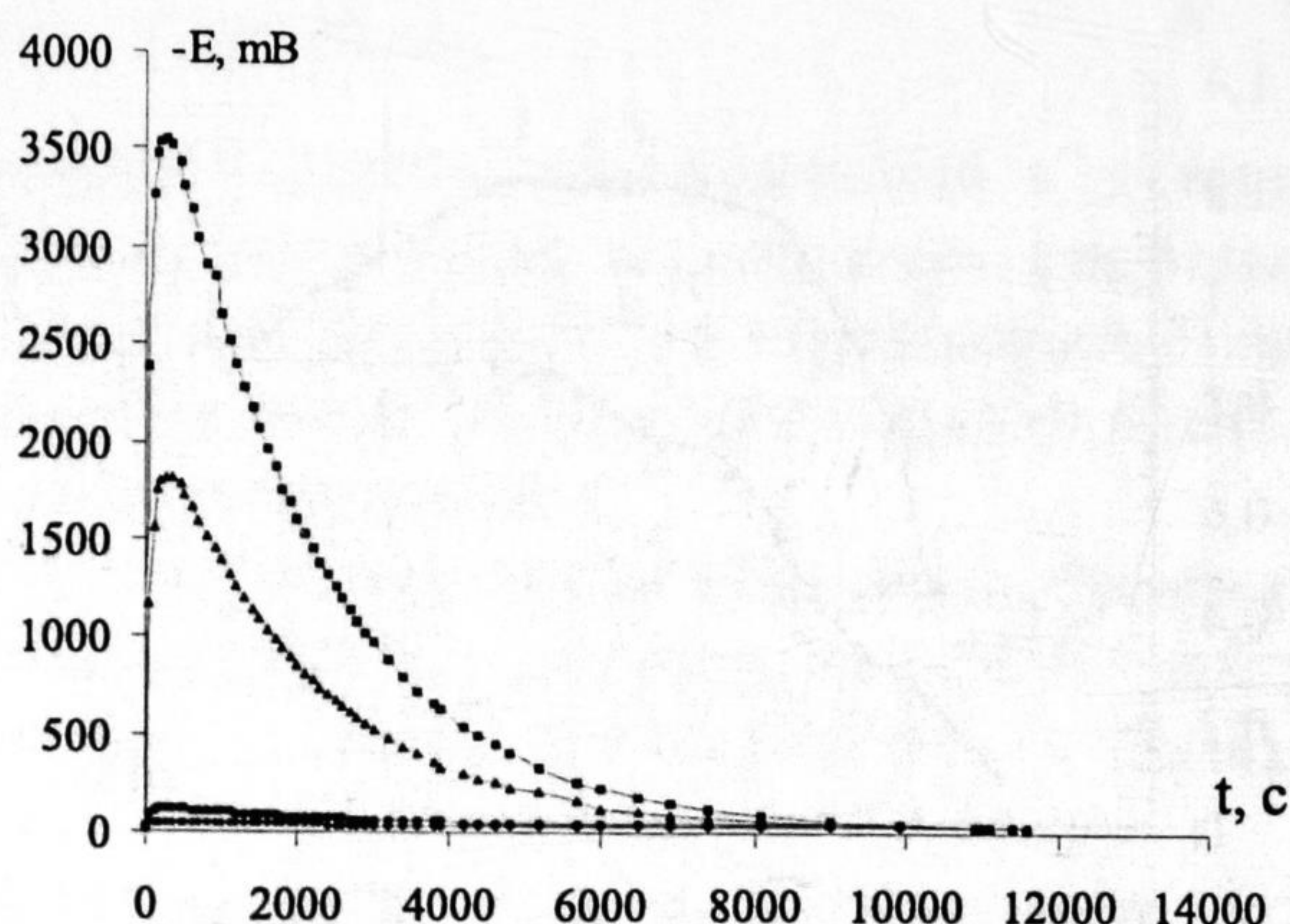


Рис. 3. Зависимость термоЭДС от времени для системы Bi-Cu-ЭДТА:
1 — Na_2SO_4 ; 2 — Cu-ЭДТА; 3 — Bi-Cu-ЭДТА; 4 — Bi-ЭДТА

Зависимость удельной электропроводности как функции от концентрации лиганда для системы Bi-Cu-Cit представлена на рис. 4, симметрична и имеет минимум при соотношении объемов компонентов $V_{\Sigma\text{M}}:V_L=1:1$, что может свидетельствовать об образовании смешанного комплекса Bi:Cu:Cit состава 1:1:2. Аналогичная картина наблюдается для системы Bi-Co-Cit.

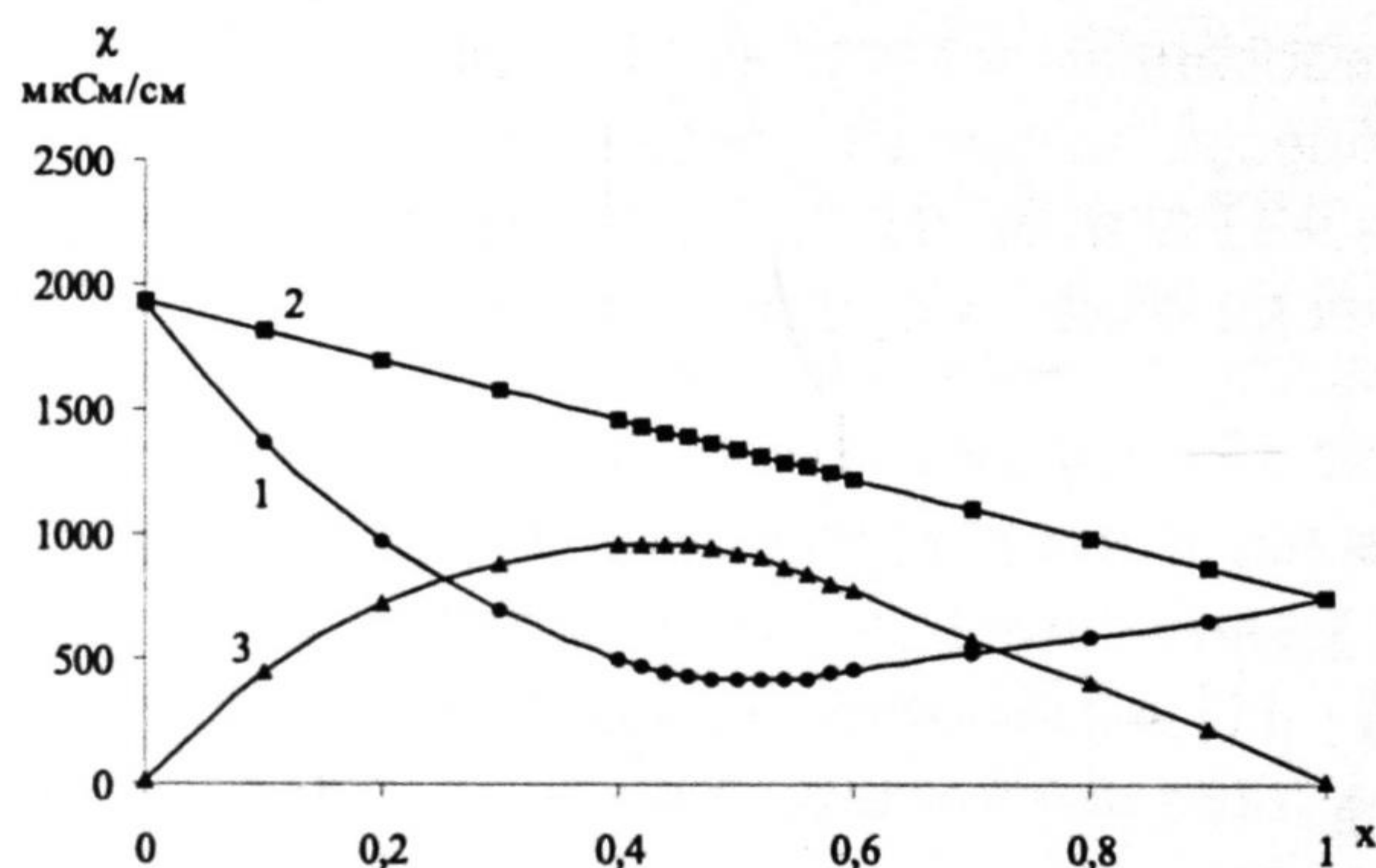


Рис. 4. Зависимость электропроводности от относительной концентрации лиганда в системе Bi-Cu-Cit, $C_L=0,001 \text{ M}$; $C_{\text{Bi}}=0,001 \text{ M}$; $C_{\text{Cu}}=0,001 \text{ M}$
1 — $\chi=f(x)$; 2 — $\chi_2=f(x)$; 3 — $\chi_3=f(x)$

Ход зависимости удельной электропроводности как функции состава раствора в системах Bi-Cu-ЭДТА (рис. 5), Bi-Co-ЭДТА, Bi-Ni-ЭДТА отличен от экспериментальных зависимостей для систем Cu-Ni-ЭДТА и Cu-Co-ЭДТА, где, очевидно, смешанного комплексообразования не происходит. Фактором, определяющим изменение электропроводности, является высокая концентрация подвижных ионов водорода. При таком характере зависимости точкой, соответствующей максимальной концентрации комплекса, является начало отклонения экспериментальной кривой от суммарной (при $x_0=0,50$) и соотношении $C_{\Sigma\text{M}}:C_L=1:1$, что указывает на образование смешанного комплекса состава 1:1:2.

Зависимости удельной электропроводности от концентрации лиганда для систем Cu-Ni-ЭДТА (рис. 6) и Cu-Co-ЭДТА имеют две точки эквивалентности, свидетельствующие об образовании двух комплексных форм.

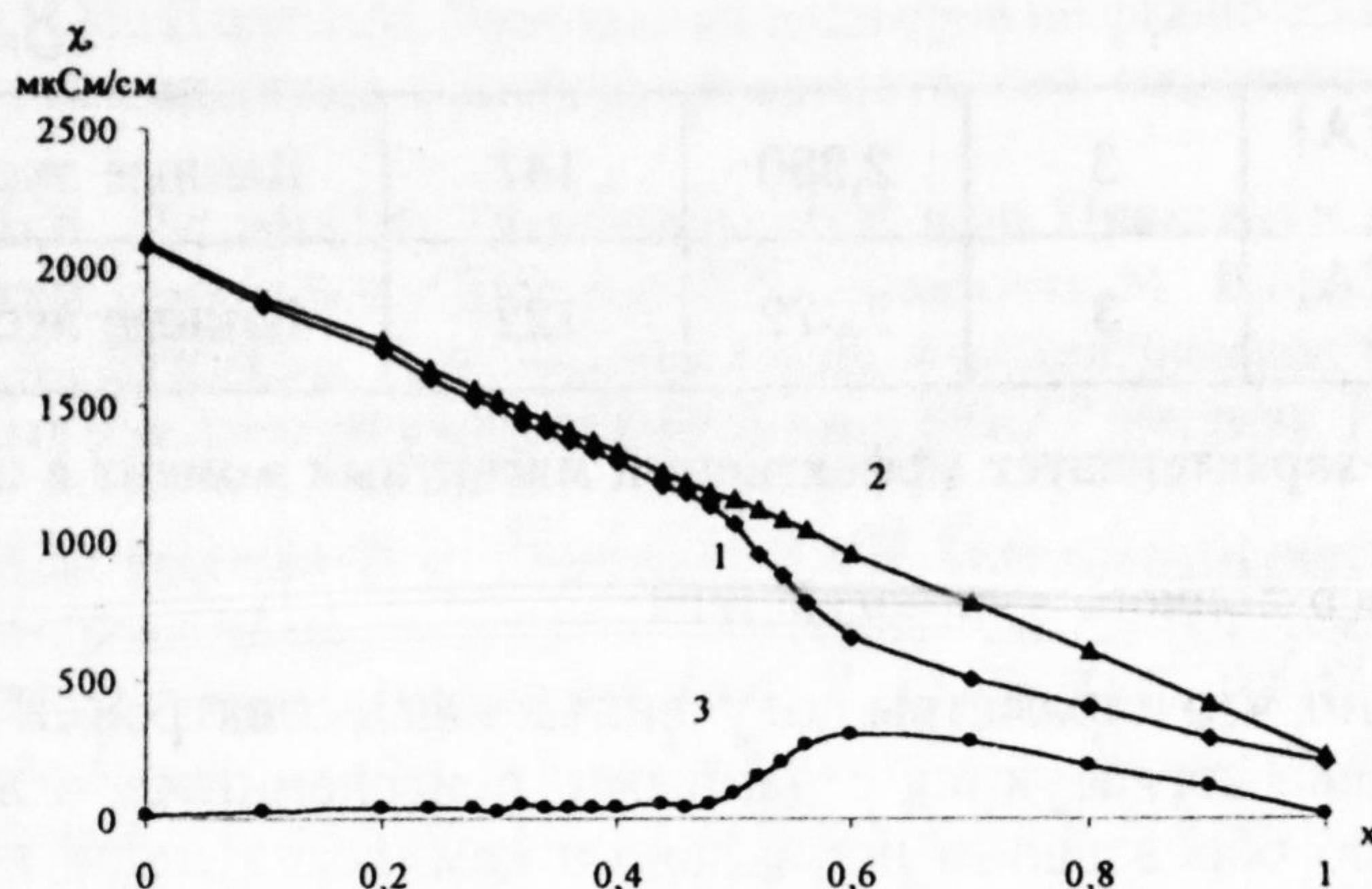


Рис. 5. Зависимость электропроводности от относительной концентрации лиганда в системе Bi-Cu-ЭДТА, $C_L=0,001$ М; $C_{Bi}=0,001$ М; $C_{Cu}=0,001$ М
 1 — $\chi=f(x)$; 2 — $\chi_{\Sigma}=f(x)$; 3 — $\chi_{\Delta}=f(x)$

Первая точка эквивалентности совпадает с точкой перегиба при $C_M : C_L=1 : 1$, вторая — с минимумом кривой $\chi=f(x)$ с абсциссой $C_{\Sigma M} : C_L=1 : 1$. Такой характер экспериментальной кривой свидетельствует об образовании двух моноядерных комплексов — этилендиаминтетраацетатов меди и кобальта, меди и никеля, соответственно.

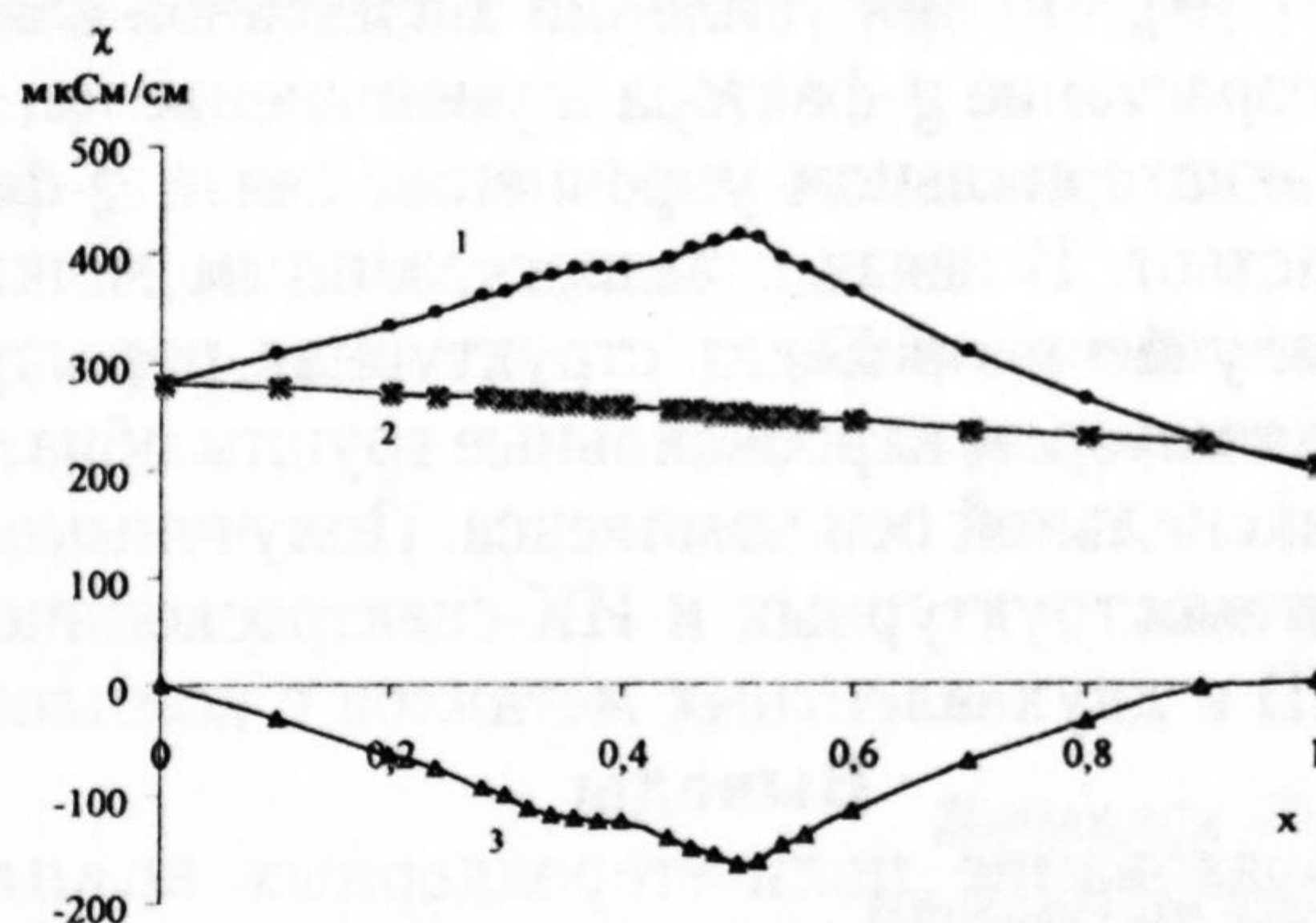


Рис. 6. Зависимость электропроводности от относительной концентрации лиганда в системе Cu-Ni-ЭДТА, $C_L=0,001$ М; $C_{Bi}=0,001$ М; $C_{Cu}=0,001$ М
 1 — $\chi=f(x)$; 2 — $\chi_{\Sigma}=f(x)$; 3 — $\chi_{\Delta}=f(x)$

Определение структуры образующихся комплексов проводили с помощью ЭПР-спектроскопии. Спектры ЭПР комплексов меди (II) в застеклованных растворах представляют собой анизотропные линии с разрешенными компонентами сверхтонкой структуры в параллельной ориентации. Анализ спектров ЭПР позволил определить их параметры, которые представлены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры анизотропных спектров ЭПР комплексов меди (II) в водных растворах ЭДТА*

Комплекс	pH	$g_{\parallel} \pm 0,005$	$A_{\parallel} \pm 3$ Гс	Примечание
[Cu] : [ЭДТА] [1] : [1]	3÷9	2,288	144	Литературные данные [8]
[Cu(H ₂ O) ₆] ²⁺	< 0,5	2,405	118	Литературные данные [8]
[Cu] : [ЭДТА] [1] : [1]	3	2,280	147	Данные эксперимента [7]

Окончание табл. 1

[Cu] : [Bi] : [ЭДТА] [1] : [1] : [2]	3	2,280	147	Данные эксперимента [7]
[Cu] : [Bi] : [ЭДТА] [1] : [1] : [1]	3	2,372	122	Данные эксперимента [7]

* $g_{||}$ — фактор характеризует эффективный магнитный момент в направлении магнитного поля;

A — тензор сверхтонкого взаимодействия.

Из табл. 1 видно, что параметры полученных нами спектров ЭПР для комплекса Cu-ЭДТА хорошо согласуются с данными, приведенными в литературе [8] и свидетельствуют об образовании нормального комплекса меди, в котором ЭДТА выступает как шестидентатный лиганд. Комплекс имеет структуру искаженного октаэдра, в ближайшую координационную сферу меди (II) входят два атома азота, образуя этилендиаминовый металлоцикл, и четыре атома кислорода карбоксильных группировок, формируя четыре глициновых металлоцикла. Очевидно, этилендиаминтетраацетатный комплекс такого же строения образуется в системе Bi-Cu-ЭДТА с соотношением концентраций ионов металлов и лиганда 1 : 1 : 2. Возможно, имеется сдвиг ионных равновесий, возникший при добавлении в исследуемый раствор глицерина, применяемого для улучшения качества спектров.

Иначе обстоит дело в случае системы Bi-Cu-ЭДТА с соотношением компонентов 1 : 1 : 1. Известно [8], [9], что при усилении аксиальной связи лиганда с ионом металла наблюдается возрастание g -фактора и уменьшение константы сверхтонкой структуры (СТС); при экваториальном упрочнении связи g -фактор уменьшается, а константа СТС возрастает. В связи с вышесказанным можно сделать вывод о том, что в последнем случае происходит структурная перестройка и образуется комплекс Bi-Cu-ЭДТА, в котором карбоксильные группы образуют связи с ионами меди, располагаясь по аксиальной оси комплекса. Полученные данные согласуются с результатами рентгеноструктурных и ИК-спектроскопических исследований соединений висмута (III) и двухвалентных металлов с комплексами [10], [11].

Выводы

1. Обнаружено образование полигетероядерных комплексов в системах Bi-Cu-Cit, Bi-Co-Cit, Bi-Ni-Cit, Bi-Cu-ЭДТА, Bi-Co-ЭДТА, Bi-Ni-ЭДТА состава $M : M' : L = 1 : 1 : 2$. Оценена устойчивость образующихся комплексов. Данные, полученные для моноядерных комплексов удовлетворительно согласуются с имеющимися литературными сведениями, что свидетельствует о корректности выполненного эксперимента.

2. Константы устойчивости гетероядерных соединений занимают промежуточное значение между константами устойчивости соответствующих моноядерных комплексов:

$$\beta_{CuЭДТА} < \beta_{CuBiЭДТА} < \beta_{BiЭДТА};$$

$$\beta_{CuCit} < \beta_{CuBiCit} < \beta_{BiCit}.$$

Образование гетероядерных комплексов в изученных системах происходит в области рН, соответствующей распаду монопротонированных комплексов MHL и может рассматриваться как реакция замещения иона водорода в комплексе на ион второго металла M' .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. М.: Химия, 1979. 376 с.
2. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. шк., 1982. 320 с.

3. Христенсен И.И., Изатт Р.М. Термохимия растворов неорганических соединений // Физические методы исследования и свойства неорганических соединений. М.: Мир, 1970. 416 с.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Подловченко Б.И. и др. Практикум по электрохимии: Учеб. пособие для хим. спец. вузов / Под ред. Б.Б. Дамаскина. М.: Высш. шк., 1991. 288 с.
5. Волкова Л.А., Ермакова Н.А. Исследование и аналитическое применение гетероядерных цитратных комплексов висмута (III) и меди (II) // Вестник ТюмГУ. 2001. № 3. С. 187-192.
6. Ермакова Н.А., Волкова Л.А., Стешенцева Л.В. Термодинамические исследования образования полигетероядерных комплексов в системах Cu-Co-ЭДТА и Cu-Bi-ЭДТА // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. № 5. С. 113-115.
7. Волкова Л.А., Ермакова Н.А. Об изменении структуры комплексонатов металлов в смешанных растворах // Вестник ТюмГУ. 2003. № 2. С. 254-257.
8. Вишневецкая Г.П., Шапник М.С., Сафин Р.Ш. Исследование комплексов меди (II) с этилендиаминтетрауксусной кислотой и этилендиамином методом ЭПР // Журн. неорг. химии. 1981. Т. 26. Вып. 10. С. 2781-2785.
9. Маров И.Н., Костромина Н.А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. М.: Наука, 1979. 268 с.
10. Порай-Кошиц М.А., Анцышкина А.С., Школьникова Л.М., Садиков Г.Г., Давидович Р.Л. Кристаллическая и молекулярная структура тригидратов бис-[(μ-этилендиаминтетраацетат) висмутата(1-)] гексааквокобальтата (II) и -никеля (II) состава $[M(H_2O)_6][Bi(\mu-Edta)]_2 \cdot 3H_2O$ // Коорд. хим. 1995. Т. 21. № 4. С. 311-317.
11. Логинов А.А., Медков М.А., Карасев В.Е., Давидович Р.Л. Соединения висмута (III) и двухвалентных металлов с комплексонами // Укр. хим. журн. 1989. Т. 55. № 11. С. 1134-1138.

Наталья Владимировна ЛАРИНА —
доцент кафедры неорганической
и физической химии,
кандидат химических наук
larina_nat@mail.ru

Вячеслав Иванович БАКАНОВ —
профессор кафедры неорганической
и физической химии,
доктор химических наук

Эльвира Талхатовна ТЕЛЕГИНА —
магистр первого года обучения
химического факультета

Тюменский государственный университет

УДК 544.654.2

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ИНДИЯ И СЕРЕБРА С НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

ELECTRODEPOSITION OF THIN FILMS OF INDIA AND SILVER WITH NANOCRYSTALLINE STRUCTURE

АННОТАЦИЯ. В работе изучен характер взаимодействия элементов в тонкодисперсной системе Ag-In. Исследована морфология поверхности полученных тонких пленок Ag, In, Ag-In. Данные пленки имеют нанокристаллическую структуру.