

УДК 541.49

Н.А. Костромина, Н.В. Царик, В.И. Пехньо, Л.Б. Коваль

КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ И ЦИНКА С ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ ВОДНЫЙ РАСТВОР—ОСАДОК

Методом остаточных концентраций и рН-потенциометрически в пределах рН 1–12 изучены системы MCl_2 —ОЭДФ(H_3L)—КОН, $MCl_2 : OЭДФ = 2:1, 1:1$ и $1:2$ ($M = Zn^{2+}, Ni^{2+}$). Установлено образование комплексов $M_xH_yL_z$ и $K_kMn_yL_z$, ($k = 1-3; x = 2, 1; y = 3-0; z = 1, 2$). Построены диаграммы распределения ионов металла и лиганда в осадке и растворе в зависимости от количества эквивалентов добавленной щелочи.

Интерес исследователей к комплексам металлов с оксиэтилидендифосфоновой кислотой (ОЭДФ, H_3L) обусловлен их применением в различных областях промышленности, сельского хозяйства, в медицине [1].

В состав ОЭДФ входят две фосфоновые (6O) группы и одна спиртовая (1O), которая является потенциальным гептадентатным лигандом. Обычно ее относят к классу комплексонов. Однако в отличие от комплексонов, для которых характерно образование соединений с максимальной дентатностью, ОЭДФ в растворе последовательно образует комплексы с промежуточными протонированными формами лиганда (H_3L^{2-} , H_2L^{3-} , HL^{4-}) [1, 2]. Структурные исследования комплексов с двухзарядными металлами показали, что в твердом состоянии число связей молекулы ОЭДФ с одним атомом металла не больше трех [1, 3]. Несвязанные в комплекс 1:1 донорные группы ОЭДФ могут присоединять металл с образованием гомо- или гетерополиядерных и разнолигандных комплексов [3].

Второй особенностью ОЭДФ является образование относительно устойчивых комплексов со щелочными металлами, константа устойчивости комплекса KHL^{3-} в водном растворе ($\lg K = 1.7$) [4]. Структурные исследования комплекса $KH_4L \cdot nH_2O$ показали, что в кристаллах металл связывается хелатно с тремя атомами кислорода "своего" лиганда и четырьмя — "соседних" молекул ОЭДФ [5]. Вполне возможно, что аналогичное связывание щелочных металлов происходит и в комплексах $M_2^I[M^{II}(H_nL)]_2$, где $M^I = Na^+, K^+$, $M^{II} = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$, которые исследованы рентгеноструктурно [6]. Однако в этих исследованиях при анали-

зе кристаллохимических данных однозарядные катионы рассматриваются как внешнесферные.

При исследовании состава комплексов, образующихся в системах M^{2+} —ОЭДФ—КОН, где $M^{2+} = Ca, Sr$, установлено, что из растворов, кроме электронейтральных MH_3L^0 , M_2HL^0 , выделяются соединения калия с комплексными анионами: KMH_2L , K_2MHL , $K_2Ca(H_3L)_2$, $K_3Sr(H_3L)(H_2L)$, K_3CaL , $K_2Sr_3(HL)_2$, которые при промывании водой полностью или частично разлагаются с образованием нерастворимого или растворимого комплекса M^{2+} с ОЭДФ, при этом ион калия переходит в раствор [7].

Таким образом, моноядерные анионные комплексы можно рассматривать как матрицы, на которых формируются полиядерные комплексы.

Цель настоящей работы — исследование состава комплексов никеля и цинка с ОЭДФ в системах M^{2+} —ОЭДФ—КОН в условиях формирования и выделения осадков. Для решения этой задачи был выбран метод остаточных концентраций (ОК) в сочетании с рН-потенциометрическим методом.

В качестве исходных веществ использовали ОЭДФ (ч.), $ZnCl_2$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2$ (ч.д.а.). Для исследования готовили по три серии растворов с постоянными соотношениями $MCl_2 : OЭДФ$, равными 1:1, 2:1, 1:2 ($C_{M^{2+}} = 0.2$ и 0.1 моль/л, $C_{OЭДФ} = 0.1$ и 0.2 моль/л). В каждой серии концентрация КОН изменялась от 0.5 до 4–5 экв. по отношению к ОЭДФ. Предварительно устанавливали, что в соответствующих системах MCl_2 —КОН и ОЭДФ—КОН не выпадали осадки.

В сериях $ZnCl_2$ —ОЭДФ—КОН при всех соотношениях компонентов осадки выделялись сра-

зу после смешивания растворов, в системах с никелем — только при соотношении Ni : ОЭДФ = 2:1. В течение недели выделялись также осадки в системах 1:1 и 1:2 при добавлении двух и четырех-пяти эквивалентов КОН по отношению к ОЭДФ.

Установление равновесия контролировали измерением pH растворов, которое проводили сразу после смешивания растворов и через определенные промежутки времени (сутки, 5, 10, 20, 30 сут). Постоянное значение pH устанавливалось примерно через месяц. Осадки отфильтровывали, промывали спиртом, высушивали при 60 °С. Проводили анализ фильтратов и осадков на содержание Zn и Ni (атомно-абсорбционный анализ), фосфора (в виде фосфорно-ванадиево-молибденового комплекса), калия (пламенная фотометрия).

Установлено, что концентрации компонентов в фильтратах и осадках не зависят от порядка смешивания реагентов после достижения равновесия, однако равновесие устанавливается медленнее, если к смеси растворов $MCl_2 + ЭДФ$ добавлять КОН. Данные для систем с $Ni(NO_3)_2$ и $NiCl_2$ совпадают в пределах ошибки определения, реагирующим ионом является Ni^{2+} .

Рассчитанные по результатам анализа растворов данные (в мг/л) пересчитывали на молярные концентрации и использовали для определения концентрации соответствующих компонентов (Ni^{2+} , K^+ , ОЭДФ) в осадке методом остаточных концентраций по разности:

$$c_{исх} - c_{фильтр} = c_{ос}$$

Концентрации компонентов систем $Ni^{2+}—ОЭДФ—КОН$ в растворах и осадках и значения pH в зависимости от числа эквивалентов добавленной щелочи приведены в табл. 1 и на рис. 1.

На рис. 2 нанесены кривые pH-метрического титрования ОЭДФ и фильтратов различного состава после отделения осадков. Кривые титрования фильтратов во всей области исследо-

Т а б л и ц а 1

Результаты анализа, pH растворов и состав комплексов, образующихся в системах $Ni^{2+}—ОЭДФ—КОН$ в твердой фазе

Ni : ОЭДФ	Экв. КОН : экв. ОЭДФ	pH раствора	Концентрация компонентов в осадке			Формула комплексов
			Ni^{2+} , г-ион/л	ОЭДФ, моль/л	K^+ , г-ион/л	
2:1	0.5	1.23	0	0	0	$KNiH_2L^0$
	1.0	1.42	0	0	0	
	1.5	1.76	0	0	0	
	2.0	2.90	0.044	0.035	0.039	
	2.5	3.43	0	0	0	
	3.0	3.76	0.037	0.021	0.012	
	3.5	4.14	0.152	0.081		
1:1	4.0	5.07	0.168	0.084	0.087	Ni_2HL^0, KNi_2L^0
	4.5	6.71	0.191	0.089	0.091	
	5.0	8.22	0.035	0.013	0.031	
	0.5	1.41	0	0	0	
	1.0	1.62	0	0	0	
1:2	1.5	1.94	0	0	0	$NiH_3L^0, KNiH_2L^0$
	2.0	3.14	0.043	0.044	0.04	
	2.5	4.17	0	0	0	
	3.0	4.75	0	0	0	
	3.5	6.23	0	0	0	
	4.0	8.42	0	0	0	
	4.5	10.93	0	0	0	
	5.0	11.91	0.020	0.019	0.07	
0.5	1.29	0	0	0	$K_2Ni(H_3L)_2^0$	
1.0	1.50	0	0	0		
1.5	1.92	0.056	0.111	0.121		
2.0	2.89	0.086	0.169	0.154		
2.5	4.60	0.032	0.05	0.131		
3.0	6.47	0	0	0		
3.5	8.24	0	0	0		
4.0	9.82	0	0	0		

вания pH (от 1 до 13) расположены при более низких значениях pH по отношению к ОЭДФ, что обусловлено образованием комплексов с отщеплением водородных ионов. Наблюдаются скачки pH при $n = 2, 3$ и 4, что соответствует образованию комплексов с H_3L^{2-} , H_2L^{3-} , HL^{4-} ионами [2].

В системах $Ni^{2+}—ОЭДФ—КОН$ области об-

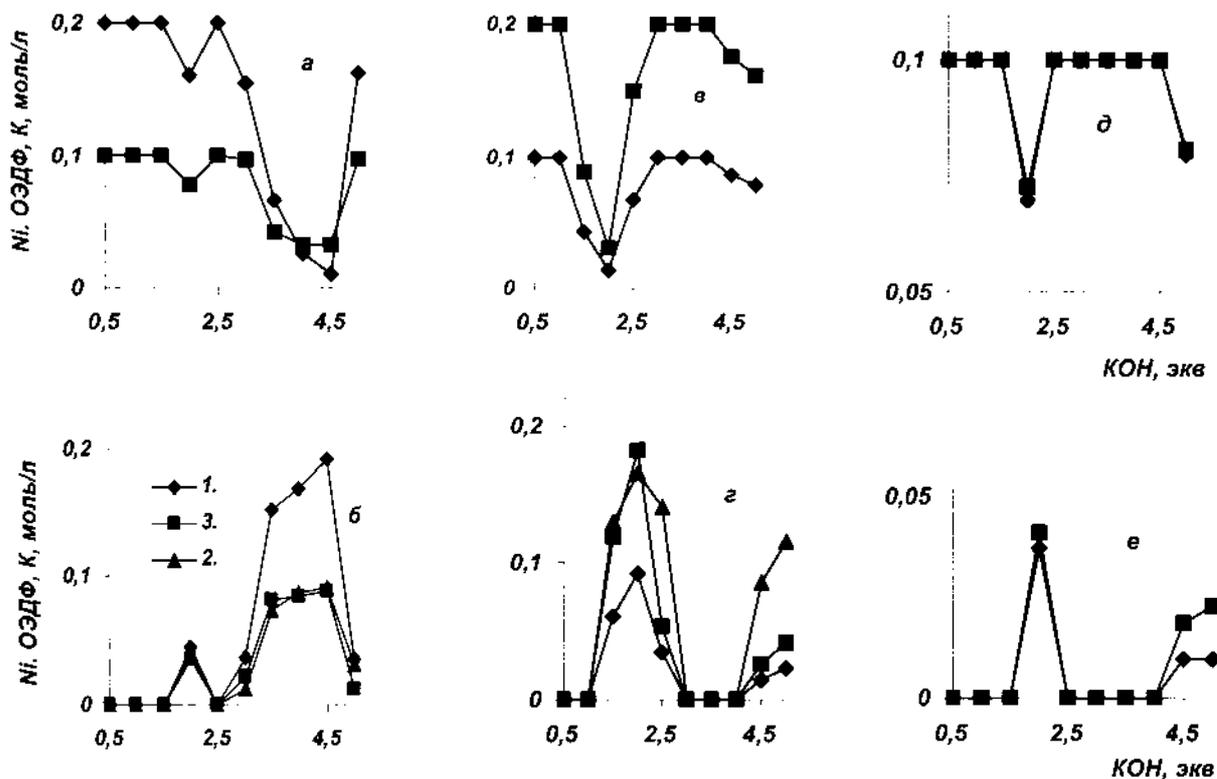


Рис. 1. Концентрации Ni^{2+} (1), K^+ (2), ОЭДФ (3) в растворах (а, в, д) и в осадках (б, г, е) при различных соотношениях $\text{Ni} : \text{OЭДФ}$, равных 2:1 (а, б); 1:1 (д, е); 1:2 (в, г).

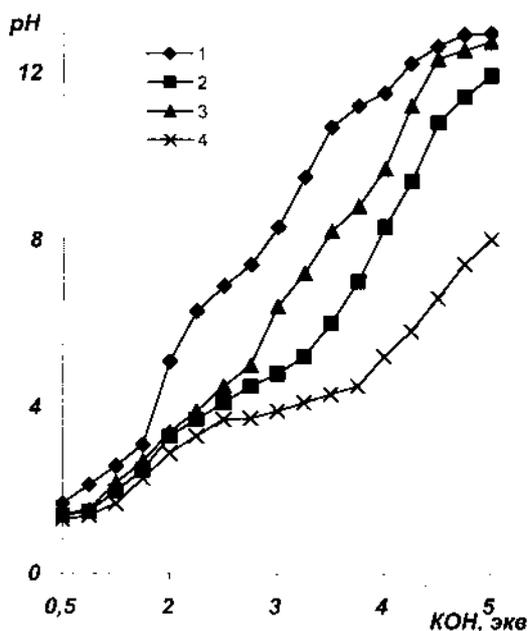
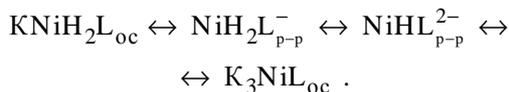


Рис. 2. Кривые pH-потенциометрического титрования ОЭДФ (1) и фильтратов систем ОЭДФ с $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ в соотношениях 1:1 (2); 1:2 (3); 2:1 (4).

разования осадков четко разграничены наличием растворов, в которых не образуется твердая фаза. Состав комплексов определяли по соотношению концентраций компонентов в осадке, форму лиганда — по числу эквивалентов KOH (n), при котором выделялся осадок.

В системе 1:1 осадок выделялся при $n=1.5-2.5$ (рН 2–4), соотношение $\text{Ni} : \text{OЭДФ} : \text{K} = 1:1:1$, что соответствует образованию комплекса KNiH_2L . Согласно литературным данным, в этой области происходит образование полимеров [8]. Максимальная концентрация никеля в осадке составляет ~50 % от исходного количества, что можно объяснить образованием в растворе более устойчивых анионных комплексов NiH_2L^- и NiHL^{2-} , которые при рН~12 ($n=5$) переходят в выделяющийся в осадок комплекс K_3NiHL (соотношение компонентов 3:1:1).

Общая схема комплексообразования:

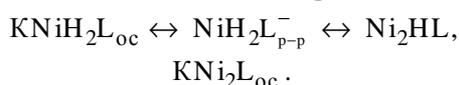


Образование комплекса с замещением кали-

ем протона спиртовой группы согласуется с данными по синтезу при pH ~ 12 калиевой соли ОЭДФ (K₃L·H₂O) [9].

В системе 2:1 осадки выделяются при n=1.5—2.5 (pH 1.8—3.4) и n=3.5—4.5 (pH 4.1—6.7) (рис. 1, табл. 1). Соотношение Ni : ОЭДФ : К при n=2 соответствует образованию комплекса эквимольного состава с 20 %-м выходом. При n=4 в осадок выделяется комплекс состава KNi₂L (выход 90 %).

Общая схема комплексобразования:



В системе 1:2 осадок выделяется при n=1.5—2.5 (pH 1.9—4.6). Соотношение Ni : ОЭДФ : К = 2:1:2 соответствует комплексу K₂Ni(H₃L)₂ (выход 90 %), который растворяется при добавлении трех эквивалентов КОН.

Выделены комплексы состава K₂Ni(H₃L)₂·3H₂O, K₂Ni(H₃L)₂·8H₂O и Ni₂KL·12H₂O.

На рис. 3 и в табл. 2 показано изменение состава комплексов в осадках для систем Zn—ОЭДФ—КОН при трех соотношениях Zn : ОЭДФ в зависимости от числа эквивалентов добавленной щелочи.

В системе 2:1 при n=0.7—1.5 (pH 1.3—1.7) образуется комплекс ZnH₃L (концентрации цинка и ОЭДФ в осадке равны). При дальнейшем повышении pH (n=2.16—3.6) концентрация цинка в осадке увеличивается (рис. 3), что обусловлено образованием комплекса Zn₂HL. По суммарной концентрации Zn²⁺ и ОЭДФ можно рассчитать концентрации комплексов ZnH₃L и Zn₂HL, используя уравнения:

$$C_{\text{Zn}} = [\text{ZnH}_3\text{L}] + 2[\text{Zn}_2\text{HL}]; \quad (1)$$

$$C_{\text{ОЭДФ}} = [\text{ZnH}_3\text{L}] + [\text{Zn}_2\text{HL}]; \quad (2)$$

$$C_{\text{Zn}} - C_{\text{ОЭДФ}} = [\text{Zn}_2\text{HL}]. \quad (3)$$

Рассчитанные концентрации комплексов приведены на рис. 3.

В системе 1:1 при n=1—2.16 (pH 1.7—3.6) из раствора в осадок выделяется комплекс состава ZnH₃L⁰. При n=2 в осадке обнаруживается небольшое количество калия, что мо-

жно объяснить частичным образованием комплекса KZnH₂L. Добавление третьего и четвертого эквивалента КОН приводит к образованию комплекса с менее протонированной формой лиганда (HL⁴⁻). В этих условиях концентрация цинка в осадке превышает концентрацию ОЭДФ и в осадке обнаруживается калий. Соотношение концентрации К, Zn, ОЭДФ равно 1:2:1, что соответствует образованию комплекса KZn₂L.

В системе 1:2 согласно соотношению концентраций компонентов при n=1.4—2.2 (pH 1.7—4) образуется комплекс KZn(H₄L)(H₃L), который растворяется при pH>5.34 (2.5 эквивалентов КОН).

Выделены комплексы ZnH₃L·5H₂O, KZnH₂L·5H₂O, Zn₂L·5H₂O, KZn(H₃L)(H₄L).

Т а б л и ц а 2

Результаты анализа, pH растворов и состав комплексов, образующихся в системах Zn²⁺—ОЭДФ—КОН в твердой фазе

Zn : ОЭДФ	Экв. КОН : Экв. ОЭДФ	pH раствора	Концентрация компонентов в осадке (c _{исх} - c _{p-ра})			Формула комплексов
			Zn ²⁺ , г-ион/л	ОЭДФ, моль/л	K ⁺ , г-ион/л	
2:1	1.08	1.53	0.034	0.036		Zn(H ₃ L) ⁰
	1.80	1.97	0.062	0.071		
	2.16	2.44	0.095	0.071		Zn(H ₃ L) ⁰ , Zn ₂ (HL) ⁰
	2.52	2.78	0.114	0.071		Zn ₂ (HL) ⁰
	2.88	3.52	0.133	0.085		
	3.20	3.60	0.158	0.079	0.020	
1:1	1.08	1.71	0.042	0.038		Zn(H ₃ L) ⁰
	1.44	1.86	0.043	0.044		
	1.80	2.34	0.076	0.066	0.020	
	2.16	3.65	0.0913	0.09	0.016	
	2.52	3.81	0.0913	0.066	0.012	Zn(H ₃ L) ⁰
	2.88	5.61	0.0918	0.06	0.048	KZnH ₂ L ⁰
1:2	3.00	5.65	0.0926	0.065	0.020	Zn ₂ (HL) ⁰
	3.20	5.84	0.045	0.028		
	0.72	1.62	0.009	0.010		
	1.08	1.75	0.040	0.040		KZnH ₂ L
	1.44	2.20	0.072	0.150	0.096	KZn(H _{2.5} L) ₂
	1.80	3.36	0.088	0.140	0.072	
	2.16	4.00	0.071	0.070	0.047	

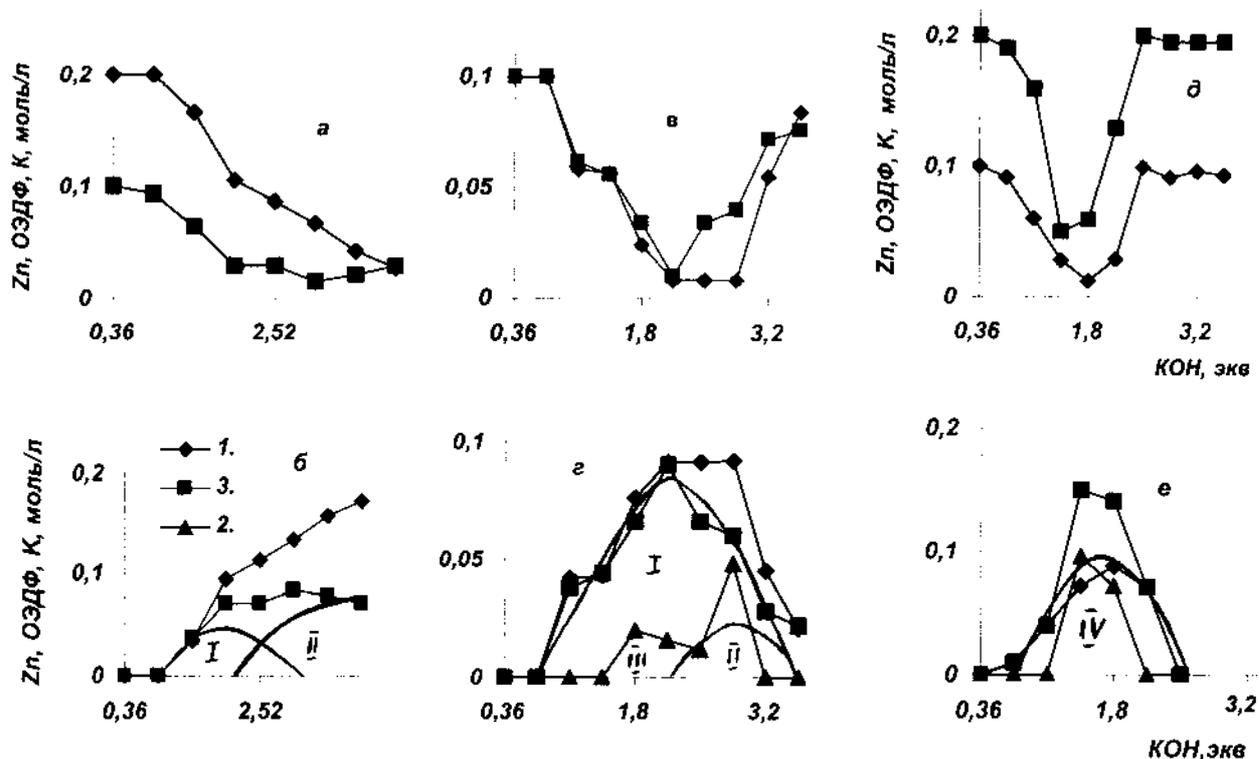


Рис. 3. Концентрации Zn^{2+} (1), K^+ (2), ОЭДФ (3) в растворах (а, в, д) и в осадках (б, з, е) при различных соотношениях $Zn : OEDP$, равных 2:1 (а, б); 1:1 (в, з); 1:2 (д, е). I — ZnH_3L ; II — Zn_2HL ; III — $KZn(H_4L)(H_3L)$; IV — $KZn(H_4L)(H_3L)$.

Эти системы отличаются от соответствующих систем с никелем по следующим данным: осадки комплексов цинка образуются при более низких значениях pH и выделяются сразу после смешивания исходных растворов во всех трех системах; области образования комплексов различного состава перекрываются; максимальное количество цинка в осадке при всех соотношениях достигает 80–90 %.

РЕЗЮМЕ. Методом залишкових концентрацій і pH-потенціометрично вивчено системи $MCl_2-OEDP(H_3L)-KOH$, де $M = Zn^{2+}, Ni^{2+}$, $MCl_2 : OEDP = 2:1, 1:1$ і $1:2$ в широких межах pH (1–12). Встановлено утворення комплексів $M_xH_yL_z$ і $K_lMn_yL_z$, де $l=1-3$, $x=2$ і 1 , $y=3-0$, $z=1$ і 2 . Побудовано діаграми розподілу металу та ліганду в осаді і в розчині в залежності від кількості доданого луку.

SUMMARY. By means of residual concentration, and pH-potentiometric methods the systems $MCl_2-OEDP(H_3L)-KOH$, where $M = Zn^{2+}, Ni^{2+}$, $MCl_2 : OEDP = 2:1, 1:1, 1:2$ were studied in a wide pH-range (1–12).

The formation of the complexes $M_xH_yL_z$ and $K_lMn_yL_z$, where $l=1-3$, $x=2$ and 1 , $y=3-0$, $z=1$ and 2 has been established. The diagrams of distribution of metal and ligand in solution and precipitates depending on the number of KOH — equivalents added have been constructed.

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. -М.: Химия, 1988.
2. Амиров Р.Р., Сапрыкова З.А. // Журн. общ. химии. -1987. -57, № 7. -С. 1526—1533.
3. Сергиенко В.Н., Серезкин А.Б., Сергиенко В.С. // Журн. неорган. химии. -2000. -45, № 4. -С. 592—598.
4. Wada H., Fernando Q. // Anal. Chem. -1972. -44. -Р. 1640.
5. Barnet B.L., Strickland L.C. // Acta Cryst. -1979. -35. -Р. 212.
6. Сергиенко В.С., Афонин Б.Г., Александров Г.Г. // Журн. неорган. химии. -1998. -43, № 6. -С. 1002—1007.
7. Костромина Н.А., Левчук О.В. // Укр. хим. журн. -2001. -67, № 8. -С. 71—74.
8. Крятова О.П., Костромина Н.А., Трачевский В.В. // Там же. -1999. -65, № 8. -С. 83—91.
9. Голуб А.М., Черниченко Т.Ф., Михайличенко Н.И. // Там же. -1977. -43, № 4. -С. 346—349.