

- теории капиллярности Гиббса / Под ред. А.И. Русанова, Ф.Ч. Гудрича. -Л.: Химия, 1980.
12. *Chujko A.A., Dyumenko V.V., Kasumov M.M. et al.* // МЕЕ-2002. Proceed. of Conf. -Р. 226.
 13. *Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R.* // Nature. -1990. -**347**. -Р. 354—358.
 14. *Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В.* Физико-химические основы смачивания и растекания. -М.: Химия, 1976.
 15. *Perevertailo V.M., Ostrovskaya L.Yu., Matveeva L.A. et al.* // Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах. -Минск: УП

Технопринт, 2002. -С. 147—150.

16. *Таблицы физических величин. Справочник/* Под ред. И.К. Кикоина. -М.: Атомиздат, 1976.
17. *Соколов В.И., Станкевич И.В.* // Успехи химии. -1993. -**62**, № 5. -С. 455—473.
18. *Киселев А.В., Лыгин В.И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. -М.: Наука, 1972.
19. *Хейфец Л.И., Неймарк А.В.* Многофазные процессы в пористых средах. -М.: Химия, 1982.

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

Поступила 18.07.2005

УДК 541.4.9:546.742

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

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И КОНСТАНТ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ С ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

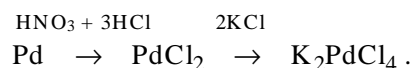
Методами рН-потенциометрии, электронной спектроскопии изучено комплексообразование аквахлоридов палладия ($C_{Pd(II)} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой (ОЭДФ, H_4L) в водных растворах при различных отношениях Pd к ОЭДФ и рН раствора от 1 до 5. Рассчитаны константы образования комплексов и диаграммы распределения равновесных концентраций комплексов палладия.

Комплексы ОЭДФ с различными металлами интенсивно исследуются, что связано с широким применением их в промышленности, сельском хозяйстве, медицине. Систематически изучены комплексы 3d- и щелочно-земельных металлов в водных растворах и кристаллах [1—5]. Получены данные о составе, устойчивости и строении большого числа комплексов с депротонированными формами лиганда H_3L^- , H_2L^{2-} , HL^{3-} , L^{4-} . Изучение многообразных форм комплексов, образующихся при координации ОЭДФ с ионами металлов, представляет интерес как для координационной химии, так и для объяснения биологической активности ОЭДФ и ее соединений.

В литературе практически отсутствуют данные о взаимодействии ОЭДФ с платиновыми металлами. В единственной статье по изучению состава и устойчивости комплексов палладия (II) с ОЭДФ [6] не указано исходное состояние палладия (II), что не позволяет сделать вывод о составе внутренней координационной сферы комплексов.

Целью настоящей работы было определение методами спектрофотометрии и рН-потенциометрии состава и устойчивости комплексов палладия с ОЭДФ.

В качестве исходных веществ использовали ОЭДФ (ч.) и K_2PdCl_4 , полученный по схеме [7]:



Содержание палладия в $PdCl_2$ определяли восстановлением хлорида в токе водорода до металлического палладия [8].

Исследования проводили для растворов с постоянной концентрацией K_2PdCl_4 , равной $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, и переменной концентрацией ОЭДФ от $1 \cdot 10^{-3}$ до $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л с добавлением двух и трех эквивалентов КОН по отношению к ОЭДФ.

Также исследовали серии растворов, содержащие K_2PdCl_4 и ОЭДФ в соотношении 1:1, 1:2 и 2:1 ($C_{Pd(II)} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{H_4L} = 5 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$ и $2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л), при добавлении щелочи от 0 до 4 эквивалентов КОН по отношению к ОЭДФ. Фоновый электролит не вводили.

Измерения рН и съемку электронных спектров поглощения растворов проводили через 24 и 48 ч после приготовления. Совпадение данных, полученных через 24 и 48 ч после приготовления растворов, указывает на установление равновесия.

рН растворов снимали на Seven Easy рН-ме-

© Н.В. Царик, А.Н. Козачкова, Н.А. Костромина, В.И. Пехньо, 2006

тре Mettler Toledo при 20 °С. Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Specord-M40 в кварцевой кювете с $l=1$ см. Константы образования комплексов и их равновесные концентрации рассчитывались по программе PSEQUAD [9] по данным электронных спектров поглощения и pH равновесных растворов. Разложение спектров на гауссовы компоненты проводили по стандартной программе Origin 7.

Известно, что палладий (II) в водных растворах в зависимости от концентрации хлорид-ионов существует в виде хлороаквакомплексов состава $\text{PdCl}_{4-n}(\text{H}_2\text{O})_n^{n-2}$ ($n=0-4$). Из приведенных в литературе констант образования этих комплексов [10] следует, что при растворении K_2PdCl_4 в равновесии находятся одновременно несколько форм аквахлоридов палладия. В данном случае при общей концентрации палладия (II), равной $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, равновесные концентрации металлосодержащих ионов составляют: $[\text{PdCl}_4^{2-}]$ — $1.27 \cdot 10^{-3}$, $[\text{PdCl}_3\text{H}_2\text{O}^-]$ — $3.17 \cdot 10^{-3}$ и $[\text{PdCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ — $5.6 \cdot 10^{-4}$ моль/л. При таких условиях проведения эксперимента необходимо учитывать образование комплексов палладия (II), в состав которых входят как частицы лиганда, так и хлорид-ионы. Расчет констант образования для таких комплексов проводили с учетом наличия в системе комплексных частиц: PdCl_4^{2-} , $\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{O})^-$, $\text{PdCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{PdCl}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ и всех промежуточных депротонированных форм лиганда по формуле:

$$\beta = [\text{M}_x\text{L}_y\text{H}_z\text{Cl}_q] / [\text{M}]^x [\text{L}]^y [\text{H}]^z [\text{Cl}]^q.$$

Рассчитанные константы образования комплексов палладия (II) с ОЭДФ приведены ниже (величины ϵ даны для $\nu = 24600 \text{ см}^{-1}$):

Комплекс	$\lg\beta$	ϵ
H_4L	22.2	
H_3L^{2-}	20.5	
H_2L^{3-}	17.8	
HL^{4-}	10.9	
PdHLC_2^{3-}	26.16 (0.03)	135.59
PdLC_2^{4-}	21.97 (0.03)	211.59

На основании данных спектрофотометрии и pH-потенциометрии систем, полученных при титровании растворов с постоянной концентрацией палладия (II) раствором ОЭДФ, содержащим 2 эквивалента КОН (рис. 1), рассчитана константа образования комплекса состава PdLHCl_2^{3-} . Как видно из рис. 1, при увеличении концентрации ОЭДФ наблюдается уменьшение интенсивности полосы с максимумом при 23400 см^{-1}

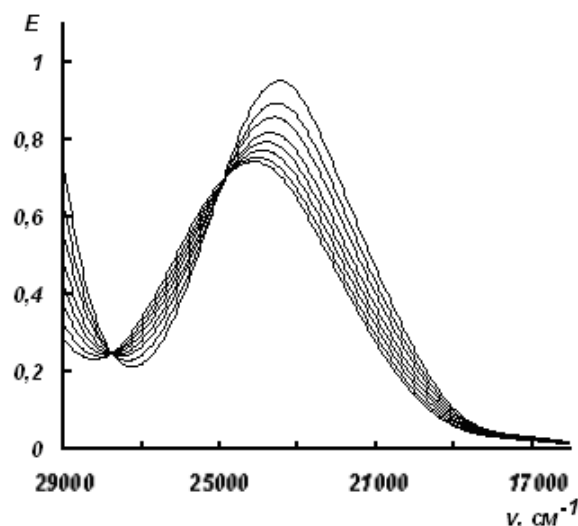


Рис. 1. Электронные спектры поглощения системы K_2PdCl_4 : ОЭДФ с двумя эквивалентами КОН ($C_{\text{Pd(II)}} = 5 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{H}_4\text{L}} = 1 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

и появление плеча около 25000 см^{-1} . Полосу поглощения с максимумом при 23400 см^{-1} можно отнести к суммарной полосе хлороаквакомплексов палладия (II) ($\lambda_{\text{max}} = 23200 \text{ см}^{-1}$ для $\text{PdCl}_3\text{H}_2\text{O}^-$ и $\lambda_{\text{max}} = 23800 \text{ см}^{-1}$ для $\text{PdCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ [11]). Увеличение интенсивности в области 25000 см^{-1} соответствует образованию комплекса с ОЭДФ.

При титровании растворов палладия (II) раствором ОЭДФ, содержащим 3 эквивалента КОН, в области pH 3.45—4.45 рассчитана константа образования комплекса состава PdLC_2^{4-} . В электронных спектрах поглощения системы в данном случае наблюдаются изменения, подобные приведенным на рис. 1. Отсутствие полосы поглощения с другим максимумом может свидетельствовать об одинаковом составе хромофора комплексов PdLHCl_2^{3-} и PdLC_2^{4-} . Мы предполагаем, что комплекс состава PdLC_2^{4-} образуется при депротонировании некоординированного атома кислорода фосфоновой группы ОЭДФ.

Из констант образования комплексов PdLHCl_2^{3-} и PdLC_2^{4-} можно рассчитать константу кислотной диссоциации монопротонированного комплекса:

$$K^H = \beta_{\text{PdHLC}_2^{3-}} / \beta_{\text{PdLC}_2^{4-}},$$

$$pK = \log \beta_{\text{PdHLC}_2^{3-}} - \log \beta_{\text{PdLC}_2^{4-}} = 4.19.$$

С учетом образования комплексов состава PdLHCl_2^{3-} и PdLC_2^{4-} были обработаны спектрофотометрические и pH-потенциометрические (рис. 2) данные систем, содержащих K_2PdCl_4 и ОЭДФ в соотношениях 1:1, 1:2 и 2:1 при добавлении

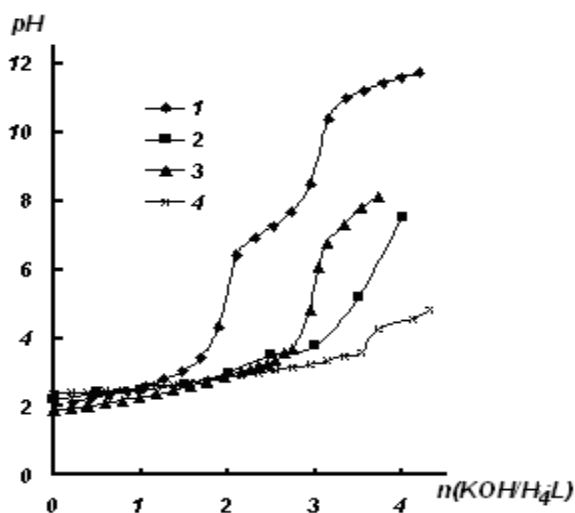


Рис. 2. Кривые рН-потенциметрического титрования ОЭДФ (1) и систем K_2PdCl_4 : ОЭДФ в соотношении, равном 1:1 (2), 1:2 (3), 2:1 (4).

щелочи от 0 до 4 эквивалентов по отношению к лиганду. При соотношениях Pd (II) : ОЭДФ, равных 1:1, 2:1 и 1:2, установлено образование комплексов эквимольного состава $PdLHCl_2^{3-}$ и $PdLCl_2^{4-}$.

Полученные значения констант образования были использованы для расчета диаграмм равновесного распределения концентраций комплексов различного состава в зависимости от рН раствора (рис. 3). Из диаграмм распределения следует, что максимальный выход комплекса состава $PdLHCl_2^{3-}$ наблюдается в области рН 3.0—3.7. При увеличении рН растворов от 3.7 до 4.7 происходит отщепление протона и образование ком-

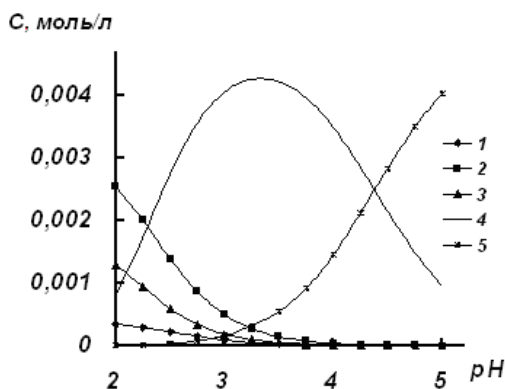


Рис. 3. Диаграмма равновесного распределения концентраций комплексов различного состава в системе K_2PdCl_4 : $H_4L=1:2$: 1 — $PdCl_4^{2-}$; 2 — $PdCl_2(H_2O)_2$; 3 — $PdCl_3H_2O^-$; 4 — $PdLHCl_2^{3-}$; 5 — $PdLCl_2^{4-}$. $C_{Pd(II)} = 5 \cdot 10^{-3}$, $C_{H_4L} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

плекса состава $PdLCl_2^{4-}$ без изменения положения максимума полос поглощения в спектрах, что можно объяснить диссоциацией, не связанной с палладием фосфоной группы. Сопоставление диаграмм при соотношениях Pd (II) : ОЭДФ, равных 1:1 и 1:2, показывает, что с ростом концентрации ОЭДФ увеличивается выход комплекса $PdLHCl_2^{3-}$.

Для проверки полученных на основании расчета по программе PSEQUAD результатов проведено разложение полос (рис. 1) на гауссовы компоненты при условии наличия в системе двух окрашенных частиц — хлороаквакомплексов с суммарной полосой при 23400 см^{-1} и комплекса $PdLHCl_2^{3-}$ с $\lambda_{max}=24600\text{ см}^{-1}$ (рис. 4). Ход изменения интенсивностей обеих полос при увеличении концентрации ОЭДФ, полученный при раз-

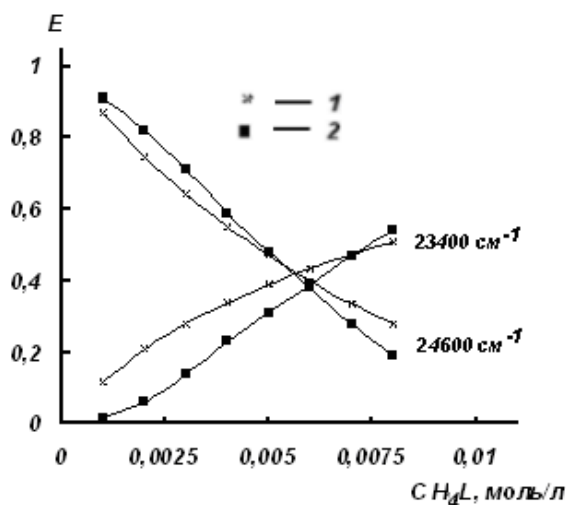


Рис. 4. Оптические плотности, полученные при разложении на гауссовы компоненты (1) и при использовании данных расчета по программе PSEQUAD (2).

ложению полос на гауссовы компоненты, повторяет ход изменения интенсивностей этих же полос, определенный исходя из равновесных концентраций комплексов и молярных коэффициентов поглощения (ϵ), рассчитанных по программе PSEQUAD.

РЕЗЮМЕ. Методами рН-потенціометрії та електронної спектроскопії вивчено комплексоутворення аквахлоридів паладію ($C_{Pd(II)}=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) з оксиетилідендифосфоною кислотою у водних розчинах при різних співвідношеннях Pd до ОЕДФ і рН від 1 до 5. Розраховано константи утворення комплексів і діаграми розподілу рівноважних концентрацій комплексів паладію з ОЕДФ.

SUMMARY. By means of spectrophotometric and pH-potentiometric methods the complex formation of palladium (II) ion with OEDP in aqueous solutions ($C_{Pd(II)} = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l) at different ratios has been studied. Formation stability constants for the complexes $PdHLCI_2^{3-}$, $PdLCI_2^{4-}$ and concentration distribution of the complexes have been computed.

1. Кабачник М.И., Ластовский Р.П., Медведь Т.Я. и др. // Докл. АН СССР. -1967. -177, № 3. -С. 582—585.
2. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. -М.: Химия, 1988. -С. 544.
3. Амиров В.Р., Сапрыкова З.А. // Журн. неорган. химии. -1984. -29, № 8. -С. 2138—2140.
4. Воронцов И.И., Афонин Е.Г., Антипин М.Ю. // Там же. -2002. -47, № 10. -С. 1591—1595.

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

5. Серезжин В.Н., Серезжина Л.Б., Сергиенко В.С. // Там же. -2000. -45, № 4. -С. 592—598.
6. Rizkalla E.N., Zaki M.T.M., Ismail M.I. // Talanta. -1980. -27. -P. 715—719.
7. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. -М.: Наука, 1964.
8. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. -М.: Наука, 1972.
9. Zekany L., Nagypal I. // Computational methods for the determination of formation constants / Ed. by P.J. Leggett. -New York: Plenum Press, 1985. -P. 291—353.
10. Smith R.M., Martell A.E. Critical stability constants. -New York: Plenum Press, 1976. -Vol. 4. -P. 107.
11. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений: в 2-х ч. -М.: Мир, 1978. -Ч. 2.

Поступила 20.07.2005

УДК 546.882/883

О.В. Крамаренко, О.В. Овчар, А.Г. Білоус

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ МЕТАНІОБАТУ КОБАЛЬТУ

Вивчено процес утворення метаніобату кобальту $CoNb_2O_6$ зі структурою колумбіту, розглянуто можливі шляхи оптимізації умов твердофазного синтезу. В системі $CoNb_{2-y}O_{6-y}$ показано можливість утворення вузької області гомогенності при $0 \leq y \leq 0.1$. Вивчено електрофізичні характеристики матеріалів системи $Co_{1-x}Nb_2O_{6-x}$ та встановлено, що присутність Nb_2O_5 у матеріалі значно погіршує його діелектричні властивості у НВЧ-діапазоні, в той час як часткова нестача оксиду ніобію приводить до помітного зменшення його діелектричних втрат.

Бінарні сполуки ніобатів із загальною формулою MNb_2O_3 (де М — Mg, Zn, Ni, Co тощо) викликають значний інтерес при розробці нових діелектричних матеріалів з низькими діелектричними втратами ($tg\delta \ll 10^{-3}$) у НВЧ-діапазоні [1—3]. Наприклад, матеріали на основі $ZnNb_2O_6$ та $MgNb_2O_6$ з діелектричною проникністю ϵ відповідно 25 та 19 у діапазоні НВЧ характеризуються високою електричною добротністю ($Q = 1/tg\delta$), яка на частоті 10 ГГц складає 8300 та 9400 [2]. Застосування таких матеріалів при розробці сучасної НВЧ-апаратури дозволяє значною мірою підвищити чутливість та селективність каналів зв'язку і тим самим забезпечити високу ефективність та надійність передачі даних. Порівняно з магній та цинквісними колумбітами метаніобати кобальту та нікелю характеризуються дещо нижчими величинами електричної добротності ($Q=4000$ на 10 ГГц), проте відрізняються значно

кращою температурною стабільністю властивостей. Зокрема, температурний коефіцієнт діелектричної проникності (τ_ϵ) для $CoNb_2O_6$ становить $-30 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ на відміну від $MgNb_2O_6$, для якого $\tau_\epsilon = -70 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [2, 3]. Тому метаніобати кобальту є перспективними сполуками для створення нових термостабільних діелектричних НВЧ-матеріалів.

Відомо, що бінарні ніобати типу MNb_2O_6 мають кристалічну структуру колумбіту AB_2O_6 , яка утворена з нескінченних зигзагоподібних ланцюгів кисневих октаєдрів, сполучених спільними ребрами [4]. Для цієї структури характерно упорядкування катіонів, що знаходяться в середині кисневих октаєдрів у позиціях А і В. Таке впорядкування може призводити до зниження діелектричних втрат у колумбіті, що є характерним для багатьох впорядкованих структур [5]. У невпорядкованому або частково впорядкованому стані окремі позиції (як А, так і В) можуть бути розпо-

© О.В. Крамаренко, О.В. Овчар, А.Г. Білоус, 2006