

УДК 541.12

В.Н. Кисленко, Л.П. Олийнык**РАСТВОРИМОСТЬ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II), НИКЕЛЯ(II) И КОБАЛЬТА (II)
В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ АММОНИЯ И АЛЬГИНА**

Исследовано влияние рН среды на растворимость комплексов меди (II), никеля (II) и кобальта (II) в присутствии ионов аммония и альгина. Показано, что ионы этих металлов образуют комплексы как с аммиаком, так и с альгином при рН выше 7. Растворимость ионов металлов уменьшается с увеличением рН до 7—7.5, а затем возрастает. Найдены константы неустойчивости комплексов ионов этих металлов с альгином при рН 2. Рассчитаны теоретические кривые концентрации комплексов ионов меди (II), никеля (II) и кобальта (II) с гидроксильным ионом и аммиаком и их растворимость в воде при различных рН среды. По разнице между экспериментально найденными и теоретически полученными концентрациями ионов металлов в растворе в присутствии альгина рассчитаны константы неустойчивости комплексов ионов металлов с альгином при разных рН среды.

Карбоксилсодержащие полимеры используют для осаждения ионов тяжелых металлов из водных растворов [1] и их разделения [2]. При взаимодействии полимеров, содержащих карбоксильные группы, с ионами переходных металлов образуются, как правило, нерастворимые в воде частицы больших размеров, скорость оседания которых значительно больше, чем мелкодисперсных гидроксидов металлов. Кроме того, эти частицы адсорбируют не прореагировавшие ионы металлов, снижая их концентрацию в растворе. Исследование взаимодействия ионов меди (II) с полиметакриловой кислотой показало [3—5], что в зависимости от концентрации реагентов, рН раствора и его ионной силы ионы меди (II) образуют комплексы с одной или двумя карбоксильными группами метакриловой кислоты. При взаимодействии ионов меди (II) с акриловой кислотой и ее сополимерами с акрилонитрилом количество связанной меди (II) снижается с уменьшением количества карбоксильных групп в сополимере, а при мольном отношении акриловой кислоты к акрилонитрилу меньше 0.78 ионы меди (II) практически не связываются с полимером [6]. Концентрация связанных ионов меди(II) снижается с увеличением концентрации полиакриловой кислоты в системе, достигая минимума при мольном отношении карбоксильных групп к связанным ионам меди (II), равном 2. Увеличение молекулярной массы полимера при взаимодействии с ионами переходных металлов свидетельствует [5, 7] об образовании мостиков между макромолекулами. Дан-

ная работа посвящена исследованию взаимодействия ионов меди (II), никеля (II) и кобальта (II) с альгином в присутствии ионов аммония и альгина при различных рН среды.

Промышленный альгинат натрия промывали концентрированной соляной кислотой до полного удаления ионов железа. Процесс контролировали по реакции ионов железа с гексацианоферратом и гексацианоферритом калия в промывной жидкости. Осадок альгина промывали дистиллированной водой до рН раствора над осадком, близким к 2, и высушивали при комнатной температуре. Для исследований использовали безводный сульфат меди (II) и кристаллогидраты сульфата никеля (II) и хлорида кобальта (II) марки х.ч., 25 %-й водный раствор аммиака.

С целью исследования комплексообразования ионов металлов с альгином получали 1.0 %-й раствор альгината натрия с рН, близким к 8, к которому приливали рассчитанный объем 5 %-го раствора металла. рН полученной смеси доводили 10 %-й соляной кислотой до 2. Объем смеси доводили дистиллированной водой до необходимого и полученную смесь выдерживали в течение суток. После этого при необходимости рН полученной смеси коррелировали до 2 ± 0.2 . Осадок центрифугировали при 8000 с^{-1} в течение 20 мин, а к полученному раствору приливали 25 %-й раствор аммиака до образования аммиачных комплексов металлов. Концентрацию ионов металлов в растворе находили по оптической плотности растворов аммиачных комплексов, которую измеря-

© В.Н. Кисленко, Л.П. Олийнык, 2006

ли при длине волны 540, 490 и 580 нм для комплексов меди (II), кобальта (II) и никеля (II) соответственно и рассчитывали по калибровочным кривым. Концентрацию связанных ионов металлов рассчитывали по разнице между их начальной концентрацией и концентрацией в растворе.

Для исследования осаждения ионов металлов готовили раствор альгината аммония с рН 9 и 10 %-е растворы аммиачных комплексов металлов. Полученные растворы сливали в заданных соотношениях, рН полученных смесей доводили до заданного с точностью ± 0.2 10 %-й соляной кислотой и смесь выдерживали в течение 24 ч. При необходимости в дальнейшем рН смеси корректировали. Полученную дисперсию центрифугировали и к раствору прибавляли 25 %-й раствор аммиака. Концентрацию ионов металла определяли и рассчитывали по методике, описанной выше.

Изменение окраски растворов аммиачных комплексов меди (II), никеля (II) и кобальта (II) при потенциометрическом титровании показало, что как в воде, так и в водном растворе альгината аммония распад аммиачных комплексов происходит в диапазоне рН между 8 и 7 (рис. 1). При рН ниже 7 образуются осадки гидроксидов металлов, которые растворяются при рН ниже 4. Следует отметить, что при титровании альгината аммония наблюдается скачок рН в области между 7.0 и 5.5, а при рН ниже 2.5 в осадок выпадает альгиновая кислота.

Исследование растворимости ионов металлов при разложении их аммиачных комплексов

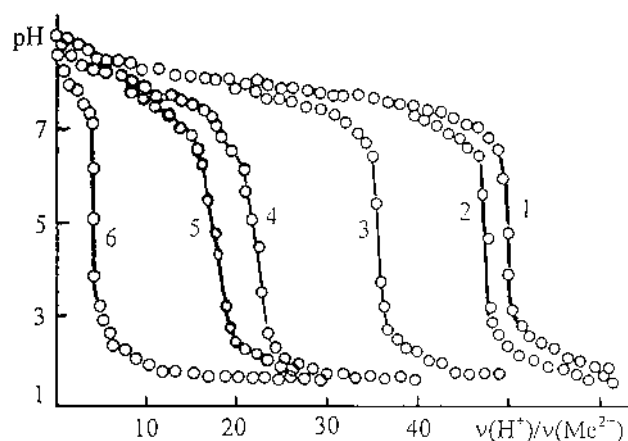


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования аммиачных комплексов никеля (II) (2), меди (II) (4), кобальта (II) (6) и их смесей с альгинатом аммония (1, 5, 3) 0.1 N соляной кислотой при концентрации альгината аммония 3.1 г/л, иона меди (II) 6.2 (4, 5), иона кобальта (II) 5.2 (1, 6) и никеля (II) 7.2 ммоль/л (2, 3).

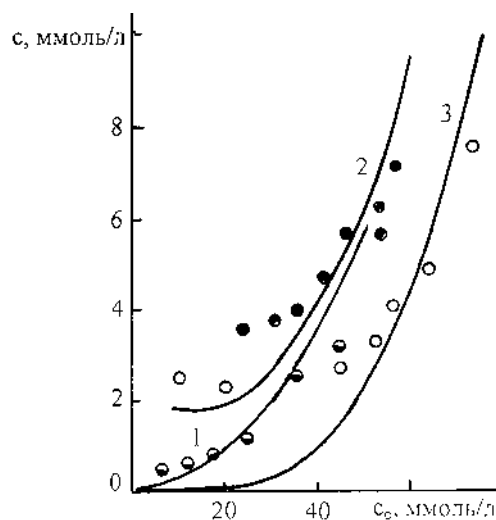


Рис. 2. Зависимость концентрации иона меди (II) (1), никеля (II) (2) и кобальта (II) (3) в растворе от начальной концентрации аммиачных комплексов металлов в растворе 6.25 г/л альгината аммония при рН 7.5. Точками обозначены экспериментальные данные. Кривые рассчитаны по уравнениям (6), (8)—(10).

в присутствии альгина показало (рис. 2), что концентрация ионов металлов в растворе изменяется мало при увеличении начальной концентрации аммиачных комплексов до 20—30 ммоль/л и рН 7.5. При концентрации аммиачных комплексов металлов выше 30—40 ммоль/л концентрация их ионов в растворе резко увеличивается. Очевидно, это связано со значительным увеличением концентрации ионов аммония в растворе.

Исследование зависимости концентрации растворенных ионов металла в присутствии ионов аммония и альгина от рН среды показало (рис. 3), что минимальная концентрация растворенных ионов металлов наблюдается в диапазоне рН от 6.5 до 8. Растворимость ионов металлов увеличивается в ряду: медь (II), кобальт (II), никель (II).

При взаимодействии альгината натрия с водорастворимыми солями металлов (рН среды в пределах от 4 до 8, соотношение концентрации звеньев альгина и ионов металлов выше 6—12) образуются водорастворимые комплексы альгината с ионами меди (II), кобальта (II) и никеля (II). При более низком соотношении из раствора выпадают гидроксиды металлов и их комплексы с альгином.

Поэтому для исследования реакции комплексообразования альгина с ионами металлов рН полученной смеси доводили соляной кислотой до 2 и смесь выдерживали в течение суток. При данном рН гидроксиды металлов практически полностью

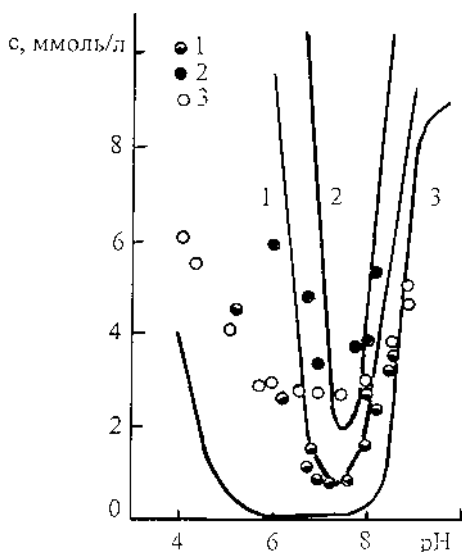
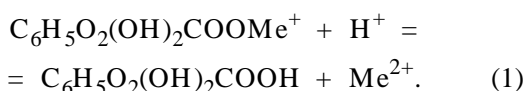


Рис. 3. Зависимость концентрации иона меди (II) (1), никеля (II) (2) и кобальта (II) (3) в растворе от pH среды при начальной концентрации альгината аммония 6.2 г/л и аммиачных комплексов никеля (II) 21.7, кобальта (II) 10.5 и меди (II) 18.8 ммоль/л. Точками обозначены экспериментальные данные. Кривые рассчитаны по уравнениям (6), (8)—(10).

растворялись, а комплексы металлов с альгином оставались в дисперсной фазе. Исследования показали, что отношение концентрации ионов металлов, связанных альгином, к начальной концентрации мономерных звеньев альгина в смеси близко к 1 при начальных концентрациях ионов металлов, значительно превышающих концентрацию альгина. Это позволило предположить, что в равновесии при pH, близком к 2, реакция протекает в соответствии с уравнением:



В состоянии равновесия соотношение концентраций реагентов в смеси определяется выражением:

$$\begin{aligned} [Me^{2+}][C_6H_5O_2(OH)_2COOH]_0 - [C_6H_5O_2(OH)_2COOMe^+] &= \\ = K_p [C_6H_5O_2(OH)_2COOMe^+][H^+], \end{aligned} \quad (2)$$

где $[C_6H_5O_2(OH)_2COOMe^+]$ — концентрация иона металла, связанного с мономерным звеном альгина, $[Me^{2+}]$ — концентрация иона металла в растворе, $[C_6H_5O_2(OH)_2COOH]_0$ — исходная концентрация мономерных звеньев альгина в смеси, K_p — константа неустойчивости комплекса металла с альгином.

Как видно из рис. 4, экспериментальные

данные по взаимодействию ионов меди (II), никеля (II) и кобальта (II) с альгином хорошо описываются уравнением (2) при pH 2. Коэффициенты корреляции прямых равны 0.927, 0.959 и 0.970, величины $K_p[H^+]$ составляют $(2.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-2}$, $(1.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$ и $(2.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$ моль/л для меди (II), никеля (II) и кобальта (II) соответственно.

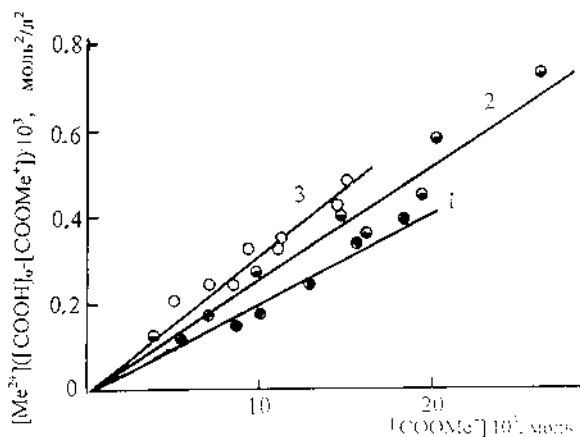
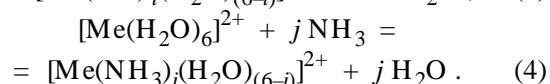
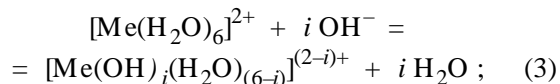


Рис. 4. Зависимость произведения концентрации аквакомплекса металла на концентрацию связанных альгином ионов металлов от концентрации связанных альгином ионов никеля (II) (1), меди (II) (2) и кобальта (II) (3) при концентрации альгина 9—12 г/л и pH 2.

Равновесие в системе, содержащей ионы металла, аммиак, альгин и воду при различных pH среды, можно описать системой уравнений:



Равновесная концентрация аммиака и гидроксида аммония в растворе зависит от pH среды и может быть рассчитана по уравнению:

$$[NH_3] = [NH_4^+] \cdot 10^{(pH-9.25)}, \quad (5)$$

где $14 - pK_a = 9.25$, $pK_a = 4.75$ для реакции $NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$.

Константы неустойчивости продуктов реакций (3), (4) известны [8] и это позволяет рассчитать концентрации этих соединений:

$$\begin{aligned} [Me(OH)_i(H_2O)_{(6-i)}]^{(2-i)+} &= \\ = [Me(H_2O)_6]^{2+} \cdot 10^{i(pH-14)+pK_{ni}}; \end{aligned} \quad (6)$$

$$[Me(NH_3)_j(H_2O)_{(6-j)}]^{2+} =$$

$$= [\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}][\text{NH}_3]^j \cdot 10^{pK_{\text{H}j}}, \quad (7)$$

где $K_{\text{H}i}$ и $K_{\text{H}j}$ — константы неустойчивости гидроксокомплексов и аминоккомплексов металлов.

С учетом выражения (5) уравнение (7) можно записать в виде:

$$\begin{aligned} & [\text{Me}(\text{NH}_3)_j(\text{H}_2\text{O})_{(6-j)}]^{2+} = \\ & = [\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}][\text{NH}_4^+]^j \cdot 10^{\{j(\text{pH}-9.25)+pK_{\text{H}j}\}}. \quad (8) \end{aligned}$$

Суммарная концентрация ионов металла в смеси с учетом уравнений (6), (8) равна:

$$\begin{aligned} & [\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = \\ & = [\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \left(1 + \sum_{i=1}^n 10^{\{i(\text{pH}-14)+pK_{\text{H}i}\}} + \right. \\ & \left. + \sum_{j=1}^m [\text{NH}_4^+]^j \cdot 10^{\{j(\text{pH}-9.25)+pK_{\text{H}j}\}} \right), \quad (9) \end{aligned}$$

где $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ — начальная концентрация иона металла, введенного в смесь, n и m — максимальное количество ионов гидроксида и молекул аммиака, которые могут участвовать в комплексообразовании с ионом металла.

Суммарная концентрация ионов аммония в смеси равна:

$$\begin{aligned} & [\text{NH}_4^+]_0 = [\text{NH}_4^+](1 + 10^{(\text{pH}-9.25)}) + \\ & + [\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}] \left(\sum_{j=1}^m j [\text{NH}_4^+]^j \cdot 10^{\{j(\text{pH}-9.25)+pK_{\text{H}j}\}} \right), \quad (10) \end{aligned}$$

где $[\text{NH}_4^+]_0$ — начальная концентрация ионов аммония и аммиака, в том числе и связанного в аминоккомплексах металлов, введенных в систему.

Решением системы уравнений (9) и (10) итерационным методом с учетом известных констант нестойкости гидроксо- и аминоккомплексов металлов [8] при изменении концентрации ионов металлов и аммония в растворе от 10^{-9} до их начальных значений найдены значения величин концентраций аквакомплекса металла и иона аммония в растворе. Выражение (5) позволило рассчитать концентрацию аммиака или гидроксида аммония в растворе, выражения (6) и (8) — концентрации гидроксокомплексов и аминоккомплексов в растворе. Как видно из рис. 5, концентрации аквакомплекса иона меди (II) падает с увеличением pH от 7 до 10. Концентрации гидроксокомплексов меди (II), а также ее аммиачных комплексов, содержащих от 1 до 3 молекул аммиака, проходят через максимум с увеличением pH смеси от 4 до 10. Концентрация аминоккомплексов меди (II) с четырьмя молекулами аммиака увеличивается при pH выше 8. Аналогичная картина

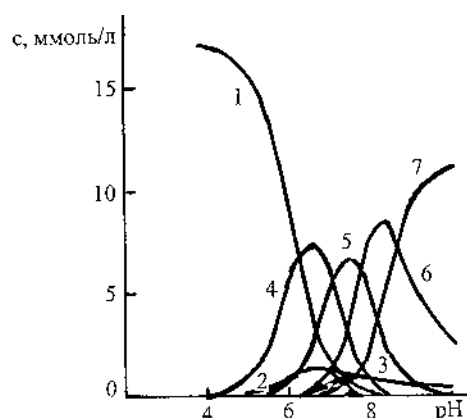


Рис. 5. Влияние pH на концентрацию аквакомплексов меди (II) (1), гидроксокомплексов с одной (2) и двумя (3) гидроксильными ионами, аминоккомплексов с одной (4), двумя (5), тремя (6) и четырьмя молекулами аммиака (7) в смеси.

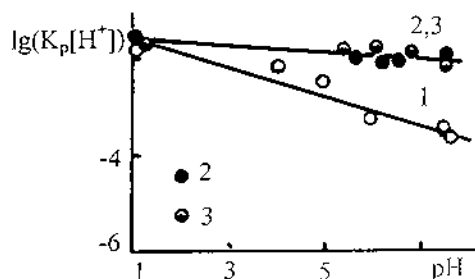


Рис. 6. Зависимость $\lg(K_p[\text{H}^+])$ от pH среды для ионов кобальта (II) (1), никеля (II) (2) и меди (II) (3).

наблюдается и для комплексов никеля (II) и кобальта (II), с тем лишь отличием, что диапазон pH, в котором меняются концентрации комплексов, несколько изменяется.

Полагая, что в водном растворе остаются лишь гидроксокомплексы или аммиачные комплексы металлов, содержащие четыре молекулы аммиака, можно рассчитать изменение концентрации растворенных ионов металла в зависимости от pH среды и исходной концентрации аммиачных комплексов металла. Как видно из рис. 2, растворимость ионов металлов в присутствии альгина при начальной концентрации аммиачных комплексов ниже 50 ммоль/л для иона кобальта, 40 ммоль/л для иона никеля и 10 ммоль/л для иона меди и pH 7.5 выше рассчитанных кривых. Последнее, очевидно, обусловлено образованием водорастворимых комплексов альгина с ионами металлов. Растворимость ионов кобальта в присутствии альгина при изменении pH от 8 до 4 значительно выше, чем расчетная (рис. 3). В то же вре-

мя для ионов никеля и меди их концентрация в растворе при pH ниже 6 меньше расчетной, что может быть вызвано выпадением осадка комплексов альгина с ионами этих металлов в кислой среде. Полагая, что разница между экспериментально полученной растворимостью ионов металлов в присутствии альгина и теоретически рассчитанной для ионов металлов в присутствии иона аммония обусловлена образованием комплексов металлов с альгином, а концентрации аквакомплексов металлов в растворе, находящимся в равновесии с аммиачными, гидроксо- и альгинатными комплексами, равны полученным по уравнению (9), были рассчитаны величины $K_p[H^+]$ для образования комплексов кобальта (II), никеля (II) и меди (II) при различных pH среды. Как видно из рис. 6, наблюдается линейная убывающая зависимость между величиной $\lg(K_p[H^+])$ и величиной pH среды, что свидетельствует о справедливости выражения (2).

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив pH середовища на розчинність комплексів міді (II), нікелю (II) та кобальту (II) в присутності йонів амонію і альгіну. Показано, що йони цих металів утворюють комплекси як з амоніаком, так і з альгіном при pH вище 7. Розчинність йонів металів зменшується із зростанням pH до 7—7.5, а згодом збільшується. Знайдено константи нестійкості комплексів йонів цих металів з альгіном при pH 2. Розраховано теоретичні криві концентрації комплексів йонів міді (II), нікелю (II) та кобальту (II) з гідроксильним йоном і амоніаком та їх розчинність у воді при різних pH середовища. За різницею між експериментально знайденими і теоре-

тично одержаними концентраціями йонів металів у розчині в присутності альгіну розраховано константи нестійкості комплексів йонів металів з альгіном при різних pH середовища.

SUMMARY. An influence of the medium pH on the solubility of the complexes of copper (II), nickel (II) and cobalt (II) in the presence of ammonium ions and algin was investigated. Ions of these metals form complexes with ammonium and algin at medium pH higher than 7. The constants of complex instability of these metal ions with algin at pH 2 were found. The theoretical curves of complex concentrations of these metals with hydroxide ions and ammonium and their stability in water at different pH were calculated. Using the difference between the concentrations of ions in water solution of algin in experiment and calculated concentrations, the constants of instability of complexes of these ions with algin at different pH were calculated.

1. *Esumi K., Ogihara K., Meguro K.* // Bull. Chem. Soc. Japan. -1984. -**57**, № 3. -P. 1202—1207.
2. *Olinikova M., Muraviev D., Valiente M.* // Anal. Chem. -1999. -**71**. -P. 4866—4873.
3. *Mandel M., Leyte J.C.* // J. Polym. Sci. Pt. A. -1964. -**2**, № 6. -P. 2883—2899.
4. *Kolawole E.G., Bello M.A.* // Eue. Polym. J. -1980. -**16**, № 4. -P. 325—332.
5. *Kolawole E.G., Mathieson S.M.* // J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. -1979. -**17**, № 9. -P. 573—578.
6. *Кисленко В.Н., Олійник Л.П.* // Журн. прикл. химии. -2002. -**75**, вып. 9. -С. 1529—1532.
7. *Marinsky J.A., Ansapach W.M.* // J. Phys. Chem. -1975. -**5**. -P. 439—444.
8. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. -М.: Химия, 1971. -С. 255.

Национальный университет "Львовская политехника"

Поступила 15.10.2004

УДК 546.562:541.49:547.556.3

И.Е. Калиниченко, И.В. Выщеревич

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Cu (II) С 4-(2-ПИРИДИЛАЗО)-РЕЗОРЦИНОМ

Методами спектрофотометрии и растворимости изучено комплексообразование Cu (II) с 4-(2-пиридилазо)-резорцином в водных растворах при 20 °С и ионной силе 0.1. Определены константы ионизации лиганда, устойчивости комплексов состава $CuHR^+$, CuR , $Cu(HR)_2$, $CuRHR^+$, CuR_2^{2-} и образования осадка $Cu(HR)_2$.

4-(2-Пиридилазо)-резорцин (ПАР, H_2R) широко применяется в анализе для определения меди и других металлов в виде их интенсивно окрашенных комплексов. Комплексы металлов с этим

реагентом были предметом многих исследований [1—3], однако и в настоящее время система Cu (II)—ПАР не достаточно полно охарактеризована. В водных растворах обнаружены только комплексы

© И.Е. Калиниченко, И.В. Выщеревич, 2006