

Исследование химических равновесий в растворах полиядерных цитратных комплексов

Назаренко П.Н., Волкова Л.А.

Тюменский государственный университет

Исследование реакций комплексообразования металлов с органическими лигандами в многокомпонентных системах представляет значительный интерес для химического анализа и различных технологических процессов. В смешанных растворах становится возможным взаимное влияние компонентов, смещение ионных равновесий и образование разнообразных комплексных форм – разнолигандных, протонированных и нормальных гомо- и гетерополиядерных соединений.

Образование полиядерных комплексов может стать причиной погрешностей при определении тяжелых металлов в реальных объектах, экспериментальном и теоретическом исследовании химических равновесий. В то же время, как показывают литературные данные и результаты наших исследований, взаимодействие компонентов с образованием полиядерных комплексов приводит к синергетическим эффектам и может использоваться для разработки новых аналитических методик (методики косвенного фотометрического определения металлов) и технологий (соосаждение на катоде металлов с сильно различающимися электрохимическими свойствами).

В работе рассмотрены результаты экспериментального изучения протолитических равновесий и равновесий реакций комплексообразования в системах медь-висмут-цитрат, медь-никель-цитрат, медь-кобальт-цитрат, никель-висмут-цитрат, кобальт-висмут-цитрат, никель-кобальт-цитрат с использованием комплекса физико-химических (спектрофотометрический, потенциометрический, кондуктометрический) и гибридных (спектроэлектрохимический) методов исследования.

Установлено, что взаимодействие ионов металлов с лимонной кислотой начинается в кислой среде при pH 1,5-2,5. При этом в растворах, содержащих один металл, образуются моноядерные дипротонированные комплексы, легко переходящие в монопротонированные. При повышении pH до 4-5 происходит накопление комплексов $MHCit$, которые могут переходить в димеры, имеющие димерно-мостиковое строение. Образование гетерополиядерных комплексов наблюдается в тех системах, в которых образуются гомополиядерные комплексные соединения $M_2(Cit)_2$. Вероятность образования смешанных комплексов повышается при увеличении pH среды и максимальна в области существования монопротонированных комплексов металлов. Этот фактор является необходимым, но недостаточным условием образования гетерополиядерных цитратных комплексов. В системах медь-никель-цитрат, медь-кобальт-цитрат, никель-кобальт-цитрат существует смесь индивидуальных моно- или димерных комплексов присутствующих в растворе металлов. Гетерополиядерные соединения $M^1M^2Cit_2$ с молярным отношением компонентов 1:1:2 образуются в системах медь-висмут-цитрат, никель-висмут-цитрат, кобальт-висмут-цитрат с областью устойчивого существования при pH 4-7.

Образование разнометалльных комплексов приводит к смещению и изменению интенсивности аналитического сигнала (оптической плотности, электропроводности, pH, объема титранта). Вероятно, образование гетероядерных соединений происходит при ассоциации монопротонированных комплексов путем замещения одного из исходных металлов в димерах на другой с изменением степени протонизации комплекса, приводящей к появлению более устойчивой структуры. Рассчитанные константы устойчивости гетероядерных комплексов занимают промежуточное значение между константами устойчивости моноядерных комплексов.

Полученные данные позволили разработать цитратный электролит для нанесения медно-висмутовых покрытий, имеющий преимущества по сравнению с известными электролитами, и подобрать оптимальные условия электролиза.