

High-temperature processes of proposed modifier transformation during atomization and the factors determining its effectiveness were studied on model systems.

The proposed modifier has a low own nonselective absorption, provides a low-temperature thermal stabilization of analytes compounds during the early pyrolysis stages by step decomposition of the complex and recovery of palladium(II) to the metal, shifts the analytical signal of analytes to a higher temperatures range, leads to increasing of the maximum pyrolysis temperature for cadmium and antimony on 600 and 350 ° C, respectively. The high efficiency of the proposed modifier while eliminating the depressing effect of 0.1 M nitric acid and hydrochloric acid solutions, sodium chloride and sulfate in ETAAS determination of cadmium and antimony in industrial solutions has been shown.

Keywords: electrothermal atomic absorption spectroscopy, determination of metals, chemical modifier.

Щепина Наталья Дмитриевна – канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, Донецкий национальный университет, Донецк, Украина; e-mail: shnata71@mail.ru

УДК 546.56:54-386

Д.А. Кутолей (ООО «НПЦ РЕАКОМ», г. Днепропетровск), **С. А. Безбородько**, канд.мед.наук, доцент (Днепропетровский национальный университет им. О.Гончара), **А.В. Штеменко**, д-р хим.наук, проф. (ГБУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»)

ОБРАЗОВАНИЕ СМЕШАНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОНОВ СРЕДНЕЙ ДЕНТАТНОСТИ

Методами спектрофотометрии и ионометрии исследовано комплексообразование ионов Cu^{2+} с 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислотой и N-(2-гидроксиэтил)иминодиуксусной кислотой в присутствии двух дополнительных низкодентатных лигандов – 2-аминоэтанола и этилендиамина в водных растворах. Показано образование смешанолигандных комплексных соединений и рассчитаны их константы устойчивости.

Ключевые слова: смешанолигандные комплексы, ионы меди, гидроксиэтилидендифосфоновая кислота, N-(2-гидроксиэтил)иминодиуксусная кислота.

Комплексоны, как класс полидентатных лигандов, образуют комплексные соединения различного состава, в которых его дентатность может изменяться по отношению к катиону-комплексообразователю [1]. Известны полиядерные комплексные соединения, в которых комплексон как лиганд проявляет по отношению к атомам металла максимальную дентатность [2,3], однако координационная ёмкость центрального иона-комплексообразователя не достигается и соединение по отношению к лигандам является ненасыщенным, и, следовательно, реакционноспособным. Это позволяет проводить целенаправленный синтез комплексных частиц с заданными параметрами – составом координационной сферы, устойчивостью, соотношением разных лигандов [4].

Некоторые комплексоны не могут реализовать свою максимальную дентатность и в случае монокомплексонатов. Так, 1-гидроксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ, H_4hedpa), потенциально может образовывать комплексы, реализуя дентатность 7, только в случае полиядерных комплексов [5]. Комплексон аминокарбоксилатного типа – N-(2-гидроксиэтил)иминодиуксусная кислота (ГЭИДА, H_2heida), может быть как тетрадентатным, так и тридентатным, легко вступая в реакции дополнения координационной сферы иона-комплексообразователя другими лигандами [6]. На рис.1 показано строение молекул этих комплексонов.

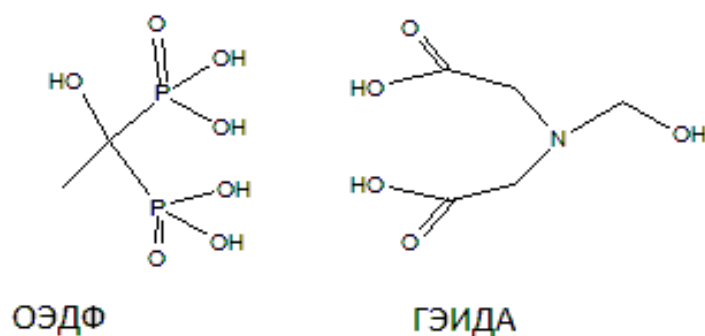


Рис.1. Структурные формулы молекул комплексов 1-гидроксиэтилендифосфоновой и N-(2-гидроксиэтил)иминодиуксусной кислот

Экспериментальная часть

Исследование процессов комплексообразования проводилось в водных растворах на спектрофотометре «СФ-46» в стеклянных кюветах с $l=0,5\text{см}$, потенциометрические измерения проводились на рН-метре-милливольтметре «150-МА» со стеклянным комбинированным электродом «ЭСК10601/7». Используемые реактивы соответствовали марке «ч.д.а». Реагент N-(2-гидроксиэтил)иминодиуксусная кислота был приготовлен по методике[7]. В качестве растворителя использовалась дистиллированная вода. Для калибровки стеклянного электрода использовались свежеприготовленные буферные растворы. Ионная сила и рН растворов поддерживались постоянными с помощью растворов NaClO_4 и NaOH .

Результаты и их обсуждение

Образование биядерных смешанолигандных оксиэтилендифосфонатов исследовали спектроскопическим методом изомолярных серий. Присутствие второго лиганда оказывает существенное значение на положение максимума поглощения комплекса меди(II) с 1-гидроксиэтилендифосфоновой кислотой рис.2

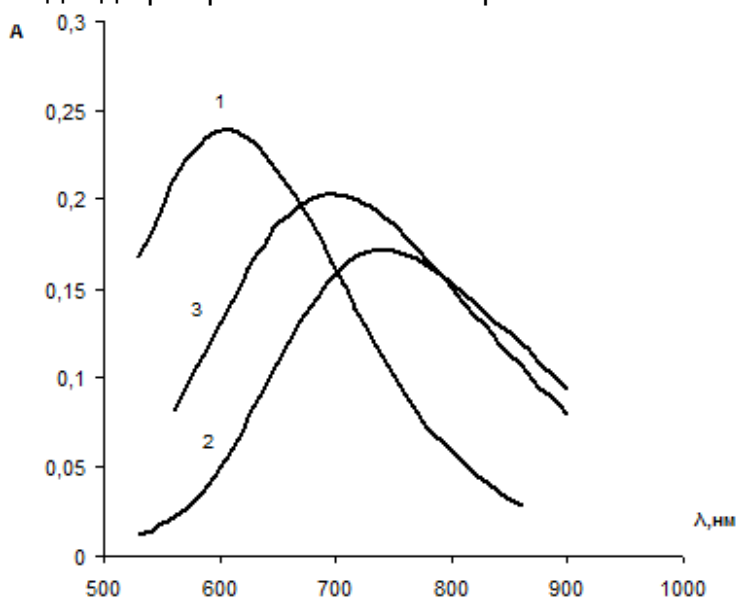
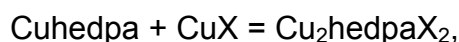


Рис.2. Спектры поглощения растворов, содержащих ионы Cu^{2+} (0,0097 моль/л), ОЭДФ (hedpa) и дополнительный лиганд 2-аминоэтанол (mea) : 1- 0,02 моль/л mea ,2 -0,01 моль/л hedpa, 3 - 0,01моль/л hedpa 0,02 моль/л mea , рН =8,5, $l=0.2\text{ M KNO}_3$

Константы равновесия реакций



характеризующих устойчивость биядерных смешанолигандных комплексов к распаду на моноядерные определялись нами ранее [8].

Комплексы образуются при pH более 7,5. Константы устойчивости приведены в табл. 1.

Таблица 1. Константы присоединения и общие константы устойчивости смешанолигандных комплексов 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты с некоторыми лигандами

Комплекс	$\lg\beta_{\text{присоединения}}$	$\lg K$	метод
$[\text{Cuhedpaen}]^{2-}$	4,70	16,5	pH-метрич.
$[\text{Cuhedpa(en)}_2]^{3-}$	-	19,2	pH-метрич.
$[\text{Cuhedpamea}]^{2-}$	2,42	14,2	pH-метрич.
$[\text{Cu}_2\text{hedpaen}_2]^{2-}$	1,69	33,09	СФ-метрич.
$[\text{Cu}_2\text{hedpamea}_2]^{2-}$	1,89	20,37	СФ-метрич.
$[\text{Cuheidaen}]$	2,79	13,79	СФ-метрич.
$[\text{Cuheidamea}]$	2,08	13,08	СФ-метрич.

Смешанолигандные комплексы состава медь(II) : ОЭДФ : низкодентантный лиганд были описаны нами в работе [9]. На рис.3 показано изменение электронных спектров при увеличении концентрации лиганда этилендиамина по отношению к концентрации ионов Cu^{2+} и анионов 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты при pH = 5,5.

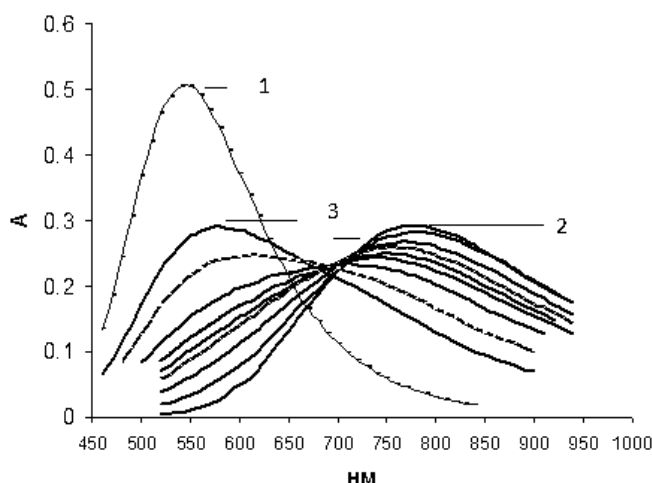


Рис.3. Спектры поглощения растворов, содержащих ионы Cu^{2+} (0,008 моль/л), ОЭДФ (hedpa) (0,005 моль/л) и дополнительный лиганд этилендиамин (en). 1 – $c(\text{en}) = 0,08$ моль/л, 2 – $c(\text{hedpa}) = 0,08$ моль/л, 3 – $c(\text{hedpa}) = 0,08$ моль/л, $c(\text{en}) = 0,025 - 0,25$ моль/л

Образование комплексов данного состава и их константы устойчивости определены методом потенциометрического титрования с последующим компьютерным моделированием по методике [10]. Константы устойчивости приведены в таб. 1.

Образование смешанолигандных комплексов состава медь(II) : ГЭИДА: низкодентантный лиганд было исследовано спектрофотометрическим методом.

Накопление комплексных частиц в водных растворах, содержащие два лиганда начинает происходить при $\text{pH}=7,0-8,0$ (рис.4). Константы устойчивости комплексов приведены в таб. 1.

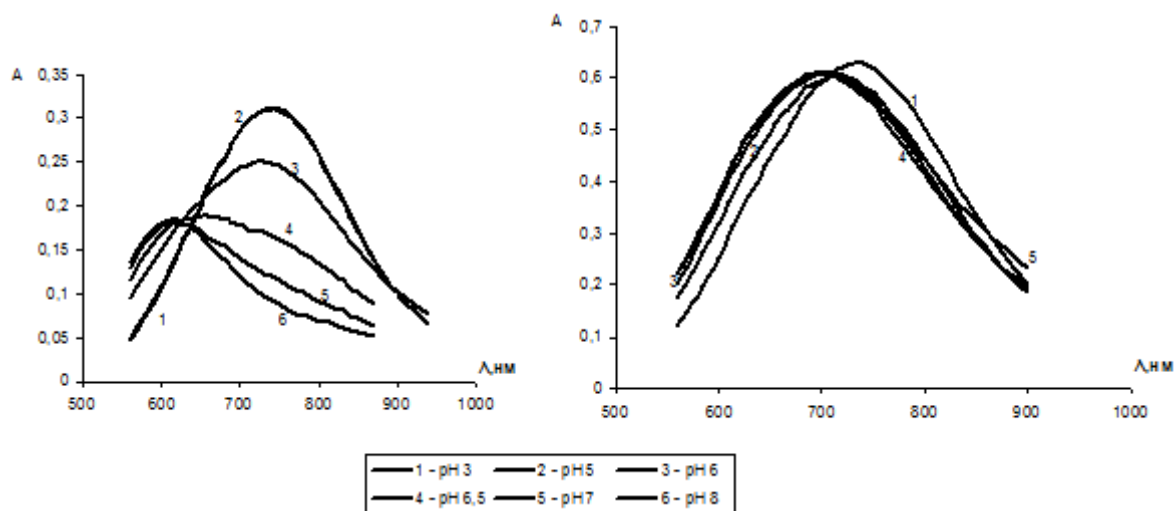


Рис.4. Спектры поглощения растворов, содержащих ионы Cu^{2+} (0,0097 моль/л), ГЭИДА (heida) (0,005 моль/л) и дополнительный лиганд этилендиамин (en) (слева на рис.) 2-аминоэтанол (mea) (0,0097 моль/л) и (справа на рис.) (0,0097 моль/л) при различных pH водного раствора

В реакциях комплексообразования в водных растворах N-(2-гидроксиэтил)иминодиуксусная кислота по отношению к иону-комплексообразователю Cu^{2+} проявляет ту же дентатность, что и 1-гидроксиэтилидендифосфоновая кислота в моноядерных комплексах. Таким образом, оба комплексона образуют координационно-ненасыщенные соединения для ионов меди(II) с координационным числом 5-6. Комплексы с этилендиамином во всех случаях обладают большими значениями констант устойчивости, чем аналогичные комплексы с 2-аминоэтанолом. Комплексы $[\text{Cuheidamea}]$ и $[\text{Cuhedpamea}]^{2-}$ обладают близкими константами присоединения, что может говорить об их похожем строении. Константы присоединения дополнительных лигандов для комплексов $[\text{Cuhedraen}]^{2-}$ и $[\text{Cuheidaen}]$ различаются сильнее в виду того что этилендиамин в отличие от 2-аминоэтанола в подобных смешанолигандных комплексах выполняет, скорее всего, бидентантную функцию. На наш взгляд, образование смешанолигандных комплексов с ОЭДФ и этилендиамином, как лигандами с различными донорными центрами (O, N), позволяет максимально эффективно реализовать в одной координационной сфере иона Cu^{2+} два лиганда различной природы. Этот факт хорошо соотносится с принципом образования и устойчивости разнолигандных комплексов[11].

Биядерные комплексонаты с N-(2-гидроксиэтил)иминодиуксусной кислотой как голигандные, так и гетеролигандные в условиях эксперимента не были обнаружены. Это может быть объяснено тем, что образование биядерных разнолигандных комплексонатов с этим лигандом стерически невозможно, а дополнение координационной сферы ионов Cu^{2+} может происходить посредством образования мостиковых цепочечных комплексов с соотношением $\text{M} : \text{L} = 1:1$, в которых функцию мостикового лиганда выполняет сам комплексон.

Список использованной литературы

1. Амиров Р.Р. Полиядерные и разнолигандные комплексы меди(II) и никеля(II) с 1-оксизтандифосфоновой кислотой / Р.Р. Амиров, З.А. Сапрыкова // Ж.О.Х. — 1987. — Т. 57, Вып.7. — С. 1526–1529.
2. Uchtman V.A. Structural Investigations of Calcium Binding Molecules / Uchtman V.A. // The Journal of Physical Chemistry. — 1972. — Vol. 76, № 9. — P. 1310.
3. Ping Yin Cu₄{CH₃C(OH)(PO₃)₂}(C₄H₄N₂)(H₂O)₄ : a novel, three-dimensional copper diphosphonate with metamagnetism / Ping Yin, Li-Min Zheng, Song Gao, Xin-Quan Xin // Chem. Commun. — 2001. — P. 2346–2347.
4. Козловский Е.В. Структурно-термодинамические особенности реакции присоединения моно- и бидентантных лигандов к этилендиаминтераацетатам никеля, меди и цинка в водном растворе / Е.В. Козловский, А.Я. Фридман // ЖНХ. — 1991. — Том 36, Вып.6. — С. 21–28.
5. Дятлова Н.М., Темкина В.Я. Физико-химические свойства, классификация комплексонов и комплексонов и их применение в народном хозяйстве, Комплексоны и хелатообразующие сорбенты / Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина. — М., 1982. — С. 17–18.
6. Цабель М. Кристаллические структуры комплексов кобальта(II) с N-(2-гидроксиэтилиминодиуксусной и N,N-бис(2-карбамоилэтил)аминоуксусной кислотами Co(heida)·2H₂O и Co(bsegly)(ClO₄)·2H₂O / М. Цабель, А.Л. Позняк, В.И. Павловский // ХХХХХ. — 2006. — Т. 47, №5. — С. 994–998.
7. Schwarzenbach G. Preparation of iminodiacetic acid compounds / Schwarzenbach G., Anderegg, Schelder W., Senn H. // Helv. Chim. Acta. — 1955. — V. 38. — P. 1166.
8. Кутолей Д.А. Взаимодействие оксизтилидендифосфонатов меди с этилендиаминном и 2-аминоэтанолом в водных растворах / Д.А. Кутолей, А.В. Штеменко // Украинский химический журнал. — 2011. — Т. 77, № 7-8. — С. 84–89.
9. Кутолей Д.А. Взаимодействие комплексонов меди на основе ОЭДФ с некоторыми алифатическими аминами / Д.А. Кутолей, А.В. Штеменко // Вопросы химии и химической технологии. — 2008. — Т. 2. — С. 125–130.
10. Холин Ю.В. Построение модели комплексообразования: от результатов измерений к окончательному вердикту / Ю.В. Холин, Д.С. Коняев, С.А. Мерный // Вестник Харьковского университета. Химия. — 1999. — Вып. 3 (26), № 437. — С. 17–35.
11. Яцимирский К.Б. О совместимости разнородных лигандов / К.Б. Яцимирский // Журн. неорг. химии. — 1971. — Вып. 16, № 3. — С. 585–590.

Надійшла до редколегії 22.01.2013.

Д.О.Кутолей, С.А.Безбородько, О.В.Штеменко ОБРАЗОВАНИЕ СМЕШАНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОНОВ СРЕДНЕЙ ДЕНТАТНОСТИ

Методами спектрофотометрії та іонометрії досліджено комплексоутворення іонів Cu²⁺ 1-гідроксietiлидендифосфоною та N-(2-гідроксietiл)імінодіоцтовою кислотами в присутності двох додаткових низькодетатних лігандів – 2-аміноетанолу та етилендіаміну у водних розчинах. Показано утворення змішанолігандних комплексних сполук та розраховані їх константи стійкості.

Ключові слова: змішанолігандні комплекси, іони міді, гідроксietiлидендифосфонова кислота, N-(2-гідроксietiл)імінодіоцтова кислота.

D.A.Kutoley, S.A.Bezborod'ko, A.V.Shtemenko FORMATION OF COPPER(II) MIXED-LIGAND COMPLEXES ON THE BASIS OF MEDIUM DENTATE COMPLEXONES

The complex formation of cupric ions Cu²⁺ with 1 – hydroxyethylidene diphosphonic acid and N-(2-hydroxyethyl) iminodiacetic acid in the presence of such additional low dentate ligands as 2 – amino ethanol and ethylene diamine in aqueous solutions was researched by spectrophotometric and ionometric methods. Formation of mixed ligand complex compounds was shown and their stability constants were calculated.

There are some poly-metal complex compounds with the central metal ion which maximum coordination capacity is not achieved and such complexes are unsaturated by ligands, so they have high reaction ability. It makes possible to provide the purposeful synthesis of complex compounds with specified parameters, namely coordination sphere content, stability, ratio of different ligands.

The complex formation of cupric ions Cu^{2+} with 1 – hydroxyethylidene diphosphonic acid (HEDPH) and N-(2-hydroxyethyl) iminodiacetic acid (HEIDA) in the presence of such additional low dentate ligands as 2 – amino ethanol and ethylene diamine in aqueous solutions was researched by spectrophotometric and ionometric methods.

Formation of binuclear different-ligand hydroxyethylidene diphosphonates was investigated by spectrophotometric method of “permanent molar series”. The location of absorption maximum of copper(II) complex with 1 – hydroxyethylidene diphosphonic acid essentially depends on the second ligand presence.

The complexes containing copper(II) : HEDPH : low-dentate ligand and their stability constants were determined by potentiometric titration method followed by computer modelling.

Formation of mixed-ligand complexes consisting of copper(II) : HEIDA : low-dentate ligand was examined by spectrophotometric method. The complex particles accumulation occurs at pH 7.0-8.0 in water solutions containing two different ligands.

The constants of ligand adjunction and general stability constants of mixed-ligand complexes of 1 – hydroxyethylidene diphosphonic acid and N-(2-hydroxyethyl) iminodiacetic acid with additional ligands 2 – amino ethanol and ethylene diamine were calculated.

The ethylene diamine complexes possess larger stability constants than the similar complexes of 2 – amino ethanol both for HEDPH and HEIDA. The complex particles $[\text{Cuheidamea}]$ and $[\text{Cuhedpamea}]^{2-}$ have close value of adjunction constants so it could be an evidence of their similar structure. The constants of additional ligands adjunction for $[\text{Cuhedpaen}]^{2-}$ and $[\text{Cuheidaen}]$ complexes differ considerably because of supposedly bidentate effect of ethylene diamine in such different-ligand complexes unlike 2 – amino ethanol.

The binuclear complexonates of N-(2-hydroxyethyl) iminodiacetic acid both homo- and hetero-ligand were not detected under experimental conditions. It could be explained by steric difficulties for this ligand to form binuclear different - ligand complexes.

Key words: mixed ligand complex compounds, cupric ions, 1 – hydroxyethylidene diphosphonic acid, N-(2-hydroxyethyl) iminodiacetic acid.

Кутолей Денис Алексеевич – аспирант кафедры неорганической химии, ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», руководитель по научно-производственным связям ООО «НПЦ» РЕАКОМ», г.Днепропетровск, Украина, email: kutoley@mail.ru.

Безбородько Сергей Анатольевич – канд.мед.наук, доцент кафедры клинической лабораторной диагностики, Днепропетровский национальный университет им. О.Гончара, г.Днепропетровск, Украина.

Штеменко Александр Васильевич – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой неорганической химии, ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г.Днепропетровск, Украина; email: shtemenko@ukr.net

УДК 538.95+945

В.Ф. Русаков, д-р физ.-мат.наук (Донецкий национальный университет)

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В РТУТНОЙ КЕРАМИКЕ И НИОБИЕВЫХ СПЛАВАХ

В работе представлен обзор результатов, связанных с размерными эффектами, возникающими в сверхпроводящих сплавах, относящихся к жестким сверхпроводникам второго рода, в переменных внешних магнитных полях. Показано, что аномальные необратимые явления в поглощении гранулярной ртутной керамики можно объяснить наличием вихрей Абрикосова в гранулах и их влиянием на критический ток слабосвязанной среды. Пик поглощения в сверхпроводящих Nb_3Al и NbTi возникает при определенном соотношении между характерным размером образца и глубиной проникновения магнитного поля. Модель размерного эффекта позволяет рассчитать сопротивление сверхпроводника в режиме течения магнитного потока.

Ключевые слова: размерный эффект, жесткий сверхпроводник второго рода, гранулярная сверхпроводящая керамика, намагниченность, радиочастотное поглощение, термически активированное течение магнитного потока.