

## РАЗНОЛИГАНДНЫЕ ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНЫЕ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТЫ КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НИТРИЛОТРИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

АЛАБДУЛЛА Г. Ф., КОРНЕВ В. И.

Удмуртский государственный университет, 426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1

**АННОТАЦИЯ.** Методом абсорбционной спектрофотометрии исследованы координационные равновесия в двойных и тройных системах, содержащих соли  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ , этилендиаминтетрауксусную (ЭДТА) и нитрилотриуксусную (НТА) кислоты при различных мольных соотношениях реагентов в широком диапазоне рН. Математическая обработка полученных данных позволила оценить возможность существования в растворе широкого спектра комплексных частиц и выделить из них те, учет которых достаточен для воспроизведения экспериментальных результатов. Была установлена стехиометрия в двойных и тройных системах полиядерных комплексонов состава  $\text{Co(II)}\text{-НТА-ЭДТА}$  (1:1:1, 2:2:1, 3:3:1), а также области рН их существования и константы устойчивости. Изучены также гетерополиядерные комплексы в системе  $\text{Co(II)}\text{-Ni(II)}\text{-НТА-ЭДТА}$  состава 1:1:2:1, 1:2:3:1 и 2:1:3:1. Представлены возможные структуры образующихся комплексов.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** кобальт(II), комплексное соединение, комплексон, лиганд, константа устойчивости, спектрофотометрия, ЭДТА, нитрилотриуксусная кислота.

### ВВЕДЕНИЕ

Важной проблемой координационной химии является проблема исследования закономерностей образования гетеролигандных полиядерных комплексов. И особенно это важно в тех случаях, когда в координационной сфере находятся несколько ионов металлов и несколько объемных органических лигандов. В этом случае на первый план выходят вопросы взаимного влияния металлов и лигандов и их совместимости в внутренней координационной сфере. В таких системах наряду с моноядерными гетеролигандными комплексами наибольший интерес представляют би- и полиядерные гетеролигандные комплексы. Образование этих комплексов обусловлено тем, что полидентатный лиганд в ряде случаев не реализует полностью свою дентатность во внутренней координационной сфере одного центрального иона-комплексобразователя. Именно поэтому, моноядерный комплекс выступает в качестве своеобразного металлохелатного лиганда, способного координировать второй ион металла той же или иной природы [1 – 3]. В работах [4 – 6] нами изучены протолитические равновесия в условиях образования моно- и биядерных комплексных соединений, образующихся в тройных системах, содержащих соль никеля(II), этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА,  $\text{Edta}^{4-}$ ), диаминоэтан, дипиридил и другие лиганды.

Целью настоящей работы является установление моделей комплексообразования и расчет констант устойчивости комплексов, образующихся в двойных, а также тройных системах  $\text{Co(II)}\text{-НТА-ЭДТА}$ , содержащих комплексобразователь  $\text{Co(II)}$  и два лиганда, один из которых хелатирующий (НТА), а второй – одновременно и хелатирующий, и мостиковый (ЭДТА). За основу исследования комплексообразования в двойных и тройных системах было принято изменение формы спектров поглощения и величины оптической плотности ( $A$ ) раствора соли  $\text{Co(II)}$  в присутствии ЭДТА и НТА. По виду зависимостей  $A = f(\lambda)$  и  $A = f(\text{pH})$ , полученных для разных систем, можно сделать вывод, что во всех изученных системах процессы комплексообразования протекают в широком диапазоне значений рН. Исследование равновесий в тройных или более сложных системах является весьма проблемной задачей, поскольку во многом зависит от того, каким набором частиц описывается система. В используемых нами для расчета компьютерных программах [7, 8]

вопрос о целесообразности учета той или иной комплексной формы металла или лиганда решался на основе минимизации критерия Фишера, учитывающего расхождения между экспериментальными и расчетными значениями оптических плотностей для каждого компонента системы. Программы с достаточной точностью позволяют оценить параметры равновесной системы, их стехиометрию, а также рассчитать константы равновесия реакций и константы устойчивости комплексов. Первоначально нами были опробованы модели образования комплексов в тройных системах без учета полиядерного гетеролигандного комплексообразования. Сравнивая зависимости  $A = f(\lambda)$  и  $A = f(\text{pH})$  с экспериментальными, были выявлены отклонения, связанные с образованием моно- и полиядерных гетеролигандных комплексов. При расчетах использовали фиксированные литературные данные по константам гидролиза ионов  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$  [9], константам диссоциации ЭДТА [10] и НТА [11], а также константам устойчивости моноядерных гомолигандных комплексов  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$  с ЭДТА и НТА.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование процессов комплексообразования проводили методом спектрофотометрического титрования с использованием специально изготовленной установки с кварцевыми стеклами и толщиной поглощающего слоя 1 см. Такая установка позволяет одновременно создавать и измерять величину pH раствора, определять его оптическую плотность и контролировать температуру опыта. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-2000. В качестве раствора сравнения использовали дистиллированную воду. Активность ионов водорода измеряли на иономере И-160МИ с использованием рабочего электрода ЭС-10601/7 и электрода сравнения ЭСР-10101. Прибор калибровали при помощи стандартных буферных растворов, приготовленных из фиксаналов, и проверяли на стенде УПКП-1. Требуемое значение pH растворов создавали растворами  $\text{NaOH}$  и  $\text{HClO}_4$  марки ЧДА. Постоянство ионной силы ( $I \approx 0,2$ ) поддерживали раствором  $\text{NaClO}_4$  (ЧДА). Исследования проводили при комнатной температуре ( $20 \pm 2$ ) °С. Рабочие растворы сульфатов  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$  готовили растворением солей  $\text{MSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в воде, точную концентрацию ионов металлов в растворе устанавливали комплексонометрически. Растворы ЭДТА и НТА готовили растворением препаратов марки ХЧ в дистиллированной воде. Математическую обработку результатов проводили с помощью программ SPSS [7] и NupSpec [8]. Модели комплексов построены с помощью программы ACD/Labs [12].

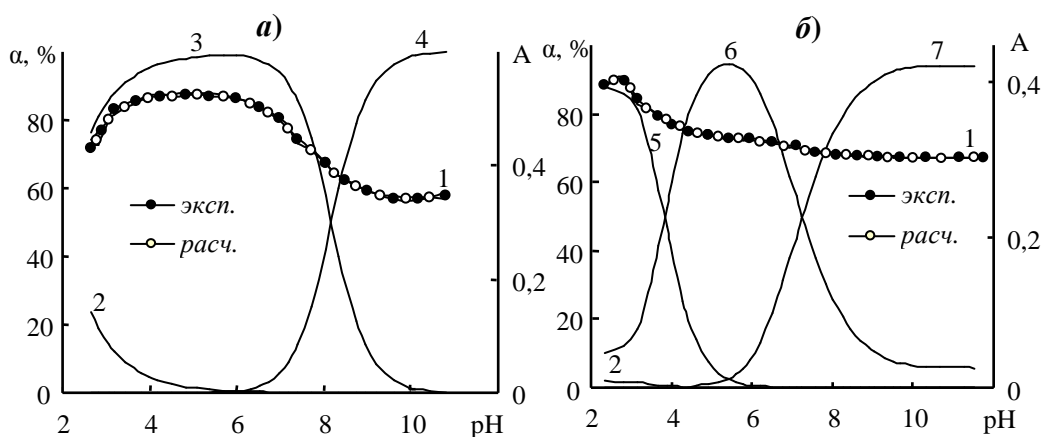
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характер равновесий в исследуемых системах устанавливали путем анализа ЭСП и кривых  $A = f(\text{pH})$ , полученных для различных длин волн в области 500 – 1000 нм в соответствии с выбранной моделью комплексообразования. Во всех случаях модели без учета гетеролигандных полиядерных комплексов в соответствии с критерием Фишера попадают в критическую область. Произведенные расчеты показали, что в каждой из изученных систем необходимо учитывать образование таких комплексов. В ходе расчетов рассматривалось несколько моделей, состоящих из различных наборов частиц:  $[\text{M}(\text{OH})_j]^{2-j}$  ( $j = 0-3$ ),  $[\text{H}_i\text{Edta}]^{i-4}$  ( $i = 0-4$ ),  $[\text{MH}_i\text{Edta}]^{i-2}$  ( $i = 0-3$ ),  $[\text{M}(\text{OH})\text{Edta}]^{3-}$ ,  $[\text{MNt}_n]^{2-3n}$  ( $n = 1-2$ ) и  $[\text{M}_m\text{Nt}_n\text{Edta}]^{2m-3n-4}$  ( $m = 2-3$ ,  $n = 2-3$ ).

Для изучения разнометалльных комплексов необходима информация об однороднометалльных гетеролигандных комплексах  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$ . Состав и устойчивость таких комплексов для  $\text{Ni(II)}$  представлены в работе [13], а двойные и тройные системы для комплексов  $\text{Co(II)}$  были исследованы в данной работе.

Математическая обработка кривых  $A = f(\text{pH})$  для двойных систем  $\text{Co(II)}-\text{НТА}$  и  $\text{Co(II)}-\text{ЭДТА}$  показала, что в исследуемых системах образуются средние моно- и бис-комплексы, а также гидросокомплексы. Сопоставление полученных значений с данными для комплексов никеля(II), установленных в идентичных условиях, показывает, что, как и в случае многих других лигандов, комплексы  $\text{Co(II)}$  менее устойчивые, чем комплексы  $\text{Ni(II)}$ .

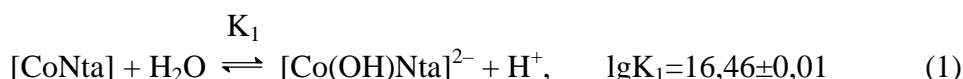
На рис. 1 представлен состав комплексов, образующихся в двойных и тройных системах. Следует отметить, что для образования комплекса состава  $[\text{CoNtaEdta}]^{3-}$  требуется некоторый избыток НТА.



а) для системы  $\text{Co(II)}-\text{НТА}$ ; б) для системы  $\text{Co(II)}-\text{НТА}-\text{ЭДТА}$   
 кривые  $A=f(\text{pH})$  (1),  $\text{Co}^{2+}$  (2),  $[\text{CoNta}]^-$  (3),  $[\text{Co(OH)Nta}]^{2-}$  (4),  $[\text{CoHEdta}]^-$  (5),  $[\text{CoEdta}]^{2-}$  (6),  $[\text{CoNtaEdta}]^{5-}$  (7),  
 $C_{\text{Co}^{2+}} = 2,5 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $\lambda = 490$  нм

**Рис. 1. Зависимость оптической плотности и долей накопления комплексов от pH для двойных (а) и тройных (б) систем**

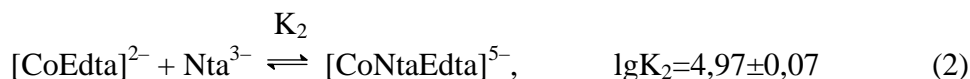
В случае эквивалентного соотношения (1:1) в системе  $\text{Co(II)}-\text{НТА}$  при  $\text{pH} > 6$  комплекс  $[\text{CoNta}]^-$  гидролизует по уравнению:



Максимальная доля накопления гидросокомплекса равна 100 % при  $\text{pH} > 10$  (рис. 1, а).

Комплекс состава 1:1:1 наблюдается при  $\text{pH} > 10$ , хотя начало его формирования происходит при  $\text{pH} > 5$ . В кислой среде преобладают протонированные и средние комплексоны кобальта(II) с ЭДТА.

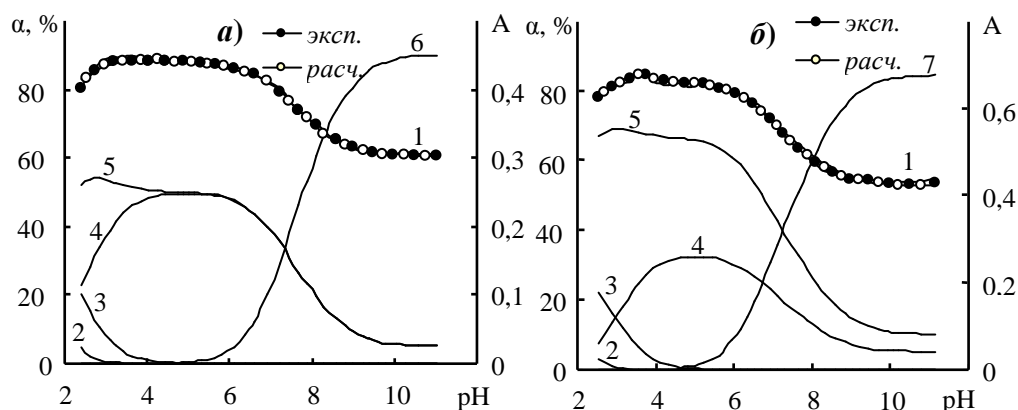
Процесс образования гетеролигандных комплексов происходит по уравнению:



Присоединение НТА к комплексу  $[\text{CoEdta}]^{2-}$ , в котором нет свободных валентностей, возможно только в том случае, если происходит размыкание металлохелатных циклов ЭДТА. Причем в первую очередь размыкаются глициновые циклы. Освобожденные координационные места в комплексе  $[\text{CoEdta}]^{2-}$  занимают анионы  $\text{Nta}^{3-}$ . При соотношении компонентов в системе  $\text{Co(II)}-\text{НТА}-\text{ЭДТА}$  равном 2:2:1 формируется комплекс  $[(\text{CoNta})\text{Edta}(\text{CoNta})]^{6-}$  по уравнению:



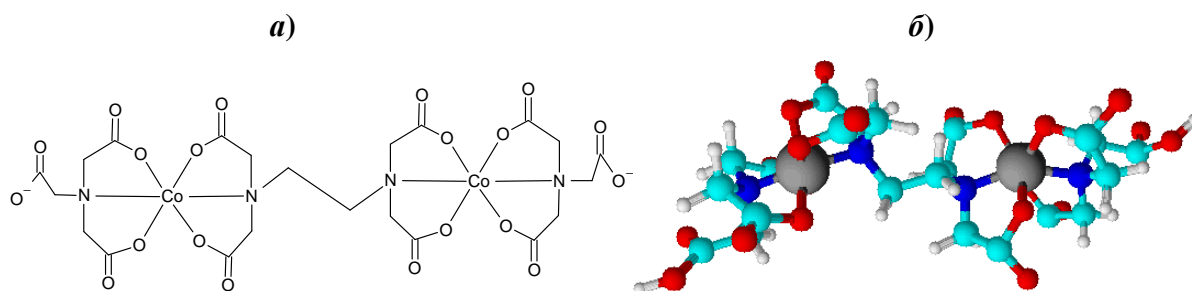
Наибольшая доля накопления этого комплекса достигает 90 %, при  $\text{pH} > 9$ . Для данного соотношения в кислой среде образуется также два средних комплекса составов  $[\text{CoNta}]^-$  и  $[\text{CoEdta}]^{2-}$  ( $\alpha = 50\%$  при  $\text{pH}_{\text{опт}} = 5-6$ ) (рис. 2, а).



а) для состава 2:2:1, б) для состава 3:3:1  
 кривые  $A=f(\text{pH})$  (1),  $\text{Co}^{2+}$  (2),  $[\text{CoHEDta}]^-$  (3),  $[\text{CoEdta}]^{2-}$  (4),  $[\text{CoNta}]^-$  (5),  $[(\text{CoNta})_2\text{Edta}]^{6-}$  (6),  $[(\text{CoNta})_3\text{Edta}]^{7-}$  (7),  
 $C_{\text{Co}^{2+}} = 2,5 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> (а),  $C_{\text{Ni}^{2+}} = 3,75 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> (б),  $\lambda = 490$  нм

**Рис. 2. Зависимость оптической плотности и долей накопления комплексов от pH для тройных систем Co(II)–НТА–ЭДТА**

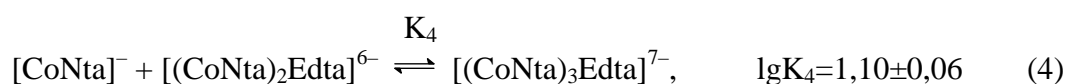
Схематичное строение (а) и модель молекулы комплекса  $[(\text{CoNta})\text{Edta}(\text{CoNta})]^{6-}$  (б), выполненная согласно 3-D оптимизации имеют следующий вид:



Октаэдрические сферы ионов  $\text{Co(II)}$  в двухъядерном комплексе связаны между собой диаминоэтановым мостиком ЭДТА. В каждой из координационных сфер металла атом азота моноаминного комплексона занимает транс-положение к диаминоэтану. Причем одна из глициновых групп каждого из комплексонов занимает экваториальное положение, а вторая аксиальное, аналогично расположению метиленкарбоксильных групп ЭДТА.

Математическая обработка кривых  $A = f(\text{pH})$  при соотношении компонентов 3:3:1 показала, что в кислой среде до  $\text{pH} \approx 4,0$  образуется только этилендиаминтетраацетаты и нитрилтриацетат кобальта мольного состава 1:1. Причем выход последнего составляет порядка 65 %.

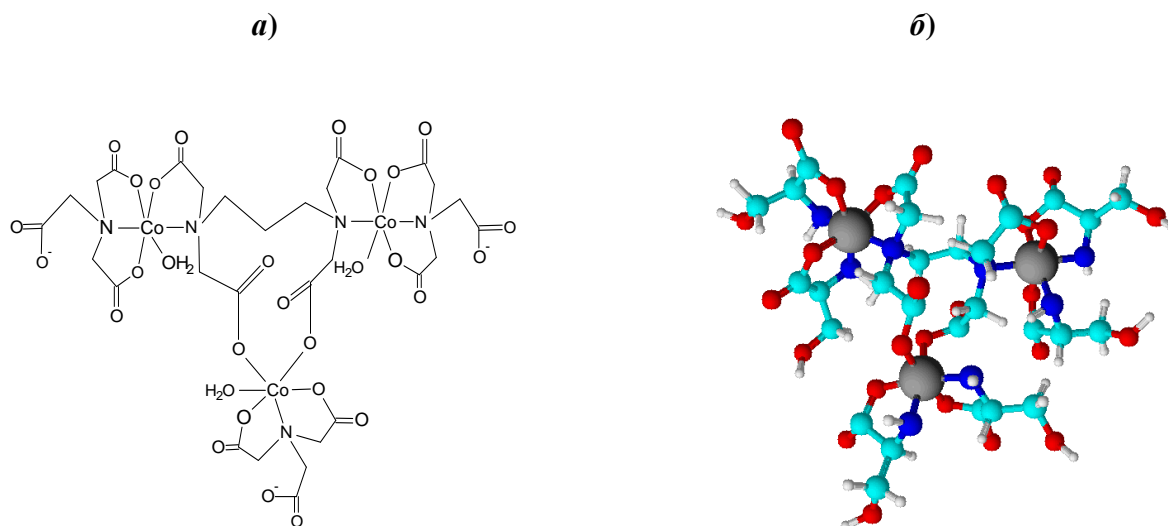
При  $\text{pH} > 5,0$  формируется трехъядерный комплекс  $[(\text{CoNta})_3\text{Edta}]^{7-}$  с максимальной долей накопления 85 % при  $\text{pH} > 10$  (рис. 2, б). Образование этого комплекса вероятно протекает по уравнению:



Координационные сферы двух ионов Co(II) в трехъядерном комплексе связаны между собой диаминоэтановым мостиком комплексона. Третий ион Co(II) присоединяется к комплексу за счет двух ковалентных связей карбоксильных групп ЭДТА.

Октаэдрические сферы всех ионов Co(II) содержат по одной молекуле НТА и одной молекуле воды.

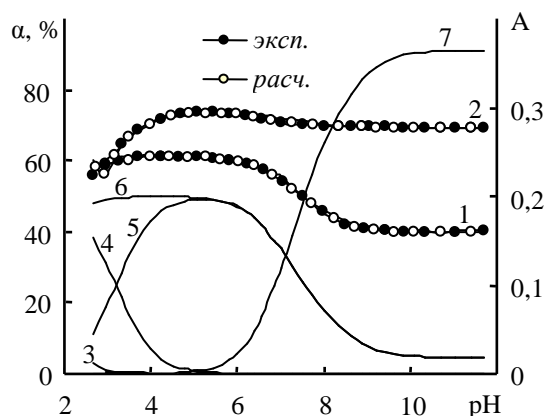
Схематичное строение (а) и модель молекулы комплекса  $[(CoNta)_3Edta]^{7-}$  (б), выполненная в соответствии с 3D-оптимизацией, имеют следующий вид:



Константы устойчивости комплексов кобальта(II) и никеля(II) с НТА и ЭДТА представлены в табл. 1.

Образование гетерополиядерных разнолигандных этилендиаминтетраацетатов Co(II) и Ni(II) в системах Co(II)–Ni(II)–НТА–ЭДТА при мольном соотношении компонентов 1:1:2:1 наблюдается в щелочной среде, в то время как при  $pH < 6$  в основном существуют моноядерные комплексонаты Ni(II) и Co(II) состава  $[NiHEdta]^-$ ,  $[NiEdta]^{2-}$  и  $[CoNta]^-$ . При  $pH > 5$  формируется двухъядерный разнометалльный комплекс с максимальной долей накопления порядка 94 % при  $pH > 10$  (рис. 3).

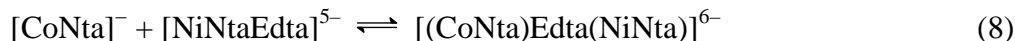
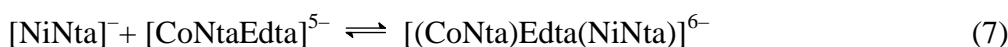
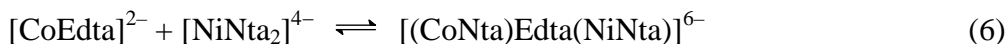
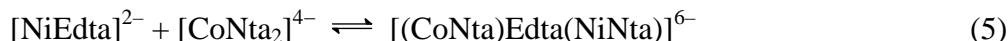
Следует отметить, что величина  $\alpha$  рассчитывалась относительно суммарной концентрации обоих металлов.



кривые  $A=f(pH)$  для  $\lambda=490$  нм (1),  $\lambda=985$  нм (2),  $Co^{2+}$  (3),  $[NiHEdta]^-$  (4),  $[NiEdta]^{2-}$  (5),  $[CoNta]^-$  (6),  $[(CoNta)Edta(NiNta)]^{6-}$  (7),  $C_{Co^{2+}} = C_{Ni^{2+}} = 1,25 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>

**Рис. 3.** Зависимость оптической плотности (A) и долей накопления ( $\alpha$ ) комплексов от pH для системы Co(II)–Ni(II)–НТА–ЭДТА при соотношении 1:1:2:1

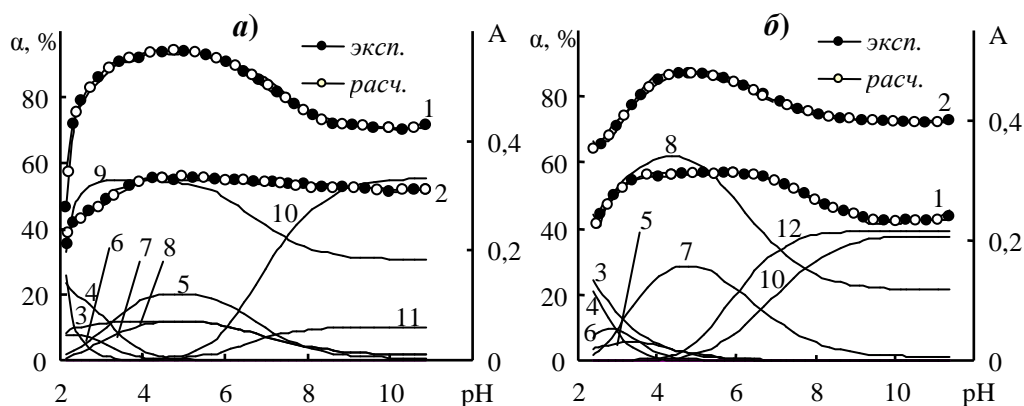
Образование гетеродвухъядерного комплекса может происходить по следующим возможным уравнениям:



Константы равновесия реакций (5) – (8) и константа устойчивости образующегося комплекса представлены в табл. 2.

Октаэдрические сферы  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  в комплексе 1:1:2:1 связаны между собой диаминоэтановым мостиком ЭДТА. Последняя равноценно связывается с каждым ионом металлов трехдентатной иминодиацетатной группой. Ионы  $\text{Nta}^{3-}$  частично донасыщают координационную сферу металлов, образуя пятичленные хелатные циклы.

Положение максимумов в спектре поглощения комплекса  $[(\text{CoNta})\text{Edta}(\text{NiNta})]^{6-}$  близко к таковым для комплексов  $[\text{NiEdta}]^{2-}$  и  $[\text{CoEdta}]^{2-}$ , что косвенно указывает на то, что оба катиона связаны с ЭДТА внутрисферно, а не по типу двойной ионной соли, когда один из металлов образует с ЭДТА нормальный комплексонат с гексадентатной координацией, а второй связан внешнесферно, т.е. типа  $[\text{CoNta}][\text{NiEdta}]^{3-}$ .



а) для состава 2:1:3:1, б) для состава 1:2:3:1

кривые  $A=f(\text{pH})$  для  $\lambda=490$  нм (1),  $\lambda=985$  нм (2),  $\text{Co}^{+2}$  (3),  $[\text{NiHEdta}]^-$  (4),  $[\text{NiEdta}]^{2-}$  (5),  $[\text{CoHEdta}]^-$  (6),  $[\text{CoEdta}]^{2-}$  (7),  $[\text{NiNta}]^-$  (8),  $[\text{CoNta}]^-$  (9),  $[(\text{CoNta})\text{Edta}(\text{NiNta})]^{6-}$  (10),  $[(\text{CoNta})_2\text{Edta}(\text{NiNta})]^{7-}$  (11),  $[(\text{CoNta})\text{Edta}(\text{NiNta})_2]^{7-}$  (12),  $C_{\text{Ni}^{+2}} = 1,25 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> (а),  $C_{\text{Co}^{+2}} = 1,25 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> (б)

**Рис. 4. Зависимость оптической плотности (A) и долей накопления (α) комплексов от pH для системы Co(II)–Ni(II)–НТА–ЭДТА**

Экспериментальная и расчетная кривые  $A = f(\text{pH})$  и долевое распределение комплексов от pH для мольного соотношения компонентов в системе Co(II)–Ni(II)–НТА–ЭДТА равном 2:1:3:1 представлены на рис. 4, а. Из рисунка следует, что в кислой среде в основном преобладают моноядерные комплексы Co(II) и Ni(II) с ЭДТА и НТА, доля накопления которых незначительна. Наибольшее содержание относится к комплексу  $[\text{CoNta}]^-$  ( $\alpha = 55\%$ ,  $\text{pH} = 3-6$ ).

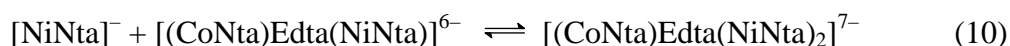
При  $\text{pH} > 5$  формируется два полиядерных комплекса. Первый из них  $[(\text{CoNta})\text{Edta}(\text{NiNta})]^{6-}$  имеет максимальную долей накопления равную 60% при  $\text{pH} > 9$ .

Трехъядерный комплекс образуется в интервале  $8 < \text{pH} < 11$  с очень небольшим выходом (~ 12%).

Константы устойчивости комплексов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  с нитрилотриуксусной кислотой и ЭДТА

Комплекс	$\lg \beta$	
	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$
$[\text{MEdta}]^{2-}$	16,31±0,06	18,61±0,06
$[\text{MHEdta}]^{-}$	18,98±0,02	21,60±0,10
$[\text{MNta}]^{-}$	9,86±0,06	11,38±0,76
$[\text{MNTa}_2]^{4-}$	13,56±0,01	16,34±0,05
$[\text{M}(\text{OH})\text{Nta}]^{2-}$	12,32±0,01	13,95±0,09
$[\text{MNtaEdta}]^{5-}$	21,28±0,01	23,37±0,04
$[(\text{MNta})_2\text{Edta}]^{6-}$	31,68±0,07	38,84±0,07
$[(\text{MNta})_3\text{Edta}]^{7-}$	42,64±0,07	50,21±0,08

Анализ ЭСП раствора, содержащего ионы  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , а также НТА и ЭДТА в мольном соотношении 1:2:3:1 показал, что в такой системе также образуется полиядерный комплекс  $[(\text{CoNta})\text{Edta}(\text{NiNta})]^{6-}$  ( $\alpha_{\text{опт}} = 40\%$  при  $\text{pH} > 10$ ) и трехъядерный гетеролигандный комплекс состава  $[(\text{CoNta})\text{Edta}(\text{NiNta})_2]^{7-}$  ( $\alpha_{\text{опт}} = 41\%$  при  $\text{pH} > 8$ ). Трехъядерные гетеролигандные комплексы возможно образуются по следующим уравнениям:



Константы равновесия реакций (9), (10) и константы устойчивости гетероядерных комплексов  $\text{Co}(\text{II})$  и  $\text{Ni}(\text{II})$  представлены в табл. 2.

Таблица 2

Константы равновесия реакций и константы устойчивости гетеролигандных комплексов  $\text{Co}(\text{II})$  и  $\text{Ni}(\text{II})$ 

Комплекс	Номер уравнения реакции	$\lg K_i$	$\lg \beta$
$[(\text{CoNta})\text{Edta}(\text{NiNta})]^{6-}$	(5)	1,95±0,01	34,12±0,01
	(6)	1,47±0,05	
	(7)	1,46±0,76	
	(8)	0,89±0,07	
$[(\text{CoNta})_2\text{Edta}(\text{NiNta})]^{7-}$	(9)	3,10±0,76	46,16±0,13
$[(\text{CoNta})\text{Edta}(\text{NiNta})_2]^{7-}$	(10)	2,03±0,01	47,53±0,05

Результаты работы показывают, что в при избытке катионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  по отношению к ЭДТА и только в присутствии дополнительного лиганда (НТА) в растворе образуются разнолигандные гомо- и гетерополиядерные комплексы. Это согласуется с полученными нами данными по образованию гомополиядерных комплексов ЭДТА с катионами  $\text{Ni}^{2+}$  и целым рядом других вторичных лигандов, таких как дипиридил, этилендиамин,

аминокислоты, ИДА, ГЭИДА и др. Во всех этих комплексах ЭДТА выступает как структурообразующий три- или бидентатный (по отношению к каждому катиону металла) лиганд, а дальнейшее насыщение координационной емкости катионов происходит за счет вторичных лигандов. Близость электронного строения и ионных радиусов  $\text{Co}^{2+}$  ( $3d^7$ ,  $r = 72$  пм) и  $\text{Ni}^{2+}$  ( $3d^8$ ,  $r = 69$  пм) обуславливает их хорошую совместимость в гетерополиядерных комплексах, устойчивость которых близка к устойчивости соответствующих гомополиядерных комплексов. Роль природы вторичного лиганда в стабилизации этих комплексов ЭДТА вероятно невелика, что доказывается широким спектром таких лигандов, входящих в состав этих комплексов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барханова Н. Н., Фридман А. Я., Дятлова Н. М. Одно- и двухядерные соединения этилендиаминтетраацетатов никеля, кобальта и меди с ионами глицина и оксалата в растворе // Журнал неорганической химии. 1973. Т. 18, № 2. С. 432-435.
2. Барханова Н. Н., Фридман А. Я., Дятлова Н. М. Образование смешанных соединений переходных металлов с этилендиамином и этилендиаминтетрауксусной кислотой // Журнал неорганической химии. 1972. Т. 17, № 11. С. 2982-2988.
3. Фридман А. Я., Барханова Н. Н., Вшивцева О. Е. Образование смешанных полиядерных комплексных соединений никеля(II) и меди(II) с этилендиаминтетраацетат-ионом и бидентатными лигандами в растворе // Журнал неорганической химии. 1981. Т. 26, № 7. С. 1792-1799.
4. Корнев В. И., Булдакова Н. С. Протолитические и координационные равновесия в водных растворах солей никеля(II), этилендиаминтетрауксусной кислоты и диаминоэтана // Химическая физика и мезоскопия. 2012. Т. 14, № 2. С. 285-291.
5. Булдакова Н. С., Корнев В. И., Кропачева Т. Н. Моделирование равновесий в водных растворах солей никеля(II) в присутствии 2,2'-дипиридила // Вестник Удмуртского университета. Физика и химия. 2012. № 4. С. 75-81.
6. Корнев В. И., Булдакова Н. С. Протолитические равновесия в водных растворах этилендиаминтетраацетата никеля(II) и диаминоэтана // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 31, № 8. С. 30-35.
7. Сальников Ю. И., Глебов А. Н., Девятов Ф. В. Полиядерные комплексы в растворах. Казань : Изд-во Казанского университета, 1989. 288 с.
8. Ганс П., Сабатини А., Вакка А. Исследование равновесий в растворе. Определение констант равновесия с Hyperquad пакета программ // Talanta. 1996 Т. 43, № 10. С. 1739-1753.
9. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М. : Химия, 1979. 480 с.
10. Терешин Г. С., Тананаев И. В. Производство растворимости этилендиаминтетрауксусной кислоты // Журнал аналитической химии. 1961. Т. 16, № 5. С. 523-526.
11. El-Sherif A. A. Mixed-ligand complexes of 2-(aminomethyl)benzimidazole palladium(II) with various biologically relevant ligands // Journal of Solution Chemistry, 2006, vol. 35, no. 9, pp. 1287-1301.
12. URL: <http://www.acdlabs.com> (дата обращения 15.03.2016).
13. Корнев В. И., Булдакова Н. С. Протолитические и координационные равновесия в водных растворах комплексов никеля (II) // Журнал неорганической химии. 2015, Т. 60, № 3, С. 453-457.

---

## DIFFERENT LIGANDS HETEROPOLYNUCLEAR ETHYLENEDIAMINE COBALT(II) AND NICKEL(II) IN AQUEOUS SOLUTION OF NITRILOTRIACETIC ACID

Alabdullah Ghusoon Faidhi, Kornev V. I.

Udmurt State University, Izhevsk, Russia

**SUMMARY.** Coordination equilibria in ternary systems containing cobalt(II) salt, ethylenediaminetetraacetic (EDTA) and nitrilotriacetic acid (Nta) were investigated by absorption spectrophotometry at various molar ratios of reagents and at a wide pH- range. Mathematical treatment of obtained data allowed to evaluate the existence of a variety of complex species in solutions and to choose those which were sufficient to describe the experimental results. It was determined the stoichiometry in binary and ternary systems polynuclear Complexones composition (Co(II)-HTA-EDTA) (2:2:1, 2:4:1, 3:6:1, 4:8:1), as well as the pH of their existence and stability constants. Also studied hetero polynuclear complexes in the system Co (II)-Ni (II)-HTA-EDTA 1:1:2:1, 1:2:3:1 and 2:1:3:1. Presents the possible structures of the complexes formed. Methods of mathematical modeling by studying the absorption spectra of complex parts, as well as the dependency  $A = f(\text{pH})$  and  $A = f(\lambda)$  revealed the formation of mononuclear complexes of the composition:  $[\text{CoEdta}]^{2-}$  ( $\lg\beta = 16.31 \pm 0.06$ ),  $[\text{CoNta}]^{4-}$  ( $\lg\beta = 9.86 \pm 0.06$ ),  $[\text{CoNta}_2]^{4-}$  ( $\lg\beta = 13.56 \pm 0.01$ ),  $[\text{Co}(\text{OH})\text{Nta}]^{2-}$



( $\lg\beta = 12.95 \pm 0.01$ ),  $[\text{CoNtaEdta}]^{5-}$  ( $\lg\beta = 19.93 \pm 0.04$ ), as well as binuclear Complexes composition:  $[(\text{CoNta})\text{Edta}(\text{NiNta})]^{6-}$  ( $\lg\beta = 34.12 \pm 0.01$ ), and tetranuclear  $[(\text{CoNta})_2\text{Edta}(\text{NiNta})]^{7-}$  ( $\lg\beta = 46.16 \pm 0.13$ ) and  $[(\text{CoNta})\text{Edta}(\text{NiNta})_2]^{7-}$  ( $\lg\beta = 47.53 \pm 0.05$ ). In assessing the balance properly consider Fisher's criteria. All received constants are valid for a temperature of  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$  and the ionic strength of the solution is  $I \approx 0.2$  ( $\text{NaClO}_4$ ).

**KEYWORDS:** cobalt (II), complex compounds, Complexon, ligand, stability constant, spectrophotometry, EDTA, nitrilotriacetic acid.

## REFERENCES

1. Barhanova N. N., Fridman A. Ja., Djatlova N. M. Odn- i dvujadernye soedinenija jetilendiamintetraacetatov nikelja, kobal'ta i medi s ionami glicina i oksalata v rastvore [Mono- and binuclear compounds of nickel, cobalt and copper ethylenediaminetetraacetates with glycine and oxalate ions in solution]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1973, vol. 18, no. 2, pp. 432-435.
2. Barhanova N. N., Fridman A. Ja., Djatlova N. M. Obrazovanie smeshannyh soedinenij perehodnyh metallov s jetilendiaminom i jetilendiamintetrauksusnoj kislotoj [Formation of mixed transition metal compounds with ethylenediamine and ethylenediaminetetraacetic acid]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1972, vol. 17, no. 11, pp. 2982-2988.
3. Fridman A. Ja., Barhanova N. N., Vshivceva O. E. Obrazovanie smeshannyh polijadernyh kompleksnyh soedinenij nikelja(II) i medi(II) s jetilendiamintetraacetat-ionom i bidentatnymi ligandami v rastvore [Formation of mixed polynuclear complex compounds of nickel (II) and copper (II) with ethylenediaminetetraacetate ion and bidentate ligands in solution]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1981, vol. 26, no. 7, pp. 1792-1799.
4. Kornev V. I., Buldakova N. S. Protoliticheskie i koordinacionnye ravnovesija v vodnyh rastvorah solej nikelja(II), jetilendiamintetrauksusnoj kisloty i diaminojetana [Protolytic and coordination equilibria in aqueous solutions of nickel(II) salts, ethylenediaminetetraacetic acid and diaminoethane]. *Himicheskaja fizika i mezoskopija*, [Chemical physics and mesoscopy], 2012, vol. 14, no. 2, pp. 285-291.
5. Buldakova N. S., Kornev V. I., Kropacheva T. N. Modelirovanie ravnovesij v vodnyh rastvorah solej nikelja(II) v prisutstvii 2,2'-dipiridila [Modeling of equilibria in aqueous solutions of nickel(II) salt in the presence of 2,2'-dipyridyl]. *Vestnik Udmurtskogo universiteta. Fizika. Himija* [Bulletin of Udmurt University. Physics. Chemistry], 2012, vol. 4, pp. 75-81.
6. Kornev V. I., Buldakova N. S. Protoliticheskie ravnovesija v vodnyh rastvorah jetilendiamintetraacetata nikelja(II) i diaminojetana [Protolytic equilibria in aqueous solutions of nickel(II) salts, ethylenediaminetetraacetic acid and diaminoethane]. *Butlerovskie soobshhenija* [Butlerov Communications], 2012, vol. 31, no. 8, pp. 30-35.
7. Sal'nikov Ju. I., Glebov A. N., Devjatov F. V. Polijadernye komplekсы v rastvorah [Polynuclear complexes in solutions]. Kazan: Publ. Kazan. un-ta, 1989. 288 p.
8. Gans P., Sabatini A., Vacca A. Investigation of equilibria in solution. Determination of equilibrium constants with the Hyperquad suite of programs. *Talanta*, 1996, vol. 43, no. 10, pp. 1739-1753.
9. Lur'e Ju. Ju. *Spravochnik po analiticheskoj himii* [Handbook of Analytical Chemistry]. Moscow: Himija Publ., 1979. 480 p.
10. Tereshin G. S., Tananaev I. V. Proizvedenie rastvorimosti jetilendiamintetrauksusnoj kisloty [The solubility product of ethylenediaminetetraacetic acid]. *Journal of Analytical Chemistry*, 1961, vol. 16, no. 5, pp. 523-526.
11. El-Sherif A. A. Mixed-ligand complexes of 2-(aminomethyl)benzimidazole palladium(II) with various biologically relevant ligands. *Journal of Solution Chemistry*, 2006. vol. 35. no. 9. pp. 1287-1301.
12. URL: <http://www.acdlabs.com> (accessed Mart 15, 2016).
13. Buldakova N. S., Kornev V. I. Proteoliticheskie i koordinacionnye ravnovesija v vodnyh rastvorah kompleksonatov nikelja(II) [Proteolytic and coordination equilibrium in aqueous solutions Complexes nickel(II)]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, vol. 60, no. 3, pp. 453-457.

---

Алабдулла Гусун Файди, аспирант УдГУ, e-mail: [ghusoon82@gmail.com](mailto:ghusoon82@gmail.com)

Корнев Виктор Иванович, доктор химических наук, профессор кафедры фундаментальной и прикладной химии УдГУ, тел. (3412)91-64-34, e-mail: [nah@uni.udm.ru](mailto:nah@uni.udm.ru)