

Ю.К. ГАПОН, асп., НТУ «ХПИ»,

Н.Д. САХНЕНКО, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

М.В. ВЕДЬ, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

Т.А. НЕНАСТИНА, канд. техн. наук, доц., ХНАДУ, Харьков

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА (II)

Потенциометрическим методом изучено комплексообразование Co(II) с цитратом натрия, дифосфатом калия, динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$). Установлен состав монолигандных комплексов кобальта (II) при различных соотношениях концентраций комплексообразователя и лигандов. Рассчитаны значения констант нестойкости комплексов. Показана перспективность их использования при разработке электролитов для нанесения покрытий кобальтом, а также бинарными и тернарными сплавами кобальта с тугоплавкими металлами.

Ключевые слова: потенциометрия, координационное число, константа нестойкости, комплексообразование, кобальт, ЭДТА, цитрат-ион, монолигандный комплекс.

Введение. В последние годы электрохимическое осаждение сплавов кобальта стремительно развивается, что обусловлено их высокими противокоррозионными, прочностными, каталитическими и магнитными свойствами таких покрытий [1, 2]. Среди сплавов на основе кобальта на данный момент известно большое количество бинарных (Co-Mo , Co-Ni , Co-Cr и др.) и тройных (Fe-Co-Ni , Co-Mo-P , Ni-Co-V и др.), свойства и области промышленного применения которых существенно различаются. Особый интерес представляют сплавы с металлами, которые почти невозможно осадить из водных растворов в чистом виде - вольфрамом, молибденом, цирконием, ниобием и др., но при определенных условиях можно соосадить с кобальтом и другими металлами подгруппы железа [3].

Для осаждения бинарных и тернарных сплавов кобальта с вольфрамом и молибденом чаще используют электролиты на основе цитратных, хлоридно-цитратных, дифосфатных и дифосфатно-цитратных комплексов. Так же известно, что добавление в состав электролитической ванны ЭДТА способствует увеличению содержания в сплаве тугоплавких компонентов [4].

Установление констант нестойкости комплексов играет важную роль в обосновании выбора лиганда, а также определении состава электролита и со-

© Ю.К. Гапон, Н.Д. Сахненко, М.В. Ведь, Т.А. Ненастина, 2014

отношения компонентов при нанесении покрытий сплавами. Целенаправленное сочетание лигандов может способствовать в одних случаях упрочнению всех связей и образованию смешанных комплексов, превосходящих монолигандные по прочности, в других – образованию интермедиатов, диссоциация которых протекает с заметным торможением, в-третьих – отсутствию совместной координации молекул вообще.

Таким образом, наличие информации об ионных равновесиях в растворах электролитов, а также их количественных характеристиках является непременным условием гибкого управления процессом формирования покрытий с заданного состава и структуры.

Несмотря на многочисленные исследования, химия кобальта по-прежнему представляет самостоятельный теоретический интерес в области координационных соединений, а к комплексным соединениям он поддерживается их практической значимостью. Поэтому несомненный интерес представляют моно- и полилигандные комплексы кобальта, перспективные для использования в гальванотехнике, сведения о константах нестойкости которых либо разноречивы, либо отсутствуют вообще.

Методика эксперимента. Состав цитратных (Cit^{3-}), дифосфатных ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) и ЭДТА ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) комплексов кобальта исследовали потенциометрическим методом [5]. Растворы готовили из реактивов квалификации «ч.д.а.». Значения констант нестойкости комплексов K_n определяли по результатам потенциометрии растворов, в которых концентрация Co(II) составляла $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а концентрацию лигандов варьировали в пределах $5 \cdot 10^{-3} \dots 10^{-1}$ моль/л. Постоянную ионную силу ($I_c=1$) раствора поддерживали введением Na_2SO_4 .

Значения равновесных потенциалов E_p регистрировали высокоомным вольтметром В7-35. Электролитический контакт между отделениями ячейки осуществляли при помощи солевого мостика, заполненного насыщенным раствором хлорида калия.

Кислотность растворов контролировали рН-метром-милливольтметром рН-673М со стеклянным электродом ЭСЛ-63-07.

Использовали средние значения потенциалов, которые находили по данным пяти параллельных измерений. Все измерения выполнялись при температуре (25 ± 1) °С.

Экспериментальные результаты и обсуждение. Константу нестойкости моноядерного комплекса кобальта рассчитывали как:

$$K_H = \frac{[Co^{2+}] \cdot [L]^n}{[CoL_n]} \quad (1)$$

где $[Co^{2+}]$, $[L]^n$, $[CoL_n]$ – равновесные концентрации свободных ионов кобальта (II), частиц лиганда и комплекса соответственно, моль/л; n – число координированных лигандов.

Из анализа зависимостей равновесного потенциала кобальта от концентрации лигандов в растворе (рисунок) следует, что при увеличении $C(P_2O_7^{4-})$, $C(Cit^{3-})$ и $C(H_2Y^{2-})$ электрод облагораживается, т.е. концентрация ионов $Co(II)$ уменьшается за счет связывания их в комплекс.

Отметим, что при соотношении концентраций $C(P_2O_7^{4-})/C(Co^{2+}) \geq 10$ на зависимости $E - \lg C(P_2O_7^{4-})$ наблюдается перегиб, указывающий на изменение состава комплексного соединения.

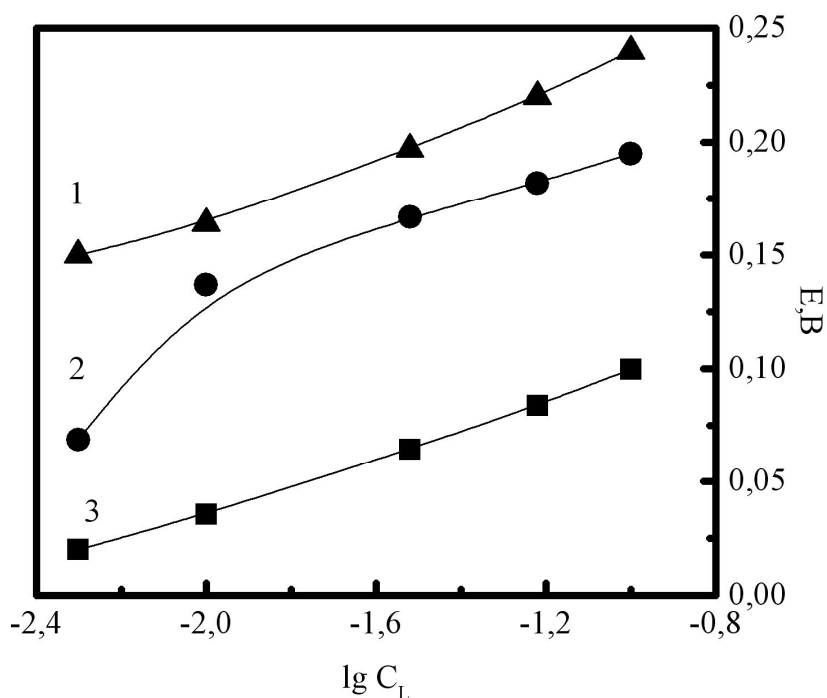


Рис. 1 – Зависимость равновесного потенциала индикаторного электрода от концентрации H_2Y^{2-} (1), $P_2O_7^{4-}$ (2) и Cit^{3-} -ионов (3).

При избытке в растворе лиганда неизвестными величинами в уравнении (1) являются n и $[Co^{2+}]$. Равновесную концентрацию свободных ионов комплексообразователя можно рассчитать по уравнению Нернста [6] с использованием экспериментально измеренных значений E_p .

Комплексон натриевой соли ЭДТА-кислоты ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) вследствие удачного сочетания и взаимного расположения в молекуле донорных центров является одним из наиболее эффективно действующих хелатов, нашедших широкое применение в гальванотехнике.

По результатам расчета ионных равновесий в растворах динатриевой соли ЭДТА-кислоты ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) с использованием ступенчатых констант диссоциации [7] следует, что в нейтральной среде преобладают анионы H_2Y^{2-} .

По мере увеличения рН раствора образуются моно- и депротонированные ионы HY^{3-} и Y^{4-} , причем последние доминируют в сильно щелочной среде при $\text{pH} > 11$. По этой причине в слабокислой среде при $\text{pH} = 4 \div 5$ в присутствии избытка лиганда следует ожидать формирования комплекса кобальта вида $\text{Co}(\text{H}_2\text{Y}^{2-})_n^{2-2n}$.

Значения констант нестойкости (табл. 1), рассчитанные по изменению равновесного потенциала электрода при варьировании концентрации лиганда, находятся в хорошем соответствии с литературными данными [8, 9], что свидетельствует о корректности предложенных подходов. В источнике [8] значения $\text{pK}_n = \lg \beta$ приведены для растворов с ионной силой 0,1.

Таблица 1 – Константы нестойкости комплексных соединений кобальта

Лиганд	Состав комплекса	рН	K_n (эксп)	pK_n	Литература
Cit^{3-}	$\text{Co}(\text{Cit})_2^{4-}$	6,5 ÷ 7,5	$5 \cdot 10^{-6}$	5	[8]
				1,2 ÷ 8	[9]
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{Co}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$	7,5 ÷ 9,3	$1,8 \cdot 10^{-9}$	7,2	[8]
				4,05 ÷ 7,2	[9]
H_2Y^{2-}	$\text{Co}(\text{H}_2\text{Y}^{2-})_2^{2-}$	4,2 ÷ 5,4	$2,14 \cdot 10^{-10}$	16,31	[8]
				9,15 ÷ 16,5	[9]

Таким образом, по результатам изучения комплексообразования в системах $\text{Co}^{2+} - \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{Co}^{2+} - \text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3^{3-}$, $\text{Co}^{2+} - \text{H}_2\text{Y}^{2-}$ рассчитаны значения констант нестойкости монолигандных комплексов кобальта, которые представляются наиболее перспективными для практического применения.. Полученные результаты создают предпосылки к разработке электролитов для нанесения покрытий кобальтом и его сплавами, а отработанная методика может быть использована для установления констант нестойкости смешанных полилигандных комплексов.

Список литературы: 1. Цынцару Н.И. Состав, структура и коррозионные свойства покрытий сплавов Co-W, полученных электроосаждением при использовании постоянного тока / [Н.И. Цын-

цару, С.С. Белевский, Г.Ф. Володина, В.С. Кублановский] // Электронная обработка материалов. – 2007. – № 5. – С. 9 – 15. **2.** Gomez E. Electrodeposited Cobalt – Molybdenum Magnetic Materials / E. Gomez, E. Pellicer, E. Valles // J. Electroanal. Chem. – 2001. – Vol. 517. – P. 109 – 116. **3.** Гапон Ю.К. Особливості електроосадження потрійних сплавів кобальту / [Ю.К. Гапон, М.О. Козяр, М.В. Ведь, М.Д. Сахненко] // Хімічні проблеми сьогодення: VII Всеукраїнської наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю, 17-20 бер. 2014 р.: тези доп. – Донецьк, 2014. – С. 111. **4.** Сидельникова С.П. Электрохимическое получение Со-Мо покрытий из цитратных растворов, содержащих ЭДТА: состав, структура, микромеханические свойства / [С.П. Сидельникова, Г.Ф. Володина, Д.З. Грабко, А.И. Дукусар] // Электронная обработка материалов. – 2007. – № 6. – С. 4 – 9. **5.** Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов / В.И. Кравцов. – Л.: Химия, 1985. – 208 с. **6.** Васильев В.П. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа / В.П. Васильев. – М.: Дрофа, 2002. – 384 с. **7.** Дятлова Н.М. Комплексоны и комплексонаты металлов / Н.М. Дятлова, В.Я.Темкина, К.И. Попов. – М.: Химия, 1988.– 544 с. **8.** Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1971. – 228 с. **9.** Sillen L.G. Stability constants of Metal ion Complexes / L.G. Sillen, A.E. Martell. – London.: Chem. Soc., 1964. – 865 p.

Bibliography (transliterated): **1.** Synkaru N.I. Sostav, struktura i korrozionnye svojstva pokrytij splavov Co-W, poluchennyh elektroosazhdeniem pri ispol'zovanii postojannogo toka (The composition, structure and properties of coatings corrosive alloys Co-W, obtained by electrodeposition using a DC) / [N.I. Synkaru, S.S. Belevskij, G.F. Volodina, V.S. Kublanovskij] // Elektronnaja obrabotka materialov. – 2007. – № 5. – S. 9 – 15. (in Russian). **2.** Gomez E. Electrodeposited Cobalt – Molybdenum Magnetic Materials / E. Gomez, E. Pellicer, E. Valles // J. Electro-anal. Chem. – 2001. – Vol. 517. – P. 109 – 116. **3.** Gapon Ju.K. Osoblivosti elektroosazhdennja potrijnih splaviv kobal'tu (Features electrodeposition of cobalt ternary alloys) / [Ju.K. Gapon, M.O. Kozjar, M.V. Ved', M.D.Sahnenko] // Himichni problemi s'ogodennja: VII Vseukraïns'koï nauk. konf. studentiv, aspirantiv i molodih uchenih z mizhnarodnoju uchastju, 17-20 ber. 2014 r.: tezy dop. – Doneck, 2014. – S. 111.(in Ukrainian). **4.** Sidel'nikova S.P. Elektrohimicheskoe poluchenie Co-Mo pokrytij iz citratnyh rastvorov, sodержashhih EDTA: sostav, struktura, mikromehanicheskie svojstva (Electrochemical preparation of Co-Mo coatings from citrate solutions containing EDTA: composition, structure, micromechanical properties) / [S.P. Sidel'nikova, G.F. Volodina, D.Z. Grabko, A.I. Dikusar] // Jelektronnaja obrabotka materialov. – 2007. – № 6. – S. 4 – 9. (in Russian). **5.** Kravcov V.I. Ravnovesie i kinetika jelektrodnyh reakcij kompleksov metallov (Equilibrium and kinetics of electrode reactions of metal complexes) / V.I. Kravcov. – Leningrad.: Himija, 1985. – 208 s. (in Russian). **6.** Vasil'ev V.P. Analiticheskaja himija. Fiziko-himicheskie metody analiza (Analytical Chemistry. Physico-chemical methods of analysis) / V.P. Vasil'ev. – Moscow: Drofa, 2002. – 384 s. (in Russian). **7.** Djatlova N.M. Kompleksony i kompleksonaty metallov (Chelators and metal complexonates) / N.M. Djatlova, V.Ja.Temkina, K.I. Popov. – Moscow: Himija, 1988. – 544 s. (in Russian). **8.** Lur'e Ju.Ju. Spravochnik po analiticheskoi himii (Handbook of analytical chemistry) / Ju.Ju. Lur'e. – Moscow: Himija, 1971. – 228 s. (in Russian). **9.** Sillen L.G. Stability constants of Metal ion Complexes / L.G. Sillen, A.E. Martell. – London.: Chem. Soc., 1964. – 865 p.

Поступила (Received) 20.10.14