

Как видно из результатов экспериментов, ионы  $d$ -элементов использованные в качестве модифицирующих добавок к дигидродифосфату, показали себя как эффективные ингибиторы коррозии стали. На основе указанных вышефактов можно предположить, что механизм защитного действия модифицированных фосфатов обусловлены сорбционными процессами на поверхности стальной пластины в связи с образованием дифосфатных комплексных соединений, вследствие подавления процесса гидролиза.

## References

1. *Niyazbekova A.B.* Influence of the salts  $d$ -element on stability in water polyphosphate: Avtoref. ... of the chemical sciences. — Almaty, 1997.
2. *Kamalova G.S.* Interaction hydro- and dihydrodiphosphate with salt manganese, cobalt, copper and zinc: Avtoref. ... of the chemical sciences. — Almaty, 1999.
3. *Prodan E.A., Prodan L.I., Ermolenko N.F.* Tripolyphosphates and their using. — Minsk, 1969. — 533 p.
4. *Kuanysheva G.S., Niyazbekova A.B., Dauletкалиева S.S.* The study of the processes complexformation in system  $\text{TiOSO}_4\text{-Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$  // Youth and science: reality and future: Materials of III International scientifically-practical conference. — Nevinnomyssk. — P. 131–133.
5. The GUEST 9.506–87 (SE SEV 5733–86) Inhibitors to corrossions metal in water-oil ambience.
6. *Lurie Y.Y.* Analytical chemistry industrial drainage of water. — M.: Chemistry, 1984. — 448 p.

УДК 543.226:546.221

Изучение процессов комплексообразования в системе  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-CrCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ Studying of complexformation processes in system  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-CrCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ Куанышева Г.С.<sup>1</sup>, Ниязбекова А.Б.<sup>2</sup>, Даулеткалиева С.С.<sup>2</sup><sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы;<sup>2</sup>Западно-Казахстанский государственный университет им. М.Утемисова, Уральск

Потенциометриялық және молярлы катынас әдістерімен  $\text{Cr}^{3+}$  ионымен модифицирленген  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  комплекстүзілу процесі зерттелді. Жаңа заттың тұрақтылық константасын және құрамын анықтау мақсатында берілген жүйелердің  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-CrCl}_3\text{-H}_2\text{O}$  химиялық және физикалық-химиялық сараптамалары жүргізілді. Сараптама нәтижелерінен есептеулер алынды. УК-спектроскопиялық сараптама нәтижелері бойынша түзілген кешеннің қанығу диаграммасы құрылып, лиганд саны, тұрақсыздық константасы анықталды.

Complexform  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  modified with ions  $\text{Cr}^{3+}$  potentiometrically find method of molarn relations was studied. According to the UV-spectroscopical analysis for investigational systems the diadramms of saturation were built. To determine the constant and structure of the substance the chemical and physical chemical analysis of the investigated systems  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-CrCl}_3\text{-H}_2\text{O}$  was dane. The calculations from the analysis results were given. The standard energy of formation, the ligoide number complexe in solution were calculated.

В настоящее время изучению комплексообразования в растворах уделяется большое внимание. Известно много публикаций, рассматривающих комплексообразование  $d$ -элементов в водных и водно-органических растворах с органическими и неорганическими лигандами [1–3], но до настоящего времени малоизученными являются комплексы дифосфатов с металлами. В литературных источниках [4, 5] приведены данные по изучению процессов комплексообразования дифосфат-иона с двухвалентными металлами  $d$ -ряда потенциометрическими методами. Интерес к изучению данных процессов связан с их свойством ингибировать коррозию стали в водных и водно-солевых коррозионных средах.

В настоящей работе представлены результаты исследования синтеза комплексов трехвалентного хрома с дифосфатом в водном растворе при концентрации  $10^{-3}$  моль/л. Идентификация полученных веществ проводилась потенциометрическими, спектрофотометрическими и расчетными методами.

### Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ взяты  $\text{CrCl}_3$  (ч.д.а.) и синтезированный по известной методике [6] хорошо растворимый дигидрофосфат натрия  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (ч.д.а.), идентификация которых проводилась химическими и физико-химическими (ИКС и РФА) методами, их результаты соответствуют данным, приведенным в литературе.

Для исследования готовили серии растворов по методу молярных отношений, предложенному в [7, 8]. Согласно этому методу концентрация вещества-комплексобразователя  $\text{CrCl}_3$  во всех системах берется постоянной — 0,001 моль/л, а концентрация лиганда  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  изменяется в диапазоне от 0,001 до 0,009 моль/л. Для поддержания ионной силы применяли 0,1 н. раствор нитрата калия.

С целью наблюдения общей картины изменения рН проводилось потенциметрическое титрование раствора хлорида хрома раствором дигидрофосфата натрия. Концентрации исходного титруемого вещества и рабочего раствора дигидрофосфата натрия рассчитывались таким образом, чтобы определенный этап титрования по количественному соотношению компонентов соответствовал выше названным сериям растворов. Потенциметрическое титрование проводили с помощью цифрового иономера «Анион-4100». Систему калибровали по буферным растворам. Точность измерения рН  $\pm 0,01$ .

Изучаемые водные системы исследованы УФ-спектрофотометрией на спектрофотометре «Jasco-7850» в кварцевых кюветках толщиной 10 мм. По значениям интенсивности спектров поглощения строилась диаграмма насыщения и определялись количественные соотношения компонентов и состав образуемого комплекса по методике, предложенной в литературе [7].

Общую константу нестойкости образовавшихся в системах комплексных соединений и среднее лигандное число вычисляли по методам, предложенным в работе [9], с использованием ниже приведенных уравнений (1)–(3)

$$n = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}] + [\text{ML}]} = \frac{K_1 [\text{M}][\text{L}]}{[\text{M}] + K_1 [\text{M}][\text{L}]} = \frac{K_1 [\text{L}]}{K_1 [\text{L}] + 1}, \quad (1)$$

$$K_1 [\text{L}] = \frac{n}{1-n}, \quad (2)$$

последнее можно записать как

$$\lg \frac{n}{1-n} = \lg K_1 + \lg [\text{L}]. \quad (3)$$

График зависимости  $\lg[n/(1-n)]$  от  $\lg[\text{L}]$  выражается прямой линией. Ее тангенс угла наклона равен 1, и в точке, где  $\lg[n/(1-n)] = 0$ ,  $\lg K_1 = -\lg[\text{L}]$ .

Стандартное значение энергии Гиббса считали по формуле (4), по значениям ЭДС, полученным в процессе потенциметрического титрования раствора соли хрома раствором дигидрофосфата натрия. Далее они использовались в качестве дополнительного метода для подтверждения значения равновесной константы образовавшихся в системе новых веществ:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E = -RT \ln \beta. \quad (4)$$

Для определения условий образования комплексов проводили изменение рН подкислением до рН = 1 и рН = 2. Количественно равновесные концентрации образовавшихся в растворе комплексных соединений рассчитаны и по результатам химического анализа.

### Результаты и обсуждение

Известно, что трехвалентный хром в водном растворе присутствует в виде изомеров шести-координированного аквакомплекса. Введение в раствор с содержанием аквакомплекса хрома (III) дигидрофосфата натрия приводит к частичной замене молекул воды в координационной сфере хрома на кислый дифосфат-ион. При этом есть вероятность, что образующиеся в системе  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{--CrCl}_3\text{--H}_2\text{O}$  комплексы протонированные и протекание процесса комплексообразования идет лучше при низких значениях рН. Этим и объясняется возникновение между спектрами поглощения исходных веществ дигидрофосфата натрия, расположенного ближе к видимой области: длин волн 178 нм (рис. 1, пики слева), 301,5 нм (новый пик). Результаты расчетов, а также нахождение пиков поглощения как исходного вещества хлорида хрома (III), так и образованного во всех системах  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{--CrCl}_3\text{--H}_2\text{O}$  нового соединения в ультрафиолетовой области спектра указывают на то, что

они являются комплексными. Полученное в изучаемых системах новое соединение имеет смешанно-лигандный состав.

С целью определения состава и константы устойчивости нового вещества были сделаны неоднократные химические и физико-химические анализы изучаемых  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-CrCl}_3\text{-H}_2\text{O}$  систем и проведены по их данным расчеты (табл.).

Т а б л и ц а

Данные для расчета констант устойчивости серии растворов при  $\text{pH} = 1$  и  $\text{pH} = 2$ 

$\text{Me}^+ / \text{P}_2\text{O}_5$	Введено, моль/л		Найдено, моль/л		$\lg[L]$	$\text{pH}$	$n$	$\lg \frac{n}{n-1}$	Интенсивность поглощения, $A$	$\lg \beta$ общая
	$C_M$	$C_L$	$[M^+]$	$[L]$						
1:1	0,001	0,001	0,0024	0,000002	-5,70	1,00	2,70	-0,19	0,790	11,0
1:2	0,001	0,002	0,0007	0,000006	-5,25		2,55	-0,22	0,744	
1:3	0,001	0,003	0,0009	0,000040	-4,33		2,80	-0,20	0,750	
1:4	0,001	0,004	0,0010	0,000180	-3,75		3,80	-0,13	0,753	
1:5	0,001	0,005	0,0027	0,000420	-3,37		1,65	-0,40	0,752	
1:6	0,001	0,006	0,0041	0,001200	-2,90		1,35	-0,58	0,751	
1:7	0,001	0,007	0,0040	0,002500	-2,60		1,10	-0,30	0,756	
1:8	0,001	0,008	0,0008	0,000360	-3,50		5,70	-0,10	0,762	
1:9	0,001	0,009	0,0024	0,000560	-3,25		3,50	-0,15	0,762	
1:1	0,001	0,001	0,00097	0,000030	-4,50	2,00	1,15	-0,85	0,168	10,5
1:2	0,001	0,002	0,00189	0,000056	-4,25		0,55	-0,08	0,176	
1:3	0,001	0,003	0,00060	0,000100	-4,50		4,50	-0,11	0,220	
1:4	0,001	0,004	0,00390	0,000320	-3,50		5,50	-0,09	0,200	
1:5	0,001	0,005	0,00480	0,000100	-3,00		4,60	-0,11	0,155	
1:6	0,001	0,006	0,00540	0,003200	-2,50		5,00	-0,10	0,121	
1:7	0,001	0,007	0,00600	0,002500	-2,60		2,95	-0,18	0,119	
1:8	0,001	0,008	0,00740	0,001700	-2,75		2,90	-0,13	0,115	
1:9	0,001	0,009	0,00770	0,005600	-2,25		4,20	-0,12	0,110	

Количество образуемых в системах  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-CrCl}_3\text{-H}_2\text{O}$  комплексных соединений неодинаково, и, как уже отмечалось выше, при  $\text{pH} = 1$  больше, чем при  $\text{pH} = 2$ , об этом свидетельствуют и интенсивности поглощения УФ-спектров  $A$  (табл., рис. 1).

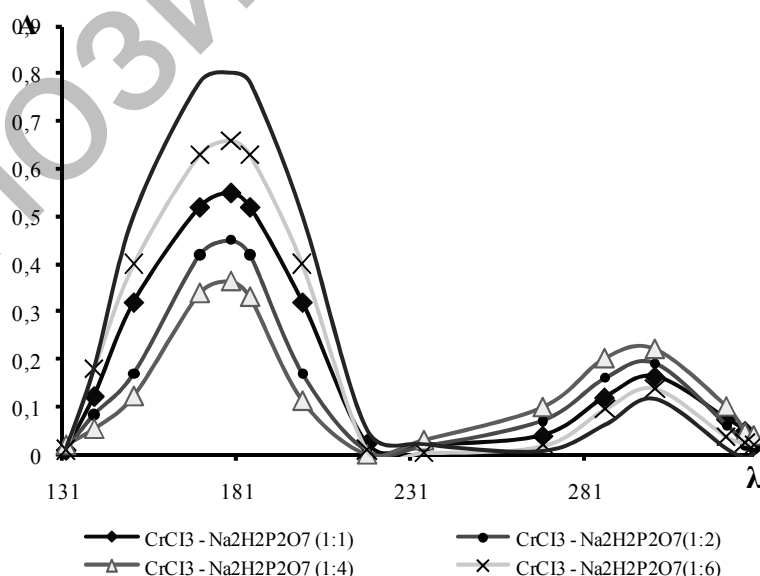


Рис. 1. УФ-спектры поглощения  $\text{CrCl}_3$  (пики слева) и систем  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-CrCl}_3\text{-H}_2\text{O}$  (пики справа) при  $\text{pH} = 1$

Для того чтобы убедиться, что образованное вещество является другим комплексным соединением, а не изомером аквакомплекса хрома, были сняты спектры поглощения холостого раствора хлорида хрома с поддержанием применяемых в эксперименте рН. Спектры поглощения холостых систем без подкисления, а также при рН = 1 и рН = 2 соответствуют пику поглощения хлорида хрома, найденному при длине волны 178 нм.

По результатам сравнения интенсивности поглощения  $A$  для пиков, полученных одновременно в изучаемых системах, можно сделать вывод о материальном балансе процесса реакции. Уменьшение пика поглощения  $A$  хлорида хрома (рис. 1, пики слева) соответствует обратному процессу — увеличению пика поглощения хром-дифосфатных систем (рис. 1, пики справа). Количественно ионы хрома, введенные в раствор, частично переходят в состав смешанно-лигандного дифосфатного комплекса, и, как следствие, происходит уменьшение интенсивности поглощения  $A$  хлорида хрома.

Из диаграммы (рис. 2), построенной по значениям интенсивности поглощения в зависимости от соотношения компонентов системы  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-CrCl}_3\text{-H}_2\text{O}$  видно, что наибольшее количество образуемого в системе комплекса приходится на соотношение 1:4. Именно при данном соотношении компонентов создаются наиболее благоприятные условия для образования нового комплексного предположительно смешанно-лигандного соединения.

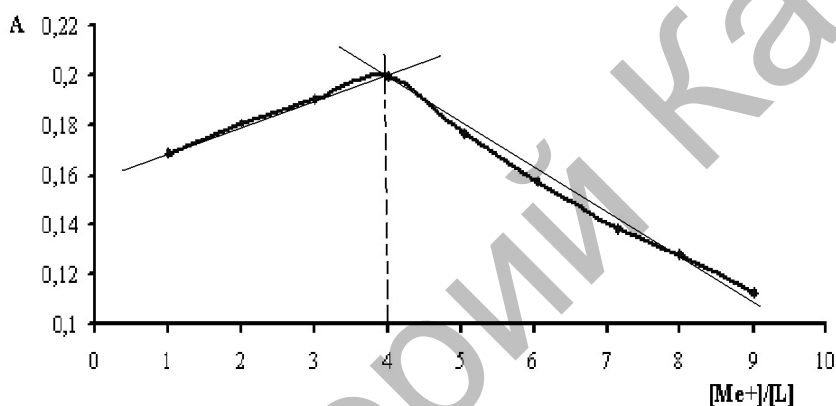


Рис. 2. Диаграмма зависимости интенсивности поглощения от соотношения металла и лиганда в системе  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-CrCl}_3\text{-H}_2\text{O}$

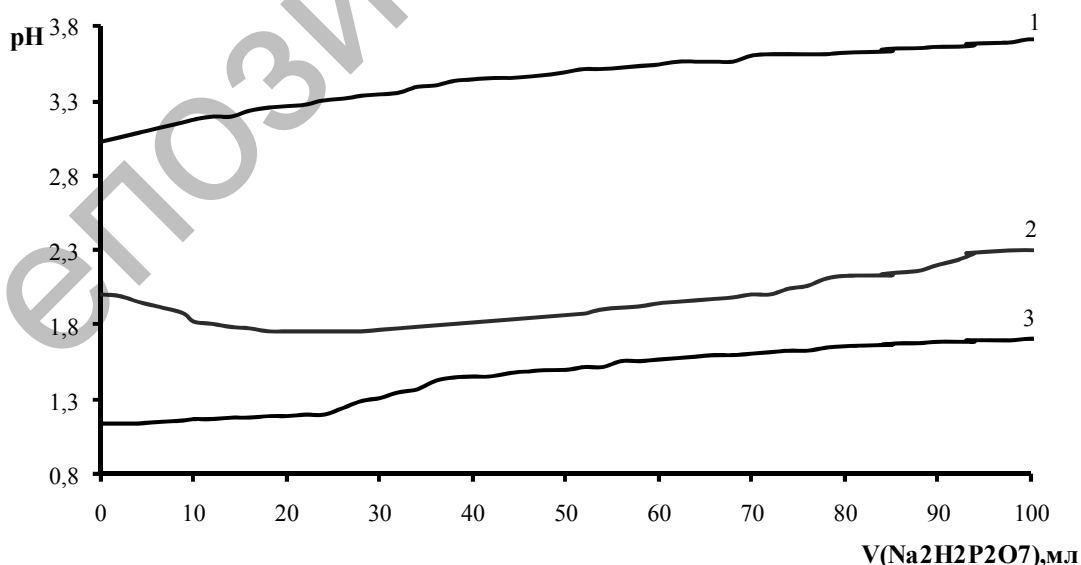


Рис. 3. Потенциометрическое титрование раствора хлорида хрома раствором дигидродифосфата натрия: кривая 1 — без подкисления; кривая 2 — при рН = 2; кривая 3 — при рН = 1

Ход кривых 1, 2, 3 рН титрования растворов соли хлорида хрома раствором дигидродифосфата натрия, представленных при различных рН (рис. 3), свидетельствует о постепенном повышении рН вследствие увеличения концентрации свободных ионов натрия и гидроксид-ионов в результате непрерывного протонирования лиганда, характерного для имеющего место в растворе процесса комплексообразования. Титрование при рН=2 имеет кривую с небольшим падением вначале и дальнейшим подъемом без буферности. Подобный ход кривых титрования присущ комплексообразовательному процессу, как указано в источнике [8], вследствие непрерывного процесса протонирования. Падения рН или резкие скачки при титровании являются признаками перемены, вызванными структурным перестраиванием компонентов системы.

Согласно расчетным данным для образовавшегося в системе  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-CrCl}_3\text{-H}_2\text{O}$  вещества лигандное число по дифосфату  $n = 2$  и общее лигандное число  $n = 4$ , следовательно, образуемый в системе комплекс вполне может быть смешанно-лигандным. Протонированный дифосфат-ион при этом может вызвать изменение геометрической структуры аквакомплекса хрома — из октаэдрической в квадратную. Это комплексное соединение предположительно может иметь состав  $\text{Na}[\text{Cr}(\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ , для него рассчитаны значения стандартной  $-4989,8$  кДж/моль и среднеатомной энергии образования Гиббса  $-155,9$  кДж/моль, а также константа устойчивости  $\lg \beta = 10,8\text{-}11,0$ .

### References

1. *Egorov N.B., Eremin L.P. and others.* Study thiosulfate-thiourea complex lead // Journal of inorganic chemistry. — 2008. — Vol. 53. — № 1. — P. 123.
2. *Seylhanova G.A.* Rules of processes of complexformation of  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ions with polyethylenediamines // Herald treasury. Series chemical. — 2004. — № 4(36). — P. 195.
3. *Alex V.G., Samuylova I.S.* Complexformation in system nickel (II)-glycin- $\beta$ -lactams antibiotics // Coordinational chemistry. — 2007. — Vol. 33. — № 12. — P. 930.
4. *Niyazbekova A.B.* Influence of the *d*-element salts on polyphosphate stability in water: Avtoref. ... of the chemical sciences. — Almaty, 1997.
5. *Kamalova G.S.* Interaction hydro- and dihydrodiphosphate with salts of manganese, cobalt, copper and zinc: Avtoref ... of the chemical sciences. — Almaty, 1999.
6. *Brucloncz R., Chum H.U. and Goretzhi H.* // Clastech. Ber. — 1976. — № 49. — P. 211; 1979. — № 51. — P. 1.
7. *Bulatov M.I., Kalinkin I.P.* Practical manual photometric method of the analysis. 5 publishing conversion. — Leningrad: Khimia, 1986. — 432 p.
8. *Boca M., Nadipal I.* Chemistry balance reaction complexform. — M.: Mir., 1992.
9. *Meytis L.* Introduction to course of the chemical balance. The translation from english. — M.: Mir, 1984.