

УДК 541.12.03:541.127:541.66  
DOI: 10.23885/2500-0640-2017-13-1-25-28

## СВЯЗЬ КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ С ТЕМПЕРАТУРОЙ ДЕБАЯ МЕТАЛЛА-КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ

© 2017 г. Л.Д. Попов<sup>1</sup>, С.А. Бородкин<sup>1</sup>, В.Я. Хентов<sup>1</sup>, В.В. Семченко<sup>2</sup>,  
Ю.Н. Ткаченко<sup>1</sup>, С.И. Левченков<sup>3</sup>

**Аннотация.** Существует прямая связь некоторых физических свойств простых веществ (*s*-элементов I и II групп) периодической системы элементов с характеристической температурой Дебая твердого тела. Выявлена связь валентных колебаний неорганических и комплексных соединений с температурой Дебая металла. Установлена хорошая корреляция силовых постоянных и частот валентных колебаний химического соединения с температурой Дебая металла. Скорость донорно-акцепторного взаимодействия ртути, кадмия, цинка, кобальта и железа в прямом синтезе комплексных соединений при взаимодействии с салицилаланилином в диметилформамиде находится в надежной корреляции с температурой Дебая металла. Изучена зависимость констант устойчивости комплексных соединений от температуры Дебая металла-комплексобразователя на примере взаимодействия *s*-элементов I и II групп периодической системы с 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислотой. Отмечена высокая надежность корреляционных зависимостей для металлокомплексов такого типа. Выявлена прямая связь межатомных расстояний, энергии диссоциации, энергии Ван-дер-Ваальса галогенидов *s*-элементов I группы с температурой Дебая металла. Для комплексных соединений *p*- и *d*-элементов с некоторыми органическими кислотами наблюдается аналогичная зависимость константы устойчивости комплексных соединений от температуры Дебая металла с коэффициентами корреляции, близкими к единице.

**Ключевые слова:** скорость реакции, металл-комплексобразователь, температура Дебая, корреляционная зависимость.

### THE RELATIONSHIP BETWEEN THE STABILITY CONSTANTS OF THE COMPLEXES AND THE DEBYE TEMPERATURE OF THE METAL-COMPLEXING AGENT

L.D. Popov<sup>1</sup>, S.A. Borodkin<sup>1</sup>, V.Ya. Khentov<sup>2</sup>, V.V. Semchenko<sup>2</sup>,  
Yu.N. Tkachenko<sup>1</sup>, S.I. Levchenkov<sup>3</sup>

**Abstract.** There is a direct correlation between some physical properties of *s*-elements in groups I and II of the periodic system and characteristic Debye temperature of a solid state. A link between stretching vibrations of inorganic and complex compounds and the Debye temperature of the metal was found. There is a good correlation between force constants and frequencies of stretching vibrations of the chemical compounds and the Debye temperature of the metal. The speed of donor-acceptor interaction of mercury, cadmium, zinc, cobalt and iron with salicylanilide in dimethylformamide in the direct synthesis of complex compounds is also in good correlation with the Debye temperature of the metal. The dependence of stability constants of complex compounds on the Debye temperature of the metal-complexing agent in the interaction of *s*-elements of I and II groups of the periodic system with 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid was studied. High reliability of correlation dependences for metal-complexes of this type was noted. The direct dependence between interatomic distances, dissociation energy, Van der Waals energy of halides of the I group *s*-elements and the Debye temperature of the metal was revealed. For complex compounds of *p*- and *d*-elements with some organic acids a similar dependence of the stability constants of complex compounds on the Debye temperature of metals with correlation coefficients close to a unity is observed.

**Keywords:** reaction rate, metal-complexing, Debye temperature, correlation dependence.

<sup>1</sup> Южный федеральный университет (Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7, e-mail: ldpopov@mail.ru

<sup>2</sup> Южно-Российский государственный политехнический университет им. М.И. Платова (Platov South-Russian State Polytechnic University, Novocherkassk, Russian Federation), Российская Федерация, 346428, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132, e-mail: vkhentov@mail.ru

<sup>3</sup> Южный научный центр Российской академии наук (Southern Scientific Centre, Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41, e-mail: physchem@yandex.ru

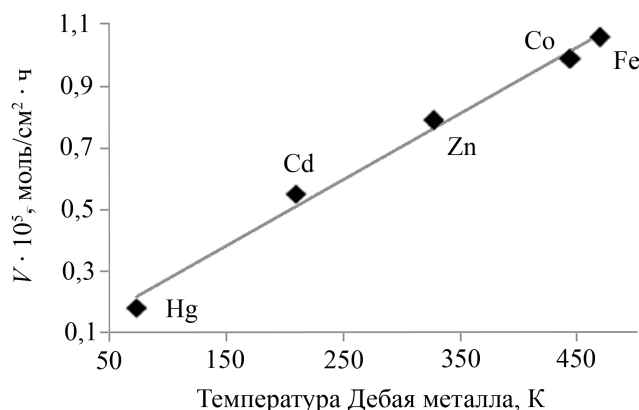


Рис. 1. Зависимость скорости донорно-акцепторного взаимодействия ( $V$ ) от температуры Дебая металла;  $R = 0,996$

Fig. 1. The dependence of the rate of donor-acceptor interaction ( $V$ ) on the Debye temperature of the metal;  $R = 0.996$

## ВВЕДЕНИЕ

Температура Дебая – температура, при которой возбуждаются все моды (набор характерных для колебательной системы типов гармонических колебаний) в данном твердом теле. Дальнейшее увеличение температуры не приводит к появлению новых мод колебаний, а лишь ведет к увеличению амплитуд уже существующих. Также температура Дебая является физической константой вещества, характеризующей многие свойства твердых тел – теплоемкость, электропроводность, теплопроводность, уширение линий рентгеновских спектров и др.

Ранее нами была показана зависимость некоторых физических свойств простых веществ ( $s$ -элементов I и II групп) периодической системы химических элементов с характеристической температурой Дебая твердого тела [1] и выявлена связь валентных колебаний неорганических и комплексных соединений с температурой Дебая металла [2]. Также была установлена корреляция силовых постоянных и частот валентных колебаний химического соединения с температурой Дебая металла [3].

Характеристическая температура Дебая является также важной интегральной характеристикой твердого тела, и она должна оказывать прямое влияние на кинетические характеристики в процессе химического взаимодействия твердого тела с жидким реагентом, главным образом донорно-акцепторного взаимодействия металла с лигандом в процессе прямого синтеза комплексных соединений.

Например, как было показано нами ранее [4], скорость донорно-акцепторного взаимодействия ртути, кадмия, цинка, кобальта и железа в прямом

синтезе комплексных соединений при взаимодействии с салицилальанилином в диметилформамиде находится в надежной корреляции с температурой Дебая металла (рис. 1).

Можно ожидать наличия прямой зависимости констант устойчивости комплексных соединений [5] от температуры Дебая металла-комплексобразователя.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Мы изучили зависимость констант устойчивости комплексных соединений от температуры Дебая металла-комплексобразователя на примере взаимодействия  $s$ -элементов с 1-гидроксиэтилендифосфоновой кислотой. На рисунке 2 показана зависимость константы устойчивости комплексных соединений  $s$ -элементов I группы периодической системы ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ), а на рисунке 3 – зависимость константы устойчивости комплексных соединений  $s$ -элементов II группы периодической системы ( $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) с 1-гидроксиэтилендифосфоновой кислотой от температуры Дебая металла.

Необходимо отметить высокую надежность корреляционных зависимостей. Это обстоятельство характерно для  $s$ -элементов при изучении и других параметров – физических свойств простых веществ, энергии связи элементов, инфракрасных спектров [1–4]. Отмечена надежная связь меж-

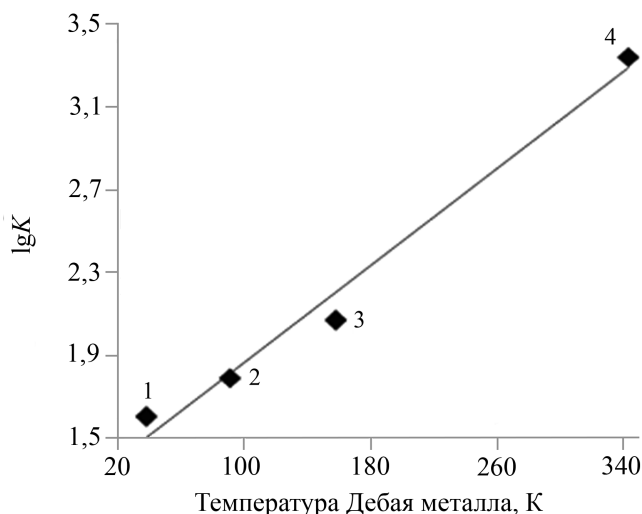


Рис. 2. Зависимость константы устойчивости комплексов ( $\lg K$ )  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  с 1-гидроксиэтилендифосфоновой кислотой от температуры Дебая металла;  $R = 0,990$

Fig. 1. The dependence of the stability constants of the complexes ( $\lg K$ )  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  with 1-hydroxyethylenediphosphonic acid on the Debye temperature of the metal;  $R = 0.990$

атомных расстояний, энергии диссоциации, энергии Ван-дер-Ваальса галогенидов *s*-элементов I группы с температурой Дебая металла [6].

Учитывая хорошие результаты для *s*-элементов, мы решили исследовать такой тип зависимости для *p*- и *d*-элементов. Как оказалось, и в случае комплексов этих элементов соблюдается аналогичная зависимость константы устойчивости комплексных соединений от температуры Дебая металла с коэффициентами корреляции, близкими к единице (табл. 1).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

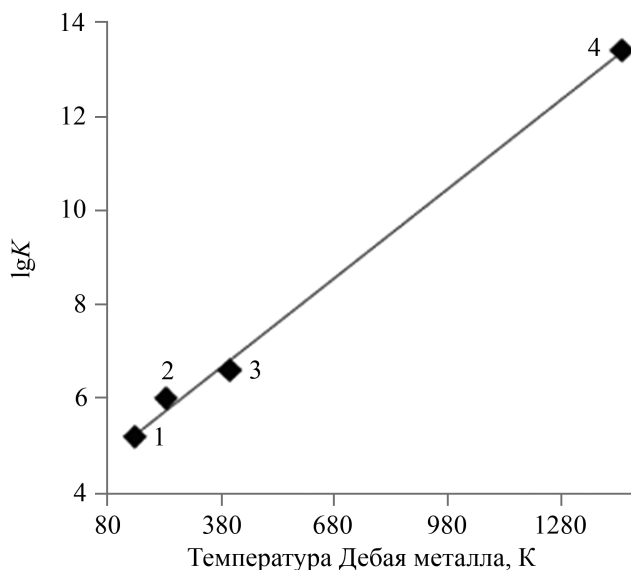
Таким образом, мы установили, что для металлокомплексов *s*-, *p*- и *d*-элементов на основе органических кислот наблюдается прямая зависимость устойчивости комплексных соединений от важнейшего параметра твердого тела – характеристической температуры металла-комплексобразователя.

Работа выполнена в рамках реализации Государственного задания на 2016 г. № 007-01114-16 ПР 0256-2014-0009.

**Таблица 1.** Зависимость константы устойчивости комплексных соединений *p*- и *d*-элементов на основе органических кислот от температуры Дебая металла. *R* – коэффициент корреляции

**Table 1.** The dependence of the stability constants of complex compounds *p*- and *d*-elements based on organic acids on the Debye temperature of the metal. *R* – correlation coefficient

Ион металла Metal ion	Лиганд Ligand	Состав комплекса Complex composition	Корреляционная зависимость Correlation dependence	<i>R</i>
Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	метилиминодиуксусная кислота methyliminodiacetic acid	ML	lgK = 21,9854 – 0,0315Θ	0,940
Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>		ML <sub>2</sub>	lgK = 31,1929 – 0,038Θ	0,850
Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup>	<i>o</i> -гидроксифенилиминодиуксусная кислота <i>o</i> -hydroxyphenyliminodiacetic acid	ML	lgK = 5,5436 + 0,0128Θ	0,820
Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup>			lgK = 4,9707 + 0,0134Θ	0,980
Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup>	<i>o</i> -hydroxyphenyliminodiacetic acid	MHL	lgK = 2,3936 + 0,0051Θ	0,790
Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup>			lgK = 2,1311 + 0,0054Θ	0,990
Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	нитрилтриуксусная кислота nitriлотriacetic acid	ML	lgK = 22,9834 – 0,0285Θ	0,830
Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>		ML <sub>2</sub>	lgK = 27,383 – 0,0284Θ	0,780
Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup>	этилендиамин-N,N,N',N'-тетра-уксусная кислота ethylenediamine-N,N,N',N'-tetraacetic acid	ML	lgK = 27,9062 – 0,0272Θ	0,770
Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup>			lgK = 29,3125 – 0,0308Θ	0,987
Al <sup>3+</sup> , Ga <sup>3+</sup> , In <sup>3+</sup> , Tl <sup>3+</sup>		[ML]	lgK = 36,0597 – 0,048Θ	0,865
Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	этилидентетратиотетрауксусная кислота ethylidenetetraatotetraacetic acid	ML	lgK = 12,0452 – 0,0194Θ	0,890
Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	1-гидроксиэтилендифосфоновая кислота 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid	ML	lgK = 9,789 – 0,0013Θ	0,820
Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>			lgK = 21,1744 – 0,0267Θ	0,910
Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>			lgK = 22,2106 – 0,0285Θ	0,990



**Рис. 3.** Зависимость константы устойчивости комплексов (lgK) Be<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> с 1-гидроксиэтилендифосфоновой кислотой от температуры Дебая металла; *R* = 0,999

**Fig. 3.** The dependence of the stability constants of the complexes (lgK) Be<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> with 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid on the Debye temperature of the metal; *R* = 0.999

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хентов В.Я., Гасанов В.М. 2015. О связи физических свойств простых веществ с их характеристической температурой. *Инженерно-физический журнал*. 88(3): 729–732.
2. Khentov V.Ya., Semchenko V.V., Hussain H.H. 2015. Connection of valency vibrations of inorganic and complex compounds with metal Debye temperature. *European Journal of Analytical and Applied Chemistry*. 2: 46–48.
3. Khentov V.Ya., Hussain H.H., Semchenko V.V. 2015. Interrelations of valence fluctuation frequencies and force constants with the Debye temperature of a chemical compound metal. *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*. 5–6: 154–156.
4. Хентов В.Я., Великанова Л.Н., Семченко В.В., Слабинская А.Б. 2007. Извлечение металлов из техногенного сырья. *Журнал прикладной химии*. 80(7): 1057–1063.
5. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. 1988. *Комплексоны и комплексоны металлов*. Москва, Химия: 544 с.
6. Хентов В.Я. 2014. Связь основных параметров кристаллов галогенидов s-элементов I группы с температурой Дебая металла. В кн.: *Перспективы развития научных исследований в 21 веке: сборник материалов 4 международной научно-практической конференции (Махачкала, 28 февраля 2014 г.)*. Махачкала, Апробация: 12–14.
- characteristic temperature. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 88(3): 756–759. doi: 10.1007/s10891-015-1247-x
2. Khentov V.Ya., Semchenko V.V., Hussain H.H. 2015. Connection of valency vibrations of inorganic and complex compounds with metal Debye temperature. *European Journal of Analytical and Applied Chemistry*. 2: 46–48.
3. Khentov V.Ya., Hussain H.H., Semchenko V.V. 2015. Interrelations of valence fluctuation frequencies and force constants with the Debye temperature of a chemical compound metal. *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*. 5–6: 154–156.
4. Khentov V.Ya., Velikanova L.N., Semchenko V.V., Slabinskaya A.B. 2007. Recovery of metals from raw materials of industrial origin. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 80(7): 1027–1031. doi: 10.1134/S1070427207070014
5. Dyatlova N.M., Temkina V.Ya., Popov K.I. 1988. *Kompleksony i kompleksony metallov*. [The chelators and complexonates of metals]. Moscow, Khimiya: 544 p. (In Russian).
6. Khentov V.Ya. 2014. [The relationship between the main parameters of the halides crystals of the s-elements in group I and the Debye temperature of the metal]. In: *Perspektivy razvitiya nauchnykh issledovaniy v 21 veke: sbornik materialov 4 mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii. [Prospects of development of scientific research in the 21<sup>st</sup> century: collection of materials of the 4<sup>th</sup> international scientific-practical conference (Makhachkala, Russia, 28 February 2014)]*. Makhachkala, Aprobatsiya: 12–14. (In Russian).

## REFERENCES

1. Khentov V.Ya., Gasanov V.M. 2015. On the relationship between physical properties of elementary substances and their

Поступила 22.12.2016