

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МЕДИ В МОДЕЛЬНОМ РАСТВОРЕ

Т.В. Бобрик

Бурное развитие промышленности вызвало существенное изменение химического состава (в том числе и содержания тяжелых металлов) различных природных объектов: почв, растений, атмосферных осадков, речных, морских, природных вод.

Формы нахождения и локализация микроэлементов-металлов в почвах зависят от их химических форм, унаследованных от материнской породы, либо от тех, в которых они поступают в почву. Механизмы связывания тяжелых металлов в почвах многообразны и меняются в зависимости от состава почв, их реакционной способности и окислительно-восстановительных условий.

Концентрация меди в почвенных растворах, выделенных различными способами из разных почв, колеблется от 3 до 135 мкг/л, что соответствует 0,047-2,125 мкмоль/л. Суммарная растворимость катионных и анионных форм меди зависит от кислотности почв (для Беларуси pH почв колеблется от 3 до 7), она понижается при pH около 7-8. При pH ниже 7 наиболее существенные формы меди – это продукты гидролиза $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ и $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+}$, при pH выше 8 становятся важными анионные оксикомплексы меди: $[\text{Cu}(\text{OH})_3]^-$ и $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$. Доля комплексов с нитратом, хлоридом и сульфатом в почвенных растворах незначительна [1].

В ходе своей деятельности человек нарушает естественное распределение химических элементов в природе. В нарастающих масштабах происходит процесс, который можно охарактеризовать как металлический пресс на биосферу.

Биологическая доступность растворенных форм меди зависит в основном от молекулярной массы комплексов меди и ее суммарного количества. Медь присутствует как в составе эпизимов, имеющих жизненно важные функции для метаболизма растений. Она играет значительную роль в фотосинтезе, дыхании, перераспределении углеводов, восстановлении и фиксации азота, метаболизме протеинов и клеточных стенок. Медь влияет на проницаемость сосудов ксилемы для воды, контролируя баланс влаги; контролирует образование ДНК и РНК, и ее дефицит заметно тормозит репродуктивное образование [1]. Вместе с железом медь необходима и для процесса вретворения, и для переноса кислорода, и для организации движения электронов в процессе метаболизма [2].

Поглощение же больших количеств меди человеком приводит к болезни Вильсона, при этом избыток меди откладывается в мозговой ткани, печени, поджелудочной железе и миокарде. В результате недостаточного поступления микроэлемента увеличивается печень, поражается нервная ткань. Дефицит этого элемента часто наблюдается у младенцев, питающихся

ся молоком (в нем медь практически отсутствует), что вызывает анемию [3]. Бондарев Л.Г. [4] отмечает, что при малых концентрациях металла в почве (6-15 мг/кг) возможна анемия и заболевания костной системы, а избыток (более 60 мг/кг) – поражает печень, вызывает желтуху. Как видим, медь играет важную роль в функционировании различных живых и неживых объектов в связи с ее способностью к комплексообразованию.

Прогнозирование форм накопления, существования и миграции меди возможно с помощью моделирования. Нами было рассмотрено образование гидроксокомплексов меди в модельном растворе (интервал концентраций гидроксогрупп был выбран с учетом pH почв Беларуси). Расчет выхода каждого комплекса [5] целесообразно проводить с использованием функции закомплексованности:

$$F = 1 + \sum ([An]^i / K_{нi}), \quad \text{тогда } C_{\text{м}} = [Me^{2+}] \cdot F,$$

где $[Me^{2+}]$ – общее содержание металла в растворе.

Выход комплекса $MeAn_i$ – это отношение его равновесной концентрации к сумме концентраций комплексов, включающей $[Me^{2+}]$:

$$\alpha_i = [An]^i / K_{нi} \cdot F.$$

Математическая модель процессов комплексообразования меди в растворе, содержащем ионы OH^- , включает в себя следующие уравнения:



$$K_{н1} = 1,00 \cdot 10^{-7}; \quad K_{н2} = 2,09 \cdot 10^{-14}; \quad K_{н3} = 1,00 \cdot 10^{-17}; \quad K_{н4} = 3,16 \cdot 10^{-19};$$

$$C_{Cu} = [Cu^{2+}] + [CuOH]^+ + [Cu(OH)_2] + [Cu(OH)_3]^- + [Cu(OH)_4]^{2-};$$

$$C_{An} = [OH^-] + [CuOH]^+ + 2 [Cu(OH)_2] + 3 [Cu(OH)_3]^- + 4 [Cu(OH)_4]^{2-}.$$

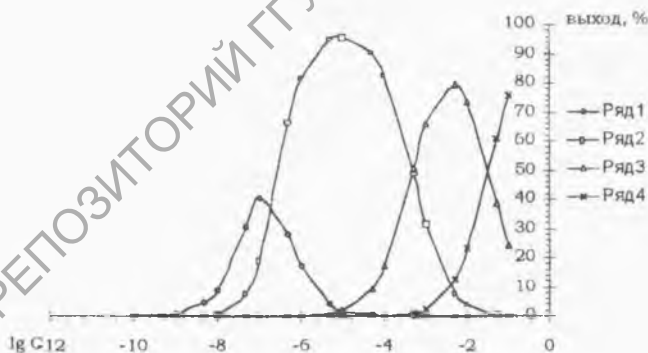


Рисунок – Диаграмма выходов гидроксокомплексов меди в модельном растворе. Ряд 1 – выход $[CuOH]^+$; ряд 2 – выход $[Cu(OH)_2]$; ряд 3 – выход $[Cu(OH)_3]^-$; ряд 4 – выход $[Cu(OH)_4]^{2-}$.

На исследуемом интервале концентраций лиганда максимальный выход наблюдается для $[Cu(OH)_2]$ (96,0 %) при концентрации $[OH^-] = 10^{-5}$ моль/л. Так как $K_{н} [Cu(OH)_2]$ очень малая величина ($2,09 \cdot 10^{-14}$), то данный

комплекс будет неподвижным. При снижении pH раствора (т.е. уменьшении концентрации лиганда $[\text{OH}^-]$) начинают преобладать комплексы $[\text{Cu}(\text{OH})_3]$ и $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$. Все гидроксокомплексы меди представляют собой непостоянные формы. Их выход сильно зависит от pH раствора, однако имеет достаточно большие значения.

Следует учесть, что выход гидроксокомплексов меди в модельных растворах будет отличаться от почвенных рассолов, где металл находится в окружении множества лигандов. Концентрация последних влияет на выход определенного комплекса в зависимости от термодинамических условий. Поэтому вероятность образования комплексов следует рассматривать с привлечением термодинамических расчетов.

Литература:

1. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989 г. – 439 с.
2. Николаев Л.А. Металлы в живых организмах – М.: Просвещение, 1986 г. – 127 с.
3. Каплан Б.Я., Карпов А.Ю., Филимонов Л.Н. Методы анализа высокочистых веществ – М.: Мир, 1987 – 141 с.
4. Бондарев Л.Г. Микроэлементы – благо и зло – М.: Знание, 1984 г. – 144 с.
5. Костромина Н.А., Кулик В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений/ под ред. Н.А.Костроминой – М.: Высшая школа, 1990 г. – 432 с.