



(12) **Описание изобретения**
К ПАТЕНТУ

1

(21) 97000501

(22) 16.12.97

(46) 30.03.2001, Бюл.№1 (21)

(72) Юсупов Зухуриддин Нуриддинович (TJ)

(71)(73) Таджикский государственный национальный университет (TJ)

(56) 1. Попель А.А. Магнитно-релаксационный метод анализа неорганических веществ. -М.: Химия. - 1978, с. 224.

2. Юсупов Т.Ш. Гетероядерные и гетеровалентные цитратные и тартратные комплексные соединения железа (II, III), кобальта (II) и никеля (II): Дис. ... канд. хим. наук. - Душанбе, 1990, с.119.

3. Оксредметрия / Никольский Б.П., Пальчевский В.В., Пендин А.А., Якубов Х.М.: Под ред. Б.П. Никольского и В. В. Пальчевского. - Л.: Химия. - 1975, с. 129.

4. Якубов Х. М. Применение оксредметрии к изучению комплексообразования. - Душанбе: Дониш. - 1966, с.40-45.

5. Захарьевский М. С. Оксредметрия. - Л.: Химия. -1967, с. 44- 47.

2

(54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА И КОНСТАНТ ОБРАЗОВАНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(57) Изобретение относится к химии, в частности, к химии координационных соединений и может быть использовано для определения состава, констант и степени образования моно-, поли- и гетероядерных, гомо- и гетеровалентных координационных соединений в растворах окислительно-восстановительных систем.

Оно позволяет определить состав и термодинамические параметры равновесия в растворах окислительно-восстановительных систем, когда невозможно выполнить существующими способами в методах оксредметрии, спектрофотометрии, полярографии и соосаждения.

Предлагаемый способ определения состава, констант образования и других параметров равновесия с помощью окислительной функции позволит моделировать реакции образования гетеровалентного и гетероядерного комплексообразования в водных растворах.

Изобретение относится к химии, в частности к химии координационных соединений и может быть использовано для определения состава и констант образования гомо- и гетеровалентных моно-, поли- и гетероядерных координационных соединений, образующихся в окислительно-восстановительных системах.

Аналогами изобретения могут быть способы определения состава координационных соединений в более концентрированных средах, основанные на экспериментальных данных, полученных методами ЯМ-релаксации и рН-метрического титрования [1, 2], что не всегда соответствует термодинамическим условиям. Кроме того, названные методы требуют больших финансовых расходов из-за дороговизны оборудования и ложности расшифровки результатов.

Известны [3-5] способы определения состава и констант образования координационных соединений методом окислительного потенциала. Однако, этим методом можно определить состав моно-и, частично, полиядерных координационных соединений в системах содержащих моноосновные кислоты, а для окислительно-восстановительных систем, где протекают реакции образования гетеровалентных и гетероядерных комплексов можно говорить лишь о предположительных составах, образующихся комплексных форм. В окислительно-восстановительных системах, содержащих полидентатные лиганды, из-за ограниченности методики выполнения эксперимента и отсутствия способов обработки результатов существующими способами практически невозможно определить равновесный состав координационных соединений в растворах.

Целью изобретения является определение состава и констант образования моно-, поли- и гетероядерных, гомо- и гетеровалентных координационных соединений, образующихся в окислительно-восстановительных системах, содержащих водные растворы моно- и полидентатных лигандов.

Поставленная цель достигается тем, что в способе определения состава и констант образования координационных соединений, включающее оксидометрическое титрование двумя рабочими растворами в гальванических элементах, и обработкой результатов с помощью уравнения окислительного потенциала отличающийся тем, что один из рабочих растворов содержит эквивалентное количество щелочи; рабочие растворы готовят согласно следующей последовательности: редокс система, исследуемая кислота, фоновый электролит, минеральная кислота или щелочь, вода; затем измеряют окислительный потенциал системы и определяют экспериментальное значение окислительной функции; строят график зависимости экспериментальной окислительной функции - f_3 от рН, по которому определяют общее количество образующихся соединений, а при ее сопоставлении с теоретически рас-

считанной кривой уточняют состав и определяют константы образования установленных комплексных форм.

Экспериментальная окислительная функция определяется с помощью предложенного нами уравнения:

$$f_3 = \left(\frac{C_r}{C_0} \right) \exp \left[\frac{e}{v} (\varphi - \varphi^0) \right], \quad (1)$$

где: f_3 - экспериментальная окислительная функция, C_r и C_0 - общие концентрации восстановленной и окисленной форм металла соответственно, φ - окислительный потенциал, φ^0 - стандартный окислительный потенциал, e - число электронов, а $v = 2,303 RT/F$, R - универсальная газовая постоянная, T - температура, F - число Фарадея.

Теоретическая окислительная функция рассчитывается с помощью предложенного нами уравнения, которое вытекает из общего уравнения окислительного потенциала:

$$f_T = \left\{ \frac{\sum_{q=0}^q \sum_{p=1}^p \sum_{s=0}^s \sum_{l=0}^l \sum_{k=0}^k p q \beta_{qpslk}^{1/p} G_{qpslk}^{(p-1)/p} [H_{b-n} L^n]^{1/p} h^{-k/p} [Me^{z+}]^{q/p}}{1} \right\} \times$$

$$\times \left\{ \frac{1}{\sum_{q=1}^q \sum_{p=0}^p \sum_{s=0}^s \sum_{l=0}^l \sum_{k=0}^k q p \beta_{qpslk}^{1/q} G_{qpslk}^{(q-1)/q} [H_{b-n} L^n]^{1/q} h^{-k/q} [Me^{(z-e)+}]^{p/q}} \right\} \frac{C_r}{C_0} \quad (2)$$

где: q и p - ядерность окисленной Me^{z+} и восстановленной $Me^{(z-e)+}$ форм металла соответственно, s - число протонов в соединениях, l - число координированных лигандов, k - число координированных гидроксильных групп, $H_{b-n} L^n$ - равновесная концентрация, a и b и n - основность и степень протолитической диссоциации кислоты соответственно; β_{qpslk} - общая константа образования координационного соединения, а G_{qpslk} - ее концентрация; $h = -\lg[H]$ - активность водородных ионов.

Несколькими итерациями приближением теоретической окислительной функции к экспериментальной из графиков зависимости f_3 и f_T от рН определяются число, состав и константы образования координационных соединений в исследуемых окислительно-восстановительных системах.

На фиг.1 представлен график зависимости экспериментальной окислительной функции от рН для системы Fe(III)-Fe(II)-DL-аспарагиновая кислота-вода, где точки рассчитанные теоретически являются значениями f_T .

На фиг.2 представлен график зависимости экспериментальной окислительной функции от

pH системы Co(III)-Co(II)-CH₃COOH-H₂O, где точки- рассчитанные теоретически значения f_T .

На фиг. 3. представлен график зависимости экспериментальной окислительной функции от pH системы Fe(III)-Fe(II)-Cu(II)-CH₃COOH-H₂O, где точки- теоретически рассчитанные значения f_T .

Способ поясняется следующими примерами.

Примеры конкретного выполнения

а) Система Fe(III)-Fe(II)-DL-аспараги-новая кислота-вода.

Состав, число и константы образования координационных соединений были определены по результатам экспериментальных оксидометрических измерений из графика зависимости экспериментальной окислительной функции от pH. Измеряемой величиной была Э.Д.С. гальванических цепей, составленных сочетанием окислительно-восстановительного, каломельного и стеклянного электродов.

Таблица 1

Состав, константы и максимальная степень образования DL-аспарагинатных координационных соединений Fe(III) и Fe(II) при 308 К; Co=Cr=1•10⁻⁴; CH₂L=0,005 моль/л, I=1,0(NaClO₄)

N	Состав	β_{qpsk}	$\lg \beta_{qpsk}$	$\alpha_{max}, \%$
1.	FeOH ²⁺	k ₁₀₀₀₁	-2.70	6
2.	FeHL ²⁺	χ_{10110}	2.55	20
3.	FeL ⁺	χ_{10010}	4.46	15
4.	Fe ₂ L ₂ ²⁺	β_{20020}	15.17	84
5.	Fe ₂ L ₂ (OH) ₂ ⁰	β_{20022}	11.74	100
6.	Fe ₃ L ₃ (OH) ₃ ⁰	β_{30033}	27.15	100
7.	Fe ₂ L(OH) ₄ ⁰	β_{20014}	9.10	100
8.	FeHL ⁺	χ_{01110}	2.26	80
9.	FeL ⁰	χ_{01010}	3.08	100
10.	Fe ₂ L(OH) ₂ ⁰	β_{02012}	-10.06	100
11.	Fe Fe LOH ⁰	β_{11121}	12.67	44
12.	Fe ₂ Fe L ₃ (OH) ₂ ⁰	β_{21032}	22.54	98

На основании измеренных значений окислительного потенциала и известных концентраций металлов комплексообразователей по уравнению (1) были определены экспериментальная окислительная функция, по значениям которой был построен график зависимости f_3 -pH (см. фиг.1.).

Подставляя значения q,p,s,l,k, т.е. численные значения Fe(III), Fe(II), H, L и OH в уравнение (2) получим конкретное выражение для исследуемой системы. После десятой итерации было установлено число, состав и определены константы образования образующихся координационных соединений, которые приведены в табл.1.

Таким образом, на фиг.1 кривая построена по результатам экспериментальных измерений, а точки рассчитаны с помощью уравнения (2).

Данные, приведенные в табл.1 показывают, что в изученной системе установлено образование 12 координационных соединений, 11 из которых являются новыми, а два последних гетеровалентными комплексами.

Можно заметить, что (табл.1) моноядерные комплексы Fe(III) имеют небольшую степень образования (α) по сравнению с поли- и гетеровалентными координационными соединениями.

б) Система Co(III)-Co(II)-уксусная кислота-вода

С помощью предложенного нами способа определены состав и число образующихся комплексных соединений в системе Co(III)-Co(II)-уксусная кислота-вода. График зависимости экспериментальной окислительной функции (фиг.2) построена из значений f_3 согласно уравнения (1).

Таблица 2

Состав, константы и степень образования координационных соединений, образующихся в системе Co(III)-Co(II)-уксусная кислота-вода при 298 К; Co(III)=Co(II)=1•10⁻⁴; CHL=1,0моль/л и I=1,0(NaClO₄)

N	Состав	β_{qpsk}	$\lg \beta_{qpsk}$	$\alpha_{max}, \%$
1.	HL=H ⁺ + L ⁻	Ka	-4.57	-
2.	CoL ⁺	β_{01010}	-1.13	12
3.	CoL ₂ ⁰	β_{01020}	-2.86	10
4.	Co ₂ L ₄ ⁰	β_{02040}	3.20	100
5.	CoL ₂ ²⁺	β_{10010}	2.61	73
6.	CoL ₂ ⁺	β_{10020}	3.62	38
7.	Co ₂ L ₄ ²⁺	β_{20040}	17.48	99
8.	Co ₂ L ₄ (OH) ₂ ⁰	β_{20042}	2.28	100
9.	Co ₂ L ₂ (OH) ₄ ⁰	β_{20024}	-2.45	94
10.	Co'''Co'L ₅ ⁰	β_{11050}	8.55	96

Подставляя стехиометрические значения q,p,s,l,k, т.е. Co(III), Co(II), H, L и OH в уравнение (2), получим выражение которое после 8-9 итераций позволит определить состав образующихся координационных соединений в изученной системе. Итерации обычно проводятся до совпадения рассчитанных теоретически (точки) с экспериментальными (кривая).

Установленные, таким образом, 9 новых координационных соединений, включая гетеровалентное, и их константы образования приведены в таблице 2.

Полученные результаты по составу константам образования и степени образования координационных соединений указывают на то, что общее уравнение окислительной функции (уравнение 2) при правильном составлении стехиометрической матрицы т.е. значения q,p,s,l,k легко переходит в выражение описывающее исследуемую систему, а предложенный способ определения состава и констант образования можно применить для различных окислительно-восстановительных систем.

в) Система Fe(III)-Fe(II)-Cu(II)-CH₃COOH-H₂O

Состав и константы образования в этой системе определены согласно экспериментальным измеренным значениям Э.Д.С. гальванических элементов, составленных сочетанием трех электродов: окислительно-восстановительного, каломельного и стеклянного.

Принципы установления образования гетероядерных координационных соединений следующий. Согласно уравнения (1) определяются численные значения экспериментальной окислительной функции f_3 от pH, которая представлена в виде сплошной кривой на фиг.3. Введя указанные в примерах (а) и (б) обозначения, а также вводим новое обозначение J в уравнение (2), получим выражение для теоретической окислительной функции. После проведения 8-9 итераций до совпадения рассчитанных теоретически значений (точек) с экспериментальной кривой находим общее число соединений, после чего определяем состав и численные значения констант бразования, образующихся координационных соединений. Определенные, таким образом, 6 новых комплексов приведены в таблице 3.

Таблица 3

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ определения состава и констант образования гетеровалентных координационных соединений включающий оксрeдметрическое титрование двумя рабочими растворами в гальванических элементах, обработкой результатов с помощью уравнения окислительного потенциала **отличающийся** тем, что один из рабочих растворов содержит эквивалентное количество щелочи; рабочие растворы готовят согласно следующей последовательности: редокс система, исследуемая кислота, фоновый электролит, минеральная кислота или щелочь, вода; измеряют окислительный потенциал системы и определяют экспериментальное значение окислительной функции по формуле:

$$f_3 = \left(C_r / C_o \right) \exp \left[\frac{e}{v} (\varphi - \varphi^0) \right], \quad (1)$$

Состав, константы и максимальная степень образования координационных соединений, образующихся в системе

Fe(III)-Fe(II)-Cu(II)-CH₃COOH-H₂O

N	Состав	β_{qplk}	$\lg \beta_{qplk}$	$\alpha_{max}, \%$
1.	FeL ⁺	β_{01010}	0.013	9
2.	Fe ^{II} CuL ₃ ⁺	β_{01130}	7.13	100
3.	FeL ²⁺	β_{10010}	2.63	8
4.	FeL ₂ ⁺	β_{10020}	2.36	38
5.	Fe ^{III} CuL ₃ ²⁺	β_{11030}	11.07	90
6.	Fe ₂ ^{III} CuL ₆ ²⁺	β_{21060}	26.50	100

Из данных таблицы 3 видно, что в рассматриваемой системе наряду с гомоядерными соединениями образуются довольно устойчивые гетероядерные координационные соединения железа с ионами С(II), следующего состава:

Fe(II):Cu(II)=1:1: Fe(III):Cu(II)=1:1 и 2:1

Этот пример показывает, что предлагаемый нами способ определения состава и констант образования и координационных соединений может быть использована для редокс системы содержащий гетероатом, т.е. можно изучить процесс гетероядерного комплексобразования.

Таким образом, в изученных трех системах предложенным нами способом определено образование 26 новых гомоядерных, гетеровалентных и гетероядерных координационных соединений.

где: f_3 - экспериментальная окислительная функция, C_r и C_o - общие концентрации восстановленной и окисленной форм металла соответственно, φ - окислительный потенциал, φ^0 - стандартный окислительный потенциал, e - число электронов, $v=2,303 RT/F$, R - универсальная газовая постоянная, T - температура, F - число Фарадея; строят график зависимости экспериментальной окислительной функции от pH, по которому определяют общее количество образующихся соединений, а при ее сопоставлении с рассчитанной теоретически кривой уточняют состав и определяют константы образования, установленных комплексных форм.