

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ УКРАИНЫ
СИМФЕРОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. М.В. ФРУНЗЕ

На правах рукописи

УДК 541.949.123.8

Федоренко Александр Михайлович

МЕТОД ОТНОСИТЕЛЬНОЙ РАСТВОРИМОСТИ, ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА

02.00.01 - Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

К И Е В - 1992

Работа выполнена в Симферопольском государственном
университете им.Н.В.Фрунзе

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Шевчук В.Г.

доктор химических наук, профессор
Паладе Д.М.

доктор химических наук, профессор
Кублановский В.С.

Ведущая организация: Киевский государственный университет
им.Т.Г.Шевченко

Защита диссертации состоится "15" сентября 1992 года в
10 часов на заседании специализированного Совета Д.016.16.01
при Институте общей и неорганической химии АН Украины (252680,
Киев-142, пр.Палладина, 32/34).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ АН Украины

Автореферат разослан "14" сентября 1992 года

Ученый секретарь специализированного
совета, кандидат химических наук

Т.С.Глушак

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00816837 (X)

ДВ-26.079

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Развитие технологий химических и электрохимических производств, селективного извлечения металлов из руд, синтеза лекарственных и биологически активных препаратов всецело связано с процессами комплексобразования, протекающими в гетерогенных системах. С внедрением в научную практику компьютерной техники химия комплексных соединений достигла значительных успехов : разработаны формальные методы описания химических систем, использующие аппарат линейной алгебры, созданы эффективные методы расчета состояния равновесных многокомпонентных систем. Известно, что непоследнюю роль в ряду других методов исследований комплексов играет метод растворимости, однако, вышеуказанные достижения в меньшей степени могут быть отнесены на его счет. Запаздывание в развитии метода растворимости связано, прежде всего, с недостаточным обновлением математических приемов, используемых для выявления состава, констант устойчивости и других параметров комплексов. Кроме того, ограниченность информации о функциональных зависимостях между физико-химическими свойствами и растворимостью малорастворимых компонентов предопределяла усложнение математических приемов обработки экспериментальных данных, появление множества уравнений частного вида, затрудняющих в техническом отношении расчетную процедуру на ЭВМ. Выполнение экспериментальных исследований требовало в обязательном порядке определения растворимости и произведения растворимости малорастворимого соединения, что на практике не всегда могло быть выполнено с достаточной степенью точности. Эти сложности возникают из-за количества и природы компонентов в системе, степени развития аналитических приемов и методов установления концентраций малорастворимых веществ, в зависимости от растворителей.

Важным моментом на современном этапе является унификация методов расчета с применением ПЭВМ при минимальных затратах машинного времени. Использование ранее предложенных разработок требует от исследователя большого умения и навыков при выборе того или иного варианта или модели расчета, значительных затрат времени на постановку эксперимента и обработку опытных данных. Однако, достоверность полученной информации невысока и, естественно, выводы нередко противоречивы. Это особенно заметно при установлении состава образующихся в растворе комплексов с по-

АНС Им. В. Стефанова
АН УРСР

мощью графических методов. Кроме того, вплоть до настоящего времени бытует мнение, что метод растворимости не позволяет получить информацию, подтверждающую или опровергающую наличие в растворе полиядерных комплексов, поскольку нельзя независимо изменить концентрации металла-комплексобразователя и лиганда, которые связаны между собой произведением растворимости ($M_n L_t$).

Таким образом, указанные ограничения существенно снижают интерес к применению метода растворимости для решения ряда теоретических и прикладных аспектов химии координационных соединений и, несомненно, пробуждают интерес к его более детальному изучению.

Цель работы состояла в определении более общих закономерностей метода растворимости и дальнейшего использования их для выявления функциональных зависимостей растворимости и физико-химических свойств компонентов гетерогенных систем, применения выявленных закономерностей для построения уравнения общего вида с целью создания более удобных в работе алгоритмов для ЭВМ. Для достижения поставленной цели необходимо было также решить следующие задачи:

- разработать оптимальные варианты дискриминации моделей с целью оптимизации представлений о количественном составе образующихся в растворе комплексных частиц;
- подвергнуть анализу версию о невозможности детерминации полиядерных комплексов по данным растворимости;
- выявить тип систем (с различными растворителями), к которым может быть применен метод относительной растворимости;
- найти алгоритм определения равновесных концентраций частиц, участвующих в процессах комплексообразования, в случае, когда их концентрации и растворимость малорастворимого компонента одного и того же порядка или когда $([L], [M], \dots) \ll C_{L, M, \dots}$;
- разработать физико-химические варианты метода растворимости, которые позволили бы непосредственно получать информацию о процессах комплексообразования в гетерогенных системах и тем самым, расширили бы возможности используемых в практике методов (спектрофотометрии, интерферометрии, полярографии, денсиметрии, рефрактометрии, гедоксиметрии и др.).

Выбор вышеуказанных направлений исследования был обусловлен необходимостью решения ряда практических задач, таких как усовершенствование технологий химической и электрохимической обработки чугуна и его сплавов, выявление новых флотрангентов для извлечения металлов из руд и разработка методов синтеза новых координа-

ционных соединений, обладающих биоактивными свойствами и др.

Научная новизна и практическая ценность исследований состоит в разработке нового математического приема описания процессов комплексообразования в гетерогенных системах, на базе которого создан метод относительной растворимости и его физико-химические варианты: спектрофотометрический, интерференционный и рефрактометрический, полярографический, денсиметрический, гравиметрический и титриметрический. Метод относительной растворимости основан на применении уравнения общего вида, в котором исключается использование произведения растворимости малорастворимого компонента. Установлено, что именно произведение растворимости в его явном и формальном виде является главным препятствием при разработке рациональных математических приемов для определения состава и расчета констант устойчивости комплексов по данным растворимости. В случае применения разработанных вариантов данного метода исключается необходимость определений не только ПР, но и, собственно, самой растворимости малорастворимого компонента. Предложенный математический прием может быть использован не только при описании процессов комплексообразования по значениям растворимости, но и по данным экстракции и ионного обмена. Варианты метода относительной растворимости существенно отличаются своей простотой и доступностью в техническом отношении, что позволяет значительно сократить время для постановки эксперимента и проведения математической обработки результатов наблюдений. Исследователю достаточно лишь установить изменение одного из физико-химических свойств или параметров системы, линейно зависящих от растворимости: оптической плотности, числа интерференционных полос, показателя преломления, высоты полярографической волны, изменения массы раствора или его плотности, объема титранта и так далее. Применение вариантов метода относительной растворимости позволило исследовать процессы комплексообразования в различных растворителях (вода, метанол, этанол, ацетон, серная кислота и других), изучить многокомпонентные системы, содержащие HF , HSO_3F , HNO_3 , H_2SO_4 , используемые в технологии химической и электрохимической обработки ниобия и его сплавов. Решены практически важные задачи: определены факторы, лимитирующие процессы химического и электрохимического полирования, глянцеования и анодирования изделий, разработаны режимы управления скоростями образования и растворения оксидов ниобия в зависимости от наличия комплексообразующих агентов, что позволило обеспечить

устойчивые автоколебательные процессы при электрохимическом полировании. Доказано, что при исследовании процессов образования полиадерных комплексов весьма целесообразно использовать предложенные варианты в сочетании с масс-спектроскопией десорбции по-лем. В данном случае полученная информация дополняется сведениями о доминировании в системе растворимых комплексов и их константах устойчивости.

Разработаны приемы синтеза координационных соединений S-, p-, и d-металлов с производными пиримидинов методом растворимости малорастворимого лиганда. Изучен их состав, определены константы устойчивости и выявлены полезные свойства соединений.

Установлено, что варианты метода относительной растворимости могут быть успешно применены для проведения исследований по выявлению перспективных флотореагентов на металлы (серебро, медь, цинк и др.).

Предложен алгоритм дискриминации моделей комплексообразования, позволяющий однозначно принять версию о количественном доминировании в системе растворимых комплексов. Разработана программа "Relative Solubility" для ПЭВМ типа IBM PC/AT, которая апробирована для описания процессов комплексообразования в гетерогенных системах с хорошо изученным и неизученным химизмом.

Выявленные закономерности носят достаточно общий характер и могут найти следующие применения:

- в развитии технологических процессов подготовки поверхностей полупроводниковых подложек;
- в установлении констант устойчивости комплексов по данным остаточных концентраций (метод И.В. Тананаева);
- в определении концентрационной константы эффективности тушителя флуоресценции (фотобиологические процессы).

Апробации работы. Основные результаты работы докладывались на IX Всесоюзном симпозиуме по химии неорганических фторидов (Череповец, 1990); на VIII и X Всесоюзных совещаниях "Физические и математические методы в координационной химии" (Кишинев, 1983 и 1990); XI Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу (Киев, 1983); III Всесоюзном совещании "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах" (Иваново, 1984); XV Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (Киев, 1985); II Украинском республиканском совещании по физико-химическому анализу (Симферополь, 1978); IX, X, XI, XII Украинских республиканских научных

конференциях по неорганической химии (Львов, 1977, Симферополь, 1981, Ужгород, 1986, Симферополь, 1989); У Украинской республиканской конференции по органической химии (Ужгород, 1986); Всесоюзной научно-практической конференции (Барнаул, 1990); Республиканском семинаре "Автоматические методы химического контроля в промышленности (Донецк, 1984); VI Кольском семинаре по электрохимии редких и цветных металлов (Апатиты, 1989); У Рабочем совещании по ВЧ-сверхпроводимости (Гамбург, 1991); Выездной сессии АН Украины, совет по неорганической химии (Одесса, 1987); Выездной сессии АН Украины, совет по электрохимии (Алушта, 1987); Выездной сессии АН Украины, научный совет по синтезу и глубокой очистке неорганических соединений (Полтава, 1991).

Публикации. По результаты исследований опубликовано 40 печатных работ и получено 4 авторских свидетельств СССР на изобретение, получено положительное решение на патент.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы (167 наименований) 18 страниц) и приложения (74 стр.), оформленных на 315 стр., включая 85 таблиц и 40 рисунков.

В первой главе приведен анализ литературных данных, характеризующих состояние метода растворимости в зависимости от типа системы и математических приемов описания растворимых комплексных частиц. Во второй главе изложен метод относительной растворимости для описания процессов комплексообразования в гетерогенных многокомпонентных системах. Описана процедура и составление алгоритма для ЭВМ, а также проведения проверки статистических гипотез и оценки критерия значимости при определении состава комплексов. В третьей главе описаны физико-химические варианты метода относительной растворимости. На конкретных примерах показаны возможности вариантов, их надежность и удобства в работе. Приведены функциональные зависимости физико-химических свойств, линейно зависящих от растворимости малорастворимых компонентов. В четвертой главе приведено описание процессов комплексообразования всех типов гетерогенных систем по методу относительной растворимости. Пятая глава посвящена прикладным аспектам метода относительной растворимости.

Все основные результаты работы получены лично автором или при его непосредственном участии и руководстве. Конкретные вклады соавторов и коллег отражены в тексте диссертации.

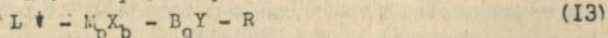
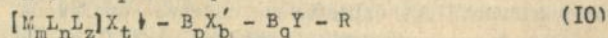
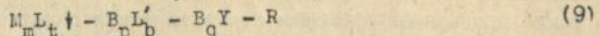
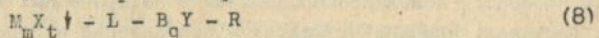
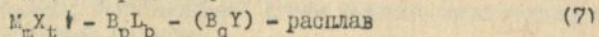
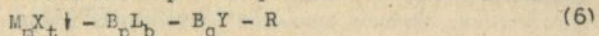
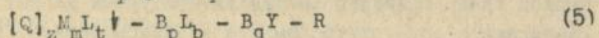
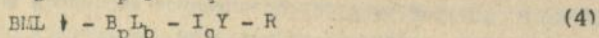
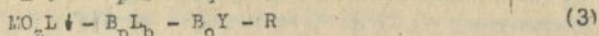
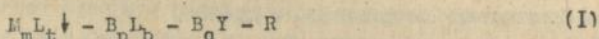
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

I. Построение уравнения общего вида для исследования процессов комплексообразования в многокомпонентных гетерогенных системах

Описание процессов комплексообразования по методу относительной растворимости предлагается рассмотреть с учетом четырех типов гетерогенных систем:

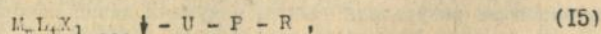
- с осаждающим ионом (L - лиганд, M - металл-комплексообразователь, B - "индифферентный" ион);
- с растворимым ионогенным или молекулярным лигандом;
- с ионогенным малорастворимым лигандом;
- с молекулярным малорастворимым лигандом.

К ним относятся следующие системы:



и другие.

Системы (I) ... (14) представлены в общем виде



где $M_m L_t X_1 \dots \downarrow$ - малорастворимый компонент;

U - растворимое соединение, отщепляющее частицы $M^{(b)}$ или $L^{(p)}$

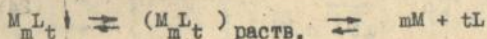
(при исследовании комплексов с молекулярными лигандами $U \equiv L$);
 P - электролит, обеспечивающий постоянство ионной силы и pH
 смесей;

R - растворитель.

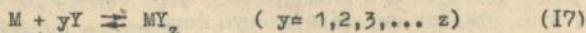
С целью упрощения записи формул заряд ионов, при отсутствии крайней необходимости, не будет указываться.

Особенностью метода растворимости является то, что концентрация химической формы U в жидкой фазе, как правило, намного превышает M, L, X Поэтому можно полагать, что в растворе доминируют комплексы ML_j ($j = 1, 2, 3 \dots n$) и маловероятно присутствие комплексов состава M_iL_j ($i > 1$). Что же касается систем (I), (2), (I2) и (I3), то более вероятно доминирование комплексов M_1L_j ($i > 1$; $j = 1$).

Для построения уравнения общего вида в качестве примера рассмотрена система типа (I). Если учесть факт увеличения растворимости малорастворимых веществ в присутствии других солей, при котором нарушается правило Г. Харнеда и Б. Оуэна, то мы вправе учесть следующие равновесия:



Наряду с процессами (I6) возможны взаимодействия M с анионом Y электролита $B_q Y$, обеспечивающего постоянство ионной силы и pH смесей:



Взаимодействие (I7) необходимо учитывать потому, что не всегда возможен выбор действительно индифферентного электролита. Учитывая (I6) и (I7), систему уравнений материального баланса для указанных равновесий можно представить следующим образом:

$$C_M = mS_k = [M]_k \left(1 + \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^n i \beta_{ij} [M]_k^{i-1} [L]_k^j \right) \quad (I8)$$

$$C_L = bC_{B_p L_b} + tS_k = [L]_k + [M]_k \left(\sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^n j \beta_{ij} [M]_k^{i-1} [L]_k^j \right) \quad (I9)$$

$$C_Y = [Y]_k + [M]_k \left(\sum_{y=1}^z y \beta_y [Y]_k^y \right) \quad (20)$$

где β - общая константа устойчивости комплекса; индекс "k" указывает номер раствора серии ($k = 0, 1, 2, \dots, w$).

С учетом уравнений (18) и (20), растворимость $m_{mL_t X_1} \dots$ при $k = 1, 2, 3 \dots, w$ равна

$$mS_k = [M]_k \left(1 + \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^n i \beta_{ij} [M]_k^{i-1} [L]_k^j + \sum_{y=1}^z \beta_y [Y]_k^y \right) \quad (21)$$

Равновесная концентрация металла может быть определена из следующего равенства:

$$[M]_k^m \cdot [L]_k^t \cdot [X]_k^1 \dots = [M]_0^m \cdot [L]_0^t \cdot [X]_0^1 \quad (22)$$

Обозначим индекс "нуль" вне величины, относящейся к раствору, в который химические формы U ($B_p L_b$) и X искусственно не вносятся, то есть имеется в виду раствор, в котором изучается собственная растворимость S_0 труднорастворимого вещества. Тогда для $m_{mL_t X_1} \dots$

$$[M]_k^m \cdot [L]_k^t = [M]_0^m \cdot [L]_0^t \quad (23)$$

Выражая через растворимость значение $[M]_k$ получено

$$[M]_k = \left(\frac{[L]_0}{[L]_k} \right)^{t/m} \cdot mS_0 = \frac{S_0^{m+t}}{S_k^t} \quad (24)$$

Кроме того, следует учесть, что при растворении $m_{mL_t X_1} \dots$, если не прибавляется химическая форма U, в растворе все же имеет место образование комплексов. Это должно быть использовано в уравнении (24). В этом уравнении должно быть также учтено равновесие (17), что придаст ему завершенную форму.

$$mS_0 = \left(\frac{[L]_{00}}{[L]_0} \right)^{t/m} \cdot mS_{00} \left(1 + \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^n i \beta_{ij} [M]_0^{i-1} [L]_0^j + \sum_{y=1}^z \beta_y [Y]_0^y \right) \quad (25)$$

$$mS_k = \left(\frac{[L]_{00}}{[L]_k} \right)^{t/m} \cdot mS_{00} \left(1 + \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^n i \beta_{ij} [M]_k^{i-1} [L]_k^j + \sum_{y=1}^z \beta_y [Y]_k^y \right) \quad (26)$$

Объединив (25) и (26), после преобразований получим функцию за-
комплексованности (степень комплексообразования):

$$\Phi_k = \frac{S_k}{S_o} \left(\frac{[L]_k}{[L]_o} \right)^{t/m} \cdot (Z_{oo} + Z_o) = 1 + \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^n i \beta_{ij} [M]_k^{i-1} [L]_k^j + \sum_{j=1}^z \beta_y [Y]_k^y \quad (27)$$

При последующем преобразовании получено выражение функции F_k

$$F_k = \left[\frac{S_k}{S_o} \left(\frac{[L]_k}{[L]_o} \right)^{t/m} \cdot (Z_{oo} + Z_o) - (1 + Z_k) \right] \frac{1}{[L]_k} = \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^n i \beta_{ij} [M]_k^{i-1} [L]_k^{j-1},$$

$$\text{где } Z_{oo} = \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^n i \beta_{ij} [M]_o^{i-1} \cdot [L]_o^j; \quad Z_o = \sum_{y=1}^z \beta_y [Y]_o^y, \quad (28)$$

$$Z_k = \sum_{y=1}^z \beta_y [Y]_k^y$$

Таким образом, F_k является функцией Ледена, которая может быть представлена в общем виде, если вместо $[L]$ подставить значения $[U]$:

$$F_k = \left[\frac{S_k}{S_o} \cdot \left(\frac{[U]_k}{[U]_o} \right)^f \cdot (Z_{oo} + Z_o) - (1 + Z_k) \right] \frac{1}{[U]_k} \quad (29)$$

где $[U]$ — лиганд или металл-комплексобразователь; f — показатель степени, который составляется из стехиометрических коэффициентов малорастворимого соединения.

Функция (29) может быть представлена в конкретной форме для систем с различным составом:

— для системы с осаждающим ионом, например:

для системы (1), (3) и (5) справедливо представление функции (28), для системы (2), с осаждающим катионом M

$$F_k = \left[\frac{S_k [M]_k^{m/t}}{S_o^{m/t} S_o^{1+m/t}} \cdot (Z_{oo} + Z_o) - (1 + Z_k) \right] \frac{1}{[M]_k}; \quad (30)$$

для системы (4) с осаждающими ионами L и B

$$F = \left[\frac{S_k [L]_k [B]_k}{S_o^{1+t/m}} \cdot (Z_{oo} + Z_o) - (1 + Z_k) \right] \frac{1}{[L]_k}; \quad (31)$$

— системы с растворимым ионогенным или молекулярным лигандом, например:

для систем (6), (7), (8), (II)

$$F_k = \left[\left(\frac{S_k}{S_o} \right)^{1+t/m} \cdot (1 + Z_o) - (1 + Z_k) \right] \frac{1}{[L]_k} \quad (32)$$

- с ионогенным малорастворимым лигандом, например:
для системы (I2)

$$F_k = \left[\left(\frac{S_k}{S_o} \right)^{1+t/m} \cdot (1 + Z_o) - (1 + Z_k) \right] \frac{1}{[M]} \quad ; \quad (33)$$

- с молекулярным малорастворимым лигандом или с образованием внешнесферных комплексов, например, для системы (I3)

$$F_k = \left[\frac{S_k}{S_o} \cdot (1 + Z_o) - (1 + Z_k) \right] \frac{1}{[M]} \quad (34)$$

и для систем (9) и (I0)

$$F_k = \left[\frac{S_k}{S_o} \cdot (1 + Z_o) - (1 + Z_k) \right] \frac{1}{L} \quad (35)$$

Следует учесть, что функция (29) зависит от неизвестных констант устойчивости комплексов только через множитель Z_{oo} . При этом известно, что для систем, содержащих лиганд и металл-комплексобразователь в труднорастворимом веществе, $t = 0, Z_{oo} = 1$; и если в нулевой точке химическая форма U не присутствует, $[U] = 0$. Однако для систем, в которых $[U]_o \neq 0$, Z_{oo} мало отличается от единицы, потому, что ввиду малой собственной растворимости соединения $M_m L_t X_1 \dots$ концентрация $[U]_o$ незначительна. Поэтому, для подавляющего большинства систем равенство $Z_{oo} = 1$ соблюдается с достаточно высокой точностью. Значение Z_o известно.

При наличии в системах моно- и полиядерных комплексов $[U]$ включает равновесные концентрации металла-комплексобразователя и лиганда. Равновесные концентрации M и L могут быть определены из уравнений материального баланса по металлу-комплексобразователю (I8) или лиганду (I9).

Первоначально, при расчете констант комплексов, как правило, приходится принимать $C_L = [L]$. Однако, при больших отличиях $[L]$ от C_L , процедура последовательных приближений не пригодна, что

создает дополнительные сложности при составлении алгоритмов для ЭВМ. Трудности определения $[L]$ могут быть устранены, если использовать степень комплексобразования Φ_k :

$$\frac{S_k}{e \cdot S_0} \left(\frac{[U]_k}{[U]_0} \right)^f = \frac{C_M}{[M]_k} = \Phi_k, \quad e = m^m \text{ или } t^t \quad (36)$$

Подставляя (36) в уравнение материального баланса по лиганду (19), к примеру, при наличии моноядерных комплексов, получим

$$[U]_k = \frac{C_U}{1 + (C_M / \Phi_k) \sum_{j=1}^n j \beta_j [U]_k^{j-1}} \approx \frac{C_U}{1 + \frac{C_M}{C_U}}$$

или

$$[L]_k = \frac{C_L}{1 + (mS / C_L)} \quad (37)$$

Имея достаточно приближенные значения $[L]$, полученные по (37), можно проводить оценку констант комплексов, используя функции (29), затем методом последовательных приближений уточнить $[L]$ и

β_{ij} .

При описании вычислительных приемов и процедуры составления алгоритмов для цифровой ЭВМ дан анализ графическому и аналитическому вариантам числовой оценки констант. Если известны некоторые приближенные значения равновесных концентраций химических форм M и U , тогда, согласно уравнению материального баланса для присутствующей в жидкой фазе частицы M , запишем

$$S_k = \frac{1}{m} ([M]_k + \sum_{j=1}^n \beta_j [M]_k \cdot [L]_k^j) \quad (38)$$

Если равновесные концентрации $[M]_k$ и $[L]_k$ известны, то согласно (38), растворимость представляет собой линейную функцию неизвестных констант устойчивости. Получить оценку констант можно, используя метод наименьших квадратов (МНК), то есть определив

$$\Phi(\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n) = \sum_{k=0}^N w_k (S_k - S_k^2)^2 \rightarrow \min \quad (39)$$

где S_k - измеренная растворимость, w_k - статистический вес k - го измерения ($w_k = \sigma_k^{-2}$).

Решением задачи (39) является следующая оценка констант

$$\begin{pmatrix} \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_n \end{pmatrix} = \left(\|X\|^T \cdot \|W\| \|X\| \right)^{-1} \cdot \|X\|^T \cdot \|W\| \cdot \begin{pmatrix} S_0 - [M]_0 / m \\ S_1 - [M]_1 / m \\ \dots \\ S_N - [M]_N / m \end{pmatrix} \quad (40)$$

где $\|X\|$ - матрица системы условных уравнений размером $(N+1) \times n$, $\|X\|_{ij} = \frac{1}{m} [M]_i [L]_j$; $\|W\|$ - диагональная матрица статистических весов размером $(N+1) \times (N+1)$, $\|W\|_{ii} = 1/\sigma_i^2$.

Оценка дисперсии вычисленных констант осуществлялась с использованием остаточной суммы квадратов

$$RSS = \sum_{k=0}^N w_k (s_k - s_k)^2$$

при этом для оценки дисперсии i -ой константы имеем

$$D(\beta_i) \approx \hat{s}_i = \sqrt{\frac{RSS}{N+1-n}} \cdot C_{ii}$$

где C_{ii} - диагональные элементы матрицы $\|C\| = \left(\|X^{(k)}\|^T \|W\| \|X^{(k)}\| \right)^{-1}$. Для выполнения этих расчетов составлена программа для компьютера IBM PC/AT.

В работе подробно приведена проверка статистических гипотез и оценка критерия значимости при определении состава комплексов. При исследовании систем с неизученным химизмом, как правило, отсутствует априорная информация о составе комплексов, поэтому приходится выбирать несколько реалистических моделей и сравнивать их по какому-либо критерию на соответствие экспериментальным данным. Опыт свидетельствует, что хорошие результаты можно получить при использовании F -критерия и квантиля Фишера.

Рассматривая линейную модель $\vec{Y} = \|X\| \cdot \vec{\beta} + \vec{\epsilon}$, в которой матрица $\|X\|$ имеет размер $N \times n$ и ранг n , $\vec{\epsilon}$ - случайный вектор ошибок, принадлежащий к многомерному распределению Гаусса, проверим гипотезу $H: \|A\| \cdot \vec{\beta} = \vec{c}$, где $\|A\|$ известная матрица $g \times n$; \vec{c} - известный вектор. Обозначим через RSS наименьшее значение суммы квадратов отклонений, а через RSS_H - наименьшее значение суммы квадратов отклонений при наличии ограничений. В монографии Себера доказана следующая теорема: если гипотеза H верна, то оценка $F(RSS_H - RSS) (N - n) / (RSS)$ имеет распределение Фишера с q и $N - n$ степенями свободы $F_{q, N-n}$. Если значение F оказывается значимо большим, гипотеза H отвергается, т.е. F -критерий является односторонним.

При обработке растворимости общая задача дискриминации моделей может быть сведена к частной. Выполняя оценивание констант в предположении существования n комплексов, первоначально определя-

ем RSS_n , затем аналогично вычисляем остаточную сумму квадратов RSS_{n+1} , в предположении существования $n+1$ комплекса. Определяем значение F - критерия

$$F_{1, k - (n + 1)} = \frac{RSS_n - RSS_{n+1}}{RSS_{n+1}} (k - (n + 1)), \quad (41)$$

где k - число экспериментальных данных.

Если $F_{1, k - (n + 1)}$ меньше 95% квантиля распределения Фишера

$$F_n^{0,95} > F_{1, k - (n + 1)},$$

то гипотезу $\beta_{n+1} = 0$ следует принять. Если $F_{1, k - (n + 1)}$ больше 95% квантиля распределения Фишера

$$F_n^{0,95} < F_{1, k - (n + 1)}$$

то гипотезу $\beta_{n+1} = 0$ следует отвергнуть.

2. Физико-химические свойства систем или их компонентов, линейно зависимых от растворимости малорастворимых веществ

Одной из проблем, которую приходится решать при исследовании процессов комплексообразования по методу растворимости, является, прежде всего, проблема измерения растворимости малорастворимой фазы с приемлемой точностью в различных вариантах изучаемых серий. Нередко приходится сталкиваться с методами препаративного анализа, которые не обладают достаточной чувствительностью и селективностью при исследовании многокомпонентных систем, а современные физико-химические методы не всегда могут быть применены на практике, прежде всего, из-за специфичности и технического решения. Факт функциональной зависимости физико-химических свойств системы от растворимости малорастворимого компонента в общем случае недостаточно изучен.

Для устранения имеющейся неопределенности, прежде всего, рассмотрим возможность обнаружения функциональных зависимостей от растворимости. На первый взгляд кажется, что растворимость следует определять во многих точках серии, чтобы построить калибровочный график $E - S$, причем неточность прямого измерения S может съезди к нулю преимущества измерения E (изменение физико-химического свойства). Однако, при более глубоком изучении вопроса удается показать ошибочность такого мнения. Экспериментальное оп-

ределение коэффициента пропорциональности τ_1 выполнено с использованием формулы

$$S_i = \tau_1 \cdot E_i, \quad (42)$$

где

$$\tau_1 = \frac{1000}{M_{mL} X_1} \cdot \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{q_i \cdot d^{(i)}}{(m_i + q_i) E'_i}$$

здесь q_i и $M_{mL} X_1$ - масса и молярная масса малорастворимого соединения; $d^{(i)}$ - плотность раствора, полученного при растворении массы q_i в m_i граммах раствора; E'_i - изменение свойства раствора при растворении E_i . В данном случае возникает вопрос, с какой точностью должен быть определен коэффициент τ_1 каков физический смысл.

Первоначально разложим функцию $E(S)$ в ряд Тейлора и, ввиду малости S , ограничимся членами вплоть до второго порядка, затем решим квадратное уравнение относительно S с последующим разложением квадратного корня в ряд Тейлора до членов второго порядка, включительно, получим

$$S = \tau_1 (1 + \tau_2 \Delta E) \Delta E = \tau (\Delta E) \Delta E \quad (43)$$

Если инструментальный метод исследования выбран правильно, т.е. свойство раствора E не зависит (или зависит весьма слабо) от концентрации индифферентных ионов, то зависимость коэффициента пропорциональности $\tau(\Delta E)$ от изменения свойства ΔE незначительна. Во многих реальных системах $\tau(\Delta E_{\min}) \approx \tau(\Delta E_{\max})$.

Определим, как влияют погрешности измерений τ_1 и τ_2 на точность оценки констант устойчивости. Пусть τ_1 и τ_2 определены с погрешностями $\delta\tau_1$ и $\delta\tau_2$, которые не превосходят по абсолютной величине 10%.

Функция F_k зависит от отношения растворимостей, которую можно представить в виде

$$R = \frac{S}{S_0} = \frac{\tau(\Delta E) \Delta E}{\tau(\Delta E_0) \Delta E_0} \quad (44)$$

Учитывая (43), полученное выражение (44) разлагая в ряд Тейлора и оставляя члены лишь первого порядка малости по $\delta\tau_1, \delta\tau_2$

получаем

$$R \approx R_{\text{ист.}} \left[1 + \delta\tau_2 \left(\frac{\Delta E}{1 + \tau_2 \Delta E} - \frac{\Delta E_0}{1 + \tau_2 \Delta E_0} \right) \right], \quad (45)$$

где $R_{\text{ист.}}$ - отношение S/S_0 при точном значении τ_1 и τ_2 .
Так как $1 + \tau_2 \Delta E \sim 1 + \tau_2 \Delta E_0 \sim 1$, то

$$\left| \delta\tau_2 \left(\frac{\Delta E}{1 + \tau_2 \Delta E} - \frac{\Delta E_0}{1 + \tau_2 \Delta E_0} \right) \right| < \left| \delta\tau_2 \Delta E \right|; \quad \left| \delta\tau_2 \Delta E \right| < 0,1; \quad \left| \delta\tau_2 \Delta E \right| < 0,01,$$

т.е. второй член в скобках равенства (45) меньше одного процента. Следовательно, можно сделать вывод о том, что если коэффициент пропорциональности τ (ΔE) слабо изменяется во всех растворах изучаемой серии, то высокая точность определения коэффициентов τ_1 и τ_2 не требуется (погрешность в 10% измерений каждого коэффициента вносит погрешность менее 1% в отношении S_k/S_0).

В качестве доказательства проведен расчет τ для растворимых и плохо растворимых соединений (сульфата калия; бромида хромата, нитрата, сульфата натрия; хлорида магния, олова и др., в общем более 40 соединений) по формуле

$$\tau_1 = q_1 / \Delta d(t^{\circ}) \cdot M_{\text{м}} L X_1 \dots \quad (46)$$

где $\Delta d(t^{\circ})$ - изменение плотности раствора. Информация о концентрации растворов и их плотности для определения τ взята из источника - Справочник химика. - 2-е изд. - М.-Л.: Химия. 1965. - Т.3. - 1005 с.

При сопоставлении значений τ обнаруживается их достаточное постоянство. Так, например, для сульфата калия, концентрация которого изменялась в 10,7 раза, среднее значение τ составило $7,378 \pm 0,076$, для нитрата натрия при изменении концентрации в 20,19 раза, среднее значение τ составляет $18,50 \pm 0,96$. Незначительное изменение τ наблюдается и у органических соединений. Например, для раствора винной кислоты при изменении концентрации в 14 раз коэффициент изменился в 1,049 раза, для глюкозы при изменении концентрации в 13,09 раза, τ изменился в 1,002 раза.

Для малорастворимых солей (TiVO_3 , TiIO_3 , $\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Ti_2MoO_4 , $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$) при 20°C установлено, что τ в широком интервале концент-

АНБ Им. В. Стефанова
АН УРСР

рации лиганда изменяется сравнительно мало. Для Tl_2MoO_4 при отсутствии лиганда (NO_3^-) - $\tau_0 = 2,12 \pm 0,06$, а при концентрации, равной $3,0$ моль/дм³, $\tau_k = 2,13 \pm 0,01$; при тех же условиях для лиганда $S_2O_3^{2-}$ - $\tau = 2,17 \pm 0,05$.

Не менее актуальной задачей является разработка приема определения τ расчетным путем. В данном случае удобной в работе оказалась формула (46), в которой вместо Δd , для общего случая следует подставить ΔE . Если $E=I$, тогда τ не что иное, как количество молей вещества. Тогда при $E=I$ значение q_1 должно быть постоянным и равным Θ

$$\Theta = \tau \cdot M_{M_t L_t X_1 \dots} = \text{const} \quad (47)$$

Для подтверждения данного предположения были рассчитаны τ и Θ , и исследованы растворы солей с различной растворимостью и молярной массой (от 56,109 до 568,68) по данным измерения плотности раствора и изменения показателя преломления. Зависимость $\tau_{\Delta d} = f(M_{M_t L_t X_1})$ представлена на рис. 1. Среднее значение Θ , установленное по Δd , составило 1171 ± 72 . По изменению показателя преломления в интервале молярных масс 36...162 значение $\Theta = \langle 5941 \pm 1303 \rangle$, а в интервале молярных масс 166...569 его среднее значение равно 8069 ± 833 . Внешний вид рис. 2 зависимости $\tau_{\Delta n} = (M_{M_t L_t X_1})$ аналогичен рис. 1, но только со значительно большей дисперсией $\tau_{\Delta n}$. Приближенные значения τ могут быть определены через ионные модули плотности катиона и аниона, входящих в состав малорастворимого электролита $M_t X_t$ (по Э.А. Гюннеру).

Теоретические значения τ при использовании оптической плотности растворов могут быть определены по формуле

$$\tau_1 = 1 / \epsilon_{\lambda} \cdot l \quad (48)$$

где ϵ_{λ} - коэффициент молярного погашения при длине волны λ ;
 l - толщина поглощающего слоя.

При использовании интерференции и рефрактометрии значение τ следует определить по формулам:

$$S = \frac{\lambda}{l} \cdot \Delta T = \rho \cdot \Delta T = \tau \Delta n ; \quad \tau = \frac{\Theta}{M_{M_t L_t X_1 \dots}} \quad (49)$$

где T - число полос, полученных с учетом "хроматических сдвигов";
 l - толщина поглощающего слоя;

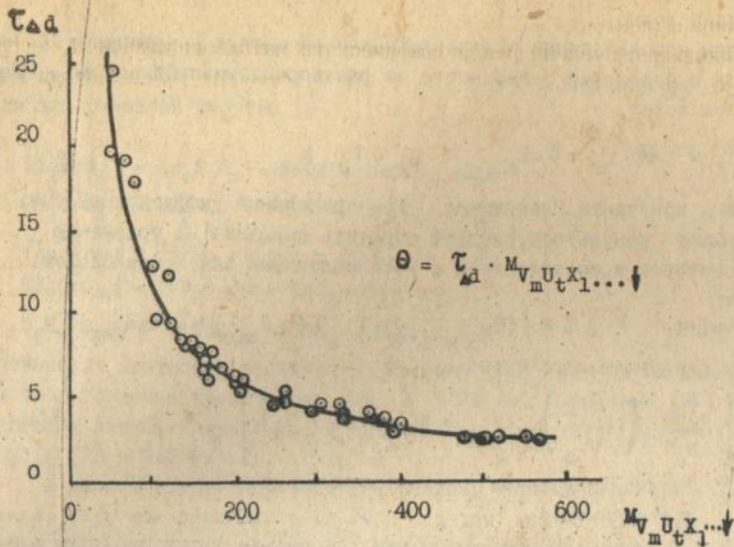


Рис. 1. Зависимость $\tau = f(M_{V_m U_t X_1 \dots} \downarrow)$ для неорганических соединений

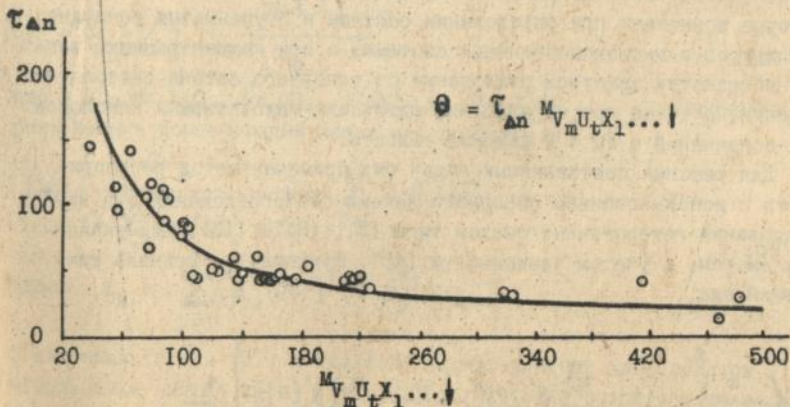


Рис. 2. Зависимость $\tau = f(M_{V_m U_t X_1 \dots} \downarrow)$ для неорганических соединений

λ - длина волны.

При использовании полярографического метода коэффициент τ находится в следующей зависимости от растворимости предельного диффузионного тока:

$$s_i = 1/\bar{\kappa} \cdot i_d = \tau \cdot i_d \quad s_k = \tau_h \cdot h \quad (50)$$

где $\bar{\kappa}$ - константа Ильковича; i_d - предельный диффузионный ток.

Обобщая результаты, следует обратить внимание на уравнение (29), которое в соответствии с установленными закономерностями:

$$s_i = \tau \cdot E_i \quad , \quad \tau = f(M_{\text{ш}}, L, X_1, \dots) \quad \tau(\Delta E_{\text{min}}) \approx \tau(\Delta E_{\text{max}})$$

примет следующее выражение:

$$F_k = \left[\frac{E_k}{E_0} \left(\frac{U_k}{U_0} \right)^f (z_{00} + z_0) - (1 + z_k) \right] \frac{1}{U_k} \quad (51)$$

3. Физико-химические варианты метода относительной растворимости

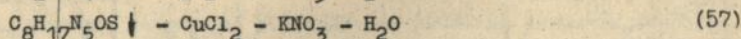
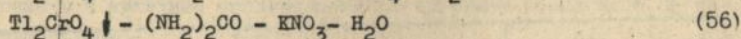
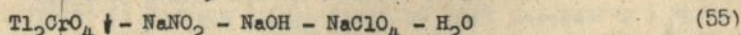
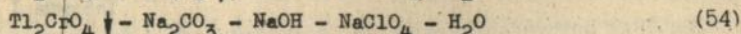
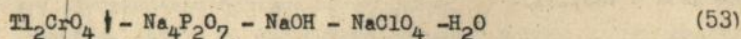
Спектрофотометрический вариант. В связи с рядом ограничений, присущих спектрофотометрическому методу, была осуществлена попытка как можно больше расширить границы применения его в практике химии координационных соединений, особенно при исследовании многокомпонентных систем. При этом обращено внимание на обстоятельства, которые возникают при определении состава и ступенчатых констант комплексов в многокомпонентных системах и при концентрациях, когда наблюдается заметное отклонение от основного закона светопоглощения, а также при образовании оптически малоактивных комплексных соединений в УФ - и видимой области.

Для решения поставленных задач был применен метод растворимости с использованием основного закона светопоглощения при исследовании гетерогенных систем типа (6), (8) и (13). Для указанных систем, с учетом зависимости (48), функция F_k приняла следующий вид:

$$F_k = \left[\left(\frac{A_k}{A_0} \right)^f \cdot \left(1 + \sum_{j=1}^r \beta'_j [Y]_0^j \right) - \left(1 + \sum_{j=1}^r \beta'_j [Y]_k^j \right) \right] \frac{1}{[L]_k} \quad (52)$$

где A_0 и A_k - оптическая плотность раствора при $C_{\text{ВрЛ}} = 0$ и $C_{\text{ВрЛ}} > 0$.

При исследовании систем типа (6) и (8), а в частном случае, для систем (53) - (56), $f = 1 + t/m = 3/2$; для системы (13), или для реальной системы (57), $f = 1$:



Оптическая плотность раствора в системах (53), (54) и 56 измерена по поглощению хромат-иона при $\lambda = 372$ нм. В системе (55) определена оптическая плотность дитизионового комплекса таллия (I) в CCl_4 ($\lambda = 510$ нм).

В данном случае использована реакция непосредственного замещения, так, как определить (в УФ - области) оптическую плотность нитритных комплексов таллия (I) при концентрации нитрит-иона 0,4 - 3,6 моль/дм³ невозможно.

Первоначальное определение равновесных концентраций лиганда в системах (53) - (55) рассчитано по формуле

$$[\text{L}]_k = \frac{C_{\text{P}} L}{1 + \frac{m \cdot \tau \cdot A_k}{C_{\text{P}} L}} \quad (58)$$

где $\frac{C_{\text{P}} L}{1 + \frac{m \cdot \tau \cdot A_k}{C_{\text{P}} L}}$ - $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Na_2CO_3 , NaNO_3 и $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Уточнение равновесных концентраций выполнено по формуле

$$[\text{L}]_k = \frac{m \cdot \tau \cdot A_k}{1 + \sum_{j=1}^n \beta_j [\text{L}]_k^j + z_k} \sum_{j=1}^n j \beta_j [\text{L}]_k^j, \quad (59)$$

здесь $z_k = \sum_{y=1}^2 \beta'_j [\text{OH}^-]^j + \beta''_j [\text{ClO}_4^-]$

В системах (56) и (57) в качестве индифферентных электролитов использован нитрат калия ($\mu = 0,05$). Изучение процессов взаимодействия хлорида меди (II) с I,4 - диметил-6 (метилтиосемикарбазидо)-гексагидропиримиди-2-оном ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_5\text{OS}$) выполнено по методу растворимости малорастворимого лиганда ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_5\text{OS}$). При этих условиях процесс взаимодействия сопровождается образованием би-

ядерного комплекса Cu_2L^{4+} . Используя уравнения (57) - (59), установлено доминирование двух комплексов CuL^{2+} и Cu_2L^{4+} , константы устойчивости которых составили $(3,78 \pm 0,03) \cdot 10^3$ и $(1,12 \pm 0,07) \cdot 10^6$. Исходные данные и информация об изменениях A_k , S_k и F_k приведена в табл. I.

Таблица I
Значения оптической плотности, растворимости и функции F_k в системе $\text{CuCl}_2 - \text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_5\text{OS} \downarrow - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

№ пп	$C_{\text{CuCl}_2} \cdot 10^4$, моль/дм ³	A_{560} l=0,5см	$S \cdot 10^3$ моль/дм ³	$F_k = \varphi_1$	$\varphi_2 \cdot 10^{-6}$
0	0	0,175	0,42	-	-
1	2,406	0,345	0,83	4037,5	1,0707
2	4,812	0,540	1,30	4334,4	1,1517
3	7,219	0,760	1,87	4630,7	1,1783
4	9,625	0,980	2,35	4779,1	1,0379
5	12,031	1,245	2,99	5081,9	1,0821
6	14,437	1,550	3,72	5442,4	1,1520

С целью подтверждения версии о доминировании двух комплексов с отношением $\text{Cu}^{2+}:\text{L} = 1:1$ и $2:1$ и строения лиганда $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_5\text{OS}$ были проведены исследования с применением ряда физических методов: масс-спектропии и электронного удара (МС-ЭУ), масс-спектропии химической ионизации (МС-ХИ), масс-спектропии десорбции полем (МС-ДП), ПМР. Полученная информация о строении и особенностях лиганда была использована при описании спектров МС-ДП, которые были сняты с целью обнаружения комплексов в растворах. В результате проведенных исследований подтверждено наличие вышеупомянутых комплексов, их термолабильность, а также склонность лиганда к его разрушению, будучи в комплексе с Cu^{2+} и наличии воды.

Системы, исследованные с помощью спектрофотометрического варианта метода относительной растворимости, обнаруженные комплексы и их константы сопоставлены в табл. 2.

Интерференционный и рефрактометрический вариант.

Использование как можно большего числа физико-химических свойств растворов при исследовании процессов комплексообразования в гетерогенных системах способствуют расширению круга объектов и

повышению достоверности полученных результатов. В связи с этим, следует обратить внимание прежде всего на рефрактометрические методы как более простые в техническом отношении. По применению рефрактометрии в исследовании равновесных процессов гетерогенных систем опубликовано большое число работ.

Однако, вплоть до настоящего времени, вопрос о непосредственном использовании изменения показателя преломления при описании процессов комплексообразования так и не был решен, а интерференция в практике исследования растворимых комплексов не использовалась.

Интерференционный и рефрактометрический варианты апробированы при исследовании процессов комплексообразования в системах типа (6), (8), где $M_n X_t$ - $Tl_2 MoO_4$; $Cu(JO_3)_2$; $V_p L_b - Na_2 CO_3$; $NaNO_2$, $NaOH$, $(NH_2)_2 COI$, 2, 3, 6 - тетрагидро-4, 6-диметил-6-уреидопиримидин-2-он ($C_7 H_{12} N_4 O_2$). При исследовании этих систем использовалась функциональная зависимость (49), с помощью которой расчеты по определению констант устойчивости комплексов проводились по данным ΔT и Δn . Значения констант комплексов установлены по уравнениям, аналогичным (52), (58) и (59), но только с заменой A_K и A_0 на ΔT_K и ΔT_0 или Δn_K и Δn_0 . Результаты проведенных исследований сопоставлены в табл. 2.

Предположенные варианты могут быть весьма полезны при получении сравнительно быстрой информации о процессах комплексообразования в многокомпонентных гетерогенных системах.

Полярографический вариант. Использование полярографического метода в исследовании процессов комплексообразования малоустойчивых комплексов имеет серьезные ограничения. Эти ограничения возникают из-за малого смещения потенциала полуволны ($E_{I/2}$). С целью снятия этих ограничений была предпринята попытка сочетания метода относительной растворимости и полярографического метода. Разработанный вариант апробирован при исследовании нитратных, пиррофосфатных, карбонатных, N, N - метилацетилкарбамидных и гидроксидных комплексов таллия (I). При изучении систем типа (6), естественно, наблюдается четкое проявление закономерности между растворимостью электролита $V_{\mu t} X_1$ и значением высоты полярографической волны. В таком случае обработка экспериментальных данных выполнена с помощью формул (32) или (52), (58) и (59) с соответствующей заменой A на h и коэффициента пропорциональности на τ_n (50).

Значения констант комплексов приведены в табл. 2. В практическом отношении полярнографический вариант метода относительной растворимости более простой по отношению к классическому полярнографическому методу, прежде всего, в получении экспериментальных данных и расчета констант комплексов. Как видно из табл. 2, значения констант комплексов неплохо согласуются со значением констант, установленных другими вариантами.

Денсиметрический вариант. Разработанный вариант был апробирован при исследовании систем с различным химизмом. В качестве малорастворимых компонентов использованы электролиты $M X_t$, диссоциирующие на ионы комплексообразователя $M(M-Tl^+, Pb^{2+}, m_t^{5+})$ и $X(MoO_4^{2+}, JO_3^-, BrO_3^-, S_2O_3^{2-}, F^-, O_2^{2-})$, в L - соединении, диссоциирующее на ионы, выступающие в качестве лиганда L (в частных случаях, при исследовании комплексов с молекулярными лигандами в $L \cdot L$), $L-NO_3^-, S_2O_3^{2-}, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, F^-,$ карбамид, цитрат-ион и др. При обработке экспериментальных данных использовались две методики. Первая из них основывалась на измерениях растворимости $M X_t$ по данным плотности раствора. Вторая - только по выявленному в системе изменению плотности раствора (Δd), обусловленному растворением $M X_t$. Обработка экспериментальных данных выполнена с учетом уравнений (32), (42), (58) и (59), где $E_1 = \Delta d$, а вместо A_K использовано Δd_K . Результаты математической обработки ряда систем сопоставлены в табл. 2.

Из некоторых достоинств, присущих денсиметрическому варианту метода относительной растворимости, следует подчеркнуть прежде всего то, что в большинстве случаев определение растворимости по данным изменения плотности раствора значительно проще, быстрее и точнее, чем определение S путем химического анализа жидкой фазы, особенно, если последнее имеет сложный состав и включает несколько ионов, взаимно препятствующих их определению (например, JO_3^- и $S_2O_3^-$ или SO_3^{2-}); кроме того, изменение денсиметрии сводит к нулю воздействие на систему и не нарушает равновесий, установившихся в системе. Метод удобен при исследовании процессов комплексообразования в системах, имеющих агрессивные компоненты ($NaOH$, H_2F_2 и др.), применим в использованиях растворов с высокой концентрацией вещества и практически непрозрачных систем.

Гравиметрический вариант. Этот вариант является, в практическом отношении, более упрощенным по отношению к денсиметри-

ческому. В данном случае, проводится определение изменения массы раствора какого-либо сосуда постоянного объема при $C_{B_{pL}} = 0$ и $C_{B_{pL}} > 0$. Установление значения $m'_{\text{раст.}}$ серии растворов до прибавления $V_{mU_tX_1...} \downarrow (M_{mX_t} \downarrow)$ и после прибавления этих веществ и установления в системе равновесия — $m''_{\text{раст.}}$, затем представляются как их разность ($m''_{\text{раст.}} - m'_{\text{раст.}} = \Delta m_{\text{раст.}}$). Полученные значения используются в уравнении (32) для определения функции F_k . При расчете констант комплексов равновесную концентрацию лиганда первоначально принимали $[L] \approx C_{B_{pL}}$, а в последующих операциях использован метод последовательных приближений.

Гравиметрический вариант весьма прост в работе, но уступает денсиметрическому варианту по строгости учета общей концентрации лиганда, т.к. в денсиметрическом варианте проводится учет изменения объема в серии растворов при их приготовлении.

Титриметрический вариант. Суть варианта сводится к тому, чтобы провести титрование аликвоты серии растворов, насыщенной соединением $V_{mU_tX_1...} \downarrow$ и определить объем титранта (V_2) при $C_{B_{pL}} = 0$ и $C_{B_{pL}} > 0$, а затем использовать эти значения в уравнении (32). Последующие действия, которые направлены на получение информации о составе и константах устойчивости комплексов совпадают с действием гравиметрического варианта. Полученные результаты исследований сопоставлены в табл. 2.

Из достоинств, присущих вариантам метода относительной растворимости, следует подчеркнуть, прежде всего, сравнительную простоту как в плане постановки эксперимента, так и математической обработки результатов анализа. При работе исключается ряд параметров ($\epsilon_\lambda, E_{1/2}, S, PRV_{mU_tX_1}$ и др.), которые требуют значительных затрат времени на их определение и уточнение. К достоинствам вариантов следует отнести:

- 1) применение их к любым стехиометрическим реакциям, которые не осложнены обменом донной фазы (то есть мало-растворимая фаза остается постоянной во всем рабочем диапазоне);
- 2) отсутствие ограничений в диапазоне концентраций лиганда или металла комплексообразователя;
- 3) нет каких-либо ограничений, связанных с устойчивостью комплексов.

Таблица 2.

Значения общих констант устойчивости комплексов таллия (I), меди (II) и свинца (II), полученных при использовании различных вариантов метода относительной растворимости

Система	Метод	Константы устойчивости		
		β_1	β_2	β_3
$Tl_2O_3 - (NH_2)_2CO - H_2O$		$0,41 \pm 0,08$	-	-
$Tl_2CrO_4 - (NH_2)_2CO - H_2O$	A	$0,42 \pm 0,07$	-	-
$Tl_2MoO_4 - (NH_2)_2CO - NaClO_4 - H_2O$	ΔT	$0,35 \pm 0,02$	-	-
$Tl_2BrO_3 - (NH_2)_2CO - H_2O$	Δd	$0,41 \pm 0,04$	-	-
$Tl_2S_2O_3 - (NH_2)_2CO - H_2O$	Δd	$0,45 \pm 0,02$	-	-
$Tl_2CrO_4 - Na_4P_2O_7 - NaOH - NaClO_4 - H_2O$	A	166 ± 12	2530 ± 354	-
$Tl_2CrO_4 - Na_4P_2O_7 - NaOH - NaClO_4 - H_2O$	i_d, h	$142,0 \pm 8,9$	1184 ± 147	-
$Tl_2MoO_4 - Na_4P_2O_7 - NaOH - NaClO_4 - H_2O$	Δd	162 ± 16	1969 ± 465	-
$Tl_2O_3 - Na_4P_2O_7 - NaOH - NaClO_4 - H_2O$	ΔT	165 ± 14	2263 ± 412	-
$Tl_2MoO_4 - Na_2CO_3 - NaOH - NaClO_4 - H_2O$	ΔT	$3,13 \pm 0,33$	$1,41 \pm 0,38$	-
$Tl_2MoO_4 - Na_2CO_3 - NaOH - NaClO_4 - H_2O$	Δd	$3,28 \pm 0,32$	$1,23 \pm 0,35$	-
$Tl_2MoO_4 - Na_2CO_3 - NaOH - NaClO_4 - H_2O$	h	$2,9 \pm 0,07$	$1,43 \pm 0,09$	-
$Tl_2CrO_4 - NaNO_2 - NaOH - NaClO_4 - H_2O$	A	$0,69 \pm 0,03$	$0,07 \pm 0,002$	-
$Tl_2MoO_4 - NaNO_2 - NaOH - NaClO_4 - H_2O$	Δd	$0,61 \pm 0,04$	$0,05 \pm 0,001$	-
$Tl_2MoO_4 - NaNO_2 - NaOH - NaClO_4 - H_2O$	ΔT	$0,13 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,004$	-
$Cu(JO_3)_2 - C_7H_{12}N_4O_2 - KNO_3 - H_2O$	ΔT	90 ± 5	461 ± 2	-
$Cu(JO_3)_2 - C_7H_{12}N_4O_2 - KNO_3 - H_2O$	Δn	$89,8 \pm 5,4$	442 ± 2	-
$Cu(JO_3)_2 - C_7H_{12}N_4O_2 - KNO_3 - H_2O$	\exists	$87,9 \pm 14$	$423,6 \pm 4,5$	-
$Cu(JO_3)_2 - C_7H_{12}N_4O_2 - KNO_3 - H_2O$	S	$88,6 \pm 9,1$	$416,2 \pm 3,6$	-
$PbS_2O_3 - Na_2S_2O_3 - NaNO_3 - H_2O$	Δn	$34,6 \pm 1,3$	$8,1 \pm 1,1$	391 ± 19
$Tl_2CrO_4 - NaNO_3 - NaClO_4 - H_2O$	\exists	$0,26 \pm 0,01$	$0,028 \pm 0,004$	-
$Tl_2MoO_4 - NaNO_3 - NaClO_4 - H_2O$	Δd	$0,27 \pm 0,004$	$0,031 \pm 0,002$	-
$Tl_2O_3 - NaNO_3 - NaClO_4 - H_2O$	Δd	$0,24 \pm 0,004$	$0,028 \pm 0,002$	-
$Tl_2CrO_4 - Na_5P_3O_{10} - Na_2SO_4 - NaOH - H_2O$	\exists	$23,4 \pm 2,6$	184 ± 28	-
$Tl_2O_3 - Na_5P_3O_{10} - Na_2SO_4 - NaOH - H_2O$	Δd	$20,9 \pm 3,1$	178 ± 35	-

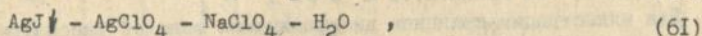
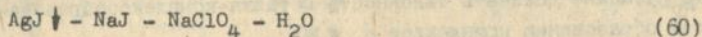
Физико-химические варианты метода относительной растворимости:
 A - спектрофотометрический; ΔT - интерференционный; i_d и h - полярографический; Δd - денсиметрический; Δn - рефрактометрический; \exists - титриметрический.

ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

С целью апробации разработанной программы "Relative Solubility" и составленного алгоритма дискриминации моделей процессов комплексообразования, расчета равновесных концентраций по формуле (37) была проведена обработка по методу относительной растворимости исследованных систем в период с 1906 г. по настоящее время. При подборе систем учитывалась следующая информация: - разнообразие стехиометрии малорастворимого компонента; - наличие экспериментальных данных по измерению растворимости, полученных с применением различных физико-химических методов; - применение разнообразных математических приемов для получения информации о составах и константах устойчивости комплексов; - наличие среды (водные и неводные растворители, включая и расплавы); - наличие в растворах моноядерных и полиядерных комплексов.

Из систем с осаждающим комплексообразующим ионом было обращено внимание на исследование взаимодействия ионов серебра, оксохлорида висмута (III), иодида олова (II) с галогенидами, цитрата ртути с цитрат - ионом, тиосульфата натрия, натрий - таллий тиосульфата с тиосульфат-ионами, иодата таллия (I) с галогенидами и другие.

Определенный интерес представляют системы

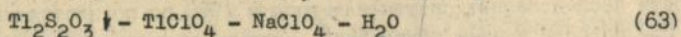
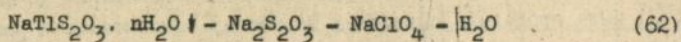


где в первом случае осаждающим ионом является лиганд, а во втором - металл-комплексообразователь, т.е. вероятно образование моноядерного комплекса. В результате обработки экспериментальных данных установлено, с учетом дискриминации моделей, доминирование в системе (60) 5 комплексов состава AgJ_m^{1-n} . В данной системе, в интервале концентраций иодида натрия от $1 \cdot 10^{-7}$ до $1,0$ моль/дм³ не обнаружено доминирование полиядерных комплексов серебра. Отклонения $\Delta S, \%$ носят несистематический характер, при этом максимальное отклонение не превышает 4,76 %.

При анализе системы (61) выявлено доминирование в интервале концентраций иодида натрия от $1 \cdot 10^{-5}$ до $4,0$ моль/дм³ полиядерных комплексов состава $\text{Ag}_r\text{J}^{r-1}$, $r = 1 \dots 4$. Отклонения $\Delta S, \%$ носят несистематический характер. Среднее отклонение растворимости не превышает 6,9 %.

Кривые зависимостей растворимости AgJ от концентрации

осаждающего иона в системах (60) и (61) проходят через "минимум", что свидетельствует об образовании комплексов с $n > 1$. $\bar{x} > 1$. Для сравнения рассмотрены системы, в которых образуются только моноядерные комплексы:



При определении состава и констант устойчивости комплексов в системе (62) необходимо было учесть влияние двух осаждающих ионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и Na^+ . В этом случае функция F_k примет следующий вид

$$F_k = \left[\frac{S_k [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_k \cdot [\text{Na}^+]_k}{S_0^{1+t/n}} - 1 \right] \frac{1}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_k} \quad (64)$$

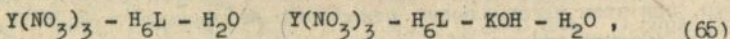
где $m = t = 1$.

Для систем (60), (61) и (63) функция F_k представлена формулой (30).

В системе (63) кривая растворимости представлена в виде нисходящей плавной линии, на графике отсутствует точка "минимума" растворимости. Этот факт указывает на доминирование в системе комплекса TlS_2O_3^- . Таким образом, по поведению кривых $S = f(C_{\text{в.р.}}L)$ можно доказать склонность металла-комплексообразователя к образованию комплексов с $n \geq 1$.

Для иллюстрации принципа дискриминации моделей рассмотрено взаимодействие BiOCl с NaCl , т.к. по данным С. Арленда и Дж. Грента в системе образуется 6 моноядерных комплексов. При тщательном изучении этой системы установлено доминирование только 3 комплексов табл. 3. Используя F -критерий и квантиль Фишера $F_{0.95}$ принята версия $n = 3$, так как $F_n < F_1(18-n-1)$ минимум по $\Delta S_{\text{max}} = 16,7$ наблюдается только для данного значения n .

Обнаружены хорошие согласования при описании систем



(где H_6L - нитрилотриметилфосфоновая кислота), которые ранее были исследованы Э.Н. Бересневым и др. с применением метода остаточных концентраций И.В. Тананаева. Для описания систем (65) использованы функции вида:

Таблица 3.

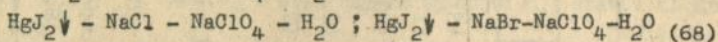
Значения констант устойчивости, $F_{0,95}$, $F_{I, I8-(n+I)}$
и ΔS , % в системе $\text{BiOCl} \downarrow - \text{NaCl} - \text{NaClO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Параметры	n					
	1	2	3	4	5	6
β_1	$(6,63 \pm 0,6) \cdot 10^2$	$(2,19 \pm 0,3) \cdot 10^2$	$(3,91 \pm 0,4) \cdot 10^2$	$(2,5 \pm 0,7) \cdot 10^2$	$(2,6 \pm 1,2) \cdot 10^2$	$(0,3 \pm 1,6) \cdot 10^2$
β_2		$(1,74 \pm 0,2) \cdot 10^4$	$(2,16 \pm 4,7) \cdot 10^3$	$(2,1 \pm 1,1) \cdot 10^4$	$(1,9 \pm 2,6) \cdot 10^4$	$(8,4 \pm 4,5) \cdot 10^4$
β_3			$(3,59 \pm 1,0) \cdot 10^5$	$(-5,3 \pm 4,6) \cdot 10^5$	$(-0,4 \pm 1,8) \cdot 10^6$	$(-7,1 \pm 4,1) \cdot 10^6$
β_4				$(1,0 \pm 0,6) \cdot 10^7$	$(0,6 \pm 4,6) \cdot 10^7$	$(3,0 \pm 1,9) \cdot 10^8$
β_5					$(0,4 \pm 3,9) \cdot 10^8$	$(-5,6 \pm 3,5) \cdot 10^9$
β_6						$(3,9 \pm 2,4) \cdot 10^{10}$
RSS_n	1,8335	$2,5359 \cdot 10^{-1}$	$1,3564 \cdot 10^{-1}$	$1,1165 \cdot 10^{-1}$	$1,1155 \cdot 10^{-1}$	$9,5195 \cdot 10^{-2}$
$F_{I, (I8-n-I)}$	-	93,45	12,17	2,79	1,08	1,89
$F_{0,95}$	4,50	4,54	4,61	4,67	4,76	4,85
$\Delta S_{\text{макс.}} \%$	256,4	48,9	16,7	18,4	18,9	21,35

$$F_k = \left[\frac{S_k [H^+]_k^{t/m}}{t^t S^{1+t/m}} - 1 \right] \frac{1}{[H^+]_k} \quad (66)$$

где $m = 1$, $t = 3$.

Из систем с ионогенным или молекулярным растворимым лигандом представляет интерес выполненные исследования В.Н. Белеванцевым, Б.Н. Пещевским и др. по изучению внешнесферных комплексов:



В связи с тем, что в системах (68) происходит внешнесферное взаимодействие галогенид-ионов с иодидом ртути (II), целесообразно использовать формулу (35), т.к. иодид ртути (II) может быть представлен как молекулярная частица.

При расчете констант комплексов в системе (67) целесообразно воспользоваться формулой (37), т.к. $[J^-] \ll [NaJ^-]$. Константы устойчивости внешнесферных комплексов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Состав комплекса	Общие константы устойчивости		Значения общих констант устойчивости разнолигандных комплексов ртути (II) с галогенид-ионами
	по (35)	по Белеванцеву В.Н.	
HgJ_2Cl^-	$5,07 \pm 1,13$	$5,62 \pm 1,29$	
$HgJ_2Cl_2^-$	$18,02 \pm 5,51$	$15,14 \pm 1,23$	
HgJ_2Br^-	$44,1 \pm 9,0$	$43,7 \pm 1,77$	
$HgJ_2Br_2^-$	1352 ± 68	$1258,9 \pm 1,1$	

Степень полезности использования формулы (37) может быть определена при сопоставлении равновесных концентраций $[J^-]$ и $[OO_3^-]$, полученных по методу последовательных приближений и по предложенной формуле, табл. 5.

Исследования пиридиновых комплексов серебра показали, что методы, которые были использованы для их описания, следует подвергнуть критическому анализу. По данным Н.П. Комаря в растворе доминируют комплексы состава $AgPr^+$, $AgPr_2^+$, $Ag_2Pr_3^{+2}$ и $Ag_2Pr_4^{2+}$, по сообщению Я. Бьеррума указано только два моноядерных комплекса $AgPr^+$ и $AgPr_2^+$. С использованием метода относительной растворимости установлены три комплекса состава $AgPr_n^+$, $n = 1 \dots 3$. Максимальное отклонение $S_{теор.}$ и $S_{эксп.}$ со-

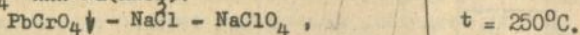
Таблица 5

Значения равновесных концентраций лиганда, рассчитанные по методу последовательных приближений и по формуле

AgI ↓ - NaI - NaClO ₄ - H ₂ O				Ti ₂ MoO ₄ ↓ - Na ₂ CO ₃ - NaClO ₄ - H ₂ O				
	C _{NaI} , моль/дм ³	S _{AgI} , моль/дм ³	[I ⁻], моль/дм ³	[I ⁻], моль/дм ³ по формуле	C _{Na₂CO₃} , моль/дм ³	S·10 ³ , моль/дм ³ (по Δp)	[CO ₃ ²⁻], моль/дм ³	[CO ₃ ²⁻], моль/дм ³ по (37)
	0	5,74·10 ⁹	-	-	0	7,67	-	-
I.	1·10 ⁻⁷	0,433·10 ⁻⁹	1,0030·10 ⁻⁷	1,0000·10 ⁻⁷	0,5	10,32	0,488	0,480
2.	2·10 ⁻⁷	0,282·10 ⁻⁹	2,0020·10 ⁻⁷	2,0000·10 ⁻⁷	0,55	10,65	0,537	0,530
3.	5·10 ⁻⁷	0,183·10 ⁻⁹	5,0010·10 ⁻⁷	5,0000·10 ⁻⁷	0,60	10,88	0,586	0,579
4.	1·10 ⁻⁶	0,157·10 ⁻⁹	1,0000·10 ⁻⁶	1,0000·10 ⁻⁶	0,65	11,18	0,642	0,628
5.	2·10 ⁻⁶	0,170·10 ⁻⁹	2,0000·10 ⁻⁶	2,0000·10 ⁻⁶	0,70	11,64	0,683	0,678
6.	5·10 ⁻⁶	0,216·10 ⁻⁹	5,0000·10 ⁻⁶	5,0000·10 ⁻⁶	0,75	12,04	0,731	0,724
7.	1·10 ⁻⁵	0,293·10 ⁻⁹	1,0000·10 ⁻⁵	1,0000·10 ⁻⁵	0,80	12,30	0,780	0,776
8.	2·10 ⁻⁵	0,468·10 ⁻⁹	2,0000·10 ⁻⁵	2,0000·10 ⁻⁵	0,85	12,70	0,828	0,825
9.	5·10 ⁻⁵	0,959·10 ⁻⁹	5,0000·10 ⁻⁵	5,0000·10 ⁻⁵	0,90	12,98	0,877	0,848
10.	1·10 ⁻⁴	1,82·10 ⁻⁹	1,0000·10 ⁻⁴	1,0000·10 ⁻⁴	0,95	13,27	0,926	0,924
11.	2·10 ⁻⁴	3,72·10 ⁻⁹	2,0000·10 ⁻⁴	2,0000·10 ⁻⁴	1,00	13,54	0,974	0,974
12.	5·10 ⁻⁴	8,91·10 ⁻⁹	5,0000·10 ⁻⁴	5,0000·10 ⁻⁴				

ставляет 1,58 %. Отклонения ΔS , % носят несистематический характер.

Доказана применимость уравнения общего вида (29) к системам, где в качестве растворителя используется расплав солей LiClO_4 или $\text{Na}(\text{KNO}_3)$:



Результаты математической обработки представлены в табл. 6

Таблица 6

Значения растворимости PbCrO_4 , функции F_k и F % в системе $\text{PbCrO}_4 \downarrow - \text{NaCl} - \text{LiClO}_4$ при 275°C

№ пп	C_{NaCl} , моль/дм ²	$S \cdot 10^4$ PbCrO_4 , моль/100	F_k	$F_k, \%$	$\Delta S, \%$ по Ф. Дюку	$\Delta S, \%$ по формуле (32)
0	-	2,79	-			
1	0,020	3,40	24,69	-3,6	-15,4	-0,9
2	0,033	4,02	32,92	3,9	-8,8	0,7
3	0,050	4,96	43,21	7,2	0,6	2,3
4	0,080	6,50	55,56	-1,6	11,3	-0,9
5	0,125	9,28	80,89	-4,7	26,1	-2,3
6	0,206	15,78	151,03	3,2	77,9	1,4
7	0,325	26,30	272,02	3,9	59,4	1,6
8	0,413	34,03	359,28	-1,8	64,4	-1,1
9	0,500	41,77	448,00	8,3	67,8	-4,3

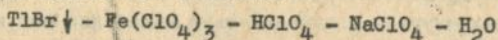
Как видно из табл. 6, ΔS , %, рассчитанные по литературным данным, установленные по формуле (32), заметно отличаются, причем в пользу предложенного метода.

Систематическому анализу были подвергнуты системы с ионным малорастворимым лигандом: $\text{AgCl} \downarrow - \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{TlCl} \downarrow - \text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 - \text{NaClO}_4 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{TlBr} \downarrow - \text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 - \text{NaClO}_4 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Pb}(\text{SCN})_2 \downarrow - \text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 - \text{NaClO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

По указанным системам имеются некоторые неточности и противоречия, которые устранены при использовании уравнения общего вида (29). В сообщениях А.А. Анашкиной и др. предложен вывод частного уравнения, которое приемлемо для описания систем с хлоридом и бромидом таллия (I), но не может быть использовано для

описания системы с роданидом свинца (П). В системе с бромид-ионом установлено образование двух комплексов FeBr^{2+} и $\text{Fe}_2\text{Br}^{5+}$, общие константы устойчивости которых равны 16,03 и 143,44, соответственно (вместо одного, с константой, равной 2,3). Результаты математической обработки приведены в табл.7.

Таблица 7
Значения растворимости TlBr , функции F_k , равновесной концентрации железа (III) в системе



$C_{\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3}$, моль/дм ³	$S_{\text{TlBr}}^{\text{эксп.}}$ $\cdot 10^3$, моль/дм ³	$[\text{Fe}^{3+}]$, моль/дм ³	F_k	$S^{\text{теор.}}$ $\cdot 10^3$, моль/дм ³	$\Delta S \cdot 10^5$
-	3,8-0,1	-	-	-	-
0,01	4,1-0,1	$9,375 \cdot 10^{-3}$	17,51	4,096	0,4
0,02	4,4-0,1	$1,883 \cdot 10^{-2}$	18,09	4,439	-3,9
0,03	4,8-0,2	$2,838 \cdot 10^{-2}$	20,98	4,725	7,5
0,04	5,1-0,2	$3,796 \cdot 10^{-2}$	21,10	5,140	-4,0

Системы с молекулярным малорастворимым лигандом изучены недостаточно, хотя комплексные соединения с учетом этих лигандов находят все более широкое применение в различных отраслях народного хозяйства (медицине - транквилизаторы, сельском хозяйстве - кормовые добавки, пестициды). Причиной слабого развития метода растворимости применительно к системам с малорастворимым молекулярным лигандом является недостаточное развитие математического аппарата для описания процессов комплексообразования.

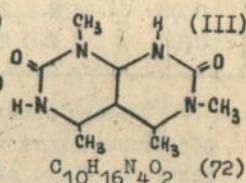
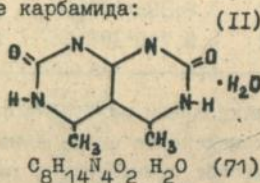
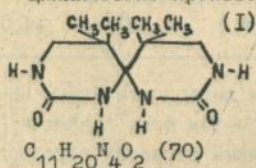
С целью оптимизации математической обработки результатов анализа были проведены исследования более 50 систем с галогенопроизводными алканами и ароматическими соединениями и др. Из солей металла-комплексообразователя были использованы нитриты и перхлораты серебра, индифферентные электролиты - NaClO_4 , NaNO_3 , KNO_3 . При определении состава и констант устойчивости комплексных соединений использовано уравнение общего вида (29), где $f = 0$; $z_{\infty} = z_{\text{O}} = z_{\text{K}} = 0$. В этом случае F_k принимает следующий вид:

$$F_k = \left[\frac{S_k}{S_0} - 1 \right] \frac{1}{[M]_k} = \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^n \beta_{ij} [M]_k^{i-1} [L]_k^{j-1}, \quad (69)$$

где M - металл-комплексобразователь.

В результате обработки экспериментальных данных было подтверждено образование, как правило, комплексов состава AgL^+ и $Ag_2L_2^{2+}$. Значения констант комплексов серебра приведены в табл. 8. По методу относительной растворимости были обработаны системы, в которых изучены взаимодействия молекулярного иода в бромоводородной кислоте (при $t^\circ C$ - 15, 25, 35, 45), растворение хлора в хлорноватистой кислоте. В первом случае описана константа устойчивости ассоциата $J_2 \cdot HBr$, во втором случае - Cl_2 . Полученные значения констант, с учетом уравнения (69), практически совпадают с литературными данными.

С целью развития метода растворимости малорастворимого лиганда нами была разработана методика синтеза и определения состава и констант устойчивости комплексов Li^+ , Zn^{2+} , Nb^{5+} и др. металлам. В качестве малорастворимых лигандов использованы бициклические производные карбамида:



где I - 6,6,6',6' -тетраметил-4,4'-спиробис (гексагидропиридинон -2,2')

II - 5,7 - диметил - 2,4,8,10 -тетраазобикакло - 4,4,0 - декандион - 3,9

III - 4,5,7,10 - тетраметил - 2,4,8,10 - тетраазобикакло - 4,4,0 - декандион - 3,9.

Синтез и исследование комплексных соединений выполнен в системах типа (I3), где R - ацетон. Поскольку эти исследования выполнены впервые, то для большей уверенности в полученных результатах нами были использованы следующие физико-химические методы анализа: рентгенофазовый, термогравиметрический, масс-спектроскопический, ИК - спектроскопии, элементный и остаточных концентраций. На основании проведенных исследований установлено, что выделенные соединения имеют кристаллическую структуру, являются индивидуальными соединениями, плохо растворимы в ацетоне.

Таблица 8

Значения констант устойчивости комплексов серебра в

системах $L \uparrow - AgNO_3 - KNO_3 - H_2O$ $\mu = 1,0$, $t = 25^\circ C$

Соединение (L)	по Эндриусу Л. и др.		по формуле (69)	
	β_{11}	β_{21}	β_{11}	β_{21}
Транс-дихлорэтан	0,31	-	0,31	-
Цис-дихлорэтан	0,16	-	0,16	-
Дибромэтан	0,51	-	0,51	-
Дибромметан	0,74	-	0,74	-
Трихлорметан	0,2	-	0,19	-
Транс-диодэтан	5,5	13,65	5,5	12,40
Цис-диодэтан	17,8	18,87	16,8	15,30
О-диодбензол	16,5	25,25	17,6	23,40
п-диодбензол	5,7	16,53	5,4	17,90
Иодметан	20,2	-	19,04	-
Анизол	2,50	-	2,50	-
Ацетофенон	0,54	0,06	0,53	0,10
Этилбензоат	0,56	0,07	0,50	0,14
Фторбензол	0,46	0,11	0,45	0,12
Хлорбензол	0,69	0,06	0,67	0,11
Бромбензол	0,97	0,11	0,94	0,13
Иодбензол	5,00	4,05	4,97	4,09
Нитробензол	0,19	-	0,19	-
п - Дихлорбензол	0,35	-	0,35	-
п - Дибромбензол	0,61	0,15	0,70	0,04
п - Диодбензол	7,50	17,55	7,23	18,56
Мезитилен	1,8	-	1,8	-
Этилбензол	2,7	0,41	2,6	0,54
п - Пропилбензол	2,9	-	2,9	-
п - Бутилбензол	3,0	-	3,0	-
Изопропилбензол	2,8	0,31	2,6	0,59
п - Бутилбензол	2,4	0,29	2,4	0,35
трет -Бутилбензол	2,3	0,51	2,3	0,72
трет-Амилбензол	2,4	0,60	2,5	0,43
транс-стильбен	6,3	3,97	7,7	2,1
добензил	8,0	6,80	8,3	6,5

Комплексы устойчивы на воздухе, неподвержены воздействиям видимой части спектра ($(LiJ) \cdot C_{11}H_{20}N_4O_2$, $ZnCl_2 \cdot C_{11}H_{20}N_4O_2$, $ZnCl_2 \cdot C_8H_{14}N_4O_2$ и др.).

При наличии металла - комплексообразователя в растворе соединения (70) - (72) активно растворяются, образуя гомогенную систему. В качестве примера приведены значения растворимости $C_{11}H_{20}N_4O_2$ в $NbCl_5$, табл. 9.

Таблица 9

Значения растворимости L и функции F_k в системе $C_{11}H_{20}N_4O_2 - NbCl_5 - (CH_3)_2CO$ ($T = 298 \text{ }^\circ K$)

$C_{NbCl_5} \cdot 10^3$	$s_{\text{эксп}} \cdot 10^3$	$[NbCl_5] \cdot 10^3$	$F_k \cdot 10^{-4}$	Φ_k	$\Delta s, \%$
моль/дм ³					
0	0,345	-	-	-	-
3,16	5,69	1,18	1,318	16,48	0
4,21	7,65	1,54	1,376	22,17	-5,2
4,84	9,23	1,71	1,507	26,72	0
5,28	10,32	1,82	1,592	29,91	2,9
5,89	11,49	2,04	1,586	33,31	-1,7
6,31	13,02	2,10	1,752	37,74	6,1
7,67	15,66	2,56	1,734	44,39	-3,2

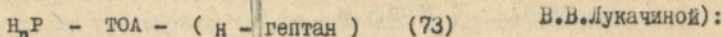
На основании экспериментальных данных о растворимости и характера поведения функции F_k установлено, что в изученных системах процессы взаимодействия сопровождаются образованием комплексов состава MX_L , MX_2L . Значения констант комплексов $(LiJ)_r Li$, $(ZnCl_2)_r L$ и $(NbCl_5)_r L$ приведены в табл. 10.

Таблица 10

Значения констант устойчивости комплексов иодида лития, хлорида цинка и хлорида ниобия (V) с $C_{11}H_{20}N_4O_2$

Комплекс	β_{11}	β_{21}
$(LiJ)_r L$	$(8,98 \pm 0,03) \cdot 10^2$	$(1,39 \pm 0,08) \cdot 10^4$
$(ZnCl_2)_r L$	$(4,23 \pm 0,35) \cdot 10^3$	$(3,18 \pm 0,38) \cdot 10^5$
$(NbCl_5)_r L$	$(9,17 \pm 0,99) \cdot 10^3$	$(3,44 \pm 0,21) \cdot 10^6$

Лиганд-лигандные ассоциаты (молекулярные комплексы) довольно часто играют определяющую роль в образовании разнолигандных комплексов. Однако, удобные математические приемы их описания еще не разработаны. С целью выяснения вопроса о возможности применения уравнения общего вида (29) для описания равновесных процессов в системах (14) обработаны системы (ранее изученные



где H_nP - фенол, пирокатехин, пирогалол;

TOA - триоктиламин, $n = 1, 3$.

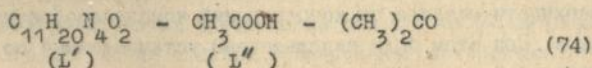
При расчете констант устойчивости ассоциатов использовано уравнение (35), где $Z_0 = Z_k = 0$. Константы устойчивости ассоциатов практически совпали с литературными данными. В качестве примера приведены результаты расчета в табл. II.

Таблица II

Значения констант устойчивости комплексов триоктиламина с пирокатехином

№	C_{TOA}	$S_{\text{H}_2\text{R}} \cdot 10^3$	$\text{TOA} \cdot \text{H}_2\text{R}$ 10^3	$\text{TOA} \cdot 10^4$	$\beta_{11} \cdot 10^3$	$F_k \cdot 10^3$
	моль/дм ³	моль/дм ³	моль/дм ³	моль/дм ³	по лит.	по формуле (34)
0	0,001	0,85	-	-	-	-
1	0,001	1,08	0,83	1,7	5,8	5,74
2	0,002	2,58	1,73	2,7	5,8	7,54
3	0,003	3,46	2,61	3,9	7,9	7,87
4	0,004	4,30	3,45	5,5	7,4	7,38
5	0,005	5,19	4,24	7,6	6,6	6,90

Проведены исследования по изучению равновесных процессов в системе



Расчет констант устойчивости ассоциатов выполнен с использованием функции (35) и уравнения (37). Результаты математической обработки приведены в табл. I2.

Значения F_k заметно возрастают, что свидетельствует о наличии в системе не менее двух комплексов. Установлено доминирование в системе (74) двух комплексов состава $L' \cdot L''_n$, где

$n = 1$ и 2 . Константы устойчивости которых равны $12,35 \pm 7,47$ и $(1,27 \pm 0,11) \cdot 10^3$, соответственно.

Таблица 12

Значения растворимости $C_{11}H_{20}N_4O_2$, функции F_k
и $(s_{\text{эксп.}} - s_{\text{теор.}}) \% = \Delta s, \%$

№ пп	C_{CH_3COOH} моль/дм ³	$C_L \cdot 10^4$, моль/дм ³	$[CH_3COOH] \cdot 10^3$, моль/дм ³	F_k	$\% \Delta s$
0	-	3,45	-	-	-
1	0,004	4,2	3,86	60,06	-1,64
2	0,005	4,7	4,79	79,28	0,81
3	0,006	5,2	5,70	91,88	1,54
4	0,007	5,5	6,60	91,55	-2,63
5	0,008	6,1	7,49	103,38	-2,18
6	0,009	6,8	8,36	116,01	-1,12
7	0,010	7,8	9,23	135,87	2,78

Описаны процессы комплексообразования, играющие важную роль в технологии химической и электрохимической обработки ниобия и его сплавов. Изучены системы $Nb_2O_5-HF-NaCl-H_2O$; $Nb_2O_5-H_2SO_4-H_2O$; $Nb_2O_5-HF-H_2SO_4-H_2O$. Определены константы устойчивости оксофторидных комплексов ниобия (V) состава $NbOF_n$, где $n = 1, 2, 3$. Общие константы устойчивости комплексов составили $(9,0 \pm 1,9) \cdot 10^3$, $(4,5 \pm 0,8) \cdot 10^4$ и $(1,16 \pm 0,05) \cdot 10^6$ соответственно. Выявлены по данным вольт-амперных характеристик лимитирующие стадии стационарного растворения оксидов ниобия на поверхности металла от концентраций комплексообразующих компонентов. При этом были использованы установленные по методу относительной растворимости характеристики равновесных систем.

На основании исследований свойств оксофторидных и оксофторсульфатных комплексов объясняется переход металла из состояния глубокой пассивации в транспассивное (при анодной поляризации). Образование тех или иных комплексов определяет устойчивость пассивирующей оксидной пленки от которой зависит переход металла в пассивное или активное состояние. Соотношение скоростей двух подобных процессов определяет технологические режимы обработки ниобия.

ВЫВОДЫ

1. Разработан новый прием математического описания процессов комплексобразования в гетерогенных системах, на базе которого обоснован метод относительной растворимости. Предложено уравнение общего вида для всех типов систем, исследуемых методом растворимости.
2. Выявлены функциональные зависимости между физико-химическими свойствами компонентов или исследуемой системы в целом и растворимостью $V_{m,t} X_1$. Разработаны варианты метода относительной растворимости, которые базируются на использовании физико-химических свойств, линейно зависящих от растворимости $V_{m,t} X_1$, а именно: оптической плотности (по поглощению частицами, входящими в состав $V_{m,t} X_1$ и участвующими в образовании растворимых комплексов); по предельному диффузионному току или высоте полярографической волны; по изменению плотности раствора или изменению массы постоянного объема раствора; по изменению показателя преломления раствора; от объема титранта (титриметрия) и других.
3. Разработан и апробирована проверка статистических гипотез, проведена дискриминация моделей с целью определения числа доминирующих в системе комплексов. Установлено, что использование остаточной суммы квадратов для установления $F_{1,(k-p-1)}$ - критерия и сопоставлении его с квантилем распределения Фишера $F_{1,(k-p-1)}^{0,05}$ позволяет принять ту или иную версию в отношении значения n .
4. Доказано, что для метода относительной растворимости нет ограничений по природе растворителя (водный, неводный или расплав).
5. Разработан алгоритм определения первоначальных равновесных концентраций частиц V , принимающих участие в образовании комплексов, позволяющий использовать метод наименьших квадратов и последовательных приближений для случая $C_V \gg [V]$.
6. Проведен анализ систем с целью обнаружения растворимых полиядерных комплексов. На примерах с галогенидами серебра и таллия (I) доказана возможность использования метода относительной растворимости.
7. Предложен метод синтеза координационных соединений основанный на растворимости малорастворимого лиганда для типичных переходных металлов и моно-, би- и полициклическими бисмоче-

- вин ; для ряда соединений определены константы устойчивости комплексов.
8. Для лиганд-лигандных ассоциатов предложена методика математической обработки экспериментальных данных с целью определения состава и их констант устойчивости.
 9. С целью усовершенствования технологии химической и электрохимической обработки изделий из ниобия и его сплавов были исследованы системы в водных и неводных (H_2SO_4) средах, содержащие Nb_2O_5 и неорганические и органические комплексообразующие компоненты.
 10. Физико-химические варианты метода относительной растворимости использованы для выявления перспективных флотореагентов на серебро и другие металлы.
 11. Составлена программа "Relative Solubility" для обработки экспериментальных данных, которая может быть использована на IBM PC - совместных компьютерах. Программа снабжена удобным интерфейсом ввода и вывода. Редакция данных имеет средства визуального наблюдения и решения.
 12. Метод относительной растворимости апробирован на 95 системах с различным химизмом и стехиометрией $V_{ш}U_{т}X_{л}$ и наличием различных растворителей. Результаты исследований сопоставлены с литературными данными, установленными как по значениям растворимости, так и с помощью различных физико-химических методов. Уравнение общего вида применимо для описания процессов комплексообразования по данным экстракции и ионного обмена.

Основное содержание диссертации изложено в публикациях

1. Гюннер Э.А., Федоренко А.М. Исследование комплексообразования в системе $RbF_2 - NaNO_2 - NaNO_3 - H_2O$ по методу растворимости //Ж.неорган.химии.-1971.-т.16, вып.12.- с.3371-3373.
2. Федоренко А.М. Исследование триполифосфатных комплексов таллия (I) по методу растворимости //Ж.неорган.химии.-1974.-т.19, вып.6.- с.1543-1546.
3. Гюннер Э.А., Федоренко А.М. Исследование комплексообразования таллия (I) с карбамидом методом растворимости //Ж.неорган.химии.-1974.-т.19, вып.7.-с.1797-1799.
4. Федоренко А.М., Гюннер Э.А. Исследование нитратных комплексов таллия (I) по методу растворимости //Ж.неорган.химии.-1974.-т.19, вып.9.-с.2560-2563.

17. Нескоромный Н.П., Федоренко А.М. Решение обратной задачи химических равновесий в растворах для систем с аддитивным и мультипликативным откликом //XII Украинская конференция по неорганической химии. Тез.докл., Симферополь, 1989.-с.179.
18. Федоренко А.М., Нескоромный Н.П. Вычислительные методы в исследовании процессов комплексообразования по данным растворимости //Уч.пособие, Киев УМК ВО.- 1988.-70с.
19. Федоренко А.М., Крылов А.Н. Влияние фтороводородной и фторсульфоновой кислот на процессы обработки ниобия // IXВсесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов.Тез.докл. Череповец, 1990.-с.328.
20. Федоренко А.М., Нескоромный Н.П. О применимости метода относительной растворимости к различным типам гетерогенных многокомпонентных систем //Укр.хим.журнал.-1990.-т.56,№5.-с.544-547.
21. Федоренко А.М., Повстяной М.В.Исследование комплексообразования по данным масс-спектрографии десорбции полев и спектрофотометрического варианта метода относительной растворимости //Укр.хим.журнал.-1990.-т.56, №8.-с.886-887.
22. Федоренко А.М., Повстяной М.В., Ключев Н.А. Исследование процессов комплексообразования по данным масс-спектрографии десорбции полев // X Всесоюзное совещание "Физические методы в координационной химии.Тез.докл., Кишинев, 1990.-с.233.
23. Vakhrushin Yu.P., Belyaev A.G., Fomin A.L., Komkov A.A., Smirnov V.L., Larionovsky V.A., Maslennikov O.L., Sokolov B.A. Sorokin E.K., Fedorenko A.M., Doktorevich. The Present State of Activities on Development of the Superconducting RF-Structures for Electron Accelerators //Proceeding of the Fifth Workshop on RF-Superconductivity, DESY, Hamburg, Germany.-1991.-p.630-639.
24. Федоренко А.М., Царева А.И. Зависимость физико-химических свойств растворов от растворимости веществ //VIII Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу.Тез.докл.Саратов, 1991.-с.216.
25. Положительное решение по заявке на патент №017602.Раствор для химического полирования ниобия.-/Федоренко А.М., Цыганкова Т.А., Джафарова С.Э../- 23. 12. 1991.
26. Федоренко А.М., Царева А.И., Повстяной М.В., Сердюк Н.В. Синтез и исследование комплексных соединений лития, цинка и

5. Гюннер Э.А., Федоренко А.М. О смешанных тиосульфат-нитратных комплексах таллия //Ж.неорган.химии.-1975.-т.20, вып.6. -с.1502-1506.
6. Федоренко А.М. О применении денсиметрии к изучению процессов комплексообразования в растворах //Ж.неорган.химии.-1979.-т.24, вып.7.-с.1731-1737.
7. Федоренко А.М. Об исследовании координационных соединений интерференционным методом //IX Украинская конференция по неорган.химии.Тез.докл.Львов,1977.-с.105.
8. Федоренко А.М., Переход А.Ф., Бобрышев В.Г., Шульгин В.Ф. Исследование карбонатных комплексов таллия (I) интерференционным вариантом метода растворимости //Ж.неорган.химии.-1980.-т.25, вып.4.-с.931-936.
9. Федоренко А.М. О применении денсиметрии к изучению процессов комплексообразования в растворах //Ж.неорган.химии.-1979.-т.24, вып.7.-с.1731-1737.
10. Федоренко А.М. Новый полярографический метод исследования малоустойчивых комплексов //X Украинская конференция по неорганической химии.Тез.докл.Симферополь,1981.-с.310.
11. Федоренко А.М. Новый метод расчета констант комплексов в гетерогенных системах //УШ Всесоюзное совещание "Физические и математические методы в координационной химии".Тез.докл. Кишинев, 1983.-с.66.
12. Федоренко А.М. К вопросу об исследовании процессов комплексообразования в растворах по данным спектрофотометрии //Ж.неорган.химии.-1984.-т.29, вып.1.-с.22-26.
13. Федоренко А.М. Метод относительной растворимости //Ш Всесоюзное совещание "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах".Тез.докл. Иваново,1984.-с.333.
14. Федоренко А.М., Конник О.В. Исследование комплексообразования в системах с малорастворимым лигандом методом относительной растворимости //XV Всесоюзное Чугаевское совещание по химии комплексных соединений.Тез.докл.,Киев, 1985.-с.205.
15. Федоренко А.М., Савченко С.М. Исследование процессов комплексообразования в системах с осаждающим ионом методом относительной растворимости //XI Украинская конференция по неорганической химии.Тез.докл.,Ужгород,1986.-с.229.
16. Федоренко А.М., Нескоромный Н.П. Определение констант устойчивости в системах с осаждающим анионом по данным растворимости //Укр.хим.журнал.-1989.-т.55.-№5.-с.469-473.

- ниобия и 6,6,6*6* -тетраметил-4,4*-спиробис-(гексагидропирими-
диноном-2,2') // Укр. хим. журнал. - 1992. - т. 58, № 7. - с. 519-522.
27. Федоренко А. М. Исследование процессов комплексобразования
в гетерогенных системах по относительному изменению физико-
химических свойств // XIII Украинская конференция по неорганич.
химии. Тездокл., Ужгород, 1992. - с. 92.
28. Федоренко А. М. Метод относительной растворимости в исследо-
вании комплексных соединений // Коорд. химия. - 1992. - т. 18. -
вып. 8. - с. 842 - 848.



460719

468719

Ab 26.079

AB 26.079