

M-69

**ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**  
**ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ**  
**ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ**  
**ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ АКАДЕМИИ НАУК СССР**

12 - 7620

**МИХАЙЛОВ**  
Михаил Христов

**К ВОПРОСУ ОБ ОПИСАНИИ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ**  
**КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРЕ**

Специальность - 02.00.04 - физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой  
степени кандидата химических наук

(Диссертация написана на русском языке)

Работа выполнена в Отделе ядерной спектроскопии и радиохимии Лаборатории ядерных проблем Объединенного института ядерных исследований.

Научные руководители:

доктор химических наук, старший научный сотрудник Н.Н.Маторина,  
кандидат химических наук, старший научный сотрудник В.А.Халкин

Официальные оппоненты

доктор химических наук С.Н.Озиранер,  
доктор химических наук В.Я.Темкина

Ведущее предприятие:

Институт геохимии и аналитической химии им.В.И.Вернадского  
АН СССР.

Автореферат разослан " " \_\_\_\_\_ 197 г.

Защита диссертации состоится " " \_\_\_\_\_ 1974г.

на заседании секции радиохимии Ученого совета №1 ордена  
Трудового Красного Знамени Института физической химии АН СССР  
по адресу: г.Москва, ул.Обручева, дом 40 (метро ст.Калужская).

Ученый секретарь Секции  
Ученого Совета  
доктор химических наук



(И.Е.Михайленко)

12 - 7620

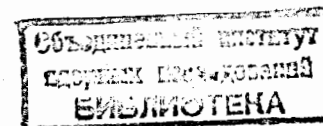
МИХАЙЛОВ  
Михаил Христов

К ВОПРОСУ ОБ ОПИСАНИИ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ  
КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРЕ

Специальность - 02.00.04 - физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой  
степени кандидата химических наук

(Диссертация написана на русском языке)



Химия комплексных соединений развивается необычайно быстрыми темпами. Это проявляется как в синтезе большого числа новых комплексных соединений и их практическом применении, так и в развитии теоретических основ процесса комплексообразования.

В настоящее время для описания свойств координационных соединений используются в основном три теории: электростатическая, теория валентных связей и теория молекулярных орбиталей. Каждая из этих теорий является приближенной и имеет свои области применения, использование квантово-механического подхода приводит, в основном, к расширению области качественных объяснений поведения и свойств комплексных соединений.

Равновесные системы комплексных соединений в растворах представляют весьма сложный объект исследования. Получение количественных характеристик процесса комплексообразования в таких системах особенно сложно, если процесс протекает в таких полярных растворителях, как вода. Наличие дипольных молекул растворителя, их взаимное влияние и взаимодействие с комплексными соединениями, находящимися в растворе, не дает возможности учитывать все факторы, имеющие место в растворе. Более того, в усложненных системах, в которых участвует несколько комплексных видов и полярный растворитель, при теперешнем уровне знаний о растворах невозможно найти критерий оценки относительного влияния каждого из вышеупомянутых факторов на образование данного комплексного вида, присутствующего в растворе.

Количественной характеристикой процесса комплексообразования являются константы устойчивости. Исходя из химических пред-

ставлений, естественно было ожидать, что константы устойчивости комплексов металлов в данной системе металл-лиганд должны быть связаны определенной зависимостью. Однако, в то время как известны тысячи работ, посвященных определению значений констант устойчивости комплексов для нескольких сотен систем, вопросы, касающиеся взаимосвязи между константами устойчивости, рассмотрены только в трех работах: Бьеррумом<sup>/1/</sup>, Бабко<sup>/2/</sup> и Ван Пантелеоном ван Эком<sup>/3/</sup>. Зависимость Бьеррума введена на основе статистического подхода с учетом лигандного и электростатического эффекта, зависимость Бабко получена на основе уравнения Магнуса<sup>/4/</sup> и зависимость Ван Пантелеона ван Эка получена эмпирически. По мнению Яцимирского<sup>/5/</sup>, эмпирическая формула Ван Пантелеона ван Эка дает лучшее совпадение с экспериментом приблизительно для 17 металл-лигандных систем. Следует, однако, подчеркнуть, что за хорошее совпадение при этом принимаются отклонения в значениях констант, достигающие 0,2 логарифмических единиц.

Целью настоящей диссертации является нахождение корреляции между общими константами устойчивости комплексов металлов, которая позволила бы установить общие закономерности между последовательными процессами ступенчатого комплексообразования в растворе. Установление такой общей закономерности дает возможность решить ряд весьма важных актуальных вопросов, касающихся описания процессов комплексообразования в растворах:

1) уменьшение числа параметров, необходимых для описания процесса комплексообразования;

2) расчет значений констант устойчивости всех комплексов, образующихся в данной металл-лигандной системе по двум константам, определенным экспериментально для одного из комплексов, образующихся в данной системе;

3) уменьшение произвола и ошибок при определении значений констант устойчивости высших комплексов, которые вносятся при математической обработке экспериментальных данных;

4) получение более точной картины распределения отдельных комплексов в растворе как функции концентрации лиганда. Это имеет важное значение как для аналитической практики, так и для многих технологических процессов;

5) уточнение значений термодинамических функций, связанных с процессом ступенчатого комплексообразования;

6) оценка возможности существования комплексов в некоторых неизученных системах.

Учитывая перечисленные выше трудности в оценке влияния всех действующих факторов на процесс комплексообразования, мы сочли наиболее целесообразным для решения этой сложной задачи создать математическую модель процесса комплексообразования, которая позволила бы получить зависимость, связывающую общие константы устойчивости комплексов, и проверить полученную зависимость на опубликованном экспериментальном материале для ряда металл-лигандных систем.

Диссертация состоит из введения, трех глав и выводов. Весь материал изложен на 139 страницах машинописного текста и содержит 48 таблиц и 34 рисунка.

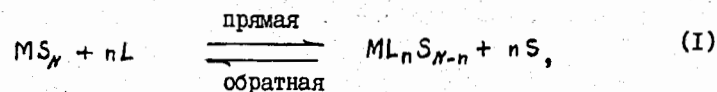
#### Математическая модель процесса комплексообразования в водном растворе

При создании математической модели рассматривается процесс ступенчатого комплексообразования в водном растворе иона металла  $M^{m+}$  и лиганда  $L^{l-}$ , образующегося в результате диссоциации сильного электролита  $C_l L_c$  в присутствии фонового электролита

$C_{L^e}, C_{L^e}$ . Математическая модель описывает процессы комплексообразования в системах, удовлетворяющих следующим требованиям:

- 1) концентрация металла  $M^{m+}$  настолько низка, что можно пренебречь образованием полиядерных комплексов;
- 2) ион металла  $M^{m+}$  не участвует в побочных реакциях с лигандом  $L^e$  и  $OH^-$  ионами;
- 3) ионная сила раствора достаточно низка и образованием внешнесферных комплексов (ионных пар) с участием  $C^{+}$  ионов можно пренебречь;
- 4) коэффициенты активности всех компонентов системы постоянны.

Процесс ступенчатого комплексообразования рассматривается как реакция замещения молекул воды в первой координационной сфере металла  $M^{m+}$  на лигандах  $L^e$ , а процесс диссоциации соответствующего комплекса — как замещение лигандов  $L^e$ , находящихся в первой координационной сфере металла  $M^{m+}$ , молекулами воды:



где  $S$  — молекула воды,  $N$  — координационное число металла. (Здесь, как и в дальнейшем, заряды опущены).

При выводе основных уравнений сделан ряд упрощающих допущений:

- 1). Все координационные места иона металла  $M$  равноценны.
- 2). Ионы металла  $M$  и лиганда  $L$ , все комплексы металла и ионы электролитов беспорядочно распределены в растворе и находятся в хаотическом движении.

3). Процесс комплексообразования протекает под влиянием короткодействующих сил, определенных следующим образом: сила, направленная от иона металла  $M$  к лиганду  $L$ , или от центральной группы в комплексе  $ML_nS_{N-n}$  к  $L^e$ , с которой  $M$  притягивает  $L$ , обозначена  $f_{M \rightarrow L}$ , и сила, направленная от  $L$  к  $M$ , или к центральной группе  $M$  комплекса  $ML_nS_{N-n}$ , с которой  $L$  притягивает  $M$ , обозначена  $f_{L \rightarrow M}$ . С  $f_{M \rightarrow L}$  и  $f_{L \rightarrow M}$  остаются постоянными, независимо от числа лигандов, входящих в комплекс  $ML_nS_{N-n}$ . В общем случае  $f_{M \rightarrow L} \neq f_{L \rightarrow M}$ , так как гидратные оболочки  $M$  и  $L$  содержат разное число молекул воды и имеют различные структуры.

4). Обратная реакция протекает под влиянием короткодействующих сил, определенных следующим образом: сила, направленная от центральной группы  $M$  комплекса  $ML_nS_{N-n}$  к  $S$ , с которой  $M$  притягивает  $S$ , обозначена  $f_{M \rightarrow S}$ , а сила, направленная от молекулы воды  $S$  к центральной группе  $M$  комплекса  $ML_nS_{N-n}$ , с которой  $S$  притягивает  $M$ , обозначена  $f_{S \rightarrow M}$ . Силы  $f_{M \rightarrow S}$  и  $f_{S \rightarrow M}$  постоянны и не зависят от числа лигандов в данном комплексе.

5). Протекание прямой или обратной реакции является результатом эффективного соударения между взаимодействующими частицами. Мы определяем эффективное соударение как соударение, при котором соударяющиеся частицы обладают энергией, достаточной для того, чтобы подойти друг к другу на расстояние, при котором проявляются силы притяжения. Кроме того, при соударении необходима соответствующая взаимная ориентация частиц друг относительно друга.

6). Число ионов и число комплексов  $ML_nS_{N-n}$ , которые имеют определенную энергию, необходимую для реакции комплексообразования, зависит от их концентрации в растворе и температуры. Так, для данной температуры число ионов металла  $M$ , имеющих необходимую энергию для прямой реакции (I), равно  $K_M(M)$ . Для комплекса  $ML_nS_{N-n}$

это число будет равно  $K_{ML}(ML)$ , и для комплекса  $ML$  —  $K_{ML_n}(ML_n)$ . Для лиганда  $L$  это число будет определяться как  $K_L(L)$  соответственно. Аналогично число комплексов, имеющих необходимую энергию для обратной реакции при данной температуре, будет пропорционально их концентрации в растворе с факторами пропорциональности  $K'_{ML}$ ,  $K'_{ML_2}$ , ...,  $K'_{ML_n}$  соответственно. Это число для молекул воды равно  $K_S(S)$ . Мы делаем допущение, что  $K_{ML} = K_{ML_2} = \dots = K_{ML_n} = \dots = K_x$ . Аналогично для обратной реакции имеем  $K'_{ML} = K'_{ML_2} = \dots = K'_{ML_n} = \dots = K'_x$ . Ион металла  $M$  нельзя рассматривать как равнозначный член этого комплексного ряда вследствие того, что его первая координационная сфера симметрична и содержит только молекулы воды, поэтому мы допускаем, что  $K_M = A K_x$ , где  $A$  — константа параметризации.

7). В каждом комплексе области влияния сил притяжения центральной группы  $M$  и каждого лиганда равнозначны, так что соударение между комплексом  $ML_n S_{N-n}$  и лигандом  $L$  будет эффективным только в том случае, если оно происходит со стороны, где сила притяжения центральной группы  $f_{M \rightarrow L}$  является доминирующей.

8). Гидратированный металл  $M$  и гидратированный комплекс  $ML_n S_{N-n}$  имеют приблизительно одинаковые объемы.

Вероятность существования комплекса  $ML$  определяется как разность между вероятностью прямой и обратной реакций (I).

$$P_{ML} = P_{np.} - P_{обр.} = \frac{A}{C_M} \cdot K_x \cdot f_{M \rightarrow L}(M) \cdot K_L \cdot f_{L \rightarrow M}(L) [1 - K'_x \cdot f_{M \rightarrow S} \cdot K_S \cdot f_{S \rightarrow M}(S)] = \frac{1}{C_M} \cdot A \cdot a_0 (1-d)(M)(L), \quad (2)$$

где  $a_0 = K_x \cdot f_{M \rightarrow L} \cdot K_L \cdot f_{L \rightarrow M} = const.$

$$d = K'_x \cdot f_{M \rightarrow S} \cdot K_S \cdot f_{S \rightarrow M}(S) = const.$$

$C_M$  — общая (аналитическая) концентрация комплексообразующего металла  $M$ .

Символы в скобках означают концентрации.

Вероятность существования комплекса  $ML_n S_{N-n}$  выражается уравнением:

$$P_{ML_n} = \frac{1}{C_M} \frac{1}{n!} \cdot A a_0^n (1-d)^n (M)(L)^n, \quad (3)$$

где  $n = 1, 2, 3, \dots, N$ ,

или

$$P_{ML_n} = \frac{1}{C_M} \cdot \frac{A a^n}{n!} (M)(L)^n, \quad (4)$$

где  $a = a_0(1-d) = const.$

Определим общую вероятность распределения всех форм металла как:

$$P = P_M + \sum_{n=1}^{n=N} P_{ML_n} = 1, \quad (5)$$

где

$$P_M = \frac{(M)}{C_M} \quad (6)$$

вероятность существования иона металла  $M$  в растворе.

Согласно (4) и (5), общая вероятность:

$$P = \frac{1}{C_M} (M) \left[ 1 + A \sum_{n=1}^{n=N} \frac{a^n}{n!} (L)^n \right] = 1 \quad (7)$$

и распределение  $M$  (центральной группы) в растворе определяются как:

$$C_M = (M) \left[ 1 + A \sum_{n=1}^{n=N} \frac{a^n}{n!} (L)^n \right]. \quad (8)$$

Из уравнения (8) получаем следующее выражение для константы устойчивости комплекса  $ML_n S_{N-n}$ :

$$\beta_n = A \cdot \frac{\alpha^n}{n!} \quad (9)$$

Отсюда следует, что функция закомплексованности

$$\Phi = 1 + \sum_{n=1}^{n=N} \beta_n (L)^n \quad (10)$$

переходит в

$$\Phi = 1 + A \sum_{n=1}^{n=N} \frac{\alpha^n}{n!} (L)^n, \quad (11)$$

а функция образования

$$\bar{n} = \sum_{n=1}^{n=N} n \beta_n (L)^n \cdot \left[ 1 + \sum_{n=1}^{n=N} \beta_n (L)^n \right]^{-1} \quad (12)$$

переходит в

$$\bar{n} = A \sum_{n=1}^{n=N} \frac{\alpha^n}{(n-1)!} (L)^n \left[ 1 + A \sum_{n=1}^{n=N} \frac{\alpha^n}{n!} (L)^n \right]^{-1} \quad (13)$$

Как следует из уравнений (11) и (13), согласно предложенной модели для описания процесса комплексообразования в данной системе независимо от числа комплексов в растворе необходимо только два параметра "А" и "а", тогда как согласно общепринятым представлениям, в уравнениях (10) и (12) число определяемых параметров должно быть равно числу комплексов в растворе.

Анализ данных об устойчивости комплексов металлов  
на основании предложенной модели

Для проверки предложенной модели при описании процесса комплексообразования использовались опубликованные экспериментальные зависимости функции закомплексованности и функции образования от концентрации лиганда в растворе. Чтобы избежать дополнительных оши-

бок, анализировались только те работы, результаты в которых были представлены в виде таблиц и в которых было рассчитано не менее трех констант устойчивости. Системы, для которых даны одна константа  $\beta_1$  или две константы  $\beta_1$  и  $\beta_2$ , не рассматривались, так как для них всегда можно найти две константы "А" и "а", удовлетворяющие уравнению (9). Однако, по нашему мнению, это совпадение не является достаточным подтверждением применимости полученных зависимостей.

Было проанализировано 34 системы, включающие хлоридные комплексы Cu (II), Zn (II), Pb (II), Cd (II), Jn (III), Ga (III), Rh (III), бромидные комплексы Zn (II) и Cd (II), иодидные комплексы Cd (II), роданидные комплексы Pb (II) и Cd (II), формиатные комплексы Cd (II), Pb (II), Zn (II) и Cu (II), метоксиацетатные комплексы Cu (II), этоксиацетатные комплексы Cu (II), Ni (II), Cd (II), Pb (II), Zn (II), этилтиоацетатные комплексы Ni (II), Cd (II), Zn (II), тиодиацетатные комплексы Cu (II), пиразольные комплексы Cu (II), Zn (II), Ni (II), тиодипропионатные комплексы Cd (II), этилтиогликолятные комплексы Tl (III) и этилен - бис - 3 - меркаптопропионатные комплексы Tl (III) и Jn (III). Для большинства анализированных систем экспериментальные данные были получены при одной температуре. Для тиодипропионатных комплексов Cd (II) анализировались данные, полученные при трех температурах. Для системы Tl (II) - этилтиогликолят, Tl (III) -, Jn (III) - этилен-бис-3-меркаптопропионат были проанализированы данные, полученные при двух температурах.

Принимая во внимание, что опубликованные значения констант устойчивости включают ошибки, связанные как с экспериментальными определениями, так и с погрешностями математической обработки экспериментальных данных, мы предпочли анализировать исходные

экспериментальные данные, представленные в виде функции закомплексованности. В тех случаях, когда это не представлялось возможным, из опубликованных значений констант устойчивости рассчитывалась функция образования  $\bar{n}$ , которая использовалась для определения констант "А" и "а".

Константы "А" и "а" определялись из функции закомплексованности по уравнениям:

$$(\Phi' - 1) \sum_{n=1}^{n=N} \frac{(L')^n}{n!} a^{n-1} - (\Phi'' - 1) \sum_{n=1}^{n=N} \frac{(L'')^n}{n!} a^{n-1} = 0 \quad (I4)$$

и

$$A = \frac{\Phi' - 1}{\sum_{n=1}^{n=N} \frac{a^n (L')^n}{n!}}, \quad (I5)$$

где  $\Phi'$  и  $\Phi''$  значения функции закомплексованности при концентрации лиганда в растворе  $(L')$  и  $(L'')$  соответственно, а из функции образования по уравнениям

$$\bar{n}_2 \sum_{n=1}^{n=N} \frac{(\bar{n}_1 - n)}{n!} (L')^n a^{n-1} - \bar{n}_1 \sum_{n=1}^{n=N} \frac{(\bar{n}_2 - n)}{n!} (L'')^n a^{n-1} = 0 \quad (I6)$$

и

$$A = \frac{\bar{n}_1}{\bar{n}_1 \sum_{n=1}^{n=N} \frac{a^n (L')^n}{n!} - \sum_{n=1}^{n=N} n \frac{a^n (L'')^n}{n!}}, \quad (I7)$$

где  $\bar{n}_1$  и  $\bar{n}_2$  значения функции образования при концентрации лиганда в растворе  $(L')$  и  $(L'')$  соответственно.

Из полученных значений констант "А" и "а" по уравнению (9) рассчитывались константы устойчивости соответствующих комплексов.

С целью проверки применимости предложенной нами модели для описания процесса комплексообразования во всей исследованной области концентраций лиганда для каждой системы рассчитывались теоретические функции закомплексованности -  $(\Phi_{рас})$  или функция образования ( $\bar{n}$ ) при использовании полученных нами значений кон-

стант устойчивости. В тех случаях, когда анализировались функции закомплексованности,  $(\Phi_{рас})$  сравнивались с экспериментально полученными зависимостями  $(\Phi_{экс})$  и в каждой экспериментальной точке определялась величина  $\Delta\Phi = 1/\Phi_{экс} (\Phi_{рас} - \Phi_{экс}) \cdot 100$ . Как мера общего совпадения, использовался S - фактор:

$$S = \frac{1}{K} \sum \left[ \frac{(\Phi_{расi} - \Phi_{эксi})}{\Phi_{эксi}} \right]^2,$$

где K - число степеней свободы системы;

$\Phi_{эксi}$  - экспериментальное значение  $\Phi$  в i точке;

$\Phi_{расi}$  - расчетное значение  $\Phi$  в i точке.

Меньшему значению S - фактора соответствует лучшее совпадение экспериментальных и рассчитанных функций. Для сравнения рассчитывалась также функция закомплексованности  $(\Phi_{рас})$  при использовании значений констант устойчивости, опубликованных авторами соответствующих работ, и в этом случае определялись  $\Delta\Phi$  и S - фактор

Если анализировалась функция образования  $\bar{n}$ , то сравнивались значения функции  $\bar{n}^{**}$ , рассчитанные при использовании констант устойчивости, определенных нами, и  $\bar{n}^*$ , рассчитанные при использовании констант устойчивости, опубликованных в литературе для данной системы, и для каждой концентрации лиганда рассчитывалось

$$\Delta\bar{n} = \left( \frac{\bar{n}^{**} - \bar{n}^*}{\bar{n}^*} \right) \cdot 100.$$

Результаты сопоставления экспериментальных и рассчитанных значений функций  $\bar{n}$  и  $\Phi$  показаны на примере систем, представленных в таблицах I-4.

В таблице I представлены результаты сравнения, полученные для системы  $Zn^{2+} - Cl^-$ . Хорошее совпадение значений  $\bar{n}$  указывает на то, что созданная нами модель является достаточно хорошей аппроксимацией процесса комплексообразования, хотя для описания процесса



Таблица 1

Сравнение рассчитанных значений функций образования для системы  $Zn^{2+} - Cl^-$

(L) M	$\bar{n}^*$	$\bar{n}^{**}$	$\Delta \bar{n}$ (в %)
0.05	0.219	0.219	0.00
0.10	0.379	0.381	-0.53
0.15	0.503	0.509	-1.25
0.20	0.606	0.616	-1.65
0.25	0.695	0.709	-2.01
0.30	0.774	0.792	-2.33
0.35	0.848	0.867	-2.24
0.40	0.917	0.937	-2.18
0.45	0.983	1.002	-1.93
0.50	1.048	1.064	-1.53
0.55	1.112	1.124	-1.08
0.60	1.175	1.181	-0.51
0.65	1.239	1.236	0.24
0.69	1.290	1.279	0.85

$\bar{n}^*$  - рассчитано по значениям  $\beta_n$ , опубликованным в работе Шорта и Моррисса:  $\beta_1 = 5.25$ ;  $\beta_2 = 3.09$ ;  $\beta_3 = 0.65$ ;  $\beta_4 = 1.51$ .

$\bar{n}^{**}$  - рассчитано по значениям  $\beta_n$ , полученным настоящим методом:  $\beta_1 = 5.20$ ;  $\beta_2 = 3.38$ ;  $\beta_3 = 1.46$ ;  $\beta_4 = 0.48$ , которые удовлетворяют уравнению (9), где  $A=4,0$  и  $a=1.3$ .

Таблица 2

Сравнение экспериментальных и рассчитанных значений функций закомплексованности для системы  $Nh^{3+} - Cl^-$

(L) M	$\Phi_{\text{экс}}$	Кози и Пантани /7/		Данная работа	
		$\Phi_{\text{рас}}^*$	$\Delta \Phi^*$ (в %)	$\Phi_{\text{рас}}^{**}$	$\Delta \Phi^{**}$ (в %)
0.01	9.25	8.31	-10.16	8.87	-4.11
0.02	$3.81 \times 10^1$	$3.10 \times 10^1$	-18.64	$3.27 \times 10^1$	-14.17
0.04	$2.46 \times 10^2$	$2.10 \times 10^2$	-14.63	$2.46 \times 10^2$	0.00
0.06	$1.00 \times 10^3$	$9.27 \times 10^2$	-7.30	$1.13 \times 10^3$	13.00
0.08	$3.24 \times 10^3$	$3.07 \times 10^3$	-5.25	$3.67 \times 10^3$	16.05
0.1	$9.35 \times 10^3$	$8.28 \times 10^3$	-11.44	$9.99 \times 10^3$	6.84
0.2	$2.52 \times 10^5$	$2.24 \times 10^5$	-11.11	$2.47 \times 10^5$	-1.98
0.4	$6.62 \times 10^6$	$7.21 \times 10^6$	8.91	$7.01 \times 10^6$	5.89
0.6	$4.90 \times 10^7$	$5.79 \times 10^7$	18.16	$5.12 \times 10^7$	4.49
0.8	$2.24 \times 10^8$	$2.60 \times 10^8$	16.07	$2.12 \times 10^8$	-5.36
1.0	$6.45 \times 10^8$	$8.43 \times 10^8$	30.70	$6.40 \times 10^8$	-0.78

$\Phi^*$  - рассчитано по значениям  $\beta_n$ , опубликованным в работе Кози и Пантани:  $\beta_1 = 2,8 \times 10^2$ ;  $\beta_2 = 3,5 \times 10^4$ ;  $\beta_3 = 8,3 \times 10^5$ ;  $\beta_4 = 1,2 \times 10^7$ ;  $\beta_5 = 5,6 \times 10^8$  и  $\beta_6 = 2,7 \times 10^8$ ;  $S = 6,5 \times 10^{-2}$ ;

$\Phi^{**}$  - рассчитано при использовании полученных нами значений  $\beta_n$ :  $\beta_1 = 4,20 \times 10^2$ ;  $\beta_2 = 2,41 \times 10^4$ ;  $\beta_3 = 9,26 \times 10^5$ ;  $\beta_4 = 2,66 \times 10^7$ ;  $\beta_5 = 6,12 \times 10^8$ , которые удовлетворяют уравнению (9), где  $A = 3,65$  и  $a = 11,5$ ;  $S = 9,7 \times 10^{-3}$ .

Таблица 3

Сравнение экспериментальных и рассчитанных значений функций закомплексованности системы  $Zn^{2+}$  - этилтиоацетат.

(L) M	$\Phi_{\text{экс}}$	А. Сэнделл <sup>8/</sup>		Данная работа	
		$\Phi_{\text{рас}}^*$	$\Delta \Phi^*$ (в %)	$\Phi_{\text{рас}}^{**}$	$\Delta \Phi^{**}$ (в %)
0.015	1.088	1.086	-0.18	1.090	0.18
0.020	1.118	1.116	-0.18	1.121	0.27
0.030	1.183	1.180	-0.25	1.186	0.25
0.040	1.251	1.246	-0.40	1.254	0.24
0.050	1.322	1.317	-0.38	1.325	0.23
0.060	1.397	1.391	-0.43	1.399	0.14
0.070	1.476	1.468	-0.54	1.476	0.00
0.080	1.558	1.549	-0.58	1.557	-0.06
0.100	1.732	1.724	-0.46	1.729	-0.17
0.120	1.921	1.914	-0.36	1.916	-0.26
0.140	2.13	2.12	-0.47	2.12	-0.47
0.170	2.47	2.47	0.00	2.45	-0.81
0.200	2.85	2.85	0.00	2.83	-0.70
0.250	3.59	3.59	0.00	3.56	-0.84
0.300	4.46	4.47	0.22	4.42	-0.90
0.360	5.70	5.71	0.17	5.66	-0.70
0.480	8.93	8.87	-0.67	8.88	-0.56
0.540	11.0	10.8	-1.82	10.9	-0.91
0.600	13.3	13.1	-1.50	13.3	0.00
0.660	15.9	15.6	-1.89	15.9	0.00

$\Phi^*$  - рассчитано по значениям  $\beta_n$ , опубликованным в работе Сэнделла<sup>8/</sup>  
 $\beta_1 = 5,5$ ;  $\beta_2 = 16$ ;  $\beta_3 = 14$ ;  $S = 6,3 \times 10^{-5}$ .

$\Phi^{**}$  - рассчитано при использовании полученных нами значений  $\beta_n$ :  
 $\beta_1 = 5,8$ ;  $\beta_2 = 13$ ;  $\beta_3 = 19$ ; которые удовлетворяют уравнению (9), где  
 $A = 1,32$  и  $a = 4,40$   $S = 2,5 \times 10^{-5}$ .

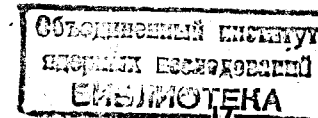
Таблица 4

Сравнение экспериментальных и рассчитанных значений функций закомплексованности для системы  $Mi^{2+}$  - пиразол.

(L) M	$\Phi_{\text{экс}}$	Кро и Вествууд <sup>9/</sup>		Данная работа	
		$\Phi_{\text{рас}}^*$	$\Delta \Phi^*$ (в %)	$\Phi_{\text{рас}}^{**}$	$\Delta \Phi^{**}$ (в %)
0.05	4.31	4.70	9.05	4.34	0.70
0.1	12.4	12.9	4.03	12.6	1.69
0.2	82.8	82.8	0.00	78.0	-5.80
0.3	395	385	-2,53	365	-7.59
0.4	1266	1288	1.74	1335	5.45
0.5	3900	3962	1.59	3989	2.28
0.6	9680	9965	2.94	10204	5.41
0.7	24700	22400	-9.31	23140	-6.32
0.8	45700	46063	0,79	47743	4.47
0.9	87100	88086	1.13	91314	4.84
1.0	172000	158661	-7.75	164177	-4.55
1.2	459000	446299	-2.77	458677	-0.07

$\Phi^*$  - рассчитано по значениям  $\beta_n$ , опубликованным в работе Кро и Вествууда<sup>9/</sup>  
 $\beta_1 = 60$ ;  $\beta_2 = 100$ ;  $\beta_3 = 2500$ ;  $\beta_4 = 22000$ ;  
 $\beta_5 = 8000$ ;  $\beta_6 = 126000$ ,  $S = 5,5 \times 10^{-3}$ .

$\Phi^{**}$  - рассчитано по полученным нами значениям  $\beta_n$ :  $\beta_1 = 41$ ;  
 $\beta_2 = 373$ ;  $\beta_3 = 2263$ ;  $\beta_4 = 10300$ ;  $\beta_5 = 37487$ ;  
 $\beta_6 = 113712$ , которые удовлетворяют уравнению (9), где  
 $A = 2,25$  и  $a = 18.2$   $S = 2,7 \times 10^{-3}$ .



вместо четырех констант, используемых авторами, мы использовали только две.

В таблице 2 показано сравнение экспериментальных и рассчитанных значений функций закомплексованности для системы  $Rh^{3+} - Cl^-$ . Как следует из полученных значений  $S$  - факторов, распределение комплексных форм в системе  $Rh^{3+} - Cl^-$  лучше описывается предложенной нами моделью при использовании двух параметров, чем это сделано авторами с помощью шести констант. Из наших результатов также следует, что в данной системе могут присутствовать только 5 комплексов, а не 6, как допускают авторы.

В таблице 3 представлены результаты, полученные для системы  $Zn^{2+}$  - этилтиоацетат. В отличие от двух предыдущих примеров, система содержит в качестве лиганда органический анион. Эта система является одной из десяти систем, экспериментально исследованных Сэнделлем и проанализированных нами. Как видно из значений  $S$  - факторов и  $\Delta F$ , представленных в таблице 3, корреляция между общими константами устойчивости комплексов металлов, выведенная в настоящей диссертации, подтверждается с высокой степенью достоверности.

Аналогичные результаты сравнения представлены и в таблице 4, где в отличие от предыдущих систем в качестве лигандов используются нейтральные молекулы.

Результаты, полученные при анализе всех исследованных 34 систем, указывают на широкий диапазон применимости предложенной модели, которая с достаточно высокой точностью с помощью двух параметров описывает процесс комплексообразования в металл-лигандных системах, включающих неорганические и органические анионы и нейтральные молекулы в качестве лигандов.

Таблица 5

Рассчитанные термодинамические функции для системы  $Cd^{2+}$  - тиодипропионат

T °C	$\beta_n$	Работы и Гупта / IO/		Данная работа				
		$\Delta F$ (Ккал/моль)	$\Delta H$ (Ккал/моль)	$\Delta S$ (кал/град.моль)	$\Delta F$ (Ккал/моль)	$\frac{\Delta H}{\text{расчитано}}$ (Ккал/моль граффч.)	$\Delta S$ (кал/град.моль)	
30	$\beta_1$	-	-	-	- 2.34	-	- 2.71	- 1.18
40	$\beta_1$	-	-	-	- 2.34	- 2.84	- 2.71	- 1.20
50	$\beta_1$	-	-	-	- 2.34	- 2.48	- 2.71	- 1.17
30	$\beta_2$	-	-	-	- 3.32	-	- 2.83	1.61
40	$\beta_2$	-	-	-	- 3.33	- 2.98	- 2.83	1.60
50	$\beta_2$	-	-	-	- 3.35	- 2.66	- 2.83	1.61
30	$\beta_3$	-	-	-	- 4.03	-	- 3.17	3.16
40	$\beta_3$	- 4.15±0.02	-	-	- 4.06	- 3.15	- 3.17	3.15
50	$\beta_3$	- 4.22±0.02	- 2.03±0.01	7.00±0.05	- 4.10	- 3.20	- 3.17	3.17
		- 4.29±0.02	- 1.92±0.01	7.35±0.05				

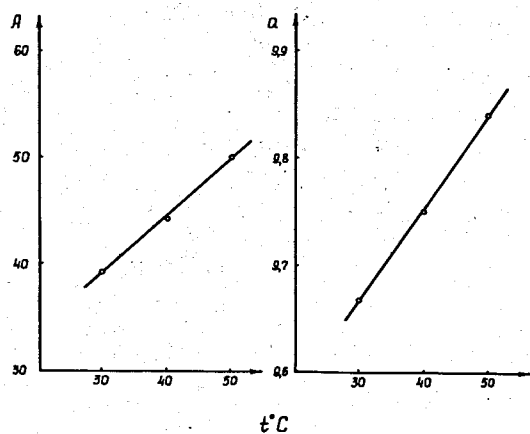


Рис. I

Зависимость значений констант "А" и "а" уравнения (9) от температуры для системы  $Cd^{2+}$  - тиодипропионат.

Используя полученные на основании предложенной модели более точные значения констант устойчивости, мы сделали попытку уточнить значения термодинамических функций процесса комплексообразования, рассчитанных из изменения констант устойчивости с температурой. В качестве примера в таблице 5 представлены рассчитанные термодинамические функции для системы  $Cd^{2+}$  - тиодипропионат, которая была исследована при трех температурах. Для сравнения в этой таблице даны также результаты, полученные авторами. Из этих данных следует, что Равату и Гупте <sup>/10/</sup> не удалось рассчитать изменения свободной энергии, энтропии и энтальпии образования первого и второго комплекса в этой системе. При анализе данных Равата и Гупты <sup>/10/</sup> мы установили, что это является результатом ошибок, вводимых при математической обработке экспериментального материала. Полученные нами результаты полностью согласуются с термодинамическими представлениями процесса комплексообразования, и это можно рассматривать как дополнительное доказательство преимущества развитой нами модели при описании процесса комплексообразования.

На рисунке I представлена полученная нами линейная температурная зависимость констант "А" и "а" в уравнении (9). В настоящее время не представляется возможным дать теоретическое объяснение этой закономерности, однако полученные зависимости позволяют рассчитать все значения констант устойчивости соответствующих комплексов в данной системе для любой температуры в данном температурном интервале.

#### ВЫВОДЫ

I. Создана математическая модель, которая описывает процесс ступенчатого комплексообразования в растворе, протекающий по схеме  $M + nL \rightleftharpoons ML_n$ , где  $n = 1, 2, 3 \dots n$

2. На основании созданной модели получено уравнение, позволяющее определить общие концентрационные константы устойчивости комплексов при любом числе комплексных форм в растворе с помощью двух параметров "А" и "а", получаемых из экспериментальных данных

$$\beta_n = A \cdot \frac{a^n}{n!} \quad (1 \leq n \leq N).$$

3. Полученная зависимость использовалась при анализе опубликованных в литературе экспериментальных функций закомплексованности  $\Phi$  или функций образования  $\bar{n}$  следующих металл-лигандных систем:

- |                               |  |
|-------------------------------|--|
| 1) $Cu^{2+} - Cl^-$           | 20) $Mi^{2+}$ - этоксиацетат                                   |
| 2) $Jn^{3+} - Cl^-$           | 21) $Mi^{2+}$ - этилоацетат                                    |
| 3) $Ga^{3+} - Cl^-$           | 22) $Cd^{2+}$ - этоксиацетат                                   |
| 4) $Zn^{2+} - Cl^-$           | 23) $Cd^{2+}$ - этилоацетат                                    |
| 5) $Pb^{2+} - Cl^-$           | 24) $Pb^{2+}$ - этоксиацетат                                   |
| 6) $Cd^{2+} - Cl^-$           | 25) $Zn^{2+}$ - этоксиацетат                                   |
| 7) $Rh^{3+} - Cl^-$           | 26) $Zn^{2+}$ - этилоацетат                                    |
| 8) $Cd^{2+} - Br^-$           | 27) $Zn^{2+}$ - пиразол  |
| 9) $Zn^{2+} - Br^-$           | 28) $Cu^{2+}$ - пиразол  |
| 10) $Cd^{2+} - J^-$           | 29) $Mi^{2+}$ - пиразол  |
| 11) $Cd^{2+} - CNS$           | 30) $Cd^{2+}$ - тиодипропионат<br>(30°, 40°, 50°C)             |
| 12) $Pb^{2+} - ENS$           | 31) $Cd^{2+}$ - тиодипропионат (30°C-20%<br>диметилформамид)   |
| 13) $Cd^{2+}$ - формиат       | 32) $Tl^{3+}$ - этилтиогликолят<br>(20° и 30°C)                |
| 14) $Pb^{2+}$ - формиат       | 33) $Tl^{3+}$ - этилен-бис-3-меркаптопропионат<br>(30° и 40°C) |
| 15) $Zn^{2+}$ - формиат       | 34) $Jn^{3+}$ - этил-бис-3-меркаптопропионат<br>(30° и 40°C).  |
| 16) $Cu^{2+}$ - формиат       |  |
| 17) $Cu^{2+}$ - метоксиацетат |  |
| 18) $Cu^{2+}$ - этоксиацетат  |  |
| 19) $Cu^{2+}$ - тиоацетат     |  |

4. Результаты проведенного анализа показывают, что предложенная математическая модель может быть применима при описании процесса комплексообразования, протекающего по схеме  $M+nL \rightleftharpoons ML_n$  в металл-лигандных системах, включающих нейтральные, одно- и двухзарядные неорганические и органические лиганды.

5. Преимущество предложенной модели, показанное на примере 34 исследованных систем, заключается в том, что эта модель дает возможность описать процесс комплексообразования в растворе с более высокой точностью и с меньшим числом параметров, чем применяемое обычно выражение для функции закомплексованности  $\Phi$  или функции образования  $\bar{n}$ .

6. Показано, что в системах  $Cd^{2+}$ - тиодипропионат,  $Tl^{3+}$ - этилтиогликолят,  $Tl^{3+}$ - этил-бис-(3-меркаптопропионат) и  $Jn^{3+}$ - этилен-бис-(3-меркаптопропионат) присоединение каждого последующего лиганда сопровождается уменьшением изменения энтропии, т.е.

$$[\Delta S_2 - \Delta S_1] > [\Delta S_3 - \Delta S_2].$$

7. Установленное линейное изменение констант "А" и "а" с температурой для системы  $Cd^{2+}$ - тиодипропионат дает возможность определить значения констант устойчивости при любой температуре в исследованном интервале температур.

8. Установленные закономерности изменения термодинамических функций согласуются с общими термодинамическими представлениями о процессе комплексообразования в растворе, что является дополнительным подтверждением высокой точности определения констант устойчивости на основании предложенной математической модели.

Основное содержание диссертации изложено

в следующих работах:

1. М. Н. Михайлов, Preprint JINR, EI2-6772, Dubna, 1972
2. М. Н. Михайлов, В. Тс. Михайлова, В. А. Халкин  
Preprint JINR, EI2-6773, Dubna, 1972
3. М. Н. Михайлов, В. Тс. Михайлова, В. А. Халкин  
Preprint JINR, EI2-6774, Dubna, 1972
4. М. Н. Михайлов, В. Тс. Михайлова, В. А. Халкин  
Preprint JINR, EI2-6775, Dubna, 1972
5. М. Н. Михайлов, В. Тс. Михайлова, В. А. Халкин  
Preprint JINR, EI2-6776, Dubna, 1972
6. М. Н. Михайлов, В. Тс. Михайлова, В. А. Халкин  
Preprint JINR, EI2-6777, Dubna, 1972
7. М. Н. Михайлов, В. Тс. Михайлова, В. А. Халкин  
Preprint JINR, EI2-6778, Dubna, 1972

Вышеперечисленные работы приняты для публикации

в Journal Inorganic and Nuclear Chemistry - v. 35 (1973)  
и докладывались на XV Международной конференции по  
координационной химии, Москва, 1973.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Бьеррум, "Образование амминов металлов в водном растворе", ИЛ, М., 1961
2. А. К. Бабко, "Физико - химический анализ комплексных соединений в растворах", АН УССР, Киев, 1955, стр. 30
3. С. L. van Panthaleon van Eck, Rec. trav. Chim.,  
72, 529 (1953)
4. Н. Magnus, Z. Anorg. Chemie, 124, 289 (1922)
5. К. Б. Яцимирский, ЖНХ, II, 491 (1957)
6. E. L. Short, D. F. Morris, J. Inorg. Nucl. Chem.,  
18, 192 (1961)
7. D. Cozzi, F. Pantani, J. Inorg. Nucl. Chem.,  
8, 385 (1958)
8. A. Sandell, Acta Chem. Scand., 24, 1718 (1970)
9. D. R. Crow, J. W. Westwood, J. Inorg. Nucl. Chem.,  
30, 179 (1968)
10. P. C. Bawat, C. M. Gupta, J. Inorg. Nucl. Chem.,  
34, 951 (1972)

Рукопись поступила в издательский отдел  
19 декабря 1973 года.