

3. Таблицы физических величин. Справочник. Под ред. И.К. Кикоина. — М.: Атом. Издат., 1976. — 1006 с.
4. Ming M., Atlanian Z. // Matter. Sci and Eng., 1991. — V. 149. — № 1. — P. 15–18.
5. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. — Новосибирск: Наука, 1966. — 506 с.
6. Артёменко А.И. Органическая химия. — М.: Высшая школа, 1980. — 440 с.
7. Зык Н.В. Белоглазкина Е.К. Ароматичность и ароматические углеводороды. — М.: Хим. фак. МГУ им. М.В. Ломоносова, 1998. — 126 с.
8. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. — М.: Наука, 1971. — 424 с.
9. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных сред. — М.: Высшая школа, 1980. — 328 с.
10. Кузьмичева Г.М. Основные разделы кристаллографии. — М.: МИТХТ. — 2002. — 255 с.
11. Зоркий П.М., Соколов Е.В., Маленков Г.Г., Ланшина Л.В. Компьютерное моделирование больших кластеров и квазипериодических моделей бензола, имитирующих структуру жидкой фазы // Журн. физ. химии, 2000. — Т. 74. — № 11. — С. 1951–1956.
12. Китайгородский А.И., Зоркий П.М., Бельский В.К. Строение органического вещества. — М.: Мет., 1982. — 376 с.
13. Уббелоде А.Р. Расплавленное состояние вещества. — М.: Мет., 1982. — 376 с.
14. Коулсон Ч. Валентность. — М.: Мир, 1965. — 340 с.

© Александров В.Д., Постников В.А., Щebetовская Н.В., 2009

Рецензент к.х.н., доцент ДонНТУ Волкова Е.И.

УДК 546.733-386

Фурман Е.В., Шаповалов В.В., Ганнова Ю.Н. (ДонНТУ)

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $[\text{CoPhen}_2\text{X}_2]^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$

Исследовано равновесие процесса аквакации в системах $[\text{CoPhen}_2\text{Cl}_2]^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{CoPhen}_2\text{Br}_2]^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 25 °С и ионной силе 0,1 (0,1М KNO_3). Предложена обоснованная схема равновесий процесса аквакации катионов — $[\text{CoPhen}_2\text{Cl}_2]^+$ и $[\text{CoPhen}_2\text{Br}_2]^+$, составлена математическая модель процесса и рассчитаны индивидуальные константы равновесия всех стадий процесса.

В предыдущих работах [1, 2] было проведено исследование процесса аквакации хлороаква- и бромоаквадифенантролиновых комплексов кобальта(III). Данная работа посвящена изучению процесса аквакации дихлоро- и дибромодифенантролиновых комплексов кобальта(III). В качестве объектов исследования были выбраны нитрат дихлородифенантролиновый комплекс кобальта(III) $[\text{CoPhen}_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и нитрат дибромодифенантролиновый комплекс кобальта(III) $[\text{CoPhen}_2\text{Br}_2]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (где Phen — 1,10-фенантролин).

Исходным веществом для получения $[\text{CoPhen}_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{CoPhen}_2\text{Br}_2]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ служит хлорид дихлородифенантролинкобальта(III), синтезированный по методике [3]. Из $[\text{CoPhen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ по методике, описанной в [4] был получен бромид дибромодифенантролинкобальта(III) $[\text{CoPhen}_2\text{Br}_2]\text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, из спиртового раствора которого путем осаждения нитратом калия по методике [5] был получен $[\text{CoPhen}_2\text{Br}_2]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Из $[\text{CoPhen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ реакцией двойного обмена ($t=70\div 80^\circ\text{C}$) синтезирован $[\text{CoPhen}_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Полученные вещества анализировали на кобальт [6,7], галогенид-ион [8] и кристаллизационную воду. Результаты анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты элементного анализа синтезированных координационных соединений

| Координационное соединение | Элемент | Результаты элементного анализа | |
|--|------------------|--------------------------------|--------------|
| | | Найдено, % | Вычислено, % |
| [CoPhen ₂ Cl ₂]Cl·3H ₂ O | Co | 10,07; 10,03 | 10,18 |
| | Cl | 18,11; 18,18 | 18,38 |
| | H ₂ O | 8,98; 9,05 | 9,32 |
| [CoPhen ₂ Cl ₂]NO ₃ ·4H ₂ O | Co | 9,51; 9,59 | 9,44 |
| | Cl | 11,45; 11,34 | 11,36 |
| | H ₂ O | 11,72; 11,68 | 11,53 |
| [CoPhen ₂ Br ₂]NO ₃ ·3H ₂ O | Co | 8,47; 8,39 | 8,48 |
| | Br | 22,85; 22,94 | 22,99 |
| | H ₂ O | 7,84; 7,86 | 7,77 |

Измерение концентрации ионов водорода (рН) в растворе проводили рН-метрически с помощью рН-метра милливольтметра рН-121. Индикаторным электродом служил стеклянный электрод типа ЭСЛ-43-07. Определение концентрации галогенид-ионов в исследуемых растворах выполняли методом прямой потенциометрии с помощью ионселективных электродов в качестве аналитического датчика. Потенциал измеряли на рН-метре милливольтметре рН-121 с постоянной ионной силой 0,1 (0,1М КNO₃) при $t=25^{\circ}\text{C}$. Для построения градуировочного графика использовали стандартный раствор хлорида калия (0,1 г-экв/л) (коэффициент корреляции 0,9997) и бромиды калия (0,1 г-экв/л) (коэффициент корреляции 0,9996). Значения констант равновесия рассчитывали по программе [9], основанной на статическом принципе максимального правдоподобия (метод Нелдера и Мида [10]). Оценку погрешности результатов проводили согласно рекомендациям работы [11].

Для составления математической модели процесса, с целью одновременного расчета всех констант равновесия системы, необходимо вначале составить полную схему основных равновесий процесса аквафикации в системе [CoPhen₂X₂]⁺-H₂O, где X=Cl⁻, Br⁻.

Диацидодифенантролиновый комплекс кобальта(III) в воде и слабокислой среде подвергается реакции аквафикации (замещение ацидолиганда на молекулу воды), в результате которой образуется ацидоаквадифенантролиновый комплекс кобальта(III):



Так как в воде содержится определенная концентрация гидроксильных ионов, значительно возрастающая с повышением рН раствора, то другой равновесной реакцией, в которой принимает участие исходный диацидодифенантролиновый комплекс, является реакция замещения ацидолиганда на гидроксо-анион:



В результате реакций (1) и (2) образуются комплексы аквагалогено — [CoPhen₂H₂OCl]²⁺, [CoPhen₂H₂OBr]²⁺ и гидроксогалогендифенантролин-кобальта(III) [CoPhen₂OHCl]⁺, [CoPhen₂OHBr]⁺. Эти комплексы в дальнейшем подвергаются реакциям, подробно описанным в работах [1,2].

Таким образом, в системах [CoPhen₂Cl₂]⁺-H₂O и [CoPhen₂Br₂]⁺-H₂O существует сложное равновесие, включающее как реакции замещения ацидолиганда на молекулы воды и гидроксил-ионы, так и реакции кислотно-основного равновесия комплексов, содержащих координированные молекулы воды. В

целом состояние равновесия в растворе этих комплексов может быть описано схемой из 9 уравнений реакций (уравнения (1)–(9)):



где K_1 – K_9 — константы равновесия всех стадий процесса.

Константа замещения ацидо-лиганда галогеноаквадифенантролинового комплекса K_3 и константы кислотной диссоциации галогеноаква-, диаква- и гидроксоаква-дифенантролиновых комплексов, соответственно K_5 , K_6 и K_7 , определены ранее [1–2, 12–13].

Для схемы равновесий (уравнения (1)–(9)) разработана математическая модель процесса. Если вещество получается одновременно по нескольким уравнениям реакций, то в математической модели достаточно рассмотреть только одно уравнение реакции. Таким образом, для составления математической модели достаточно рассмотреть уравнения (1), (3), (5)–(7). Математическая модель процесса получена при совместном решении уравнений материального баланса по исходному веществу (уравнение (10)), материального баланса по галогену (хлору или бром) (уравнение (11)) и уравнения электронейтральности (12).

$$C_{\text{CoPhen}_2\text{X}_2} = [\text{CoPhen}_2\text{X}_2^+] + [\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OX}^{2+}] + [\text{CoPhen}_2(\text{H}_2\text{O})_2^{3+}] + [\text{CoPhen}_2\text{OHX}^+] + [\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OOH}^{2+}] + [\text{CoPhen}_2(\text{OH})_2^+], \quad (10)$$

$$C_{\text{галогену}} = [\text{X}^-] + [\text{CoPhen}_2\text{X}_2^+] + [\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OX}^{2+}] + [\text{CoPhen}_2\text{OHX}^+], \quad (11)$$

$$[\text{CoPhen}_2\text{X}_2^+] + 2[\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OX}^{2+}] + 3[\text{CoPhen}_2(\text{H}_2\text{O})_2^{3+}] + 2[\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OOH}^{2+}] + [\text{CoPhen}_2\text{OHX}^+] + [\text{CoPhen}_2(\text{OH})_2^+] + [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = C_{\text{CoPhen}_2\text{X}_2} + [\text{X}^-] + [\text{OH}^-], \quad (12)$$

где $C_{\text{CoPhen}_2\text{X}_2}$ — концентрация нитрат-ионов, вводимых в виде нитрата дихлордифенантролинокобальта(III) или нитрата дибромодифенантролинокобальта(III).

Выражая равновесную концентрацию каждого компонента уравнения (10)–(12) через равновесную концентрацию исходного вещества —

[CoPhen₂X₂²⁺] и экспериментально определяемые величины (концентрацию галогенид-ионов — [X⁻] и концентрацию [H⁺]-ионов), используя для этого выражения констант равновесия K₁–K₉, и, подставляя эти равновесные концентрации в уравнения (10)–(12), получаем математическую модель процесса в виде системы нелинейных уравнений (13)–(15):

$$C_{\text{CoPhen}_2\text{X}_2} = [\text{CoPhen}_2\text{X}_2^+] \left(1 + \frac{K_1}{[X^-]} + \frac{K_1 K_5}{[X^-][H^+]} + \frac{K_1 K_3}{[X^-]^2} + \frac{K_1 K_3 K_6}{[H^+][X^-]^2} + \frac{K_1 K_3 K_6 K_7}{[H^+]^2 [X^-]^2} \right), \quad (13)$$

$$C_{\text{галогену}} = [X^-] + [\text{CoPhen}_2\text{X}_2^+] + \frac{K_1 [\text{CoPhen}_2\text{X}_2^+]}{[X^-]} + \frac{K_1 K_5 [\text{CoPhen}_2\text{X}_2^+]}{[H^+][X^-]}, \quad (14)$$

$$a = 1 + \left(\frac{K_w}{[H^+]} + [X^-] - [H^+] - \left(1 + \frac{2K_1}{[X^-]} + \frac{K_1 K_5}{[H^+][X^-]} + \frac{3K_1 K_3}{[X^-]^2} + \frac{2K_1 K_3 K_6}{[H^+][X^-]^2} + \frac{K_1 K_3 K_6 K_7}{[H^+]^2 [X^-]^2} \right) \times \right. \\ \left. \times [\text{CoPhen}_2\text{X}_2^+] \right) / C_{\text{CoPhen}_2\text{X}_2}, \quad (15)$$

где *a* — независимая переменная, равная числу моль NaOH, добавленного на каждый моль кобальта.

По математической модели ведется расчет пяти констант K₁, K₃, K₅–K₇. Остальные константы равновесия (K₂, K₄, K₈ и K₉) являются производными и могут быть рассчитаны по уравнениям (16)–(19):

$$K_2 = \frac{K_1 K_5}{K_w} \quad (16), \quad K_4 = \frac{K_3 K_6}{K_w} \quad (17), \quad K_8 = \frac{K_3 K_6}{K_5} \quad (18), \quad K_9 = \frac{K_3 K_6 K_7}{K_w K_5}. \quad (19)$$

В ходе эксперимента готовили серии растворов координационных соединений [CoPhen₂Cl₂]NO₃·4H₂O и [CoPhen₂Br₂]NO₃·3H₂O с концентрацией 0,005 моль/л и различными значениями pH. Для создания pH-среды к растворам комплексов добавляли определенное количество 0,1N раствора NaOH. Измерения pH и концентрации вышедших из внутренней сферы галогенид-ионов проводили через каждые 3–6 суток до установления состояния равновесия.

Таблица 2. Зависимость равновесной концентрации хлорид-иона, вышедшего из внутренней сферы комплекса [CoPhen₂Cl₂]NO₃·4H₂O, от pH;

$$C_{\text{CoPhen}_2\text{Cl}_2} = 0,005 \text{ моль/л}; \quad t = 25^\circ\text{C}; \quad \mu = 0,1 \text{ (0,1M KNO}_3\text{)}$$

| $a, \frac{\text{моль NaOH}}{\text{моль Co}}$ | pH | [Cl ⁻], моль/л |
|--|--------------|-------------------------------|
| 0 | 3,15 ± 0,052 | 0,0054 ± 1,4·10 ⁻⁴ |
| 0,20 | 3,50 ± 0,051 | 0,0059 ± 1,5·10 ⁻⁴ |
| 0,60 | 3,81 ± 0,054 | 0,0061 ± 2,1·10 ⁻⁴ |
| 0,80 | 4,00 ± 0,048 | 0,0064 ± 2,0·10 ⁻⁴ |
| 1,00 | 5,02 ± 0,053 | 0,0070 ± 1,9·10 ⁻⁴ |
| 1,40 | 6,05 ± 0,051 | 0,0075 ± 2,0·10 ⁻⁴ |
| 1,80 | 7,75 ± 0,049 | 0,0080 ± 1,5·10 ⁻⁴ |
| 2,00 | 8,20 ± 0,052 | 0,0082 ± 1,7·10 ⁻⁴ |
| 2,40 | 9,35 ± 0,051 | 0,0085 ± 1,9·10 ⁻⁴ |

Зависимости выхода хлорид-иона из внутренней сферы координационного соединения $[\text{CoPhen}_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и бромид-иона из $[\text{CoPhen}_2\text{Br}_2]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (при различных значениях pH) от времени представлены соответственно на рис. 1 и рис. 2. В табл. 2 и в табл. 3 приведены зависимости равновесных концентраций соответственно хлорид- и бромид-иона от pH раствора.

Таблица 3. Зависимость равновесной концентрации бромид-иона, вышедшего из внутренней сферы комплекса $[\text{CoPhen}_2\text{Br}_2]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, от pH;

$$C_{\text{CoPhen}_2\text{Br}_2} = 0,005 \text{ моль/л}; t = 25^\circ\text{C}; \mu = 0,1 (0,1 \text{ M KNO}_3)$$

| $a, \frac{\text{моль NaOH}}{\text{моль Co}}$ | pH | $[\text{Br}^-], \text{ моль/л}$ |
|--|------------------|---------------------------------|
| 0 | $3,15 \pm 0,051$ | $0,0043 \pm 1,2 \cdot 10^{-4}$ |
| 0,20 | $3,34 \pm 0,051$ | $0,0047 \pm 1,3 \cdot 10^{-4}$ |
| 0,60 | $3,71 \pm 0,052$ | $0,0054 \pm 1,7 \cdot 10^{-4}$ |
| 0,80 | $3,94 \pm 0,049$ | $0,0058 \pm 1,9 \cdot 10^{-4}$ |
| 1,00 | $4,42 \pm 0,054$ | $0,0062 \pm 2,0 \cdot 10^{-4}$ |
| 1,40 | $5,48 \pm 0,059$ | $0,0068 \pm 2,0 \cdot 10^{-4}$ |
| 1,80 | $6,74 \pm 0,051$ | $0,0074 \pm 1,9 \cdot 10^{-4}$ |
| 2,00 | $7,35 \pm 0,052$ | $0,0077 \pm 1,7 \cdot 10^{-4}$ |
| 2,40 | $8,53 \pm 0,049$ | $0,0079 \pm 1,8 \cdot 10^{-4}$ |

Решением на ЭВМ системы нелинейных уравнений (13)–(19) при известных значениях исходной концентрации $C_{\text{CoPhen}_2\text{X}_2}$ и экспериментально определяемых величин — концентрации ацидо-ионов (хлорид- или бромид-ионов) и ионов водорода (см. табл. 2 и табл. 3) получены значения логарифмов констант равновесия всех стадий процесса акватации нитрата дихлородифенантролин-кобальта(III) и нитрата дибромодифенантролинкобальта(III).

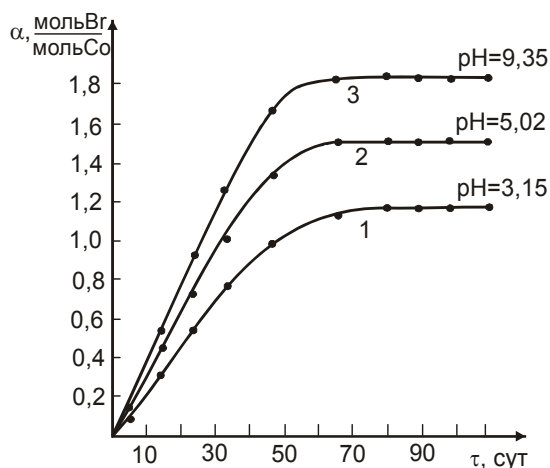


Рис. 1. Зависимость выхода хлорид-иона (α) из внутренней сферы для системы $[\text{CoPhen}_2\text{Cl}_2]^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$: 1 — без добавления щелочи; 2 — с добавлением щелочи ($a = 1,0 \frac{\text{моль NaOH}}{\text{моль Co}}$); 3 — с добавлением щелочи ($a = 2,4 \frac{\text{моль NaOH}}{\text{моль Co}}$)

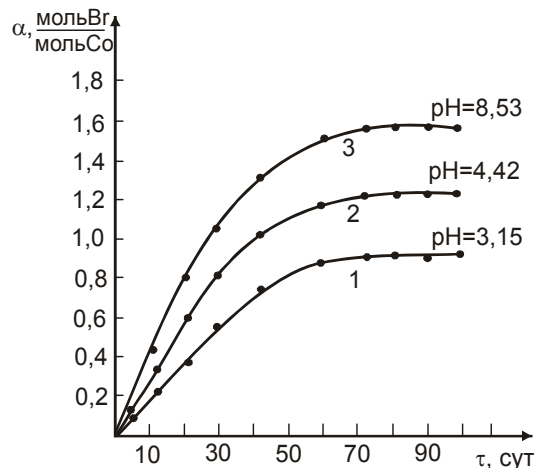


Рис. 2. Зависимость выхода бромид-иона (α) из внутренней сферы для системы $[\text{CoPhen}_2\text{Br}_2]^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$: 1 — без добавления щелочи; 2 — с добавлением щелочи ($a = 1,0 \frac{\text{моль NaOH}}{\text{моль Co}}$); 3 — с добавлением щелочи ($a = 2,4 \frac{\text{моль NaOH}}{\text{моль Co}}$)

Результаты расчета представлены в табл. 4. При проведении расчета константы K_3, K_5-K_7 задавались по литературным данным [1–2, 9–10].

Фактически, по математической модели велся расчет пяти констант — K_1 , K_2 , K_4 , K_8 и K_9 . Для дополнительной проверки адекватности математической модели реальному процессу, константы K_5 – K_7 поочередно задавались, как неизвестные константы.

Таблица 4. Значения логарифмов индивидуальных констант равновесия процесса акватации $[\text{CoPhen}_2\text{Cl}_2]^+$ и $[\text{CoPhen}_2\text{Br}_2]^+$; $t=25^\circ\text{C}$; $\mu=0,1$ (0,1 М KNO_3)

| Катион | $\lg K_1$ | $\lg K_2$ | $\lg K_3^*$ | $\lg K_4$ |
|----------------------------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| $[\text{CoPhen}_2\text{Cl}_2]^+$ | $-2,36 \pm 0,09$ | $5,74 \pm 0,10$ | $-3,24 \pm 0,07$ | $6,30 \pm 0,06$ |
| $[\text{CoPhen}_2\text{Br}_2]^+$ | $-2,50 \pm 0,09$ | $5,47 \pm 0,10$ | $-3,58 \pm 0,07$ | $5,95 \pm 0,06$ |

Продолжение табл. 4

| Катион | $\lg K_5^*$ | $\lg K_6^*$ | $\lg K_7^*$ | $\lg K_8$ | $\lg K_9$ |
|----------------------------------|------------------|-------------|-------------|------------------|-----------------|
| $[\text{CoPhen}_2\text{Cl}_2]^+$ | $-5,90 \pm 0,05$ | $-4,20$ | $-6,32$ | $-1,80 \pm 0,11$ | $5,40 \pm 0,10$ |
| $[\text{CoPhen}_2\text{Br}_2]^+$ | $-6,03 \pm 0,05$ | $-4,20$ | $-6,32$ | $-2,02 \pm 0,11$ | $5,18 \pm 0,10$ |

* — значения констант взяты из литературы [1–2, 9–10]

Отклонение значений этих констант, вычисленных по математической модели от значений констант, взятых из литературы, составляет 0,08–0,1 логарифмических единиц, что свидетельствует об адекватности математической модели реальному процессу.

Литература

1. Паладе Д.М., Фурман Е.В., Чудаева Г.В. Исследование равновесия процесса акватации в системе $[\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OCl}]^{2+} - \text{H}_2\text{O}$ // Вопросы химии и химической технологии, 2004. — №.1 — С. 40–43.
2. Шаповалов В.В., Фурман Е.В., Паладе Д.М. Исследование равновесия процесса акватации в системе $[\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OBr}]^{2+} - \text{H}_2\text{O}$ // Наукові праці ДонНТУ. Серія: хімія і хімічна технологія, 2007. — Вип. 119(9). — С.80–85.
3. Паладе Д.М., Машкина Е.В. Усовершенствованный способ синтеза дифенантролинового комплекса Co(III) // Наукові праці ДонНТУ. Серія: хімія і хімічна технологія, 2002. — Вип. 44. — С.14–16.
4. Аблов А.В., Паладе Д.М. Соли дибромо- и карбонато-дифенантролин-кобальта(Ш) // Журн. неорг. химии, 1961. — Т. 6. — С. 601–608.
5. Паладе Д.М. Продукты взаимодействия диаквадифенантролинкобальтисолей с некоторыми солями MeX // Изв. АН Молд.ССР, 1962. — № 10. — С. 23–34.
6. Паладе Д.М. Определение кобальта в его комплексных соединениях // Журн. аналит. химии, 1966. — Т.21. — № 3. — С.377–376.
7. Срасу Г. // Z. analyt. Chem., 1927. — Vol. 71. — P. 27.
8. Паладе Д.М. Определение галогенид- и тиоционатионов в комплексных соединениях кобальта // Журн. неорганической химии, 1966. — Т. 11. — № 12. — С. 2840–2841.
9. Ожерельев И.Д., Антонова Г.В. Программа поиска экстремума функции // Деп. ОНИИТЭХИМ. №1150-ХИ 86, 1987. — 21 с.
10. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. — М.: Мир, 1975. — 534 с.
11. Математические вопросы исследования химических равновесий / Э.С. Щербакова, А.А. Бугаевский, И.И. Карпов и др. — Томск: Изд-во томск. ун-та, 1978. — 230 с.
12. Паладе Д.М., Чудаева Г.В., Попов Ю.Л. Кислотные свойства фенантролиновых и дипиридиловых ацидоакватетраминонов кобальта(III) // Коорд. химия, 1978. — Т. 4. — №. 3. — С. 422–426.
13. Аблов А.В., Паладе Д.М. Соли цис-диаквадифенантролинкобальта(III) // Ж. неорганической химии, 1961. — Т. 6. — № 5. — С. 1110–1114.

© Фурман Е.В., Шаповалов В.В., Ганнова Ю.Н., 2009

Рецензент д.х.н., профессор ДонБНАСА Александров В.Д.