

УДК 541.4:(4546.74.2 +548.736)

Н.С.Бекназарова, З.А.Шоедарова,

член-корреспондент АН Республики Таджикистан А.А.Аминджанов

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА(II)

С 4-МЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛОМ–5 В СРЕДЕ 4 МОЛЬ/Л H_2SO_4 ПРИ 298 К*Таджикский национальный университет*

Методом потенциометрического титрования исследован процесс комплексообразования железа(II) с 4-метил-1,2,4- триазолтиолом-5 в среде 4 моль/л H_2SO_4 при 298 К. Установлено, что процесс комплексообразования протекает ступенчато с образованием трёх комплексных форм. Рассчитаны константы устойчивости образующихся комплексов.

Ключевые слова: *железо(II) – 4-метил-1,2,4-триазолтиол-5 – комплексообразование – константа устойчивости.*

Процессы комплексообразования ионов различных металлов в растворах с использованием обратимых лигандных электродов в литературе в определенной степени освещены. Так, автором [1] с использованием электродов на основе тиомочевины и этилентиомочевины и их окисленных форм был исследован процесс комплексообразования рения (V) с неокисленными формами этих органических соединений. В [2,3] имеются сведения о результатах по образованию комплексов рения (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в средах 6 моль/л HCl и 6.9 моль/л HBr. При этом в качестве лигандного электрода был использован 1-метил-2-меркаптоимидазол и его окисленная форма. В [4] был разработан обратимый лигандный электрод на основе 4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 и его окисленной формы, с использованием которого изучен процесс комплексообразования рения (V) в среде 6 моль/л HCl в интервале температур 273-338 К.

С целью расширения границ использования ранее разработанного лигандного электрода на основе 4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 и его окисленной формы [4] в настоящей работе нами исследован процесс комплексообразования железа (II) с 4-метил-1,2,4- триазолтиолом-5 в среде 4 моль/л H_2SO_4 при 298К.

Экспериментальная часть

Использованное в работе исходное соединение $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ имело марку «чда», 4-метил-1,2,4-триазолтиол-5 синтезировали циклизацией 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазида в соответствии с методикой [5]. Потенциометрическое титрование проводили с использованием компаратора напряжения Р-3003М1. Индикаторным электродом служила платиновая пластинка. Различную концентрацию окисленной и восстановленной форм 4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 создавали окислением части исходного 4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 0.1N раствором I_2 в среде 4 моль/л H_2SO_4 . В каждой точке титрования равновесие устанавливалось в течение 10-15 мин. Определив значения ΔE в каждой точке

Адрес для корреспонденции: Аминджанов Азимджон Алимович, Бекназарова Назира Соибназаровна, Шоедарова Замира Азимишоевна. 734025, Республика Таджикистан, г.Душанбе, пр. Рудаки, 17, Таджикский национальный университет. E-mail: nazira64@inbox.ru; zamira82@mail.ru; azimjon51@mail.ru

титрования, по данным потенциометрического титрования вычисляли значения равновесной концентрации лиганда. С использованием найденных значений $[L]$ и с учётом аналитических концентраций $Fe(II)$ и 4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 вычисляли функцию образования Бьеррума [6].

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены экспериментальные данные по определению функции образования 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов железа(II) в среде 4 моль/л H_2SO_4 при 298 К.

Таблица 1

Определение функции образования 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов железа(II) в среде 4 моль/л H_2SO_4 при 298 К

$\Delta E, мВ$	$C_L \cdot 10^3$	$C_{Fe^{2+}} \cdot 10^2$	$-\lg[L]$	\bar{n}
2.5	9.96	4.11	2.05	3.04
6.0	9.92	8.21	2.11	2.59
8.5	9.88	1.23	2.15	2.30
10.3	9.84	1.63	2.18	2.01
13.0	9.76	2.42	2.23	1.60
16.1	9.69	3.21	2.28	1.40
17.7	9.61	4.00	2.31	1.19
19.6	9.50	5.11	2.35	0.98
22.7	9.39	6.22	2.40	0.87
24.3	9.25	7.65	2.43	0.73
26.4	9.12	9.06	2.47	0.63
29.1	8.96	1.08	2.52	0.55
31.6	8.80	1.24	2.57	0.49
33.0	8.65	1.39	2.60	0.44
34.7	8.50	1.55	2.63	0.40
36.2	8.36	1.70	2.66	0.36
37.9	8.22	1.84	2.69	0.34
38.6	8.09	1.98	2.70	0.31
41.3	7.83	2.24	2.76	0.27
42.6	7.60	2.49	2.78	0.24
46.0	7.26	2.83	2.85	0.21
47.5	6.96	3.14	2.89	0.18
50.7	6.51	3.61	2.96	0.15
52.6	6.11	4.02	3.00	0.13
55.7	5.76	4.39	3.07	0.11
56.0	5.44	4.71	3.08	0.10
56.1	5.16	5.00	3.10	0.09

Полученные экспериментальные данные показали, что в процессе потенциометрического титрования по мере увеличения объёма раствора добавляемого $FeSO_4$ к титруемому раствору, равновесный потенциал окислительно-восстановительной системы возрастает, что указывает на участие в процессе комплексообразования молекул 4-метил-1,2,4-триазолтиола.

Построенная на основании данных потенциометрического титрования кривая образования 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов железа(II) в среде 4 моль/л H_2SO_4 при 298 К представлена на рис 1.

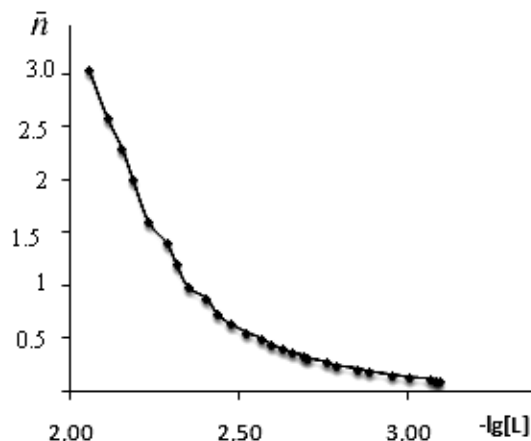


Рис. 1. Кривая образования 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов железа(II) в среде 4 моль/л H_2SO_4 при 298 К.

Из кривой образования видно, что процесс комплексообразования железа (II) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде 4 моль/л H_2SO_4 при 298 К протекает ступенчато с образованием трёх комплексных форм. Величины pK_i оценивались из кривой образования при полуцелых значениях \bar{n} . Оценённые методом Бьеррума значения pK_i для 4-метил-1,2,4-триазол-тиольных комплексов железа (II) в среде 4 моль/л H_2SO_4 при 298 К оказались следующими: $\text{pK}_1 = 2.56$; $\text{pK}_2 = 2.25$; $\text{pK}_3 = 2.12$. Из значений pK_i были вычислены значения ступенчатых констант образований: $K_1 = 3.63 \cdot 10^2$; $K_2 = 1.77 \cdot 10^2$; $K_3 = 1.31 \cdot 10^2$.

Для уточнения экспериментальных значений констант образований была проведена обработка полученных данных путём решения уравнения

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + 3\beta_3[L]^3}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3}$$

где β – общая константа устойчивости; $[L]$ – равновесная концентрация лиганда.

Решение уравнения $P_{3y}=0$ осуществляли по методу половинного деления. Равновесные концентрации лиганда находили для всех значений \bar{n} от 0.1 до 2.9 с шагом 0.1.

На основании уточнённых данных построили кривую образования (рис.2) и, аналогично предыдущему случаю, находили численные значения pK_i .

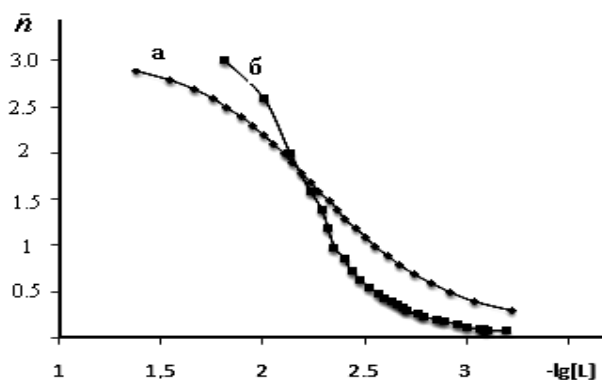


Рис. 2. Кривые образования 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов железа(II) при 298 К; а - по данным рис.1; б- после уточнения экспериментальных данных.

Величины pK_i^* , найденные из кривой образования, построенной после уточнения экспериментальных данных, оказались следующими: $pK_1^* = 2.85$; $pK_2^* = 2.30$; $pK_3^* = 1.76$. Из этих значений pK_i^* найдены величины уточнённых констант устойчивости: $K_1^* = 7.08 \cdot 10^2$; $K_2^* = 1.99 \cdot 10^2$; $K_3^* = 5.7 \cdot 10^1$.

Установлено, что зависимость pK_i^* от количества присоединённых молекул 4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 имеет прямолинейный характер (рис.3).

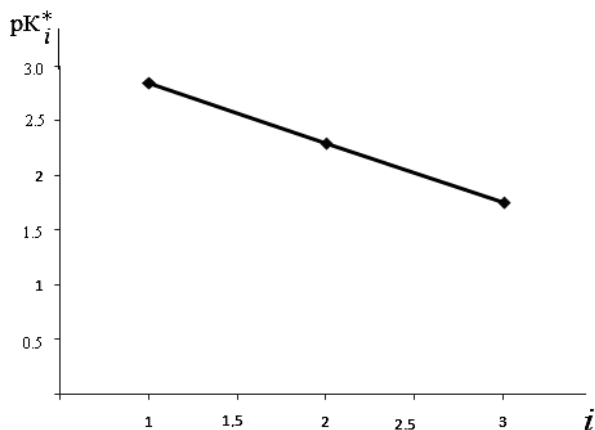


Рис.3. Зависимости величин pK_i^* от количества присоединённых молекул 4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 (i) для комплексов железа(II) в среде 4 моль/л H_2SO_4 при 298 К.

С целью определения области доминирования всех комплексных форм, образующихся в системе железа(II)-4-метил-1,2,4-триазолтиол-5- 4моль/л H_2SO_4 , построив кривые распределения (рис.4), находили максимумы выхода равновесных комплексных форм.

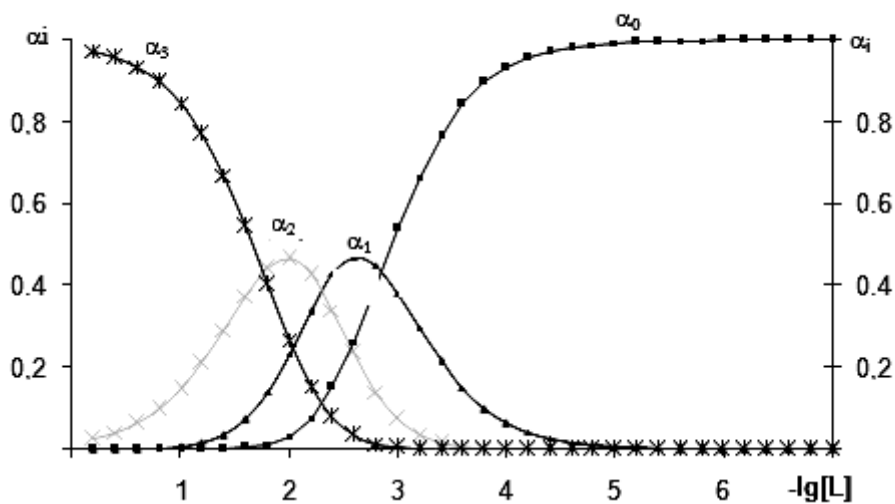


Рис.4. Кривые распределения сульфатных комплексов железа(II) в среде 4 моль/л H_2SO_4 при 298 К: α_0 - $FeSO_4$; α_1 - $[FeL(H_2O)_3]SO_4$; α_2 - $[FeL_2(H_2O)_4]SO_4$; α_3 - $[FeL_3(H_2O)_3]SO_4 \cdot H_2O$.

Найденные из кривых распределений величины максимумов выхода комплексных форм для сульфатных комплексов железа (II) с 4-метил-1,2,4- триазолтиолом в среде 4 моль/л H_2SO_4 при 298 К приведены в табл 2.

Таблица 2

Максимумы выхода комплексных форм железа(II) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде 4 моль/л H_2SO_4 при 298 К

Комплексные соединения	α_i^{\max}	$-\lg[L]$
$[FeL(H_2O)_5]SO_4$	0.47	2.6
$[FeL_2(H_2O)_4]SO_4$	0.46	2.0

Из данных табл 2 видно, что с увеличением числа координированных молекул 4-метил-1,2,4-триазолтиола α_i^{\max} смещается в сторону больших значений равновесной концентрации лиганда.

Поступило 19.05.2014 г.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Фадеева Н.В. Исследование комплексообразования рения (V) с тиомочевинной и ее производными: Автореф. дис. ...к. х. н. – Л., 1973, 15 с.
2. Котегов К.В., Зегжда Т.В., Аминджанов А.А., Кукушкин Ю.Н. – Потенциометрическое исследование комплексообразования рения (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазоломэ. – Журн. неорган. химии, 1975, т.20, №1, с.115-117.
3. Котегов К.В., Аминджанов А.А., Кукушкин Ю.Н. Исследование комплексообразования оксобромида рения (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом. – Журн. неорган. химии, 1977, т. XXII, вып. 10, с.2742-2743.
4. Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М. Комплексообразование рения (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 6 моль /л HCl. – Журн. неорган. химии, 1993, т. 38, №2, с.291-295.
5. Kröger C.F., Sattler W., Beyer H. – Lieb. Ann. Chem., 1961., bd.643, s.128.
6. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. – М.: Ин.лит-ра, 1961, 303 с.

Н.С.Бекназарова, З.А.Шоедарова, А.О.Аминчонов

КОМПЛЕКСҲОСИЛКУНИИ ОҶАНИ (II) БО

4-МЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛ-5 ДАР МУҲИТИ 4 МОЛ/Л H_2SO_4

ДАР ТЕМПЕРАТУРАИ 298 К

Донишгоҳи миллии Тоҷикистон

Бо усули потенциометрӣ раванди комплексоилкунии оҳани (II) бо 4-метил-1,2,4-триазолтиол-5 дар муҳити 4 мол/л H_2SO_4 дар температураи 298 К омӯхта шуд. Муайян карда шуд, ки комплексоилкунии оҳани(II) бо 4 -метил-1,2,4-триазолтиол ба таври зинагӣ ва бо ҳосилкунии се шакли комплексо мегузарад. Собитаҳои устувории комплексои ҳосилшуда муайян карда шуданд.

Калимаҳои калидӣ: оҳани(II) – 4-метил-1,2,4-триазолтиол-5 – комплексоилкунӣ – собитаи устуворӣ.

N.S.Beknazarova, Z.A.Shoedarova, A.A.Aminjanov

**COMPLEXATION OF IRON(II) WITH 4-METHYL-1,2,4-TRIAZOLIOL-5
IN THE ENVIRONMENT 4 MOL/L H₂SO₄ AT 298 K**

Tajik National University

By potentiometric titration investigated iron complexation (II) with 4-methyl-1, 2,4 - 5-triazololom medium 4 mol / l H₂SO₄ at 298 K. Complexation of iron (II) with 4-methyl-1, 2,4-triazololom proceeds stepwise with the formation of three complex forms. Calculated stability constants of these complexes.

Key words: iron (II) – 4-methyl-1,2,4-triazolol-5 – complexation – stability constant.