

UOT 546.47-386.546.56

ИЗУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА С ГИДРАЗИНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

М.Н.Гусейнов, Г.Н.Исмаилова, Г.Р.Кулиева

Азербайджанский государственный педагогический университет
AZ1001 Баку, ул. У.Гаджибекова, 34; e-mail: kindteacher2010@mail.ru

На основании рН-потенциометрических измерений определены состав и устойчивости комплексов цинка с гидразином при 20⁰С. Выявлено, что цинк с гидразином образует комплексы типа 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5.

Ключевые слова: рН-метрическое титрование, хлорид цинка, гидразин, гидразингидрохлорид, комплексные соединения.

Настоящая работа является продолжением изучения взаимодействия d- и f- элементов с гидразином [1-7]. В ней представлены результаты рН-метрического исследования комплексообразования цинка с гидразином в водных растворах.

Результаты предварительных исследований взаимодействия растворов солей цинка с гидразином показали, что при рН > 8 образуется осадок основных солей. Поэтому комплексообразование проводили в слабокислых средах (7 > рН > 4).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения комплексообразования цинка с гидразином смеси водных растворов гидрохлоридгидразина N₂H₅Cl и хлорида цинка ZnCl₂ титровали растворами гидразина. Исходные растворы гидразина готовили разбавлением 92%-ного гидразин-гидрата. Концентрацию гидразина определяли йодатным методом [8]. Для предупреждения гидролиза раствор хлорида цинка готовили непосредственно в N₂H₅Cl. Концентрацию хлорида цинка определяли весовым методом [9].

Титрование проводили следующим образом. В сериях смесей растворов гидрохлоридгидразина и хлорида цинка

при помощи титрования растворами гидразина определяли концентрацию водородных ионов (рН). Для каждого опыта готовили свежий раствор. При этом поддерживали постоянными объем раствора (v₀=50 мл), концентрацию гидрохлоридгидразина (C_{N₂H₅Cl} = 1 mol/l) и хлорида цинка (C_{ZnCl₂} = 0,1 mol/l). Изменяли только концентрацию гидразина (C_{N₂H₄}). Введение гидразингидрохлорида в раствор хлорида цинка подавляло гидролиз последнего, создавало высокую и постоянную ионную силу. Измерения проводили на рН-метре ЛПИ-60 м при 20⁰. Результаты титрований приведены в табл.1.

Табл. 1. Значения рН и функция образования комплексов в системе Zn²⁺-N₂H₄

№	C _{ZnCl₂}	C _{N₂H₄}	рН ₁	рН ₂	-lg[N ₂ H ₄]	n
1	0.0231	0.0289	4.70	4.54	3.5938	1.04
2	0.0231	0.0391	4.85	4.71	3.5657	1.52
3	0.0231	0.0484	5.03	4.92	2.2895	1.70
4	0.0231	0.0595	5.26	5.03	2.1373	2.07
5	0.0231	0.0869	5.64	5.45	1.7575	2.83
6	0.0231	0.0980	5.78	5.54	1.5967	2.95

7	0.0231	0.1042	5.97	5.269	1.3803	3.54
8	0.0231	0.1165	6.82	6.69	1.1125	4.8

На основании измеренных значений рН вычисляли отрицательные логарифмы концентрации свободного гидразина ($p[N_2H_4]$) и функции образования комплексов (\bar{n}) в равновесном состоянии растворов. Расчеты проводили, используя следующие уравнения:

$$\bar{n} = \frac{C_{N_2H_4} - (C_{H^+} - [H^+]) / \bar{n}_{H^+}}{C_{ZnCl_2}} \quad (1)$$

$$[N_2H_4] = \frac{\gamma}{n_{H^+}} (C_{H^+} - [H^+]), \quad (2)$$

$$\text{где } \bar{n}_{H^+} = \frac{[H^+]}{K_{N_2H_5^+} + [H^+]}, \quad (3)$$

$$\gamma = \frac{K_{N_2H_4^+}^d}{K_{N_2H_5^+}^d [H^+]} \quad (4)$$

и $C_{H^+} = 0,082$ моль/л.

Константы устойчивости вычисляли, применяя первый метод приближения Бьеррума [10], по уравнению

$$\lg K_n = p[N_2H_4]_n - n - 0,5^{-2n} \quad (5)$$

где $n=1,2,3,4$ и 5 , затем значения констант уточняли методом последовательных приближений (таб.2).

Табл. 2. Константы устойчивости комплексных соединений цинка с гидразином

Комплекс	Вычислено по уравнению (4)	Вычислено по уравнению (5)	$\lg K_n$
$Zn(N_2H_4)^{2+}$	3.89	3.76	3.78
$Zn(N_2H_4)_2^{2+}$	3.05	3.09	3.12
$Zn(N_2H_4)_3^{2+}$	2.41	2.58	2.38
$Zn(N_2H_4)_4^{2+}$	1.79	1.85	1.56
$Zn(N_2H_4)_5^{2+}$	11.14	11.28	10.84

Предполагается, что в изучаемой области рН образуется лишь комплекс со связью металл-азот. Из этого предположения рассчитаны константы образования комплексов цинка с гидразином.

Результаты опытов показывают, что при указанных условиях (ионная сила, температура и концентрация) цинк с гидразином образует комплексы типа 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 и 1:5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алиев Р.Ю., Гусейнов М.Н., Кулиев А.Д., Ключников Н.Г. Взаимодействие гидразина с галогенидами меди, цинка и кадмия. //Ж. Общ. Химии. 1972. Т 42. № 4. С.409-410.
//Aliyev R.Y., Huseynov M.N., Kuliyeu A.D, Klyuchnikov N.G. Взаимодействие гидразина с галогенидами меди, цинка и кадмия. // Ж. Общ. Химии. 1972. Т 42. № 4. С.409-410.
2. Алиев Р.Ю., Гусейнов М.Н., Кулиев А.Д. Изучение комплексообразования двухвалентной меди с гидразином методом потенциометрии. // Ж.Физ.химии. 1972. Т.46. № 10. С .2657-2658.
//Алиев Р.Ю., Нусейнов М.Н., Кулиев А.Д. Изучение комплексообразования двухвалентной меди с гидразином методом потенциометрии. // Ж.Физ.химии. 1972. Т.46. № 10. С .2657-2658.
3. Алиев Р.Ю., Абдуллаев Г.К., Гусейнов М.Н., Кулиев А.Д. Синтез и рентгенографическое исследование дигидразиндихлорокобальтата (II), дигидразиндихлорокупрата (II) и дигидразин-

дихлорокадмата. //Ж. Неорган. Химии. 1973. Т.10. № 3. С.844-845.

// Aliyev R.Y., Abdullayev P.K., Huseynov M.N, Kuliyeu A.D. Синтез и рентгенографическое исследование дигидразиндиклорокобалтата (II), дигидразиндиклорокупрата (II) и дигидразин- дихлорокадмата. //Ж. Неорган. Химии. 1973. Т.10. № 3. С.844-845.

4. Мусаев Д.Б., Гусейнов М.Н., Ключников Н.Г., Алиев Р.Ю. ИК спектроскопическое исследование некоторых комплексных соединений празеодима (III), неодима (III) и самария (III) с гидразином. //Ж. Неорган. Химии. 1986. Т 31. № 5. С.1127-1130.

Musayev D.B., Huseynov M.N, Klyuchnikov N.G., Aliyev R.Y. ИР спектроскопическое исследование некоторых комплексных соединений празеодима (III), неодима (III) и самария (III) с гидразином. //Ж. Неорган. Химии. 1986. Т 31. № 5. с.1127-1130.

5. Huseynov M.N, Musayeva H.M. Lutesiumun (III) hidrazinlə kompleks əmələ gətirməsinin tədqiqi. // Kimya problemləri. № 3. 2010. s.487-489.

//Huseynov M.N, Musayeva H.M. Lutesiumun (III) hidrazinlə kompleks emele getirmesinin tedqiqi. // Kimya problemleri. № 3. 2010. s.487-489.

6. Huseynov M.N, İsmayılova G.N, Hacıyeva N.N. Samariumun (III) hidrazinlə kompleks

əmələ gətirməsinin tədqiqi. //“Xəbərlər” (təbiət elmləri seriyası. Bakı. ADPU. 2012. № 2. s.60-63. //Huseynov M.N, İsmayılova G.N, Hacıyeva N.N. Samariumun (III) hidrazinlə kompleks emele getirməsinin tedqiqi. //“Xeberler” (tebiət elmləri seriyası. Bakı. ADPU. 2012. № 2. s.60-63.

7. Huseynov M.N, İsmayılova G.N, Quliyeva G.R. Sinkin hidrazinlə kompleks birləşmələrinin sintezi və tədqiqi. “Xəbərlər” (təbiət elmləri seriyası). Bakı. ADPU. 2013. № 2. s.43-46. //Huseynov M.N, İsmayılova G.N, Guliyeva G.R. Sinkin hidrazinlə kompleks birləşmələrinin sintezi ve tedqiqi. // “Xeberler” (tebiət elmləri seriyası). Bakı. ADPU. 2013. № 2. s.43-46.

8. Одрит Л. Огг Б. Химия гидразина. М.: ИЛ. 1954. С.151-153.

//Одрит Л. Огг Б. Химиуа гидразина. М.: ИЛ. 1954. С.151-153.

9. Шарло Г. Методы аналитической химии. Ч. II, М. :Химия. 1969. С.1151.

// Шарло Г. Методи аналитической химии. М. :Химиуа. 1969. С.1151.

10. Бьеррум Н.Я. Образование аминов металлов в водном растворе. М. :ИЛ. 1961. С.15-25. // Вьеррум Н.Я. Образование аминов металлов в водном растворе. М. :ИЛ. 1961. С.15-25.

SİNKİN HİDRAZİN LƏ SULU MƏHLULLARDA DAVAMLILIQ SABİTİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ

M.N.Huseynov, G.H.İsmayılova, G.R.Quliyeva

pH-potensiometrik titirləmə üsulu ilə sulu məhlullarda sinkin hidrazinlə kompleks əmələ gətirməsi tədqiq edilmişdir. 20⁰C temperaturda məhlullarda kompleks əmələ gətirməsi prosesinin pilləli xarakter daşdığı müəyyən edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, bir Zn²⁺ ionu ətrafında ardıcılıqla beş hidrazin molekulu koordinasiya edir.

Açar sözlər: pH-potensiometrik titirləmə, sink xlorid, hidrazin, kompleks birləşmələr.

RESEARCH INTO STABILITY OF COMPLEX COMPOUNDS OF ZINC WITH HYDRAZINE IN AQUEOUS SOLUTIONS

M.N.Huseynov, G.N.Ismayılova, G.R.Guliyeva

Compound and stability of zinc complexes with hydrazine at 20⁰C have been identified on the basis of pH-potentiometric measurements. It found that zinc forms with hydrazine the complexes of 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5-type.

Keywords: pH-potentiometric titration, zinc chloride, hydrazine, hydrazinehydrochloride, complex compounds.

Поступила в редакцию 21.04.2014.