

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.Гаджисебекова, 34; e-mail: kindteacher2010@mail.ru

На основании pH-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: pH-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 pH-метрического исследования комплексообразования цинка с гидразином в водных растворах.

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения комплексообразования цинка с гидразином смеси водных растворов гидрохлоридгидразина N_2H_5Cl и хлорида цинка $ZnCl_2$ 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 N_2H_5Cl . 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 (pH). Для каждого опыта готовили свежий раствор. При этом поддерживали постоянными объем раствора ($v_0=50$ мл), концентрацию гидрохлоридгидразина ($C_{N_2H_5Cl} = 1 mol/l$) и хлорида цинка ($C_{ZnCl_2} = 0,1 mol/l$). Изменяли только концентрацию гидразина ($C_{N_2H_4}$). Введение гидразингидрохлорида в раствор хлорида цинка подавляло гидролиз последнего, создавало высокую и постоянную ионную силу. Измерения проводили на pH-метре ЛПИ-60 м при 20⁰. Результаты титрований приведены в табл.1.

Табл. 1. Значения pH и функция образования комплексов в системе Zn^{2+} - N_2H_4

№	C_{ZnCl_2}	$C_{N_2H_4}$	pH ₁	pH ₂	$-\lg[N_2H_4]$	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 pH 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 Бьееррума [10], по уравнению

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

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 pH 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., Kulihev A.D., Klyuchnikov N.G. Взаимодействие гидразина с галогенидами меди, цинка и кадмиума. // 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.
//Aliyev R.Y., Huseynov M.N., Kulihev A.D. 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 дигидразинди-хлорокобальтата (II), дигидразинди-хлорокупрата (II) и дигидразин-

- дихлорокадмата. //Ж. Неорган. Химии. 1973. Т.10. № 3. С.844-845.
- // Aliyev R.Y., Abdullayev P.K., Huseynov M.N, Kuliyev A.D. Синтез и рентгенографическое исследование дигидразиндиниклорокобальтата (II), дигидразиндиниклорокупрата (II) и дигидразин-диклорокадмата. //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. IR 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. Hüseyinov M.N, Musayeva H.M. Lütesiumun (III) hidrazinlə kompleks əmələ gətirməsinin tədqiqi. // Kimya problemləri. № 3. 2010. s.487-489.
- //*Huseynov M.N, Musayeva H.M. Lutesiumun (III) hidrazinle kompleks emele getirmesinin tedqiqi. // Kimya problemleri. № 3. 2010. s.487-489.*
6. Hüseyinov 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) hidrazinle kompleks emele getirməsinin tedqiqi. //“Xeberler” (tebiet elmleri seriyası). Bakı. ADPU. 2012. № 2. s.60-63.*
7. Hüseyinov 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 hidrazinle kompleks birləşmələrinin sintezi ve tedqiqi. // “Xeberler” (tebiet elmleri seriyası). Bakı. ADPU. 2013. № 2. s.43-46.*
8. Одрит Л. Огг Б. Химия гидразина. М.: ИЛ. 1954. С.151-153.
- //*Одрит Л. Ogg B. Khimiya hidrazina. M.: IL. 1954. С.151-153.*
9. Шарло Г. Методы аналитической химии. Ч. II, М. :Химия. 1969. С.1151.
- //*Sharlo G. Metodı analiticheskoy khimii. M. :Khimiya. 1969. С.1151.*
10. Бьеррум Н.Я. Образование аминов металлов в водном растворе. М. :ИЛ. 1961. С.15-25. //*Byerrum N.Y. Образование аминов металлов в водном растворе. M. :IL. 1961. С.15-25.*

SINKİN HIDRAZİNİNLƏ SULU MƏHLULLARDA DAVAMLILIQ SABİTİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ

M.N.Hüseyinov, 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 daşıdığı müəyyənləşdirilmişdir. 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.Ismaylova, 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, hydrazinhydrochloride, complex compounds.

Поступила в редакцию 21.04.2014.