

Иванова В.Ю., Чевела В.В., Безрядин С.Г.,
Сальников Ю.И., Нигмадзянова Л.И., Альметкина Л.А.^{***}
^{*}Казанский государственный университет,
^{**}Оренбургский государственный аграрный университет,
^{***}Оренбургский государственный университет

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГАЛЛИЯ(III) С D-ВИННОЙ КИСЛОТОЙ

Методом pH-метрического титрования исследовано комплексообразование в системе галлий(III) – d-винная кислота в широком диапазоне pH при мольных соотношениях металл: лиганд 1:1, 1:2, 1:3. Проведено математическое моделирование равновесий в данной системе. Рассчитан состав и устойчивость, образующихся комплексных форм. Определена общая схема взаимопревращений в зависимости от pH.

Вопрос о состоянии тартратов галлия в водных растворах и по сей день остается открытым. Как показывают немногочисленные исследования, комплексообразование галлия(III) с винными кислотами H_4T начинается уже в кислой среде при pH 1,5–2,5 и сопровождается образованием протонированных комплексов различного состава – GaH_3T^{2+} , GaH_2T^+ , $Ga(H_2T)_2^-$, $Ga(H_3T)_2^+$, $Ga_2H_2T^{4+}$ [1-3]. Однако на этом информация исчерпывается. Причинами такого положения дел, по-видимому, являются сложность изучения подобных систем.

Так, до сих пор, описанными остаются только кислые области pH. Однако следует заметить, что исследования, проводимые для небольших областей pH, не дают адекватной модели, реально описывающей процессы комплексообразования. Поэтому для получения полной картины взаимопревращений изучение комплексообразования в системах Ga^{3+} – d-винная кислота надлежит провести в более широком диапазоне pH, включающем как кислую, так и щелочную области. Наиболее надежным методом исследования такого рода систем является метод pH-метрического титрования с последующей компьютерной обработкой эксперимента [4, 5].

Методика эксперимента

В работе использовались азотнокислые соли галлия(III). d-винная кислота «чда» использовалась без предварительной очистки. Идентификация проводилась по температурам плавления (170° С – d-винная кислота). Концентрацию ионов галлия(III) определяли трилонометрически обратным титрованием раствором сульфата цинка с индикатором дитизоном до перехода от серой окрас-

ки до красной. Концентрацию H_4T устанавливали титрованием стандартным раствором NaOH в присутствии индикатора тимолового синего.

Активность протонов определяли на высокоомном потенциометре pH-673 с использованием цифрового вольтметра с точностью $\pm 0,01$ ед. pH. Температуру рабочих растворов, поддерживали с помощью термостата на уровне $t = 25^{\circ}C$ с точностью $\pm 0,1^{\circ}C$. Изменение основности среды в рабочих растворах проводили с использованием стандартизированных растворов NaOH.

Обработку экспериментальных данных проводили с использованием вычислительной техники. Константы устойчивости комплексов и их вклады в измеряемое свойство рассчитывались по программам CPRESS профессора Сальникова Ю.И. [4] и CPES к.х.н. Матвеева С.Н. [5].

В программах CPRESS и CPES реакции в растворе, содержащие n частиц A, B, C ... представляются в виде формализованных уравнений [4] вида:



константа образования β характеризует устойчивость комплекса $A_n B_m C_k$:

$$\beta = [A_n B_m C_k] / [A]^n [B]^m [C]^k \quad (1-2)$$

Данные программы позволяют проводить одновременный расчет констант равновесий в растворах и физико-химических параметров компонент при совместном использовании различных экспериментальных методов, в которых измеряемое свойство аддитивно зависит от равновесных концентраций компонент, в частности, pH – метрии и протонной магнитной релаксации [4]. Они пригодны для обработки систем с произвольным количеством равновесий любой стехиометрии.

Использование программ SPSS и SPES позволяет производить расчет равновесного состава (прямая задача) при заданных общих значениях концентраций реагирующих компонентов, pH и констант устойчивости, образующихся в системе комплексов, а также решать обратную задачу, которая заключается в расчете констант равновесий по данным различных физико-химических методов. При решении обратной задачи для оценки согласия полученных результатов с экспериментом минимизируется целевая функция F_{\min} :

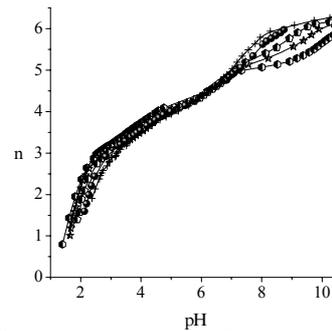
$$F_{\min} = \sum_{k=1}^N \left[(Q_{k,\text{эксп}} - Q_{k,\text{теор}}) \omega_k \right]^2 \quad (1-3)$$

где $Q_{k,\text{эксп}}$ – экспериментально измеряемое свойство раствора, в k-ом эксперименте, $Q_{k,\text{теор}}$ – теоретический аналог, N – число экспериментов, ω_k – вес k-ой точки, которая представляет собой функцию: $W = a^2Q^2 + b^2$. Вес призван компенсировать потерю точности конкретного метода в определенных диапазонах измерений. Для каждого метода подбираются свои значения a и b. Нами за значение a принималась погрешность метода. Например, для кислотно-основного титрования (Q – функция Бьеррума) $a = 0,05$. В таком случае функция Q выступает одновременно критерием применимости метода.

Результаты и их обсуждение

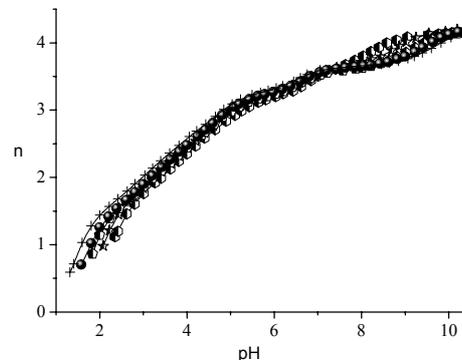
Методом pH-метрического титрования нами были получены кривые образования для системы галлий(III) – d-винная кислота при различных мольных отношениях галлия и винной кислоты $V_{\text{Ga}^{3+}}/C_{\text{dH}_4\text{T}}$ 1:1, 1:2, 1:3. Они приведены на рисунках 1–3 соответственно.

С повышением общих концентраций галлия и винной кислоты, величина функции Бьеррума n возрастает в кислой (pH 1,5–5) и уменьшается в щелочной области (pH 7–10) (рис. 1). Подобные изменения можно объяснить образованием в указанных диапазонах pH комплексов различной ядерности. На кривых (рис. 1) можно выявить и отдельные области постоянства функции Бьеррума – $n = 3,0$ ($V_{\text{Ga}^{3+}} = 0,0013$ – $0,0203$ моль/л), $n = 4,0$ ($V_{\text{Ga}^{3+}} = 0,0013$ моль/л), $n = 4,25$ ($V_{\text{Ga}^{3+}} = 0,0203$ моль/л), $n = 5,25$ ($V_{\text{Ga}^{3+}} = 0,0203$ моль/л).



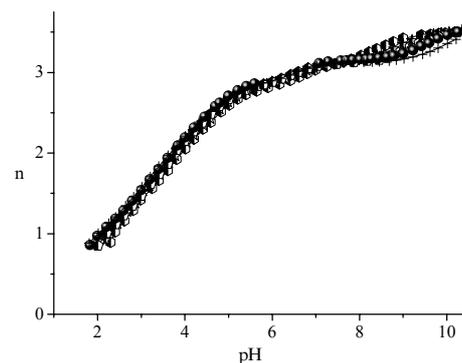
- 1 – $V_{\text{Ga}^{3+}} = 0,0013$ моль/л; $C_{\text{dH}_4\text{T}} = 0,0014$ моль/л;
- 2 – $V_{\text{Ga}^{3+}} = 0,0026$ моль/л; $C_{\text{dH}_4\text{T}} = 0,0027$ моль/л;
- 3 – $V_{\text{Ga}^{3+}} = 0,0050$ моль/л; $C_{\text{dH}_4\text{T}} = 0,0053$ моль/л;
- 4 – $V_{\text{Ga}^{3+}} = 0,0101$ моль/л; $C_{\text{dH}_4\text{T}} = 0,0106$ моль/л;
- 5 – $V_{\text{Ga}^{3+}} = 0,0203$ моль/л; $C_{\text{dH}_4\text{T}} = 0,0213$ моль/л.

Рисунок 1. Зависимость функции Бьеррума n от pH в системе галлий(III) – d-винная кислота при эквимолярном соотношении $V_{\text{Ga}^{3+}} : C_{\text{dH}_4\text{T}}$ 1:1.



- 1 – $V_{\text{Ga}^{3+}} = 0,0013$ моль/л; $C_{\text{dH}_4\text{T}} = 0,0027$ моль/л;
- 2 – $V_{\text{Ga}^{3+}} = 0,0026$ моль/л; $C_{\text{dH}_4\text{T}} = 0,0054$ моль/л;
- 3 – $V_{\text{Ga}^{3+}} = 0,0050$ моль/л; $C_{\text{dH}_4\text{T}} = 0,0103$ моль/л;
- 4 – $V_{\text{Ga}^{3+}} = 0,0101$ моль/л; $C_{\text{dH}_4\text{T}} = 0,0208$ моль/л;
- 5 – $V_{\text{Ga}^{3+}} = 0,0203$ моль/л; $C_{\text{dH}_4\text{T}} = 0,0414$ моль/л.

Рисунок 2. Зависимость функции Бьеррума n от pH в системе галлий(III) – d-винная кислота при соотношении $V_{\text{Ga}^{3+}} : C_{\text{dH}_4\text{T}}$ 1:2.



- 1 – $V_{\text{Ga}^{3+}} = 0,0013$ моль/л; $C_{\text{dH}_4\text{T}} = 0,0040$ моль/л;
- 2 – $V_{\text{Ga}^{3+}} = 0,0026$ моль/л; $C_{\text{dH}_4\text{T}} = 0,0080$ моль/л;
- 3 – $V_{\text{Ga}^{3+}} = 0,0050$ моль/л; $C_{\text{dH}_4\text{T}} = 0,0152$ моль/л;
- 4 – $V_{\text{Ga}^{3+}} = 0,0101$ моль/л; $C_{\text{dH}_4\text{T}} = 0,0309$ моль/л;
- 5 – $V_{\text{Ga}^{3+}} = 0,0203$ моль/л; $C_{\text{dH}_4\text{T}} = 0,0617$ моль/л.

Рисунок 3. Зависимость функции Бьеррума n от pH для системы галлий(III) – d-винная кислота при соотношении $V_{\text{Ga}^{3+}} : C_{\text{dH}_4\text{T}}$ 1:3.

л) и $n = 6,0$, которые могут быть связаны с образованием относительно устойчивых форм с такими же мольными свойствами, например, $\text{Ga}_2(\text{HT})_2^0$ ($n = 3$), $\text{Ga}_4(\text{OH})\text{T}_4^{5-}$ ($n = 4,25$) и/или $\text{Ga}_4\text{T}_4^{4-}$ ($n = 4$), $\text{Ga}_4(\text{OH})_5\text{T}_4^{9-}$ ($n = 5,25$).

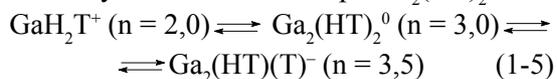
В целом, подобно тартратам алюминия [6], в системе галлий(III) – d- винная кислота в диапазоне рН 1,5 – 3,0, можно допустить возможность существования равновесий мономер – димер; в области рН 3,0 – 7,0 равновесий димер – тетрамер; так и равновесий тетрамер – тетрамер, с образованием частиц различной степени протонизации. При рН 5 – 7 функция образования не зависит от концентрации металла, и изменяется от 4 до 5 протонов на молекулу лиганда. Предположительно при рН = 5 в растворе появляются первые гидроксотартраты. Начиная с рН = 7 и до рН = 10,5, где ход зависимостей резко изменяется, гидроксотартратные комплексы постепенно подвергаются полному гидролитическому разрушению, с высвобождением чистых гидроксоформ (галлат ионов). В щелочной области функция Бьеррума принимает значение $n = 6$, что является указанием на образование тетрагидроксогаллат иона $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ и аниона винной кислоты H_2T^{2-} , область рН существования которых, по-видимому, начинается уже при рН = 8.

Основные этапы моделирования равновесного состава в системе галлий(III) – d-винная кислота при эквимолярном соотношении компонентов представлены в таблице 1. Первоначально были рассмотрены разнообразные схемы, состоящие из мономерных и димерных комплексов, наилучшая, из которых представлена как модель 1 (табл. 1). Несмотря на то, что величина Фишера для модели 1 существенно меньше 1 ($F_{\text{pr}} = 0,24$), набор моно- и биядерных комплексов не позволяет логично описать массив данных, а именно: изменения функции Бьеррума в зависимости от концентрации металла в интервалах рН 2,0 – 5,0 и 7,0 – 10,5. Поэтому, в последующих моделях, были последовательно введены тетраядерные частицы, отмеченные в процессе обсуждения экспериментальных данных, – $\text{Ga}_4(\text{OH})\text{T}_4^{5-}$ ($n = 4,25$), $\text{Ga}_4(\text{OH})_5\text{T}_4^{9-}$ ($n = 5,25$) и $\text{Ga}_4\text{T}_4^{4-}$ ($n = 4,0$). А также учтены возможные промежуточные формы – $\text{Ga}_4(\text{OH})_2\text{T}_4^{6-}$ ($n = 4,5$),

$\text{Ga}_4(\text{OH})_3\text{T}_4^{7-}$ ($n = 4,75$), $\text{Ga}_4(\text{OH})_4\text{T}_4^{8-}$ ($n = 5,0$) (модели 3 – 10, табл. 1). Введение тетраядерных частиц вносит ощутимый вклад в функцию F_{min} . Были проверены и различные вариации равновесий мономер – димер, димер – тетрамер и тетрамер – тетрамер, представленные в таблице 1 как модели 10 – 15. Наиболее важными из последних являются модели 10 и 15, имеющие наименьшие величины целевой функции F_{min} , равные 33,94 и 36,51 соответственно. Модели различаются по составу и количеству включенных в них комплексных форм – 14 и 12 комплексов соответственно. В процессе выбора оптимального решения, предпочтение было отдано модели 15 с минимальным набором комплексов. На данном этапе моделирования комплексообразование в системе $\text{Ga}^{3+} - \text{dH}_4\text{T}$ при соотношении 1:1 можно представить набором равновесий (1-4 – 1-7). В рассматриваемом концентрационном диапазоне комплексообразование начинается уже в кислой области (рН = 1,5 – 2,5) и приводит к образованию монотартрата GaH_2T^+ :



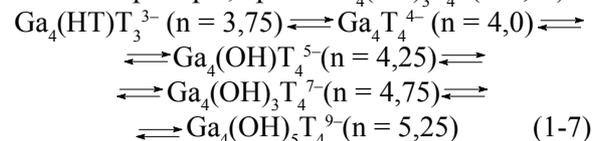
который при оттитровывании следующего протона димеризуется с образованием относительно устойчивого димера $\text{Ga}_2(\text{HT})_2^0$.



Рассматриваемой системе также характерны и процессы более глубокой полимеризации. Депротонизация димерного иона $\text{Ga}_2(\text{HT})(\text{T})^-$, приводит к образованию тетраядерной частицы $\text{Ga}_4(\text{HT})\text{T}_3^{3-}$.



При дальнейшем увеличении рН растворов изменение ядерности не происходит; подобно системе $(\text{Al}^{3+} - \text{dH}_4\text{T})$ [6] в системе $\text{Ga}^{3+} - \text{dH}_4\text{T}$ при мольном отношении 1:1 реализуются все те же самые тетрамеры, кроме $\text{Ga}_4(\text{OH})_3\text{T}_4^{7-}$ ($n = 4,75$).



Для малых концентраций ($B_{\text{Ga}} = 0,0013$ моль/л) гидролитические процессы приводят постепенно к полному разрушению тетраядерных частиц с образованием в итоге тетрагаллат иона $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$, область существова-

Таблица 1. Результаты математического моделирования равновесия в системе галлий(III) – d- винная кислота при соотношении реагентов 1:1

№	Модель	F _{min}	F _{pr}	R, %
1	$Ga_p(OH)_q^{-(q-3p)*} + Ga_2(H_2T)(HT)^+ + Ga_2(HT)_2^0 + Ga_2(HT)(T)^- + Ga_2T_2^{2-} + Ga_2(OH)T_2^{3-} + Ga_2(OH)_2T_2^{4-} + Ga_2(OH)_3T_2^{5-} + Ga_2(OH)_4T_2^{6-}$	51,88	0,24	2,39
2	модель 1 + $Ga(OH)_2T^{3-}$	45,33	0,21	2,23
3	модель 1 + $Ga_4(OH)T_4^{5-} + Ga_4(OH)_4T_4^{8-}$	48,37	0,22	2,30
4	модель 3 + $Ga_4T_4^{4-}$	47,26	0,22	2,28
5	модель 3 + $Ga_4T_4^{4-} - Ga_2(OH)_2T_2^{4-}$	47,38	0,22	2,28
6	модель 5 + $Ga_4(OH)_2T_4^{6-} - Ga_2(OH)T_2^{3-}$	45,31	0,21	2,23
7	модель 6 + $Ga_4(OH)_3T_4^{7-}$	45,15	0,21	2,23
8	модель 6 + $Ga_4(OH)_5T_4^{9-} - Ga_4(OH)_3T_4^{7-}$	44,64	0,21	2,21
9	модель 8 + $Ga_4(HT)_2T_2^{2-} + Ga_4(HT)T_3^{3-} - Ga_2T_2^{2-}$	41,77	0,20	2,14
10	модель 9 + $Ga(OH)_2T^{3-} - Ga_2(OH)_3T_2^{5-} - Ga_2(OH)_4T_2^{6-}$ модель 10: $Ga(OH)^{2+} + Ga(OH)_4^- + Ga(OH)_5^{2-} + Ga_2(H_2T)(HT)^+ + Ga_2(HT)_2^0 + Ga_2(HT)(T)^- + Ga_4(HT)T_3^{3-} + Ga_4(HT)_2T_2^{2-} + Ga_4(HT)T_3^{3-} + Ga_4T_4^{4-} + Ga_4(OH)T_4^{5-} + Ga_4(OH)_2T_4^{6-} + Ga_4(OH)_4T_4^{8-} + Ga_4(OH)_5T_4^{9-} + Ga(OH)_2T^{3-}$ (модель 10 содержит 14 комплексных форм)	33,94	0,16	1,93
11	$Ga(OH)^{2+} + Ga(OH)_4^- + Ga(OH)_5^{2-} + GaH_2T^+ + Ga_2(HT)_2^0 + Ga_2(HT)(T)^- + Ga_4(HT)T_3^{3-} + Ga_4T_4^{4-} + Ga_4(OH)T_4^{5-} + Ga_4(OH)_2T_4^{6-} + Ga_4(OH)_3T_4^{7-} + Ga_4(OH)_4T_4^{8-} + Ga_4(OH)_5T_4^{9-} + Ga_4(OH)_6T_4^{10-}$ (модель 11 содержит 14 комплексных форм)	53,42	0,25	2,42
12	модель 10 – $Ga_4(HT)_2T_2^{2-} + GaH_2T^+$	37,41	0,17	2,03
13	модель 12 + $Ga_4(OH)_3T_4^{7-} - Ga_2(H_2T)(HT)^+$	36,23	0,17	1,99
14	модель 13 – $Ga_4(OH)_4T_4^{8-}$ ($\alpha_{max} = 9,3\%$)	36,27	0,17	1,99
15	модель 14 – $Ga_4(OH)_2T_4^{6-}$ ($\alpha_{max} = 15,3\%$) модель 15: $Ga(OH)^{2+} + Ga(OH)_4^- + Ga(OH)_5^{2-} + GaH_2T^+ + Ga_2(HT)_2^0 + Ga_2(HT)(T)^- + Ga_4(HT)T_3^{3-} + Ga_4T_4^{4-} + Ga_4(OH)T_4^{5-} + Ga_4(OH)_3T_4^{7-} + Ga_4(OH)_5T_4^{9-} + Ga(OH)_2T^{3-}$ (модель 15 состоит из 12 комплексных форм)	36,51	0,17	2,00
16	$Ga(OH)^{2+} + Ga(OH)_4^- + Ga(OH)_5^{2-} + GaH_3T^{2+} + Ga_2(H_2T)(HT)^+ + Ga_2(HT)_2 + Ga_2(HT)(T)^- + Ga_2T_2^{2-} + Ga_2(OH)T_2^{3-} + Ga_4(OH)_4T_4^{8-} + Ga_4(OH)_5T_4^{9-} + Ga_4(OH)_9T_3^{9-} + Ga_4(OH)_{10}T_3^{10-} + Ga(OH)_2T^{3-}$ (модель 16 содержит 14 комплексных форм) [6]	40,68	0,19	2,09

* $Ga_p(OH)_q^{-(q-3p)}$ – массив гидроксокомплексов галлия(III), реально возможных в изучаемой системе: $Ga(OH)_x^{3-x}$ и $Ga_2(OH)_x^{6-x}$ (где $x = 1 - 6$), согласно [7-12]. Значения констант гидролиза для гидроксокомплексов $Ga(OH)^{2+}$ и $Ga(OH)_2^+$ были фиксированы при моделировании и приняты равными: $lgb_{11}^* = -2.60$ и $lgb_{12}^* = -5.90$ [7].

Таблица 2. Результаты математического моделирования равновесия в системе галлий (III) – d- винная кислота при соотношении реагентов 1:1, 1:2, 1:3

№	Модель*	F _{min}	F _{pr}	R, %
17	модель 16 + $Ga(H_2T)_2^- + Ga(H_2T)(HT)^2 + Ga(HT)_2^{3-} + Ga(HT)T^{4-} + GaT_2^{5-} + Ga(OH)T_2^{6-}$	169,0	0,27	2,57
18	модель 17 + $Ga_2(HT)_3T^{7-} + Ga_4(HT)_3T_5^{17-} - Ga(HT)(T)^4$	143,4	0,23	2,37
19	модель 18 + $Ga_2(HT)_4^{6-} + Ga_2(HT)_2T_2^{8-} - Ga(HT)_2^{3-}$	140,1	0,22	2,34
20	модель 19 + $Ga_2(H_2T)_2(HT)^4 + Ga_2(H_2T)(HT)_3^{5-} + Ga_4(HT)_6T_2^{14-} - Ga_2(HT)_2T_2^{8-}$	137,3	0,22	2,32
21	модель 20 + $Ga_4(HT)_5T_3^{15-} - Ga_2(HT)_3T^{7-}$	134,7	0,21	2,30
22	модель 21 + $Ga(H_3T)_3 + Ga(H_2T)_2(H_3T)^2 + Ga(HT)_2T^{7-} + Ga(HT)T_2^{8-} + Ga_2(H_2T)(HT)_5^{11-} + Ga_2(HT)_5T^{13-} - Ga(H_2T)(HT)^2 - GaT_2^{5-} - Ga(OH)T_2^{6-}$	121,9	0,19	2,18
23	модель 22 + $Ga_4(HT)_{10}T_2^{26-} - Ga_2(HT)_5T^{13-}$	121,9	0,19	2,18
24	модель 22 + $Ga_2(H_2T)_3(HT)^3 + Ga_2(H_2T)_3(HT)^9 - Ga(H_2T)_2(H_3T)^2 - Ga_2(HT)_4^{6-} - Ga_4(HT)_6T_2^{14-}$ модель 16 + $Ga(H_2T)_2^- + Ga_2(H_2T)_3(HT)^3 + Ga_2(H_2T)_2(HT)_2^{4-} + Ga_2(H_2T)(HT)_3^{5-} + Ga_4(HT)_5T_3^{15-} + Ga_4(HT)_3T_5^{17-} + Ga(H_3T)_3^0 + Ga_2(H_2T)_3(HT)_3^{9-} + Ga_2(H_2T)(HT)_5^{11-} + Ga_2(HT)_5T^{13-} + Ga(HT)_2T^{7-} + Ga(HT)T_2^{8-}$	117,0	0,19	2,14

*В данных моделях константы устойчивости комплексов общего состава 1:1 были зафиксированы.

ния которого начинается с pH = 7, и доминирующего при pH = 8. При pH = 9 доминирует в растворе пентагаллат- ион $Ga(OH)_5^{2-}$. В щелочной среде для больших концентраций в отличие от системы $Al^{3+} - dH_4T$, образовавшийся относительно устойчивый тетрамер $Ga_4(OH)_5T_4^{9-}$, гидролизует с образо-

ванием мономерного комплекса $Ga(OH)_2T^{3-}$ и тетрагаллат иона.



Ранее нами утверждалось, что в щелочной среде от образующегося тетраядерного комплекса $Ga_4(OH)_5T_4$ отщепляется лиганд и в растворе совместно с мономерной части-

Таблица 3. Состав и устойчивость d-тарtratoв галлия(III), образующихся при соотношении реагентов 1:1, 1:2 и 1:3 (модель 24, табл. 2)

№	Стехиометрическая матрица			lgβ _{ср}
	Ga ³⁺ (p)	H ₄ T (r)	H ⁺ (q)	
1	2	3	4	5
1	1	0	4	-16,60 ± 0,18
2	1	0	5	-26,90 ± 0,17
3	1	1	2	-1,42 ± 0,05
4	2	2	6	-3,90 ± 0,03
5	2	2	7	-6,99 ± 0,07
6	4	4	15	-15,50 ± 0,29
7	4	4	16	-19,49 ± 0,25
8	4	4	17	-23,95 ± 0,11
9	4	4	19	-35,99 ± 0,12
10	4	4	21	-50,17 ± 0,16
11	1	1	6	-21,22 ± 0,11
12	1	2	4	-4,13 ± 0,10
13	2	4	9	-8,21 ± 0,18
14	2	4	10	-11,80 ± 0,26
15	2	4	11	-15,77 ± 0,26
17	4	8	27	53,53 ± 0,36
19	4	8	29	-66,67 ± 0,27
20	1	3	3	-0,01 ± 0,09
21	1	3	10	-29,85 ± 0,18
22	1	3	11	-39,97 ± 0,18
23	2	6	15	-25,16 ± 0,30
25	2	6	17	-34,65 ± 0,23
26	2	6	19	-48,29 ± 0,25

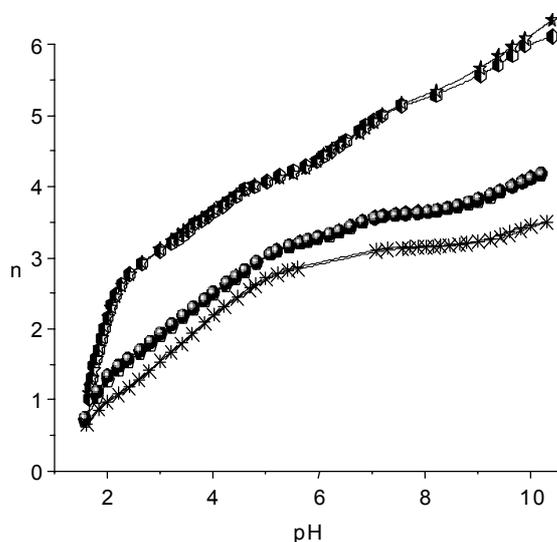
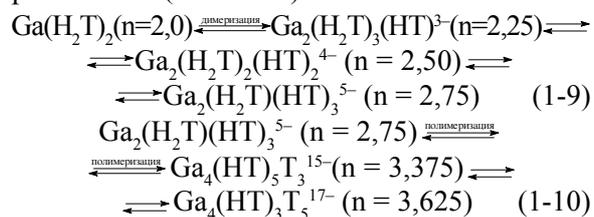


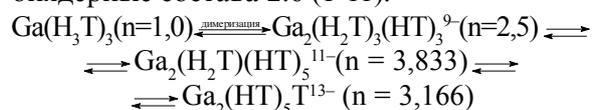
Рисунок 4. Сопоставление расчетных и экспериментальных кривых образования для системы галлий(III) – d-винная кислота при соотношении $V_{Ga^{3+}}:C_{дн4Т}$ 1:1, 1:2 и 1:3 (модель 24, табл. 2) при $V_{Ga^{3+}} = 0,0101$ моль/л.

цей $Ga(OH)_2T^{3-}$ сосуществуют тетраядерные комплексы $Ga_4(OH)_9T_3^{9-}$ и $Ga_4(OH)_{10}T_3^{10-}$. На сегодняшний день нами показано, что данное предположение является не самым лучшим (модель 16, табл. 1).

Далее, фиксируя константы устойчивости для комплексов состава 1:1, в процесс моделирования были включены все изученные соотношения – 1:1, 1:2 и 1:3. Необходимо отметить, что в областях pH 1,5 – 7,0 и 7,0 – 10,5 для соотношений 1:2 и 1:3 функция образования явно зависит от концентрации галлия. В первом случае, это можно объяснить, равновесием мономер – димер и димер – тетрамер, а во втором, гидролизом с образованием тетрагаллат-иона. Наличие областей постоянства функции Бьеррума при соотношении $V_{Ga^{3+}}:C_{дн4Т}$ 1:2 (рис. 2) и 1:3 (рис. 3) – $n = 3,25$, $n = 3,625$, $n \approx 4$ и $n = 2,833$, $n = 3,166$, $n \approx 3,5$, соответственно; как и прежде, позволяет предположить возможное образование комплексов – $Ga_2(HT)_3T^{7-}$ и/или $Ga_4(HT)_6T_2^{14-}$ ($n = 3,25$), $Ga_4(HT)_3T_5^{17-}$ ($n = 3,625$); и $Ga_2(H_2T)(HT)_5^{11-}$ ($n = 2,833$), $Ga_2(HT)_5T^{13-}$ и/или $Ga_4(HT)_{10}T_2^{26-}$ ($n = 3,166$), отвечающих соответствующим мольным свойствам. Однако, в процессе поиска окончательного решения для изучаемой системы, нами было установлено, что равновесия в указанной системе при избытке лиганда носят более сложный характер, и, что только в редких случаях, выстроенные нами гипотезы о существовании тех или иных комплексов согласуются с расчетом. Так, в процессе расчета было установлено, что при мольном отношении $V_{Ga^{3+}}:C_{дн4Т}$ 1:2 в растворе, главным образом, реализуется набор следующих равновесий (1-9 и 1-10):



Оказалось, что при трехкратном избытке d-винной кислоты в системе образуются не только мономерные комплексы состава 1:3, но и комплексы большей ядерности – биядерные состава 2:6 (1-11).



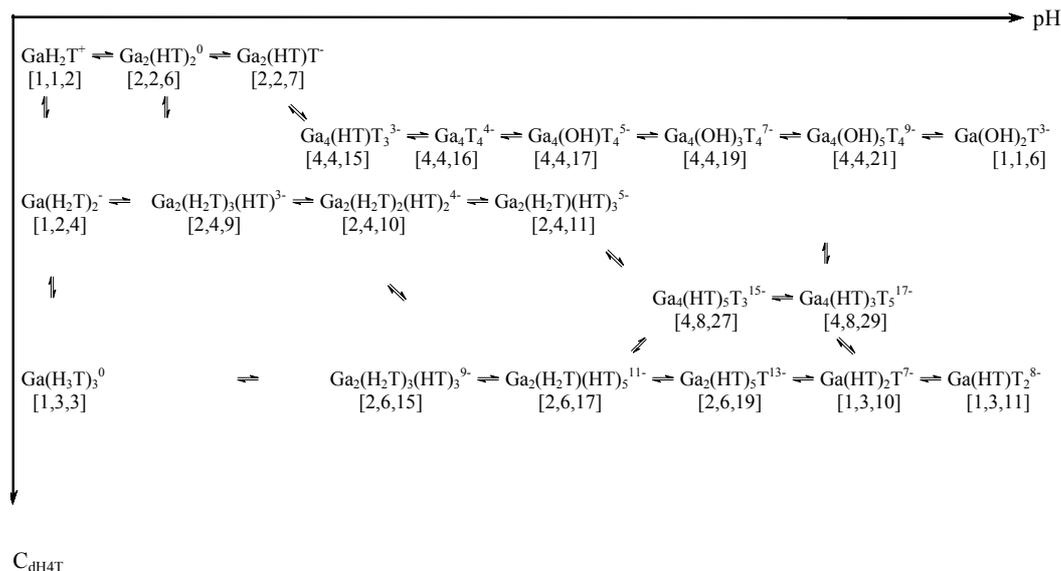
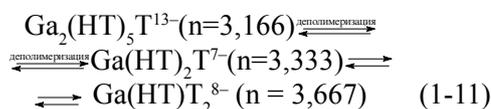


Схема 1. Схема взаимопревращений в системе галлий(III) – d- винная кислота.



При этом с увеличением ядерности комплексы с мольным отношением $V_{\text{Ga}}:C_{\text{dH4T}}$ 1:3 доминируют в растворе. Комплекс $\text{Ga}_2(\text{HT})_5\text{T}^{13-}$ существует в области pH 7 – 9,5, доля максимального накопления его в изученном концентрационном диапазоне достигает 70%. При значении pH > 9,5 устойчивый тетраядерный комплекс разрушается с образованием мооядерных *трис*-тартратов – $\text{Ga}(\text{HT})_2\text{T}^{7-}$ и $\text{Ga}(\text{HT})\text{T}_2^{8-}$. В щелочной среде чистые гидроксоформы нами не были обнаружены.

Совместное моделирование всех изученных соотношений, при фиксированных ве-

личинах констант образования $\lg \beta_{\text{орг}}$ для комплексов состава 1:1, приведено в таблице 2. Модель 24 наиболее адекватно описывает экспериментальные зависимости. Отклонение теоретически рассчитанных данных от экспериментальных находится в пределах 2%. На рисунке 4 представлено сравнение экспериментальных и теоретически рассчитанных зависимостей n от pH. Константы формализованных равновесий $\lg \beta_{\text{орг}}$ комплексных форм, соответствующих данной модели, приведены в таблице 3. На схеме 1 представлена общая схема взаимопревращений в системе галлий(III) – d- винная кислота в зависимости от pH при различных концентрационных условиях.

Список использованной литературы:

1. Пятницкий И.В. Комплексные соединения металлов с оксикислотами // И.В. Пятницкий // Успехи химии. – 1963. – Т. 32, № 1. – С. 93 – 119.
2. Скорик Н.А. Устойчивость комплексов скандия, галлия, индия и тория с анионами некоторых органических кислот // Н.А. Скорик, А.С. Артиш // Ж. неорганич. хим. – 1985. – Т. 30, № 8. – С. 1994 – 1997.
3. Дымов А.М. Аналитическая химия галлия / А.М. Дымов, А.П. Савостин. – М.: Наука, 1968. – 256 с.
4. Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятов Ф.В. Полиядерные комплексы в растворах. Казань, 1989. – 287с.
5. Матвеев С.Н. Структура гомо- и гетероядерных тартратов железа(II) и диспрозия(III) в водном растворе: связь со стереоэффектами образования. Дис...канд.хим.наук. – Казань, 1992. – 144 С.
6. Иванова В.Ю. d- и dI- тартраты алюминия(III) / В.Ю. Иванова, В.В. Чевела, Ю.И. Сальников, С.Г. Безрядин, В.Э. Семенов, Л.Г. Смирнова // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. статей. – М: ИФХ РАН, 2005. – Ч.1. – С. 305 – 308.
7. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М., . – 448 с.
8. Stability constants of metal – ion complexes, with solubility products of inorganic substances: Part 2: Inorganic ligands / Eds. K. W. Sykes. – London: The chemical society, Burlington house, W. 1, 1958 – 131 p.
9. Мюнд Л.А. Состояние ионов галлия в щелочных растворах по данным спектроскопии комбинационного рассеяния / Л.А. Мюнд, Л.Ф. Султанова, К.А. Бурков, Л.С. Лилич // Проблемы современной химии координационных соединений. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1989. – Вып. 9. – С 23 – 30.
10. Волохов Ю.А. Спектральные исследования гидроксокомплексов алюминия(III) и галлия(III) в щелочных растворах / Ю.А. Волохов, Н.Г. Довбыш, В.Б. Лебедев, В.Е. Миронов // Материалы III Всесоюзного совещания «Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах». – Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1983. – С. 130 – 138.
11. Костромина Н.А. Исследование гидролиза и полимеризации в водных растворах методами ядерного магнитного резонанса и релаксации / Н.А. Костромина // Материалы III Всесоюзного совещания «Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах». – Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1983. – С. 57 – 34.
12. Бурков К.А. Гидролитическая полимеризация ионов металлов в растворах / К.А. Бурков // Материалы III Всесоюзного совещания «Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах». – Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1983. – С. 18 – 34.