

На правах рукописи



ФАЙЗУЛЛОЕВ ЭРКИН ФАТХУЛЛОЕВИЧ

**ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ
ЖЕЛЕЗА (III)**

02.00.04 – Физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Д у ш а н б е - 2015

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии химического факультета, в лаборатории «Физическая химия гомогенных равновесий» им. Х. М. Якубова НИИ Таджикского национального университета.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии ТНУ **Рахимова Мубаширхон**, кандидат химических наук, доцент кафедры химии ТУТ **Исмоилова Масуда Ахмедовна**

Официальные оппоненты: **Антина Елена Владимировна**, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН;
Баротов Бахтиёр Бурхонович, кандидат технических наук, заведующий научно-исследовательским отделом Агентства по ядерной и радиационной безопасности АН РТ.

Ведущая организация: кафедра общей и неорганической химии Таджикского технического университета им. академика М.С. Осими.

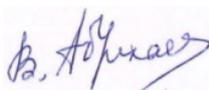
Защита состоится «_____» _____ 2015 г. в _____ часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.02 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу 734063, г. Душанбе, ул. Айни-299/2.

E-mail: gulchera@list.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан и на сайте Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан www.chemistry.tj

Автореферат разослан «_____» _____ 2015 года

**Учёный секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук,
профессор**



Абдулхаев В.Д.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В настоящее время большое прикладное значение имеют материалы с наноразмерной структурой из продуктов гидролиза железа и его оксосоединений различного состава и устойчивости, которые зависят от ионной силы раствора и рН среды. Они широко применяются как новые магнитные носители, магнитоуправляемые датчики, аппликационные материалы и сорбенты, коллоидные носители для активной доставки лекарственных препаратов в магнитном поле, вспомогательные вещества лекарственных средств, катализаторов, сенсоров, пигментов. Гидроксидные и оксидные соединения железа имеют большое значение и в микробиологии. Как магнетотактические бактерии и железосодержащие белки – ферритины они являются в живой клетке «хранилищем» железа в виде микрокристаллов FeOOH.

Определение основных закономерностей протекания процессов гомо- и полиядерного, ступенчатого гидролиза представляет и чисто практический интерес, так как многие промышленные технологии основаны на использовании этих явлений. Например, в энергетике, где в качестве теплоносителя используется вода, свободная от присутствия коррозионных агентов, реакции гидролиза железа, как основного элемента конструкционных сталей определяет направленность протекания процессов коррозии и, как следствие, выбор методов, препятствующих ее развитию. Кроме того, исследование процессов комплексообразования металлов с различными органическими лигандами показало образование стабильных координационных соединений различного состава, нередко смешаннолигандных гидроксокомплексов, проявляющих биологическую активность. Такие комплексы являются основой для получения лечебных препаратов и микроудобрений, а так же фармакологической, косметической продукции. При определении устойчивости таких комплексов и осуществлении термодинамических расчетов химических равновесий необходимо знание состава, констант устойчивости гидроксокомплексов. Недостаточно изучены процессы образования гомо- и гетерополиядерных гидроксокомплексов, не выяснены их природа, свойства, состав и механизмы формирования в процессе гидролиза металл-ионов в сложных средах, при совместном присутствии в растворах различных анионов, катионов. Полностью отсутствуют данные, характеризующие эти процессы при различных ионных силах растворов.

Цель работы состояла в определении и анализе основных закономерностей протекания гидроксильного комплексообразования железа (III) концентрации $10^{-4} - 10^{-3}$ моль/л в системах: Fe (III) – Fe(II)-MA-H₂O, где M-Li⁺, Na⁺, K⁺ и A-Cl⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻ в широком интервале ионных сил раствора при температуре 298 и 308 Кельвину методом окислительного потенциала, для расчетов использование химических моделей равновесий и современных

компьютерных программ. Для достижения цели необходимо было решить следующие задачи:

- Методом окислительного потенциала изучить процессы гидроксильного комплексообразования железа в системе $\text{Fe(III)-Fe(II)-Na(H)Cl-H}_2\text{O}$. Определить состав и устойчивость образующихся гидроксокомплексов при разных ионных силах раствора;
- Исследовать системы $\text{Fe(III)-Fe(II)-Na(H)NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Fe(III)-Fe(II)-Na(H)ClO}_4\text{-H}_2\text{O}$, установить состав образующихся гидроксильных комплексов Fe(III) , области образования и существования по шкале pH, а также их устойчивость и степени накопления (мольные доли);
- Выявить, как влияет изменение концентрационных параметров и замена фонового электролита в ряду $\text{Cl}^- - \text{NO}_3^- - \text{ClO}_4^-$ на процесс гидролиза, состав гидроксокомплексов, их устойчивость и области доминирования, а также степени накопления;
- Изучить влияние природы катиона электролитного фона в ряду $\text{Li}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+$ на процесс гидролиза железа (III), области образования и существования, устойчивость гидроксокомплексов, а также стандартный окислительный потенциал системы.
- Установить состав, устойчивость и степени накопления гидроксокомплексов железа (III) при ионных силах 0,10; 0,20; 0,25; 0,50; 1,00; 1,50; и 3,0 моль/л. Выявить закономерности влияния ионной силы раствора на гидролиз железа (III). Вывести уравнения зависимости констант гидролиза образующихся гидроксоформ железа (III) от ионной силы раствора.
- Составить химические модели процессов образования гидроксильных координационных соединений железа (III) в присутствии ионов железа (II). Показать возможность использования для термодинамических расчетов окислительной функции с помощью различных компьютерных программ.

Методы исследования и использованная аппаратура. При выполнении диссертационной работы был использован классический метод окислительного потенциала Кларка-Никольского. Окислительный потенциал изученных систем определен с помощью pH-метра (PHS-3CB). Термодинамические расчеты и статистическая обработка полученных экспериментальных данных проведены с применением компьютерных программ «EXCEL» и «SIGMAPLOT-10», а также окислительной функции.

Основные положения, выносимые на защиту.

- Результаты исследования процессов гидроксильного комплексообразования железа (III) в окислительно-восстановительной системе $\text{Fe(III)-Fe(II)-Na(H)Cl-H}_2\text{O}$ при ионных силах раствора: 0,10; 0,20; 0,25; 0,50; 1,00; 1,50 и 3,00 методом окредметрии;
- Данные, полученные при изучении систем $\text{Fe(III)-Fe(II)-Na(H)NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Fe(III)-Fe(II)-Na(H)ClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ по составу, областям

формирования и доминирования гидроксильных комплексов железа (III), их устойчивости и степеням накопления;

- Экспериментальные данные, полученные при увеличении концентрации фонового электролита в ряду $\text{Cl}^- - \text{NO}_3^- - \text{ClO}_4^-$ по составу, устойчивости и диапазону доминирования гидроксильных комплексов Fe (III).
- Результаты влияния природы катиона в ряду $\text{Li}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+$ на процесс гидролиза железа (III) и устойчивость гидроксокомплексов, величину стандартного окислительного потенциала.
- Закономерности, выявленные при изучении влияния ионной силы раствора (при семи значениях) на процессы образования гидроксокомплексов Fe (III) и их устойчивость. Выведенные уравнения зависимости констант гидролиза четырех гидроксоформ железа (III) от ионной силы раствора.
- Составленные химические модели процессов образования гидроксокомплексов железа (III), которые позволяют достоверно и быстро осуществлять все термодинамические расчеты с использованием различных компьютерных программ.

Достоверность полученных в работе результатов базируется на:

- полученных с высокой точностью экспериментальных данных, их критическом анализе с учетом методов математической статистики и соответствии надежным данным из известных литературных источников;
- согласованности выводов с теоретическими и экспериментальными результатами.

Научная новизна. Впервые методом окислительного потенциала Кларка - Никольского исследованы процессы гидроксильного комплексообразования железа (III) в окислительно-восстановительной системе Fe(III)–Fe(II)–Na(H)Cl–H₂O и ионных силах раствора: 0,10; 0,20; 0,25; 0,50; 1,00; 1,50 и 3,00. Показано, что в небольшом интервале pH растворов (1,8 – 3,0), сосуществуют три мономерные $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$ и димерный $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ комплексы Fe (III) различной устойчивости.

- Исследованы системы Fe(III)–Fe(II)–Na(H)NO₃–H₂O и Fe(III)–Fe(II)–Na(H)ClO₄–H₂O. Установлено образование гидроксильных комплексов железа (III) того же состава, но другой устойчивости и степеней накопления.
- Впервые установлено, что при увеличении концентрации фонового электролита в ряду: $\text{Cl}^- - \text{NO}_3^- - \text{ClO}_4^-$ процесс гидролиза возрастает. В указанном ряду впервые выявлено деструктурирующее действие анионов фона на процессы гидроксильного комплексообразования Fe (III).
- Выявлено влияние природы катиона в ряду: $\text{Li}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+$ на процесс гидролиза железа (III) и устойчивость гидроксокомплексов. Замена одного катиона на другой при одинаковом анионе не влияет на количество и состав гидроксильных комплексов, но отмечено смещение областей существования одних и тех же частиц в более щелочную область, уменьшение стандартного окислительного потенциала и возрастание рК гидролиза Fe (III).

- Установлено влияние ионной силы раствора (при семи значениях) на процессы образования гидроксокомплексов Fe (III) и их устойчивость. Выведены уравнения зависимости констант гидролиза четырех гидроксоформ железа (III) от ионной силы раствора.
- Для изученных равновесий составлены химические модели процессов образования гидроксокомплексов железа (III), что позволяет достоверно и быстро осуществлять термодинамические расчеты с использованием различных компьютерных программ.

Научно-практическое значение. Материалы с наноразмерной структурой из продуктов гидролиза железа и его оксосоединений различного состава и устойчивости широко применяются как новые магнитные носители, магнитоуправляемые датчики, аппликационные материалы и сорбенты, коллоидные носители для активной доставки лекарственных препаратов в магнитном поле, вспомогательные вещества лекарственных средств, катализаторов, сенсоров, пигментов. Гидроксидные и оксидные соединения железа важны в микробиологии, как магнетотактические бактерии и железосодержащие белки – ферритины они являются в живой клетке «хранилищем» железа в виде микрокристаллов FeOОН. Полученные расчетным путем термодинамические константы могут быть использованы как справочные данные специалистами химиками. При исследовании процессов образования моно- поли-, гетероядерных, моно- и гетеровалентных координационных соединений железа с различными лигандами гидролитические равновесия всегда сопутствуют комплексообразованию. При осуществлении термодинамических расчетов возникает необходимость учета констант гидролиза железа в различных средах, которые можно как справочный материал взять из данной диссертации. Выявленные закономерности по гидроксильному комплексообразованию железа в различных средах и термодинамические данные, методика проведения исследований могут быть использованы при чтении специальных курсов и выполнении курсовых, дипломных и исследовательских работ студентами и соискателями химического факультета Таджикского национального университета и других ВУЗов химического профиля.

Личный вклад соискателя. Автором диссертационной работы сформулированы цели и задачи исследования, все экспериментальные данные получены им лично или при его непосредственном участии, проведена интерпретация полученных результатов, сформулированы выводы, подготовлены статьи.

Реализация и внедрение результатов исследования. Результаты представленной диссертационной работы и полученного автором патента внедрены в учебный процесс кафедры физической и коллоидной химии Таджикского национального университета и используются при чтении специальных курсов, выполнении курсовых, дипломных и исследовательских работ студентами и соискателями.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на: научно–теоретических конференциях профессорско-преподавательского состава и студентов ТНУ (Душанбе, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015); VI Нумановских чтениях (Душанбе, 2009); Международной научной конференции «Координационные соединения и аспекты их применения» (Душанбе, 2009); Республиканской научной конференции «Химия: исследования, преподавание, технология», (Душанбе, 2010); XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Суздаль, РФ, 2011); Республиканской научно – практической конференции «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений» (Душанбе, 2011); Республиканской конференции «Координационная химия и ее значение в развитии народного хозяйства» с международным участием (Душанбе, 2011); Республиканской конференции «Дальнейшее развитие исследований в химии и технологии гетеросоединений» (Душанбе, 2013); VIII Всероссийской школе-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения) (Иваново, РФ, 2013); VIII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества» III Всероссийская школа молодых ученых по кинетике и механизму кристаллизации (Иваново, РФ, 2014); II Республиканской конференции «Координационные соединения в растворах и твердом состоянии: синтез, исследование и применение» с международным участием (Душанбе, 2014).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 24 работ, в том числе 1 патент Республики Таджикистан, 12 научных статей, 7 из которых в ведущих рецензируемых изданиях, определенных Высшей аттестационной комиссией Российской Федерации, тезисы 11 докладов на Республиканских и Международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, выводов, списка использованной литературы из 146 наименований, изложена на 132 страницах, экспериментальная часть работы включает 20 рисунков, 19 таблиц.

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии, лаборатории «Физическая химия гомогенных равновесий» им. Х.М. Якубова отдела «Физическая химия» НИИ Таджикского национального университета в соответствие с научными направлениями «Термодинамическая характеристика образования координационных соединений переходных металлов в водных растворах и исследование химических свойств на поверхности раздела твердое вещество-раствор» (№ гос. регистрации 0104ТД604), «Синтез, исследование и испытания гомо-, гетероядерных и гетеровалентных координационных соединений» (№ гос. регистрации 0109ТД802).

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Введение включает актуальность темы исследования, выбор объектов, определение цели и задач, новизну и практическую значимость диссертационной работы.

Глава 1. Литературный обзор. Приведен анализ литературных данных. Показано прикладное значение материалов с наноразмерной структурой из продуктов гидролиза железа и его оксосоединений, свойства которых зависят от ионной силы раствора и pH среды. Такие соединения нашли широкое применение как новые магнитные носители, магнитоуправляемые датчики, аппликационные материалы и сорбенты, коллоидные носители для активной доставки лекарственных препаратов в магнитном поле, вспомогательные вещества лекарственных препаратов, катализаторов, сенсоров, пигментов. Отмечено, что для термодинамических расчетов равновесий в окислительно-восстановительных системах необходимы данные по процессам гидролиза металла. Точность расчетных работ возрастает при использовании новейших методов и применения современных компьютерных программ, для чего необходимо моделирование процессов гидролиза, о чем данные в литературе отсутствуют.

Глава 2. Для термодинамических расчетов в работе использованы уравнения экспериментальной (f_{ϑ}^o) и теоретической (f_T^o) окислительной функций, которые имеют, соответственно, следующий вид:

$$f_{\vartheta}^o = \frac{C_r}{C_o} \exp \frac{(\varphi - \varphi^0)n}{\vartheta} \quad (1)$$

$$f_T^o = \frac{C_r}{C_o} \cdot \frac{\left\{ \sum_1^p \sum_0^k p \beta_{pkj}^{1/p} G_{pkj}^{(p-1)/p} [M^{z+}]^p \right\}}{\left\{ \sum_1^q \sum_0^k q \beta_{qkj}^{1/q} G_{qkj}^{(q-1)/q} [M^{(z-e)+}]^q \right\}} \quad (2)$$

где: φ – экспериментально измеренное значение окислительного потенциала, φ^0 – значение стандартного окислительного потенциала, n – число электронов, участвующих в окислительно – восстановительной реакции, а $\vartheta = \frac{2,303RT}{F}$. Истинные значения констант гидролиза Fe(III) можно рассчитать методом итерации значений теоретической f_T^o и экспериментальной f_{ϑ}^o окислительной функции. Степени накопления (мольные доли) координационных соединений ионов окисленной – α_{qpk}^o и восстановленной – α_{qpk}^r форм металла вычислены посредством следующих уравнений:

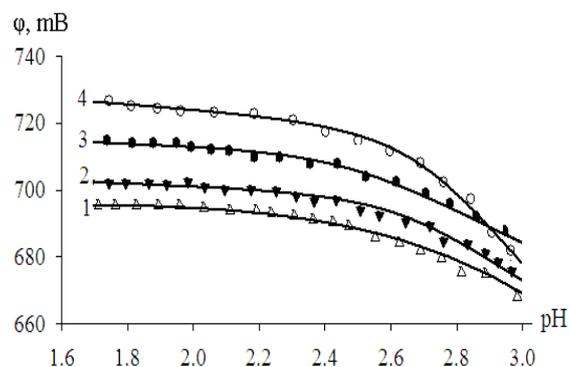
$$\alpha_{qpk}^r = \frac{\left[M_q M_p (OH)_k \right]^{q+p-k}}{\sum_1^p \sum_0^k p \beta_{pkj}^{1/p} G_{pkj}^{(p-1)/p} [M^{z+}]^p}, \quad (3)$$

$$\alpha_{qpk}^o = \frac{\left[M_q M_p (OH)_k \right]^{q+p-k}}{\sum_1^q \sum_0^k q \beta_{qkj}^{1/q} G_{qkj}^{(q-1)/q} [M^{(z-e)+}]^q} \quad (4)$$

При исследовании гидролиза железа (III) в растворах надо учитывать, как взаимодействие ионов металла с растворителем, так и влияние ионов фонового электролита на структуру гидратной оболочки аквакомплекса железа. Природа и концентрация фонового электролита существенно влияет на структуру воды как растворителя и на процессы гидратации в аквакомплексах. Гидролиз ионов железа (III) протекает ступенчато с последовательным образованием гидролитических продуктов и возможна их димеризация в любой стадии реакции. Получена количественная характеристика процессов, протекающих в модельной системе Fe(III)–Fe(II)–Na(H)Cl – H₂O методом окислительного потенциала Кларка – Никольского. Фоновым электролитом выбран хлорид натрия. Исследования проведены при следующих концентрационных условиях: C_{Fe(III)} = C_{Fe(II)} = 0,001 моль/л, T = 298,16 – 308,16 K и ионных силах 0,1; 0,2; 0,25; 0,50; 1,00 и 3,00 моль/л.

Согласно теории метода оксидметрии на основании совместного анализа тангенсов угла наклона экспериментальных зависимостей окислительного потенциала φ от pH раствора, pC_0 , pC_T определен состав образующихся гидроксокомплексов железа. По зависимости φ от pH при различных ионных силах (рис. 1) видно, что его величина с ростом pH уменьшается, что указывает на уменьшение концентрации Fe(III) или образование гидроксокомплексов.

Рис. 1 - Зависимость окислительного потенциала φ системы Fe(III) – Fe(II) – Na(H)Cl – H₂O от pH T=308,16 K, C_[Fe(III) = Fe(II)] = 1·10⁻³. Кривые относятся к ионным силам равным: 1 – 0,10; 2 – 0,20; 3 – 0,25; 4 – 0,50 моль/л. Точки получены экспериментально, кривые рассчитаны с помощью программы SigmaPlot 10.0.



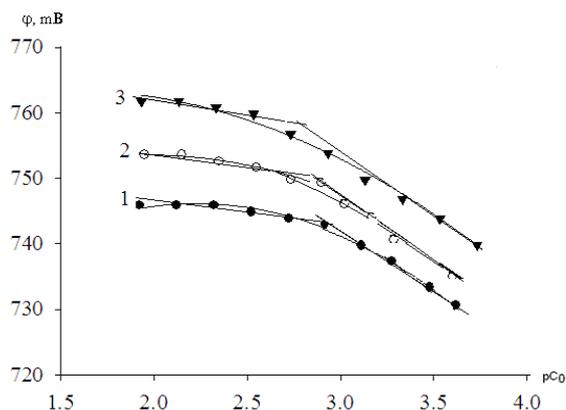
Кривые получены статобработкой данных с помощью программы SigmaPlot -10.0. Получены следующие значения угловых коэффициентов прямолинейных участков: 0, $-\nu$ и -2ν , что согласно теории метода оксидметрии указывает на общий состав гидролизных форм железа (III).

Здесь и далее: $\nu = \frac{2,303RT}{F}$, где R – универсальная газовая постоянная, T –

температура по Кельвину и F – число Фарадея, q и p – количество атомов окисленной и восстановленной форм металла комплексообразователя, соответственно, k – общее количество гидроксильных групп в образовавшемся комплексе. Частные производные общего уравнения окислительного потенциала по одному из концентрационных переменных

при постоянстве всех остальных позволяют определить величины q , p , k . Число атомов Fe (III) в комплексе устанавливается по наклонам зависимости окислительного потенциала φ от pC_0 , при pH соответствующих наклонам $-\nu$ и -2ν (рис. 2). На кривых можно выделить линейные участки с тангенсом угла наклонов $-\nu$ и $-\nu/2$. Согласно теории метода оксредметрии в данном случае q равно 1 и 2, что свидетельствует об образовании одноядерных $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ и двухядерных $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ и $[\text{Fe}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{11}]^{5+}$ гидроксосоединений железа.

Рис. 2 - Зависимость окислительного потенциала φ системы Fe (III) – Fe (II) – Na(H)Cl – H₂O от pC_0 при $T = 308,16$ К, $C_{[\text{Fe}(\text{III}) = \text{Fe}(\text{II})]} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; pH = 2,20. при ионных силах раствора: 1 – 0,25; 2 – 0,5; 3 – 1,0; Кривые рассчитаны по программе SigmaPlot -10.0, а точки – экспериментально измеренные значения



С увеличением концентрации металла комплексообразователя наклон $-\nu$ переходит в $-\nu/2$, что связано с образованием димера трехвалентного железа. Изучение экспериментальной зависимости окислительного потенциала φ от pC_r в данном интервале pH раствора свидетельствует о том, что двухвалентное железо не образует комплексов, но с учетом существования аквакомплексов $p = 1$.

Для осуществления расчетов с использованием компьютерных программ, использован принцип моделирования равновесий, составлена стехиометрическая матрица (табл.1), которая включает наклоны экспериментальных кривых, интервал их нахождения по шкале pH, предположительный состав образующегося комплекса и его константу гидролиза. С учетом данной таблицы составлена химическая модель гидроксильного комплексообразования (табл.2). Для составления моделей химических равновесий необходимо учесть все существующие и взаимодействующие между собой базисные частицы системы. С помощью отдельных физико – химических методов определяются значения главных показателей, по которым рассчитываются основные термодинамические модельные параметры базисных частиц (табл.3). Модели состоят из определенного количества столбцов, численно равных числу всех базисных частиц и строк, определяющихся количеством вариантов в системе, а также их изменений. Если общее уравнение основного свойства системы и её зависимость от факторов существует, математическая матрица в виде таблиц позволяет быстро рассчитать с помощью компьютерных программ необходимый параметр. Расчет констант гидролиза осуществлен итерацией

экспериментальной окислительной функции, рассчитанной по уравнению 1 и зависимости φ от pH с теоретической (рис. 3), представляющей вид:

$$f_T^0 = \frac{h^3}{h^3 + K_{101} \cdot h^2 + 2K_{202}^{1/2} \cdot G_{202}^{1/2} \cdot h^2 + K_{102} \cdot h + K_{103}} \quad (5)$$

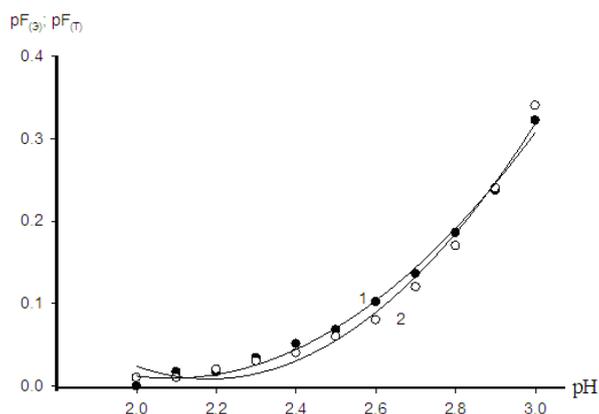
где: f_T^0 – теоретическая окислительная функция, $h = [H^+]$ – активность ионов водорода, K_{101} , K_{202} , K_{102} и K_{103} – значения констант гидролиза следующих гидроксокомплексов: $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$, $[Fe_2(OH)_2(H_2O)_{10}]^{4+}$, $[Fe(OH)_2(H_2O)_4]^+$ и $[Fe(OH)_3(H_2O)_3]^0$, соответственно, G_{202} – равновесная концентрация димера $[Fe_2(OH)_2(H_2O)_{10}]^{4+}$.

Таблица 1

Система Fe (III) – Fe (II) – H₂O – Na(H)Cl . Стехиометрическая матрица значений наклонов экспериментальных зависимостей окислительного потенциала от концентрационных параметров

№ п/п	Диапазон образований накл. по шкале pH	Наклоны exper. зав.-ти окис. потен. от показателей конценр. параметров			Состав образующихся комплексов	Константа гидролиза (-lgK _{gpk})
		pH	pC _o	pC _r		
1	< до 1,5	0	-	-	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	lgK ₁₀₀
2	< до 3,2	0	-	-	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	lgK ₀₁₀
3	1,6 – 2,8	-v	-v	-	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	lgK ₁₀₁
4	2,6 – 3,0	-v	-v/2	-	[Fe ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺	lgK ₂₀₂
5	2,3 – 3,1	-v	-v/2, -v	-	[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	lgK ₁₀₂
6	2,7 – 3,2	-2v	-v/2, -v	-	[Fe(OH) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁰	lgK ₁₀₃

Рис. 3 - Зависимости экспериментальной $pf_{(э)}$ (кр.1) и теоретической $pf_{(т)}$ (кр.2) окислительной функций от pH раствора для системы Fe (III)–Fe (II) – Cl⁻ – H₂O при T=308,16 К и ионной силе раствора 0,5 моль/л.



Итерация продолжается до совпадения кривых в пределах ошибки опыта. Истинные значения констант гидролиза, фрагменты уравнения окислительной функции, интервал существования, а так же максимальная доля формирующегося координационного соединения приведены в таблице модельных параметров 3. Для расчета степеней накопления (мольной доли) ионов и комплексов использованы следующие уравнения:

$$\alpha_{Fe^{3+}} = \frac{h^3}{h^3 + K_{101} \cdot h^2 + 2\sqrt{K_{202}} \cdot \sqrt{G_{\text{димер}}} \cdot h^2 + K_{102} \cdot h + K_{103}} \cdot 100 \quad (6)$$

$$\alpha_{[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}} = \frac{K_{101} \cdot h^2}{h^3 + K_{101} \cdot h^2 + 2\sqrt{K_{202}} \cdot \sqrt{G_{\text{димер}}} \cdot h^2 + K_{102} \cdot h + K_{103}} \cdot 100 \quad (7)$$

$$\alpha_{[Fe_2(OH)_2(H_2O)_{10}]^{4+}} = \frac{2\sqrt{K_{202}} \cdot \sqrt{G_{\text{димер}}} \cdot h^2}{h^3 + K_{101} \cdot h^2 + 2\sqrt{K_{202}} \cdot \sqrt{G_{\text{димер}}} \cdot h^2 + K_{102} \cdot h + K_{103}} \cdot 100 \quad (8)$$

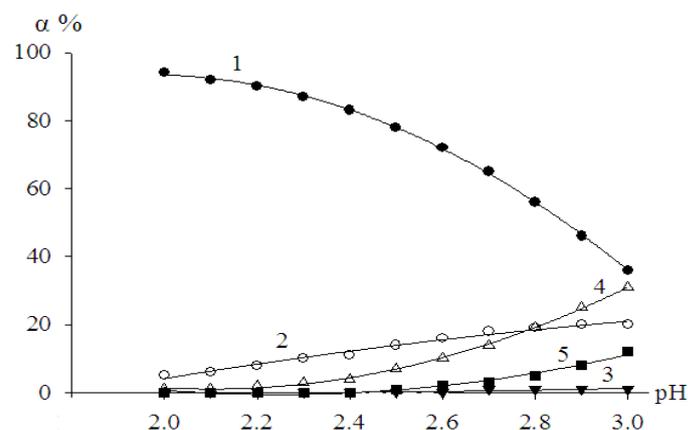
$$\alpha_{[Fe(OH)_2(H_2O)_4]^+} = \frac{K_{102} \cdot h}{h^3 + K_{101} \cdot h^2 + 2\sqrt{K_{202}} \cdot \sqrt{G_{\text{димер}}} \cdot h^2 + K_{102} \cdot h + K_{103}} \cdot 100 \quad (9)$$

$$\alpha_{[Fe(OH)_3(H_2O)_3]^0} = \frac{K_{103}}{h^3 + K_{101} \cdot h^2 + 2\sqrt{K_{202}} \cdot \sqrt{G_{\text{димер}}} \cdot h^2 + K_{102} \cdot h + K_{103}} \cdot 100 \quad (10)$$

Рассчитанные значения степеней накопления использованы для построения диаграммы распределения гидроксокомплексов Fe (III) (рис. 4). Максимальная степень накопления приходится на комплекс состава $[Fe(OH)_2(H_2O)_4]^+$ и составляет при pH 2,7 39 %. По устойчивости гидроксокомплексы Fe (III) образуют следующий ряд: $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+} < [Fe_2(OH)_2(H_2O)_{10}]^{4+} < [Fe(OH)_2(H_2O)_4]^+ < [Fe(OH)_3(H_2O)_3]^0$.

Рис. 4 - Диаграмма распределения гидроксокомплексов Fe (III) в системе Fe (III) – Fe (II) – Na(H)Cl – H₂O при T=308,16 K, ионной силе раствора I = 0,50; C_{Fe(III)} = C_{Fe(II)} = 1·10⁻³ моль/л.

1 – $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$; 2 – $[Fe(OH)]^{2+}$;
3 – $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$; 4 – $[Fe(OH)_2]^+$;
5 – $[Fe(OH)_3]^0$.



Максимальное содержание гидроксо-комплексов отличаются. Например, для [Fe (III)] содержание меняется от 99 до 39 %, максимальная степень накопления для $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ равно 24 %, $[Fe_2(OH)_2(H_2O)_{10}]^{4+}$ – 4 %, для дигидроксида железа $[Fe(OH)_2(H_2O)_4]^+$ – 39 %, а для $[Fe(OH)_3(H_2O)_3]^0$ этот параметр составляет 18 %. Хотя, степень образования димера небольшая, тем не менее, без его учета нельзя достичь хорошего совпадения теоретической и экспериментальной окислительных функций, что говорит о его наличии в системе.

Таблица 2

Реакции образования гидроксильных комплексных соединений в системе Fe (III) – Fe (II) – Na(H)Cl – H₂O, их химическая модель

№ п/п	Базисные частицы			Состав образующихся Комплексов	Уравнения равновесий формирования комплексов
	Fe(III)	Fe(II)	OH ⁻		
	q	p	k		
1	1	0	0	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺
2	0	1	0	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺
3	1	0	1	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ + HOH ↔ [Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺ + H ₃ O ⁺
4	2	0	2	[Fe ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺	2[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺ ↔ [Fe ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺
5	1	0	2	[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺ + HOH ↔ [Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺ + H ₃ O ⁺
6	1	0	3	[Fe(OH) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁰	[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺ + HOH ↔ [Fe(OH) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁰ + H ₃ O ⁺

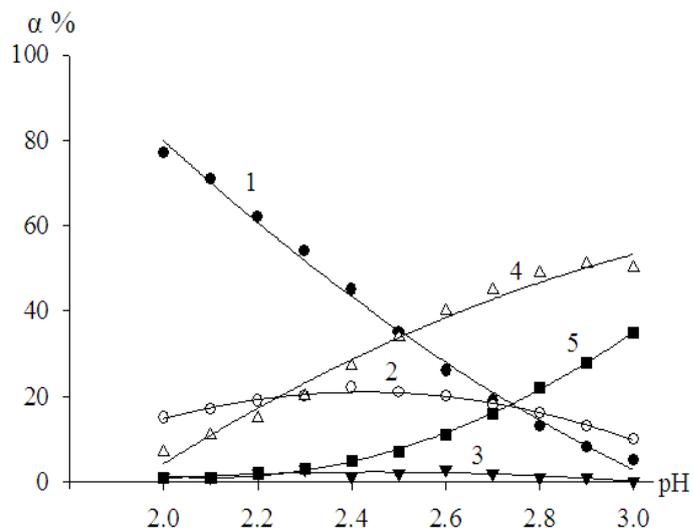
Таблица 3

Система Fe (III) - Fe (II) - Na(H)Cl - H₂O. Модельные параметры равновесий образования гидроксильных комплексов при температуре 308,16 К, C_{Fe(III)} = C_{Fe(II)} = 1·10⁻³, ионной силе раствора I = 0,50 моль/л.

№, п/п	Состав образующихся комплексов	Диапазон образов. накл. по шкале pH	Константа устойчив. - lg κ _{qpk}	Константа гидролиза -lgK _{qpk}	α _{max} , %	pH	Частные уравнения окислительной функции
1	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	< до 1,5	–	–	98	2,0	1
2	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	< до 3,2	–	–	100	< до 3,2	1
3	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	1,6 – 2,8	11,18	2,82±0,03	24	2,6	K ₁₀₁ ⁻¹ · h ⁻²
4	[Fe ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺	2,6 – 3,0	11,11	2,89±0,04	4,0	2,9	(2K ₂₀₂ ^{1/2}) ⁻¹ · (G ₂₀₂ ^{1/2}) ⁻¹ · h ⁻²
5	[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	2,3 – 3,1	8,75	5,25±0,06	39	2,7	K ₁₀₂ ⁻¹ · h ⁻³
6	[Fe(OH) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁰	2,7 – 3,2	5,53	8,47±0,02	18	3,0	K ₁₀₃ ⁻¹ · h ⁻⁴

Глава 3. Гидроксильное комплексообразование в системе Fe(III)–Fe(II)–Na(H)ClO₄–H₂O изучено методом окислительного потенциала. Исследования проведены при: T = 298,16 и 308,16 К, [Fe (III)] = [Fe (II)] = 0,001 моль/л, ионных силах раствора 0,1; 0,2; 0,25; 0,50; 1,00 и 3,00 моль/л, созданных рассчитанными количествами перхлората натрия. Получены аналогичные модельной системе экспериментальные зависимости, которые свидетельствовали об образовании комплексов состава: [Fe(OH)(H₂O)₅]²⁺, [Fe₂(OH)₂(H₂O)₁₀]⁴⁺ и [Fe(OH)₂(H₂O)₄]⁺. При значениях pH выше 3,2 идет осаждение гидроксида железа (III) – [Fe(OH)₃(H₂O)₃]⁰. Установлено, что состав образующихся комплексов не изменился. Поэтапно, осуществляя все расчеты как в главе 2, приближая теоретическую кривую окислительной функции с экспериментальной до совпадения, по программе Excel определены истинные значения констант гидролиза железа, которые обработаны статистически с помощью программы SigmaPlot -10.0 Значения истинных констант гидролиза и устойчивости гидроксокомплексов, фрагменты уравнения окислительной функции, интервал существования, а так же рассчитанные по приведенной выше методике значения максимальной доли формирующих гидроксо соединений приведены в таблице модельных параметров 4. Рассчитанные значения степеней накопления гидроксокомплексов использованы для построения диаграммы их распределения (рис. 5).

Рис. 5 - Диаграмма распределения гидроксокомплексов Fe (III) в системе Fe (III) – Fe (II) – Na(H)ClO₄ – H₂O при T= 298 К, ионной силе раствора I = 0,50; C_{Fe(III)} = C_{Fe(II)} = 1·10⁻³ моль/л.
 1 – [Fe(H₂O)₆]³⁺;
 2 – [Fe(OH)(H₂O)₅]²⁺;
 3 – [Fe₂(OH)₂(H₂O)₁₀]⁴⁺;
 4 – [Fe(OH)₂(H₂O)₄]⁺;
 5 – [Fe(OH)₃(H₂O)₃]⁰.



Максимальная степень накопления приходится на комплекс состава [Fe(OH)₂(H₂O)₄]⁺ при pH 2,8 и составляет 46%. Для комплекса [Fe(OH)(H₂O)₅]²⁺ максимальная доля соответствует pH 2,4 и составляет 24%. Максимальная доля димера [Fe₂(OH)₂(H₂O)₁₀]⁴⁺ отмечена при pH 2,6 которая равна 4%. Анализ устойчивости гидроксокомплексов Fe (III) показывает, что они образуют следующий ряд: [Fe(OH)(H₂O)₅]²⁺ < [Fe₂(OH)₂(H₂O)₁₀]⁴⁺ < [Fe(OH)₂(H₂O)₄]⁺ < [Fe(OH)₃(H₂O)₃]⁰.

Гидроксильное комплексообразование в системе Fe (III) – Fe (II) – Na(H)NO₃ – H₂O изучено аналогично предыдущей системы. Исследования проводились в следующих экспериментальных условиях: C_{Fe(III)}=C_{Fe(II)}=10⁻³ моль/л, T = 308,16 К и ионных силах раствора 0,25; 0,50; 1,00 и 3,00 моль/л.

Таблица 4

Система Fe (III) – Fe (II) – Na(H)ClO₄ – H₂O. Модельные параметры образования гидроксильных комплексов при температуре 298,16 К, C_{Fe(III)} = C_{Fe(II)} = 1·10⁻³, ионной силе раствора I = 0,50 моль/л

№, п/п	Состав образующихся комплексов	Диапазон формирова. по шкале pH	Константа устойчивост – lg κ _{qpk}	Константа гидролиза -lgK _{qpk}	α _{max} , %	pH	Частные уравнения окислительной функции
1	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	< до 1,3	–	–	96	1,8	1
2	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	< до 3,0	–	–	100	< до 3,0	1
3	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	1,4 – 2,6	10,93	2,28±0,03	24	2,4	K ₁₀₁ ⁻¹ · h ⁻²
4	[Fe ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺	2,3 – 2,8	9,83	3,17±0,04	4	2,6	(2K ₂₀₂ ^{1/2}) ⁻¹ · (G ₂₀₂ ^{1/2}) ⁻¹ · h ⁻²
5	[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	2,1 – 2,9	8,72	4,28±0,06	46	2,8	K ₁₀₂ ⁻¹ · h ⁻³
6	[Fe(OH) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁰	2,5 – 3,0	4,79	8,21±0,02	23	3,0	K ₁₀₃ ⁻¹ · h ⁻⁴

Таблица 5

Система Fe (III) – Fe (II) – Na(H)NO₃ – H₂O. Модельные параметры реакций образования гидроксильных комплексов при температуре 308,16 К, C_{Fe(III)} = C_{Fe(II)} = 1·10⁻³, ионной силе раствора I = 0,5 моль/л.

№, п/п	Состав образующихся комплексов	Диапазон образова. по шкале pH	Константа устойчивост – lg κ _{qpk}	Константа гидролиза -lgK _{qpk}	α _{max} , %	pH	Частные уравнения окислительной функции
1	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	< до 1,4	–	–	97	1,8	1
2	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	< до 3,1	–	–	100	< до 3,1	1
3	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	1,9 – 2,9	11,17	2,83 ± 0,03	15	2,5	K ₁₀₁ ⁻¹ · h ⁻²
4	[Fe ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺	2,4 – 2,9	11,14	2,86 ± 0,02	3	2,7	(2K ₂₀₂ ^{1/2}) ⁻¹ · (G ₂₀₂ ^{1/2}) ⁻¹ · h ⁻²
5	[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	2,3 – 3,0	8,78	5,22 ± 0,05	17	2,9	K ₁₀₂ ⁻¹ · h ⁻³
6	[Fe(OH) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁰	2,4 – 3,1	5,54	8,46 ± 0,06	63	3,0	K ₁₀₃ ⁻¹ · h ⁻⁴

В качестве фонового электролита для создания определенной ионной силы применяли нитрат натрия и азотную кислоту. Разные электролиты, применяемые в качестве фона, по-разному оказывают влияние на процессы, протекающие в растворах. Одни ионы приводят к упорядоченности системы и к энергетическому эффекту, другие ослабляют или даже разрушают часть водородных связей.

Солевая среда может способствовать как увеличению, так и уменьшению закомплексованности центрального иона. Совместный анализ всех экспериментальных зависимостей окислительного потенциала системы от pH и концентрационных параметров позволил выявить состав, области существования и устойчивость гидрокомплексов, рассчитать их константы устойчивости и мольные доли (табл. 5).

Установлено образование комплексов того же состава, что при хлоридном и перхлоратном фонах, но другой устойчивости. Значение кажущегося стандартного окислительно-восстановительного потенциала изученной системы при ионной силе раствора 0,5 моль/л составляет 732 мВ. Начало образования гидрокомплексов трехвалентного железа в нитратном фоне по сравнению с перхлоратным смещается в более щелочную область раствора.

Максимальная степень накопления комплекса состава $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ при pH 2,9 составляет всего 17 %. Для комплекса $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ максимальная доля накопления приходится на pH 2,5 и составляет 15 %. Максимальная доля димера $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ отмечена при pH 2,7, которая равна 3 %. В отличие от перхлоратного фона в нитратном вторая гидроксоформа $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ образуется при небольших значениях ионной силы раствора.

Влияние аниона солевого фона на процесс гидролиза железа (III)

Исследовано в системах: Fe(III)-Fe(II)+Na(H)Cl+H₂O; Fe(III)-Fe(II)+Na(H)NO₃+H₂O и Fe(III)-Fe(II)+Na(H)ClO₄+H₂O при $C_{\text{Fe(III)}}-C_{\text{Fe(II)}}=0,001$ моль/л, температуре 308,16 К и ионных силах раствора 0,25; 0,50; 1,00 и 3,00 моль/л. Для создания ионной силы растворов применялись хлорид, перхлорат, нитрат натрия. Анализ полученных данных показал, что на состав и количество образующихся комплексов замена фонового электролита не влияет, во всех трех системах образуются $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^0$ но их область существования и устойчивость изменяются. От первой системы к третьей повышается стандартный окислительный потенциал: 722, 731, 739 мВ. Эта зависимость сохраняется при различных ионных силах. Начало образования гидрокомплексов трехвалентного железа, также, смещается в ряду: NaCl - NaNO₃ - NaClO₄ - в более кислую область раствора. Такое влияние природы солевого фона, очевидно, связано с влиянием аниона на процессы гидратации и различной способностью их к образованию комплексов с ионами Fe (III). Нитрат ионы,

так же как и перхлорат, хлорид ионы сами образуют ассоциаты с катионом трехвалентного железа, которые можно представить в виде:

$$\sum_{m=l}^M \sum_{n=0}^N \sum_{l=0}^L Fe^{3+} (H_2O)_m (A^-)_n (Na^+)_l$$

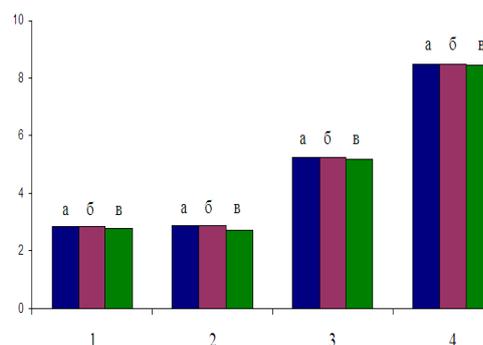
где A^- = анион Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , . С изменением солевой среды изменяется состав и структура данных ассоциатов. Увеличение склонности анионов соли к взаимодействию с центральным ионом в данном ряду повышает их закомплексованность с металлом-комплексобразователем. Константы образования гидроксильных координационных соединений железа (III), также изменяются (табл. 6). Анализ данных показывает, что устойчивость комплексов от первого состава к $[Fe(OH)_3]^0$ при всех использованных фоновых электролитах возрастает (рис. 6), что согласуется с литературными данными.

Таблица 6

рК гидроксильных комплексов железа (III) при различных фоновых электролитах, $T = 308,16 \text{ K}$, $I = 0,50$; $C_{Fe(III)} = C_{Fe(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Фон	Состав гидроксокомплексов и константы гидролиза			
	$[Fe(OH)]^{2+}$	$[Fe_2(OH)_2]^{4+}$	$[Fe(OH)_2]^+$	$[Fe(OH)_3]^0$
NaCl	$2,82 \pm 0,03$	$2,89 \pm 0,04$	$5,25 \pm 0,06$	$8,47 \pm 0,02$
NaNO ₃	$2,83 \pm 0,03$	$2,86 \pm 0,02$	$5,22 \pm 0,05$	$8,46 \pm 0,06$
NaClO ₄	$2,76 \pm 0,03$	$2,72 \pm 0,04$	$5,15 \pm 0,06$	$8,44 \pm 0,02$

Рис. 6 - Диаграмма зависимости устойчивости комплексов от фонового электролита: 1- $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$; 2- $[Fe_2(OH)_2(H_2O)_{10}]^{4+}$; 3- $[Fe(OH)_2(H_2O)_4]^+$; 4- $[Fe(OH)_3]^0$; в фоновых электролитах: а- NaCl; б- NaNO₃; в- NaClO₄.



Влияние катионов электролита на процессы гидроксильного комплексообразования железа (III)

Для создания постоянной ионной силы раствора применялись нитраты калия, натрия и лития. Исследования проводились в следующих экспериментальных условиях: $C_{Fe(III)} = C_{Fe(II)} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, температуре $308,16 \text{ K}$ и ионных силах раствора $0,10$; $0,50$ и $1,00$ моль/л. Установлено, что во всех трех изученных системах образуются гидроксосоединения следующего состава: $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$, $[Fe(OH)_2(H_2O)_4]^+$, $[Fe_2(OH)_2(H_2O)_{10}]^{4+}$, $[Fe(OH)_3(H_2O)_3]^0$, комплексообразование идет от рН $1,8$ до рН $3,2$ (табл. 7).

Таблица 7

Система Fe (III) – Fe (II) – Li(H)NO₃ – H₂O . Модельные параметры реакций образования гидроксильных комплексов при температуре 308,16 К, C_{Fe(III)} = C_{Fe(II)} = 1·10⁻⁴, ионной силе раствора I = 1,0 моль/л

№, п/п	Состав образующихся комплексов	Диапазон образ. по шкале рН	Константа устойчивост – lg κ _{qpk}	Константа гидролиза -lgK _{qpk}	α _{max} , %	рН	Частные уравнения окислительной функции
1	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	< до 1,2	–	–	98	1,7	1
2	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	< до 3,0	–	–	100	< до 3,0	1
3	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	1,7 – 2,5	10,77	3,23 ± 0,02	10	2,1	K ₁₀₁ ⁻¹ · h ⁻²
4	[Fe ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺	2,4 – 2,6	10,60	3,40 ± 0,021	1	2,5	(2K ₂₀₂ ^{1/2}) ⁻¹ · (G ₂₀₂ ^{1/2}) ⁻¹ · h ⁻²
5	[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	2,2 – 2,9	8,81	5,19 ± 0,03	55	2,6	K ₁₀₂ ⁻¹ · h ⁻³
6	[Fe(OH) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁰	2,5 – 3,2	5,56	8,44 ± 0,018	31	3,0	K ₁₀₃ ⁻¹ · h ⁻⁴

Таблица 8

Система Fe (III) – Fe (II) – K(H)NO₃ – H₂O. Модельные параметры реакций образования гидроксильных комплексов при температуре 308,16 К, C_{Fe(III)} = C_{Fe(II)} = 1·10⁻⁴, ионной силе раствора I = 1,0 моль/л

№, п/п	Состав образующихся комплекса	Диапазон. образ. по шкале рН	Константа устойчивост – lg κ _{qpk}	Константа гидролиза -lgK _{qpk}	α _{max} , %	рН	Частные уравнения окислительной функции
1	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	< до 1,4	–	–	97	1,7	1
2	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	< до 2,9	–	–	100	< до 3,0	1
3	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	2,2 – 2,9	10,50	3,50 ± 0,031	26	2,6	K ₁₀₁ ⁻¹ · h ⁻²
4	[Fe ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺	2,3 – 2,7	10,33	3,67 ± 0,03	2	2,5	(2K ₂₀₂ ^{1/2}) ⁻¹ · (G ₂₀₂ ^{1/2}) ⁻¹ · h ⁻²
5	[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	2,4 – 3,0	7,98	6,02 ± 0,03	24	2,7	K ₁₀₂ ⁻¹ · h ⁻³
6	[Fe(OH) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁰	2,5 – 3,2	5,18	8,82 ± 0,016	34	2,9	K ₁₀₃ ⁻¹ · h ⁻⁴

Замена катионов солей в ряду – Li⁺, Na⁺ и K⁺ смещает интервал образования гидроксокомплексов в более щелочную область. Значение кажущегося стандартного окислительно-восстановительного потенциала изученных систем при ионной силе раствора 0,50 моль/л составляют 795; 776; 739 мВ. Начало образования гидроксокомплексов трехвалентного железа смещается в более щелочную область раствора. Область существования первого комплекса состава: [Fe(OH)(H₂O)₅]²⁺ при замене катионов в установленном ряду сдвигается в более щелочную среду, его максимальная степень накопления увеличивается от 10 до 26 %. От лития к калию константа гидролиза уменьшается. Димерный комплекс состава [Fe₂(OH)₂(H₂O)₁₀]⁴⁺ образуется в пределах рН 2,4-2,5 и максимальная его доля составляет от 1 до 4 %, а константа гидролиза незначительно изменяется в пределах 3,32 – 3,40. Комплекс состава [Fe(OH)₂(H₂O)₄]⁺ образуется в пределах рН 2,4-3,0, максимальная степень его образования при рН 2,1 -3,0 увеличивается от 17, 24 до 55 %, соответственно. Константа гидролиза указанного соединения в зависимости от системы изменяется от -lgK_{гpk} = 5,19 ± 0,03 до -lgK_{гpk} = 6,02 ± 0,03 (табл. 8). Гидроксид Fe (III) состава [Fe(OH)₃(H₂O)₃]⁰ образуется в пределах рН 2,5-3,2, максимальная степень его образования изменяется от 31 до 34 и 46 %, при значениях констант -lgK_{гpk} = 8,44 ± 0,018; -lgK_{гpk} = 8,65 ± 0,016 и -lgK_{гpk} = 8,82 ± 0,016. Устойчивость гидроксокомплексов состава [Fe(OH)(H₂O)₅]²⁺ [Fe(OH)₂(H₂O)₄]⁺ [Fe(OH)₃(H₂O)₃]⁰ в указанном ряду возрастает (табл. 9).

Таблица 9

Значения рК гидроксокомплексов железа (III) при температуре 298,16 К различных фоновых электролитах и ионной силе раствора 0,5 моль/л

№, п/п	Состав комплекса	рK _{гpk}	Электролитный фон		
			LiNO ₃	NaNO ₃	KNO ₃
1	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	рK ₁₀₁	2,74 ± 0,040	2,93 ± 0,03	3,39 ± 0,030
2	[Fe ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺	рK ₂₀₂	3,19 ± 0,020	3,26 ± 0,02	3,72 ± 0,030
3	[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	рK ₁₀₂	5,18 ± 0,010	5,22 ± 0,05	5,66 ± 0,06
4	[Fe(OH) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁰	рK ₁₀₂	8,52 ± 0,02	8,63 ± 0,06	8,94 ± 0,060

Более резкое изменение основности при переходе от Na к Li, обусловлено увеличением ковалентности связи у лития, по сравнению с ионными связями натрия и калия. Возрастание рК гидролиза Fe (III) в ряду: Li⁺ - Na⁺ - K⁺, является следствием возрастания структурирующего действия катиона в этом ряду. Гидроксильное комплексообразование Fe (III) изучено при 7 ионных силах (от 0,1 до 3,0 моль/л), получены данные по составу, областям образования, устойчивости и степеням накопления комплексов при фоновых электролитах NaCl (табл. 10) и NaClO₄ (табл. 11). Такая закономерность прослеживается для всех образующихся гидроксокомплексов, которые имеют различную устойчивость (табл. 11).

Таблица 10

Значения рК гидролиза Fe(III) системы Fe (II) - (III) - NaCl - H₂O при T= 308,16 К, C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1·10⁻³ моль/л

№	Состав комплекса	рK _{гpk}	Ионная сила раствора, моль/л						
			0,10	0,20	0,25	0,50	1,00	1,50	3,0
1	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	рK ₁₀₁	2,97±0,01	2,93±0,01	2,88±0,01	2,82±0,03	2,79±0,07	2,77±0,07	2,72±0,02
2	[Fe ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺	рK ₂₀₂	3,07±0,02	3,02±0,08	2,94±0,08	2,89±0,04	2,85±0,06	2,82±0,06	2,78±0,01
3	[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	рK ₁₀₂	5,47±0,04	5,34±0,03	5,30±0,03	5,25±0,06	5,19±0,04	5,07±0,04	5,02±0,01
4	[Fe(OH) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁰	рK ₁₀₃	8,95±0,03	8,79±0,04	8,63±0,04	8,47±0,02	8,35±0,02	8,27±0,02	8,18±0,02

Таблица 11

Значения рК гидролиза Fe(III) системы Fe (II) - (III) – NaClO₄ - H₂O при T= 298,16 К, C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1·10⁻³ моль/л

№	Состав комплекса	рK _{гpk}	Ионная сила раствора, моль/л						
			0,10	0,20	0,25	0,50	1,00	1,50	3,0
1	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	рK ₁₀₁	2,61±0,01	2,48±0,01	2,42±0,01	2,28±0,03	2,19±0,07	2,11±0,07	2,05±0,02
2	[Fe ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺	рK ₂₀₂	3,43±0,02	3,34±0,08	3,28±0,08	3,17±0,04	3,11±0,06	2,99±0,06	2,91±0,01
3	[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	рK ₁₀₂	4,56±0,04	4,39±0,03	4,34±0,03	4,28±0,06	4,22±0,04	4,17±0,04	4,13±0,01
4	[Fe(OH) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁰	рK ₁₀₃	8,72±0,03	8,49±0,04	8,32±0,04	8,21±0,02	8,15±0,02	8,06±0,02	7,86±0,02

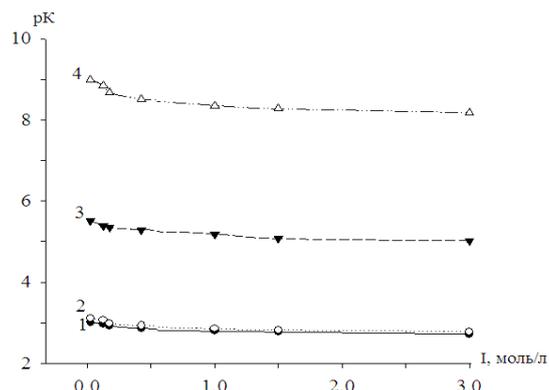
Таблица 12

Значения коэффициентов уравнения зависимости устойчивости комплексов от ионной силы раствора при T= 298,16 К

№	Состав комплекса	Урав. кривой зависим. устойчив. комп. от ионной силы p-ра	Значения коэффициентов уравнения систем					
			Fe (II) - Fe (III) - NaCl - H ₂ O			Fe (II) - Fe (III) – NaClO ₄ - H ₂ O		
			y	a	b	y	a	b
1	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	f = y + a·x + b·x ²	2,95	-0,204	0,0425	2,58	-0,179	0,021
2	[Fe ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺		3,04	-0,251	0,055	3,39	-0,438	0,088
3	[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺		5,43	-0,341	0,068	4,41	-0,254	0,049
4	[Fe(OH) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁰		8,89	-0,691	0,153	8,66	-0,567	0,109

Определена зависимость устойчивости гидроксокомплексов железа (III) от ионной силы раствора (рис. 7).

Рис. 7 - Зависимость констант гидролиза железа (III) от ионной силы раствора для системы Fe(III) - Fe(II) – Na(H)Cl - H₂O при T= 308,16 К и C_{Fe(III)} = C_{Fe(II)} = 1·10⁻³ моль/л, для комплексов:
1- [Fe(OH)(H₂O)₅]²⁺, 2- Fe₂(OH)₂(H₂O)₁₀⁴⁺,
3- [Fe(OH)₂(H₂O)₄]⁺, 4- [Fe(OH)₃(H₂O)₃]⁰



Расчеты и статистическая обработка данных осуществлены с использованием программы SigmaPlot-10.0. Полученные зависимости описываются уравнением: $f = y + a \cdot x + b \cdot x^2$, значения коэффициентов которой для двух систем приведены в таблице 12.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Детальный анализ литературных данных показал, что в настоящее время большое прикладное значение имеют материалы с наноразмерной структурой из продуктов гидролиза железа и его оксосоединений различного состава и устойчивости, которые зависят от ионной силы раствора и рН среды. Такие соединения нашли широкое применение как новые магнитные носители, магнитоуправляемые датчики, аппликационные материалы и сорбенты, коллоидные носители для активной доставки лекарственных препаратов в магнитном поле, вспомогательные вещества лекарственных препаратов, катализаторов, сенсоров, пигментов.

Благодаря своим уникальным физико – химическим свойствам указанные структуры способны развиваться и трансформироваться по определенным схемам с переходом в различные кристаллографические модификации и не требуют больших вложений. Поэтому изучение влияния фоновых электролитов и ионной силы раствора на процессы гидроксильного комплексообразования железа является приоритетным направлением физической химии.

С другой стороны, для термодинамических расчетов равновесий в окислительно – восстановительных системах необходимы данные по процессам гидролиза металла. Точность расчетных работ возрастает при использовании новых методов, результаты которых проще применять на основе современных компьютерных программ. Для этого необходимо моделирование процессов гидролиза железа (III), о чем данные в литературе отсутствуют. В связи с этим, в настоящей работе подробно рассмотрены принцип использования оксредметрических экспериментальных данных по гидролизу железа (III) в водных растворах, содержащих различные фоновые электролиты, а для расчетов использована окислительная функция З.Н. Юсупова.

Методом окислительного потенциала Кларка-Никольского исследованы процессы гидроксильного комплексообразования железа в модельной системе Fe (III) – Fe (II) – Na(H)Cl – H₂O. Показано, что в небольшом интервале pH растворов (1,8-3,0) сосуществуют несколько мономерных $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$ и димерный гидроксокомплекс железа (III) состава $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$. Составлены химические модели равновесий изученной системы. Для расчетов модельных параметров комплексов использована окислительная функция З.Н. Юсупова. Небольшая доля димерной формы $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ при изученных концентрационных условиях при pH = 2,6 говорит о преимущественном процессе образования моноядерного комплекса $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$, который при возрастании pH раствора > 3,0 выпадает в осадок. Совпадение теоретической и экспериментальной окислительных функций свидетельствует о получении достоверных данных и возможности использования окислительной функции и принципа моделирования равновесий гидроксильного комплексообразования для расчета модельных параметров координационных соединений.

Методом окислительного потенциала Кларка-Никольского изучены процессы гидроксильного комплексообразования железа (III) в зависимости от природы катиона, аниона фонового электролита и ионной силы раствора. Показано образование во всех изученных системах гидроксокомплексов следующего состава: $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$; $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$; $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$; $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$. Установлено, что изменение условий среды не влияет на состав комплексов, но при этом их области существования смещаются по шкале pH, увеличивается стандартный окислительный потенциал системы. Показано, что с увеличением ионной силы раствора устойчивость образующихся гидроксокомплексов повышается. Такая зависимость прослеживается и при изменении фонового электролита в ряду: NaCl – NaNO₃ – NaClO₄. Влияние природы солевого фона, очевидно, связано с влиянием аниона на процессы гидратации и различной способностью к гидроксильному комплексообразованию ионов железа (III). Хлорид, нитрат, перхлорат анионы сами формируют ассоциаты с катионом Fe(III). Такие ассоциаты можно представить в следующем общем виде:

$$\sum_{m=l}^M \sum_{n=0}^N \sum_{l=0}^L \text{Fe}^{3+} (\text{H}_2\text{O})_m (\text{Na}^+)_l (\text{A}^-)_n$$

где: A⁻ - анион Cl⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻. С изменением солевой среды изменяются все силы взаимодействия между ионами. Увеличение склонности анионов соли к взаимодействию с центральным ионом в данном ряду повышает их закомплексованность с металлом-комплексообразователем. Установлено, что замена одного катиона на другой в ряду Li⁺ – Na⁺ – K⁺ при одинаковом анионе приводит к смещению областей существования одних и тех же гидроксокомплексов в более щелочную область, уменьшается стандартный окислительный потенциал и возрастает рК гидролиза Fe (III). Такое влияние природы катионов фона можно объяснить конкурирующим влиянием катиона и аниона фонового электролита на процессы гидратации.

ВЫВОДЫ

1. Методом окислительного потенциала Кларка - Никольского исследованы процессы гидроксильного комплексообразования железа в окислительно-восстановительных системах Fe (III) – Fe (II) на электролитных фонах: катионы- Li^+ , Na^+ , K^+ , анионы - Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- и семи ионных силах раствора.
2. Впервые показано, что в небольшом интервале pH растворов (1,8 – 3,0), при различных средах сосуществуют три мономерные $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и димерный $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ комплексы Fe (III) различной устойчивости.
3. Выявлено, что замена одного катиона на другой в ряду Li^+ - Na^+ - K^+ при одинаковом анионе приводит к смещению областей существования одних и тех же гидроксокомплексов в более щелочную область, уменьшается стандартный окислительный потенциал и возрастает рК гидролиза Fe (III).
4. Впервые установлено, что при увеличении концентрации фонового электролита в ряду Cl^- - NO_3^- - ClO_4^- процесс гидролиза возрастает. В указанном ряду впервые выявлено деструктурирующее действие анионов фона на процессы гидроксильного комплексообразования Fe (III).
5. Установлено влияние ионной силы раствора на процессы образования гидроксокомплексов Fe (III) и их устойчивость. Выведены уравнения зависимости констант гидролиза четырех гидроксоформ железа (III) от ионной силы раствора.
6. Предложен принцип составления химической модели процессов образования гидроксокомплексов железа (III) для термодинамических расчетов с использованием различных компьютерных программ.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. **Файзуллоев, Э.Ф.** Методы расчета констант гидролиза Fe (III) в водных растворах / Э.Ф. Файзуллоев, М.А. Исмоилова // Материалы научно–теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и студентов ТНУ. –Душанбе: ТНУ, Сино. 2008. –С.91-92.
2. **Файзуллоев, Э.Ф.** Расчёт констант гидролиза железа (III) методом окислительной функции / Э.Ф. Файзуллоев, З.Н. Юсуфов, М.А. Исмоилова // Материалы научно–теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и студентов ТНУ. – Душанбе: ТНУ, Сино. 2009. –С. 71-73.
3. Юсуфов, З.Н. Применение окислительной функции для расчета констант гидролиза железа (III) / З.Н. Юсуфов, М.А. Исмоилова, **Э.Ф. Файзуллоев** // Материалы VI Нумановских чтений. –Душанбе: ТНУ, Сино. 2009. -С.16-20.
4. Исмоилова, М.А. Влияние ионной силы на значения констант гидролиза железа (III) / М.А. Исмоилова, **Э.Ф. Файзуллоев**, З.Н. Юсуфов // Материалы международной научной конференции «Координационные соединения и аспекты их применения». – Душанбе: ТНУ, Сино. 2009. – С.71-72.

5. **Файзуллоев, Э.Ф.** Новые аспекты изучения гидролиза железа (III) / Э.Ф. Файзуллоев, З.Н. Юсуфов, М.А. Исмоилова // Известия АН Республики Таджикистан. 2010. - № 4 (141). -С. 51-58.
6. Исмоилова, М.А. Влияние катионов фонового электролита на процессы гидролиза Fe (III) / Исмоилова М.А., М.М. Рахимова, **Э.Ф. Файзуллоев**, З.Н. Юсупов. // Материалы республиканской научной конференции «Химия: исследования, преподавание, технологии». – Душанбе: ТНУ, Сино. 2010. -С.78-80.
7. Исмаилова, М.А. Влияние ионной силы на гидролиз железа (III) в хлоридном фоне / М.А. Исмаилова, **Э.Ф. Файзуллоев**, З.Н.Юсупов // Вестник ТНУ. 2011. -№2(66). -С.33-37.
8. **Файзуллоев, Э.Ф.** Влияние аниона солевого фона на процесс гидролиза железа (III) / Э.Ф. Файзуллоев, М.А. Исмаилова, З.Н. Юсупов, М.М. Рахимова // Вестник ТНУ. 2011. - №6(70).-С.37-41.
9. Рахимова, М.М. Гидроксильное комплексообразование железа (III) в водных растворах соляной, хлорной и азотной кислот / М.М. Рахимова, **Э.Ф. Файзуллоев**, М.А. Исмаилова. // Материалы научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и студентов ТНУ. – Душанбе: ТНУ, Сино. 2011. –С.47-49.
10. Исмаилова, М.А. Влияние катионов фонового электролита на процесс гидролиза Fe (III) / М.А. Исмаилова, **Э.Ф. Файзуллоев**, М.М. Рахимова, З.Н. Юсупов. // Материалы XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии. –Суздаль. ОАО «Иваново». 2011. -С.301.
11. **Файзуллоев, Э.Ф.** Расчет констант образования гидроксокомплексов железа (III) при температуре 308 К на перхлоратном фоне / Э.Ф. Файзуллоев, М.М. Рахимова, М.А. Исмаилова // Материалы республиканской научно – практической конференции «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений» - Душанбе: ТНУ, Сино. 2011. - С.103-105.
12. Исмаилова, М.А. Влияние природы катионов электролита на процесс гидролиза Fe (III) в нитратном фоне / М.А. Исмаилова, **Э.Ф. Файзуллоев**, М.М. Рахимова, З.Н. Юсупов. // Материалы республиканской конференции «Координационная химия и ее значение в развитии народного хозяйства» с международным участием. – Душанбе: ТНУ, Сино 2011. –С.82-87.
13. **Файзуллоев, Э.Ф.** Влияние температуры на процесс гидролиза Fe (III) в нитратном фоне / Э.Ф. Файзуллоев, М.А. Исмаилова, М.М. Рахимова. // Материалы научно – теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ. – Душанбе: ТНУ, Сино. 2012. –С.42-45.
14. **Файзуллоев, Э.Ф.** Расчет констант образования гидроксокомплексов железа (III) при температуре 298 К на перхлоратном фоне / Э.Ф. Файзуллоев, М.А. Исмаилова, М.М. Рахимова. // Материалы Республиканской конференции «Дальнейшее развитие исследований в химии и технологии гетеросоединений». –Душанбе: ТНУ, Сино. 2013. – С.96-99.
15. Yusupov, N.Z. Complication of Iron (II) (III) in aqueous solutions of monobasic organic acid, models of the processes /N.Z. Yusupov, **E.F. Faizullaev**, A.K. Ismatov, Sh. Bekbudova, M.M. Rakhimova, N.O.

- Rakhimova// Материалы VIII Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). –Иваново: ОАО «Иваново». 2013. -С.45.
16. Yusupov, N.Z. Coordination compounds of Iron (III) with anions of aspartic acid, Models of the process of their formation //N.Z. Yusupov, **E.F. Faizullaev**, A.K. Ismatov, R. Bakhtibekova, M.M. Rakhimova, K.G. Khasanova, N.O. Rakhimova// Материалы VIII Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). –Иваново: ОАО «Иваново». 2013.-С.46.
 17. Rakhimova, M. M. Iron Complexes with Monocarboxylate Anions: Models of Their Formation /M. M. Rakhimova, T. M. Nurmatov, N. Z. Yusupov, M. A. Ismailova, **E. Faizullaev**. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2013. -Vol.58. - No.6. - PP.719–723.
 18. Рахимова, М. М. Координационные соединения железа с анионами одноосновных органических кислот. Модели процессов их образования / Т.М. Нурматов, Н.З. Юсупов, **Э.Ф. Файзуллоев**, М.А. Исмаилова. // Журнал неорганической химии. 2013. -Vol.58. -No.6. - PP.813–818.
 19. Ismatov A. Salt composition for the rapeutic baths with an extract of juniper berries and coordination compounds of iron / A. Ismatov, **E. Faizullaev**, M. Boboev, E. Kudratulloev, B. Sulstonov, S. Sobirov, N.Y. Shukurova, M.S. Tabarov// VIII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества» III Всероссийская школа молодых ученых по кинетике и механизму кристаллизации. -И.: -Россия. 2014. –С 267.
 20. **Файзуллоев, Э.Ф.** Модели и модельные параметры ацетатных гидроксокомплексов железа /Э.Ф. Файзуллоев, М.М. Рахимова, Дж.А. Давлатшоева, К.Дж. Суяров, М.У. Бобоев // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. 2014. -1/4(153).–С.66-72.
 21. **Файзуллоев, Э.Ф.** Гидроксильное комплексообразование Fe (III) в растворах различного состава / **Э.Ф. Файзуллоев**, М.М. Рахимова, М.А. Исмаилова, Х.Ч. Камилов //Вестник ТНУ. Серия естественных наук. 2014. - 1/4(153). –С.76-81.
 22. Рахимова, М.М. Гидроксильное смешанолигандное комплексообразование переходных металлов / М.М. Рахимова, К. Дж. Суяров, **Э.Ф. Файзуллоев**, А.К. Исмаатов // Наука и инновации ТНУ. Серия естественных и экономических наук 2014. - №1 -С.123-126.
 23. **Файзуллоев, Э.Ф.** Моделирование процессов гидроксильного процессов комплексообразования железа / Э.Ф. Файзуллоев. М.М. Рахимова, Дж.А. Давлатшоева, М.А. Исмаилова. // Наука и инновации ТНУ. Серия естественных и экономических наук. 2014. -№ 1. -С. 112-115.
- Патент РФ:**
24. **Файзуллоев, Э.Ф.** Способ определения состава гидроксокомплексов железа и констант их образования. / Э.Ф. Файзуллоев, М.М. Рахимова, М.А. Исмаилова, Дж.А. Давлатшоева, Н.О. Рахимова, Н.З. Юсупов // Патент ТУ626 (Заявка № 1300789 от 19.06.2013). Зарегистрировано в бюл. №97. 27.07. 2014.

Разрешено к печати 18.06.2015г. Сдано в печать 25.06.2015г.
Формат 60x84 1/16. Гарнитура литературная. Объем 1,0 усл. п.л.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Тираж 100 экз.
Заказ №08/15

Издательство ООО «Промэкспорт».
734042, Таджикистан, г.Душанбе, ул. Айни, 13в.
Тел. 227-63-73. E-mail: promexpro_tj@mail.ru