

На правах рукописи

**ХАМЗАЕВА ГУЛБАХОР ЧАГИРОВНА**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ  
Cu, Bi, Sb, Cd, Pb и Zn с РАССЕЯННЫМ ОРГАНИЧЕСКИМ  
ВЕЩЕСТВОМ  
ОСАДОЧНЫХ ПОРОД**

**02.00.04 – Физическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**



**Душанбе – 2012**

Работа выполнена на кафедрах аналитической, физической и коллоидной химии Таджикского национального Университета и в лаборатории геохимии и аналитической химии Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан

**Научный руководитель:** доктор геолого-минералогических наук, профессор, академик АН Республики Таджикистан  
**Пачаджанов Далер Набиджанович**

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
**Пулатов Махмуджан Саиджанович**  
доктор химических наук, профессор  
**Сафармамадов Сафармамад Муборакшоевич**

**Ведущая организация:** **Таджикский Государственный Педагогический Универсиет им. С.Айни.**

Защита состоится « 14 » ноября 2012г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 047. 003. 01 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу 734063, г. Душанбе-63, ул. Айни, 299/2.  
E-mail: gulchra@ list.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан

Автореферат разослан « 29 » сентября 2012 г

Учёный секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Касымова Г. Ф.

## 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В числе многочисленных актуальных проблем и нерешенных вопросов органической геохимии является установление нахождения металлов в различных фракциях органического вещества, а также характера связи металлов с органическим веществом пород, являющегося наименее изученным. Это, прежде всего, связано со сложностью разделения, а также характером природных смесей органических веществ и дальнейшим установлением их состава и структуры, что в свою очередь в значительной степени тормозит развитие работ по синтезу и изучению свойств соединений металлов с органическими веществами, типа содержащихся в породах.

Органическое вещество, рассеянное в породах и осадках, играет важную и многообразную роль в процессах, идущих в Земной коре. Рассеянное органическое вещество представляет собою сложный комплекс различных органических веществ животного и растительного происхождения. Содержание и характер органического вещества влияет на формирование и важнейшие свойства почв, способствует миграции и осаждению металлов, участвует в образовании углей, сланцев, нефти, газа и т.д. Особо интересна роль органического вещества в качестве концентратора редких элементов, таких, как уран, молибден, ванадий и ряда других. Известны многочисленные факты накопления в углистых морских сланцах урана, молибдена и меди, в торфах - урана и брома, в нефтях - ванадия, молибдена, в углях - германия и урана, тяжелых металлов. Эти примеры можно значительно умножить, т.к. с каждым днем в современной литературе они появляются вновь и вновь. Круг химических элементов, в геохимии которых существенную роль играет органическое вещество, все расширяется. Это ставит настоятельную задачу выяснения основных групп и индивидуальных органических веществ, способных связывать различные тяжелые, токсические металлы в растворимые или малорастворимые соединения.

Из всех типов органических веществ наиболее изучены в этом отношении гуминовые и фульвокислоты. В настоящем исследовании рассеянное органическое вещество, выделенное из осадочных проб отложений Таджикской депрессии, было разделено на семь фракций.

Задача в значительной степени осложнялась тем, что среднее содержание рассеянного органического вещества в нижнемеловых отложениях Таджикской депрессии очень низкое (0,2-1,0%), что предопределено условиями их образования (резко окислительные условия, подавленность растительного мира и т.д., характерные для аридного климата). Это потребовало длительного периода выделения из пород рассеянного органического вещества и его накопления с тем, чтобы можно было провести дальнейшие исследования электрохимическими методами. Чрезвычайно актуальным является изучение поведения примесей при переработке углей в связи с тем, что республика Таджикистан обладает рядом угольных месторождений различного типа и возраста, содержащих широкий спектр различных тяжелых металлов (Pb, Cd, Zn и др.), в золе до 2 кг металла на 1 тонну угля, а также разрабатываются пути использования этих элементов в народном хозяйстве республики. Это имеет большое значение для расширения источников получения металлов из различного сырья, а также решения экологических проблем.

### **Целью работы явилось:**

- ◆ Установление методом оксидметрии состава координационных соединений меди с рассеянным органическим веществом осадочных пород: медь(II)-медь(0)-щавелевая кислота-вода, которая выбрана в качестве модели приближенной к природной.
- ◆ Нахождение условий концентрирования для одновременного определения микроконцентраций Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II), Sb(III) и Bi(III) в выделенных фракциях рассеянного органического вещества осадочных пород методом инверсионной вольтамперометрии с осциллографической регистрацией на ртутно-плёночном

электроде, что позволит установить характер накопления этих металлов с органическим веществом.

**Поставленная цель в диссертационной работе достигалась решением следующих задач.**

- ♦ Изучение методом оксрeдметрии комплексообразования меди с щавелевой кислотой в качестве модели комплексообразования органического вещества и с другими металлами такими как Bi, Sb, Pb, Cd и Zn. Исследование величины окислительного потенциала в системе Cu (II)-Cu (0)–щавелевая кислота-вода в зависимости от концентрационных параметров (рН раствора, концентрации H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и металла-комплексообразователя).
- ♦ построением диаграмм зависимости процентного содержания каждого из элементов Cu, Bi, Sb, Pb, Cd и Zn от природы выделенной органической фракции осадочных пород: гуминовые кислоты (ГК); хлороформенный битум (ХБ); нерастворимые органические вещества (НОВ); спирто-бензольный битум (СББ); бензольные смолы мальтеновой фракции (БСМФ) и спиртобензольные смолы мальтеновой фракции (СБСМФ), а также асфальтены (АС).
- ♦ определением состава и области доминирования различных координационных соединений меди в интервале рН от 1,0 до 11,0. При этом установлено образование 8-ми комплексных соединений в системе медь-щавелевая кислота следующего состава: Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>2+</sup>, Cu(HL)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub><sup>+</sup>, Cu(HL)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>0</sup>, Cu<sub>2</sub>(HL)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>, Cu(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub><sup>+</sup>, Cu<sub>2</sub>L<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>0</sup>, CuL(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>0</sup>, [Cu<sup>2+</sup>Cu<sup>0</sup>L(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>0</sup>.

**Научная новизна работы состоит в:**

- ♦ установлении методом оксрeдметрии в окислительно-восстановительной системе медь(II)-медь(0)-щавелевая кислота – вода образование 8-ми различных по составу координационных соединений, Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>2+</sup>, Cu(HL)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub><sup>+</sup>, Cu(HL)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>0</sup>, Cu<sub>2</sub>(HL)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>, Cu(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub><sup>+</sup>, Cu<sub>2</sub>L<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>0</sup>, CuL(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>0</sup>, [Cu<sup>2+</sup>Cu<sup>0</sup>L(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>0</sup>;
- ♦ составлении стехиометрической матрицы ионных равновесий системы Cu(II)-Cu(0)-H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O при T 298 K и ионной силе 1,0 моль/л;
- ♦ применении результатов по изучению образования комплексных соединений модельной системы Cu(II) – Cu(0) - щавелевая кислота - вода к объяснению предполагаемого механизма процессов концентрирования и других тяжёлых металлов - Bi, Sb, Pb, Cd, Zn в рассеянном органическом веществе осадочных пород.
- ♦ разработке высокочувствительного электрохимического метода одновременного определения шести металлов в семи фракциях, выделенных из рассеянного вещества осадочных пород в широком диапазоне концентраций от 10<sup>-8</sup> до 10<sup>-1</sup>%;
- ♦ впервые установлено, что наибольшее число микроэлементов содержится в хлороформенном битуме. Установлено повышенное содержание Cd и Bi в хлороформенном битуме, медь обнаружена во всех 7-ми фракциях, Bi больше в спирто-бензольном битуме, сурьма обнаружена только хлороформенном битуме;

**Практическая ценность работы.**

- ♦ Разработан высокочувствительный электрохимический метод, позволяющий изучать нахождение тяжелых, токсичных элементов, таких как Cu, Bi, Sb, Pb, Cd и Zn в рассеянном органическом веществе осадочных пород, что может быть также использовано и для изучения распределения этих элементов в других объектах, в частности, в углях Таджикистана при их промышленном и бытовом использовании;
- ♦ полученные данные по определению состава координационных соединений методом оксрeдметрии в системе медь (II) – медь(0) – щавелевая кислота-вода в зависимости от рН раствора и других концентрационных факторов являются справочным материалом. Полученные результаты по изучению модельной системы приближают исследования к выяснению процессов, происходящих в природных объектах. Материалы диссертационной работы также можно использовать и в учебном процессе при чтении лекций по различным разделам химии и геохимии.

### **На защиту выносятся:**

- ♦ результаты по составу и областям доминирования координационных соединений образующихся в системе Cu(II) – Cu(0) - щавелевая кислота в области pH от 1,0 до 11,0 при ионной силе 0,1 и 1,0 и температуре 298° К, как модели комплексообразования координационных соединений во фракциях рассеянного органического вещества.
- ♦ протолитическая диссоциация щавелевой кислоты и диаграммы распределения её форм;
- ♦ Состав образующихся 8-ми координационных соединений  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_3^+$ ,  $\text{Cu}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2^0$ ,  $\text{Cu}_2(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3^+$ ,  $\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_4^0$ ,  $\text{CuL}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2^0$ ,  $[\text{Cu}^{2+}\text{Cu}^0\text{L}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ , которые определены с помощью рассчитанных значений экспериментальной окислительной функции и построения её зависимости от pH.
- ♦ результаты изучения влияния потенциала и времени накопления, скорости изменения потенциала, поверхности электрода, варьирование остановкой развёртки потенциала и диапазона тока, природы и концентрации фона, позволившие снизить чувствительность метода инверсионной вольтамперометрии и улучшить её разрешающую способность;
- ♦ результаты исследований по изучению процессов накопления, концентрирования тяжёлых металлов в отдельных фракциях рассеянного органического вещества осадочных пород;
- ♦ доказательства накопления элементов в зависимости от природы выделенной фракции органического вещества;

**Апробация работы.** Основные материалы диссертационной работы докладывались и публиковались на ежегодных научно-теоретических конференциях профессорско-преподавательского состава и студентов Таджикского национального университета, (Душанбе, 1998-2011); Юбилейной научно-теоретической конференции посвящённой 50-летию университета (Душанбе, 1998 г.); Республиканской научно-теоретической конференции посвящённой 1100 летию Государства Саманидов (Душанбе 1999 г.); «День науки» (Душанбе, 2000 г.); Доклады АН РТ (Душанбе, 2001, 2012 г.г.); Олимони чавон ва илми муосир (Душанбе, 2002 г.); Международный Форум «Аналитика и аналитики» (г.Воронеж, Россия 2003 г.); Международной конференции «Современная химическая наука и её прикладные аспекты» (Душанбе, 2006 г.); Республиканской научной конференции «Химия: исследования, преподавание, технология», посвящённой «Году образования и технических знаний» (Душанбе 2010 г.); Научно-теоретической конференции, посвящённой празднованию 20-й годовщины Государственной Независимости РТ (Душанбе, 2011 г.); Республиканской конференции «Координационная химия и её значение в развитии народного хозяйства», посвящённой памяти д.х.н. проф. Юсупова З.Н. (Душанбе, 2011 г.)

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 9 работ, в том числе 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ.

**Вклад автора** в работы, выполненные в соавторстве и включенные в диссертацию, состоял в определении путей и методов решения поставленных задач, получении и обработке большинства экспериментальных данных, анализе и обобщении результатов экспериментов, формулировке основных выводов и положений диссертации.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация изложена на 123 страницах компьютерного набора, содержит 24 таблицы и 23 рисунка. Состоит из введения, четырех глав, включающих литературный обзор, экспериментальную часть, результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 140 наименований.

## **2. Основное содержание работы**

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, отражена научная и практическая значимость результатов исследования.

**В первой главе** представлены литературные данные о роли органического вещества в геохимической судьбе элементов, о формах нахождения, распределения и содержания их в органическом веществе различных типов осадочных пород, а также в углях, торфах, нефтях U, Ge, V, Mo, Zn, Cu, Cd, Pb, Be, Bi и других элементов. Однако, эти наблюдения носят не систематический характер и требуют дальнейших исследований о связи тяжелых металлов, таких как Zn, Cu, Cd, Pb, Sb, Bi с рассеянным органическим веществом осадочных пород. Для изучения состава координационных соединений металлов с органическим веществом осадочных пород даны основные положения и практическое применение метода оксидометрии. На основе литературного обзора сделано соответствующее заключение и обоснован выбор и задачи исследования.

**Во второй главе** приводится изучение электрохимического поведения тяжёлых металлов методом инверсионной вольтамперометрии на ртутно- плёночном электроде. Дана методика снятия вольтамперных кривых в зависимости от различных физических параметров. На основании установленных оптимальных условий разработан высокочувствительный метод концентрирования элементов-примесей для последующего его применения при определении металлов в различных фракциях рассеянного органического вещества осадочных пород Таджикской депрессии.

**Третья глава** посвящена исследованию процессов комплексообразования в системе Cu(II)-Cu(0)-щавелевая кислота-вода, выбранной в качестве модельной, методом оксидометрии. Рассчитаны мольные доли щавелевой кислоты. Определены состав и области доминирования координационных соединений меди в интервале pH от 1,0 до 11,0. На основании изучения зависимости величины окислительного потенциала от pH раствора и других концентрационных параметров установлен состав 8-ми координационных соединений меди. Составлена стехиометрическая матрица ионных равновесий системы Cu(II)-Cu(0)-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O при T 298 K и ионной силе 1,0 моль/л.

**В четвёртой главе** представлены результаты и их обсуждение по изучению распределения элементов - примесей в различных фракциях рассеянного органического вещества осадочных пород.

## Глава 1. Литературный обзор

Из обзора литературы видна огромная роль органического вещества в геохимической судьбе элементов (мобилизации, растворении, миграции и осаждении в различных природных процессах). Имеется много сведений о содержании и распределении в органическом веществе различных типов пород U, Ge, V, Mo, важных в геохимическом отношении и имеющих большое промышленное значение. Из приведенных примеров видно, что даже для таких элементов, как U, Ge, V, связи которых с ископаемым органическим веществом в известной мере изучены, имеется ещё много неясного в отношении форм связи этих элементов с органическим веществом.

Концентрация элементов ископаемым органическим веществом, кроме описанных выше, отмечена также для Zn, Cu, Be, Bi, Re, Cd, Pb и других элементов, обнаруженных в торфах, углях, сланцах и нефтях. Однако, эти наблюдения носят не систематический характер и требуют дальнейших исследований. Одной из причин практически полного отсутствия сведений об особенностях связи выше упомянутых металлов с органическим веществом долгое время являлось отсутствие высокочувствительных, надёжных методов анализа.

Объектом нашего исследования были выбраны такие тяжёлые металлы, как Zn, Cd, Pb, Cu, Sb и Bi, которые сопутствуют друг другу во многих природных материалах и которые сравнительно мало изучены. В связи с этим, для решения поставленной задачи были проведены исследования по возможности определения содержания Zn, Cd, Cu, Sb, Bi и Pb в рассеянном органическом веществе осадочных пород Таджикской депрессии с использованием метода ИВ с осциллографической регистрацией.

Из обзора литературы видно, что применение метода оксрeдметрии позволяет в свою очередь изучать образование координационных соединений переходных металлов с органическими кислотами, их состав, рассчитывать константы равновесий и т.д. Поэтому для изучения процессов комплексообразования тяжёлых элементов с выделенными фракциями рассеянного органического вещества нами была выбрана для исследований методом оксрeдметрии в качестве модельной система Cu(II)-Cu(0)- щавелевая кислота - вода. Изучение этой системы позволило смоделировать полученные результаты на другие элементы, такие как Pb, Cd, Si, Bi, Zn, содержащиеся в рассеянном органическом веществе осадочных пород и в других объектах, таких как нефть, угли, почвы.

## **Глава 2. Физико-химический метод - инверсионная вольтамперометрия на ртутно-плёночном электроде для изучения распределения металлов в рассеянном органическом веществе**

### **2.1-2.2. Техника эксперимента, аппаратура, очистка реактивов**

Полярографические исследования были выполнены на осциллографическом полярографе марки ПО-5122 модель 0-2А с применением двухэлектродной кварцевой ячейки, состоящей из ртутно-плёночного электрода на серебряной подложке и насыщенного каломельного полуэлемента (нас.к.э.) в качестве электрода сравнения. Для перемешивания раствора и одновременного удаления кислорода через него пропускали азот, который предварительно очищали от следов кислорода.

Все реактивы и кислоты тщательно очищались от микропримесей методами многократной перекристаллизации, перегонки, соосаждения и изопиестическим методом. Рабочие растворы с концентрацией элементов ниже 0,01М готовились ежедневно.

### **2.3. Методика снятия анодных кривых в методе инверсионной вольтамперометрии**

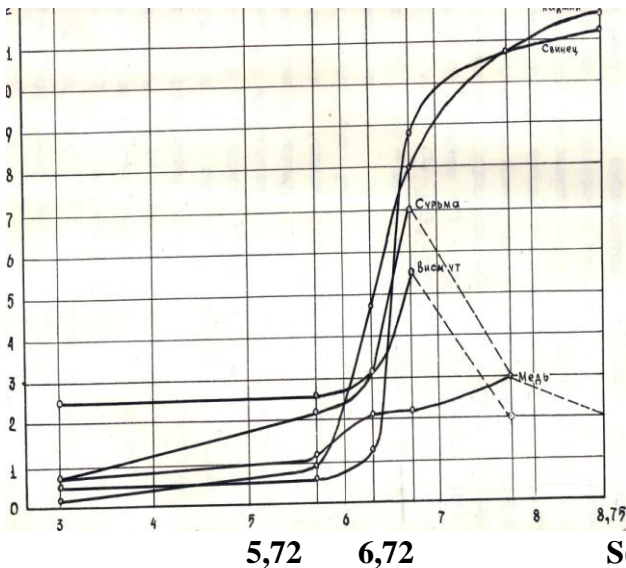
Метод основан на обогащении стационарного ртутно-плёночного электрода определяемыми примесями металлов путем предэлектролиза в перемешиваемом растворе при контролируемом потенциале. Последующая регистрация кривых анодного растворения металлов в виде амальгамы MeHg производится осциллополярографом при непрерывном сдвиге потенциала в положительную область с определенной скоростью. Образующиеся анодные пики характеризуют природу элементов по потенциалу пика ( $E_p$ ) и по глубине пика-концентрацию определяемых металлов ( $I_p$ ). В настоящей работе были сняты осциллополярограммы на фоне, состоящим из 0,1М KCl + 0,1М H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и подкисленного соляной кислотой до pH 1. Определяемые элементы – цинк (II), кадмий(II), свинец(II), медь (II), сурьма(III), и висмут (III) дают четкие, отдельные дифференциальные анодные зубцы в интервале потенциалов от – 1,0 до 0 В.

Для получения воспроизводимых анодных пиков необходимо поддерживать постоянными следующие физические параметры: поверхность электрода, скорость перемешивания анализируемого раствора, длительность электролиза и потенциал, при котором осуществляется накопление. Разрешающая способность, глубина анодного зубца, а следовательно, чувствительность определения микропримесей зависят от площади электрода, объема анализируемого раствора, времени предварительного электролиза и др. факторов. Все это позволило нам сформулировать задачи настоящего исследования: изучить ряд осциллополярографических характеристик цинка, кадмия, свинца, меди, сурьмы и висмута, выяснить возможность определения этих элементов при их совместном присутствии и разработать методику определения без предварительного разделения в органическом веществе осадочных пород.

## 2.4. Поиск оптимальных условий концентрирования микроэлементов в рассеянном органическом веществе осадочных пород

Изучена зависимость глубины анодного зубца  $Me^{n+}$  от площади электрода в пределах 3-9  $mm^2$ . Были использованы электроды с поверхностью, равной: 3  $mm^2$ , 5,72  $mm^2$ , 6,29  $mm^2$ , 7,76  $mm^2$ , 8,75  $mm^2$ .

$h, mm$



**Рис. 1. Зависимость глубины анодного зубца  $Cu^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  от поверхности электрода.**

**Фон:** 0,1M KCl + 0,1M  $H_2C_2O_4$  + 0,1мл HCl +  $10^{-7}$  M Cd(II) +  $10^{-7}$  M Pb(II) +  $10^{-7}$  M Cu(II) +  $10^{-7}$  M Sb(III) +  $10^{-7}$  M Bi(III);  
 $pH = 1$ ;  $V_{об} = 10$  мл;  $E_{нак} = -1,9$  В;  $\tau_{нак} = 3$  мин;  
 $E_{раст.} = -0,96$ В; ДТ= 3;  $V = 0,25$  В/с.

Было установлено, что оптимальная площадь электрода для данных условий эксперимента составляет 6,72  $mm^2$ . При использовании электродов меньшей поверхности уменьшается глубина зубца, а следовательно, и чувствительность метода. Применение электродов с площадью, большей 6,75  $mm^2$ , приводит к заметному истощению раствора – глубина анодного зубца кадмия и свинца приближается к предельному значению, а разрешающая способность определения меди, сурьмы и висмута уменьшается.

Полученный ход кривых согласуется с параметрической теорией А.Г. Стромберга, а также с теорией, разработанной М.С. Захаровым и Л.Ф.Пичугиной для пленочного электрода. А.Г. Стромберг вводит понятие истощения раствора.

Для подтверждения экспериментально полученной зависимости  $h - f(S)$  нами проведены теоретические расчеты безразмерного параметра « $\epsilon$ » в 2-х крайних случаях: а) размер электрода мал – 3  $mm^2$ ; б) размер электрода относительно велик – 9  $mm^2$ .

Из приведенных расчетов следует, что полученные результаты согласуются с теоретически рассчитанными: при небольших поверхностях электрода в условиях отсутствия истощения раствора при  $\epsilon \leq 0,05$  наблюдается прямая пропорциональная зависимость между глубиной анодного зубца и величиной поверхности электрода. При дальнейшем же увеличении площади электрода ( $\epsilon \geq 3$ ) глубина анодного зубца остается постоянной величиной, что вызвано истощением раствора.

### 2.5-2.7. Изучение влияния кислотности раствора, скорости изменения потенциала и концентрации на форму анодных пиков.

Вследствие того, что сурьма (III) и висмут (III) имеют близкие потенциалы восстановления, необходимо было разработать методику для определения сурьмы (III) и висмута (III) при их совместном присутствии. Исследования показали, что лучшим фоном для одновременного определения сурьмы, висмута и меди является кислый фоновый раствор с  $pH=1$ . При этих условиях образуются четкие дифференциальные воспроизводимые анодные зубцы со следующими потенциалами электрорастворения:  $E_{Cu^{2+}} = -0,3$ В;  $E_{Sb^{3+}} = -0,2$ В;  $E_{Bi^{3+}} = 0,09$ В.



Было выяснено, что с увеличением скорости подачи поляризующего направления в пределах 0,1-0,5 В/с увеличивается чувствительность анализа, но понижается разрешающая способность, пики Sb, Bi и Cu сливаются в один пик с потенциалом  $-0,20\text{В}$ , а также увеличивается величина ёмкостного тока, который мешает определению.

Было обнаружено, что увеличение потенциала электролиза приводит к возрастанию глубины анодного зубца. Оптимальным потенциалом накопления явился потенциал, равный  $-1,9\text{В}$ . При проведении электролиза при ещё более отрицательных потенциалах (более  $-2,0\text{В}$ ) наблюдается уменьшение глубины анодного зубца, вероятно, из-за чрезмерного выделения водорода, который образует у электрода газовый слой и препятствует поступлению к электроду деполаризатора.

Исследована зависимость высот анодных пиков Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II), Sb(III) и Bi(III) от концентраций этих элементов в интервале  $1 \cdot 10^{-7}$  -  $1 \cdot 10^{-6}$  М. Линейный характер зависимости высоты анодного пика от концентрации элементов позволил применить данный метод для определения изучаемых шести элементов во фракциях органического вещества осадочных пород.

Так как содержание примесей Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II), Sb(III), Bi(III) в выделенных фракциях органического вещества осадочных пород колеблется в большом интервале концентраций от  $n \cdot 10^{-1}$  -  $n \cdot 10^{-7}$  %, при анализе приходилось варьировать следующими физическими параметрами: потенциалом накопления, временем электролиза, диапазоном тока, скоростью изменения потенциала. На рис. 2 приведены кривые анодного растворения анализируемых металлов, полученные при анализе органического вещества осадочных пород. Содержание микроэлементов в анализируемом растворе находили методом добавок.

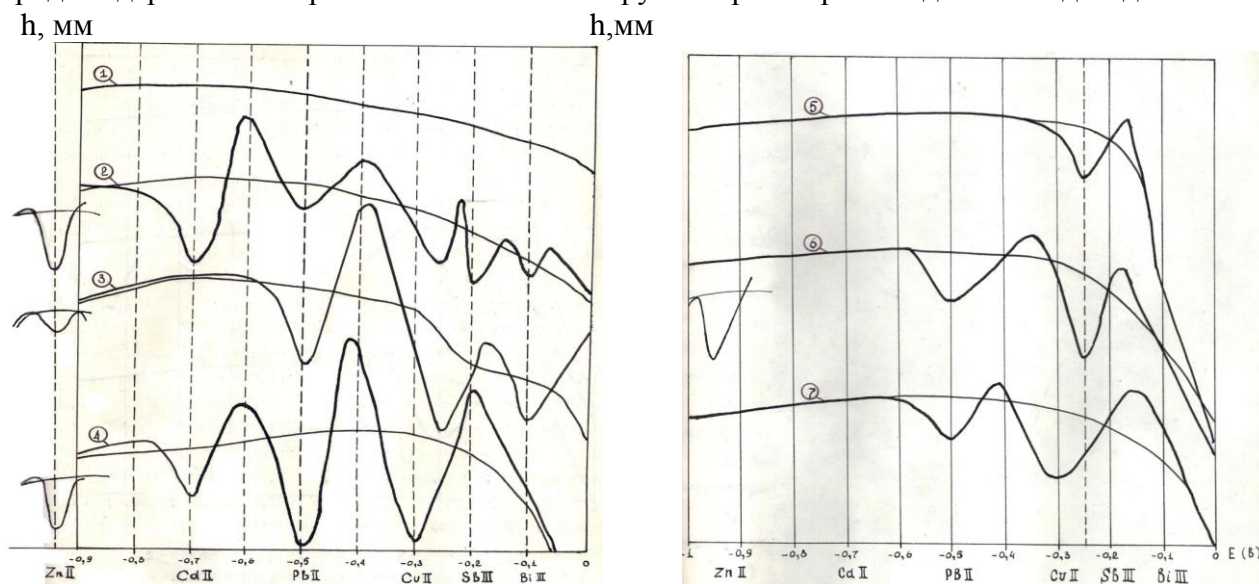


Рис. 2. Вольтамперные кривые после концентрирования металлов из органического вещества осадочных пород.

- 1 – Фон: 0,1М КСI + 0,1М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  + 0,1мл НСI; рН = 1;
- 2 – Фон + стандартные растворы с концентрацией  $10^{-5}$  %;  $E_{\text{нак}} = -1,9\text{В}$ ;  $\tau_{\text{нак}} = 3$  мин;  $E_{\text{сн}}$  от  $-0,9\text{В}$  до  $0\text{В}$ ; ДТ=3;  $V = 0,25\text{В/с}$ .
- 3 – проба СББ;  $E_{\text{нак}} = -1,9\text{В}$ ;  $\tau_{\text{нак}} = 2$  мин; ДТ= 3;  $V = 0,125\text{В/с}$  Zn(II)  $10^{-3}$ %; Cd(II)  $10^{-3}$ %; Pb(II)  $10^{-2}$ %; Cu(II)  $10^{-2}$ %;
- 4 – проба Бит. «А» хл;  $E_{\text{нак}} = -1,9\text{В}$ ;  $\tau_{\text{нак}} = 2$  мин; ДТ= 3;  $V = 0,25\text{В/с}$ ; Zn(II)  $10^{-3}$ %; Cd(II)  $10^{-3}$ %; Pb(II)  $10^{-2}$ %; Cu(II)  $10^{-2}$ %;  $E_{\text{сн}}$  от  $-0,9\text{В}$  до  $0\text{В}$ ;
- 5 – проба СББ;  $E_{\text{нак}} = -1,9\text{В}$ ;  $\tau_{\text{нак}} = 1$  мин; ДТ=3;  $V = 0,125\text{В/с}$ ; Cu(II)  $10^{-2}$ %;

- 6 – проба НОВ;  $E_{\text{нак}} = -0,9$  В;  $\tau_{\text{нак}} = 0,5$  мин;  $E_{\text{нак}} = -1,9$  В; ДТ=3;  $V=0,25$  В/с;  $Zn(II)=8 \cdot 10^{-4}$  %;  $Pb(II)=4,07 \cdot 10^{-5}$  %;  $Cu(II)=4,6 \cdot 10^{-4}$  %;
- 7 – проба асфальтены;  $E_{\text{нак}} = -1,9$  В;  $\tau_{\text{нак}} = 3,5$  мин; ДТ=10;  $V=0,125$  В/с;  $Pb(II)=10^{-7}$  %;  $Cu(II)=10^{-6}$  %;

## **2.9. Извлечение отдельных фракций рассеянного органического вещества из осадочных пород и особенности накопления в них металлов.**

Извлечение органического вещества из осадочных пород проводили следующими растворителями:

1. Хлороформом для извлечения относительно нейтральных битуминозных веществ;
2. Спирто - бензолом – для выделения кислых органических веществ, содержащих активные функциональные группировки;
3. Щелочью – для выделения из породы гуминовых кислот;

Объектом нашего исследования явились осадочные породы – глина и горючие сланцы из Оби – Гармской зоны, площадь Булгари (Сари-Хасор), палеогенового возраста из сузакских слоев. Были исследованы следующие фракции, выделенные из рассеянного органического вещества осадочных пород: гуминовые кислоты (ГК), хлороформенный битум (ХБ), спирто-бензольный битум (СББ), нерастворимые органические вещества (НОВ), асфальтены (АС, бензольные смолы и спирто-бензольные смолы мальтеновой фракции (БСМФ и СБСМФ).

Сложный высокомолекулярный состав органической части осадочных пород и отсутствие подробных исследований по связям и формам нахождения тяжёлых металлов с различными фракциями рассеянного органического вещества осадочных пород обусловило необходимость постановки модельного эксперимента с одним из металлов с простейшей органической кислотой.

Учитывая то, что ионы меди являются хорошими комплексообразователями, а в сложном строении гуминовой кислоты имеются карбоксильные группы, в качестве модельной системы изучения состава образующихся комплексных соединений была выбрана система  $Cu(II) - Cu(O) -$  щавелевая кислота – вода. Был использован один из электрохимических методов исследования - метод оксредметрии, предложенный акад. Б.П. Никольским и проф. Х.М.Якубовым.

## **Глава 3. Исследование процессов комплексообразования в системе медь(II) – медь(0) – щавелевая кислота - вода методом оксредметрии.**

### **3.1. Методика проведения оксредметрического эксперимента.**

Методом окислительного потенциала ( $\varphi$ ) с применением медного электрода изучены процессы комплексообразования в системе  $Cu(II)-Cu(0)$ -щавелевая кислота в области рН от 0 до 11 при 298 К и ионной силе (J) 0,1 и 1,0 моль/л. Окислительный потенциал ( $\varphi$ ) изученной системы определяли с помощью гальванических элементов, полученных сочетанием трёх электродов: окислительно-восстановительного – медного - насыщенного хлорсеребряного электрода и стеклянного – хлорсеребряного. Значения окислительного потенциала находили с помощью измеренных значений ЭДС гальванических элементов.

Значение потенциала насыщенного хлорсеребряного электрода марки ЭВЛ – ИМЗ при температуре 25 °С принято равным  $\varphi_{\text{х.с.}} = 222 \pm 2$  мВ по отношению к стандартному водородному электроду. Стеклянный электрод, необходимый для определения рН растворов калибровался по набору стандартных буферных растворов. В течение работы в каждые 10 дней проводилась проверка калибровочного графика. Постоянство температуры во всех опытах достигалось погружением ячейки с исследуемым раствором в водяной термостат. Колебание температуры в термостате не превышало  $\pm 0,5$  °С.

### 3.2. Расчет протолитических равновесий щавелевой кислоты

Расчет констант образования координационных соединений в окислительно-восстановительных системах предусматривает знание численных значений констант протолитических равновесий лиганда. Константы ионизации щавелевой кислоты определялись методом потенциометрического титрования. Титрование проводили при температуре 298,16 К и концентрациях, соответствующих условиям исследования процессов комплексообразования при ионных силах 0,1 и 1,0 моль/л, которые поддерживались добавлением рассчитанных количеств хлористого калия или соляной кислоты.

Знание констант ионизации кислот необходимо для получения количественных характеристик при изучении комплексообразования ионов металлов в водных растворах слабых органических и неорганических кислот. Экспериментально определены величины констант ионизации щавелевой кислоты при температуре 298,16 К и ионных силах раствора 0,1 и 1,0 моль/л.

Константы ионизации щавелевой кислоты определялись по программе Excel, когда расчётное уравнение переводится в соответствующие команды.

Равновесные концентрации свободных и связанных в двухядерном комплексе ионов меди, рассчитанные методом последовательного приближения, позволили рассчитать молярные доли свободных и связанных в комплекс ионов меди(II) и меди(0) по соответствующим уравнениям.

Диаграммы распределения представлены на рис. 3 в виде зависимости степени накопления  $\alpha$  % от pH.

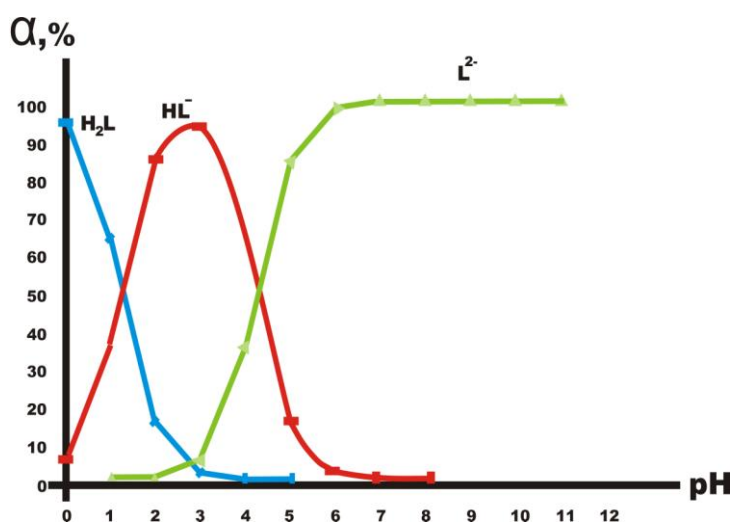


Рис. 3. График зависимости процентной доли щавелевой кислоты  $\alpha_{H_2L}$ ,  $\alpha_{HL^-}$  и  $\alpha_{L^{2-}}$  от pH раствора

### 3.3. Установление состава оксалатных координационных соединений меди (II)

Для установления состава координационных соединений меди (II) в водно – хлоридных растворах щавелевой кислоты методом оксидометрии изучена экспериментальная зависимость окислительного потенциала системы ( $\varphi$ ) от различных концентрационных переменных. Исследование выполнено в области концентраций меди  $Cu(II) = 1 \cdot 10^{-5} M$  и  $1 \cdot 10^{-4} M$ ;  $10^{-3} M$  и концентрациях щавелевой кислоты  $C_{H_2L} = 5 \cdot 10^{-2} M$ ;  $1 \cdot 10^{-1} M$ ;  $2 \cdot 10^{-1} M$  при температуре 298 К в интервале pH 1,0 ÷ 7,0.

Изучены значения величин окислительного потенциала  $\varphi$  от показателя концентрации  $pC_{Cu^{2+}}$  при pH 1,2,3,5,7,  $C_{H_2L} = 1 \cdot 10^{-2} M$ ,  $J=1,0$  моль/л и для системы  $Cu(II)-Cu(0)-H_2C_2O_4-H_2O$ .

Установленный угловой коэффициент наклона, равный  $-v$  в этом интервале pH свидетельствует об образовании моноядерных комплексных соединений меди (II).

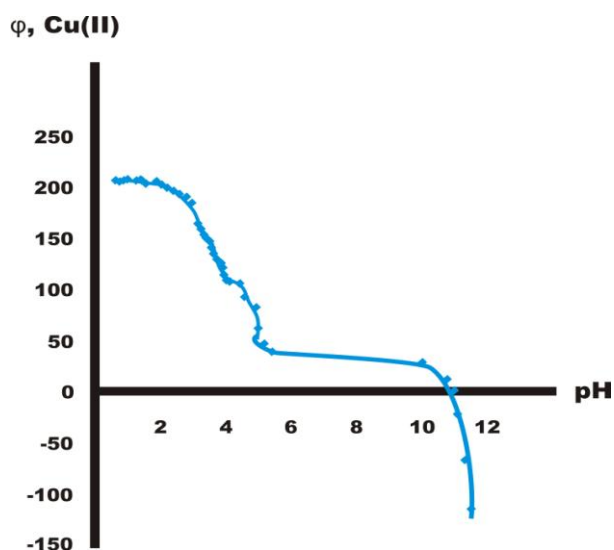
$$\left( \frac{\partial \varphi_i}{\partial pC_{Cu(II)}} \right)_{pH, pC_L} = -\frac{\mathcal{G}}{nq} \quad (1)$$

Для определения числа лигандов, координированных нейтральным атомом сняты зависимости окислительного потенциала изученной системы от концентрации щавелевой кислоты ( $pC_{H_2L}$ ) при  $T = 298,16$  К и при различных значениях pH.

Число молекул щавелевой кислоты, входящих во внутреннюю координационную сферу, установлено на основании совместного рассмотрения экспериментальных зависимостей  $\varphi$  -  $pC_L$  и частного производного общего уравнения окислительного потенциала:

Из экспериментальных зависимостей  $\varphi$  от  $pC_L$  при нескольких значениях pH на кривых зависимостей можно выделить прямолинейные участки с угловыми коэффициентами, равными  $v$ ,  $2v$ ,  $0$ ;  $v$ . Сравнение этих наклонов с уравнением показывает, что в исследованной системе образуются моно- и биядерные координационные соединения, а угловой коэффициент с нулевым значением свидетельствует об образовании гетеровалентного комплекса.

Для установления числа и вида, координированных лигандов, а также для определения области доминирования образующихся соединений меди были сняты экспериментальные зависимости окислительного потенциала  $\varphi$  от pH.



**Рис. 4. Зависимость окислительного потенциала  $\varphi_{Cu(II)}$  от pH при  $C_{Cu^{2+}} = 1 \cdot 10^{-4}$  М,  $C_{H_2L} = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $T = 298$  К,  $I = 1,0$  моль/л.**

Согласно теории метода окредметрии последовательное уменьшение окислительного потенциала свидетельствует о ступенчатом комплексообразовании.

Частное производное окислительного потенциала от pH при постоянстве всех остальных переменных имеет следующий вид:

$$\left( \frac{\partial \varphi}{\partial pH} \right)_{pC^0, pC_L, pC^*} = \frac{\mathcal{G}}{n} \left( \frac{(l+v)}{p} - \frac{(x+y)}{q} \right) \quad (2)$$

Из уравнения (2) следует, что  $v$ - число лигандов и  $OH^-$  групп, координируемых восстановленной формой металла с ядерностью равной  $p$ , а  $x$ - и  $y$ - число лигандов и  $OH^-$  групп, координируемых окисленной формой металла с ядерностью равной  $q$ . Принимая во внимание зависимости окислительного потенциала  $pC^0$ ,  $pC^*$  и  $pC_L$  от pH согласно уравнению (2) имеем производные, по которым рассчитаны угловые коэффициенты.

На основании определённых угловых наклонов экспериментальных кривых зависимостей окислительного потенциала от  $\varphi$  - рН,  $\varphi$  - рС<sub>Cu<sup>2+</sup></sub> и  $\varphi$  - рС<sub>L</sub> предполагаемые комплексы в системе Cu(II) - Cu(0) - H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O, представлены в таблице 1.

Таблица 1.

**Угловые наклоны экспериментальных кривых зависимостей окислительного потенциала ( $\varphi$ ) от концентрационных переменных системы Cu(II)-Cu(0)-H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>- H<sub>2</sub>O при T = 298 К; J=1,0; C<sub>Cu(II)</sub>=1·10<sup>-4</sup>; C<sub>L</sub>=1·10<sup>-2</sup> моль/л**

№ n/n	Интервал рН	Угловые наклоны зависимостей			Предполагаемый состав комплекса	Обозначения констант
		$\varphi$ -рН	$\varphi$ -рС <sub>Cu<sup>2+</sup></sub>	$\varphi$ -рС <sub>L</sub>		
1	0,8 - 1,0	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>v</b>	Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	$\chi_{1000}$
2	1,2 - 1,8	<b>-v</b>	<b>-v; 0</b>	<b>v</b>	Cu(HL)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	$\beta_{10110}$
3	1,8 - 2,3	<b>-2v</b>	<b>-v</b>	<b>2v</b>	Cu(HL) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> <sup>0</sup>	$\beta_{10220}$
4	2,5 - 4,0	<b>-v/2</b>	<b>-</b>	<b>2v; 0</b>	Cu <sub>2</sub> (HL) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	$\beta_{20220}$
5	4,0 - 4,5	<b>-v/2</b>	<b>-v; 0</b>	<b>v</b>	Cu(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	$\beta_{10001}$
6	4,5 - 9,2	<b>-v/2</b>	<b>-v; 0</b>	<b>v</b>	Cu <sub>2</sub> L <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> <sup>0</sup>	$\beta_{20020}$
7	9,2 - 10,2	<b>-v</b>	<b>-v; 0</b>	<b>v</b>	CuL(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> <sup>0</sup>	$\beta_{10011}$
8	10,2-11	<b>-v</b>	<b>-v; 0</b>	<b>v</b>	[Cu <sup>2+</sup> Cu <sup>0</sup> L(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>0</sup>	$\beta_{11011}$

Таким образом, на основании совместного анализа зависимостей  $\varphi$  - рН,  $\varphi$  - рС<sup>r</sup> и  $\varphi$  - рС<sub>L</sub> в исследованной системе можно предположить последовательное формирование моно - биядерных и разнолигандных координационных соединений, состав которых указан в приведенных выше таблицах, где хорошо согласуются экспериментально полученные результаты с теоретическими значениями наклонов. Совпадение теоретических угловых коэффициентов с экспериментально полученными значениями указывает на правильность установленных составов образующихся комплексных частиц.

Кривые зависимости  $\varphi$ -рН в кислой области от 0,8 до 1,0 рН имеют линейный участок с нулевым наклоном (табл.1. и рис.4.), что согласно теории метода окислительного потенциала говорит об отсутствии комплексообразования.

С возрастанием рН на этих кривых последовательно формируются прямолинейные участки с тангенсом угла наклона равным **-v, -2v, - v /2**.

Уменьшение углового коэффициента с увеличением рН связано с образованием в растворах комплексных соединений окисленной формы металла. Данные таблицы 1 полученные из рисунков и отражающие значения тангенсов углов наклонов прямолинейных участков, экспериментально полученных зависимостей  $\varphi$ -рН,  $\varphi$ -рС<sub>Cu<sup>2+</sup></sub>,  $\varphi$ -рС<sub>H<sub>2</sub>L</sub> для системы Cu(II) - Cu(0) - H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O при T = 298 К и ионной силе раствора 0,1 и 1,0 моль/л, позволяют в соответствии с теорией метода окислительного потенциала заключить, что в исследованных растворах последовательно образуются соединения Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>2+</sup>, Cu(HL)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub><sup>+</sup>, Cu(HL)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>0</sup>, Cu<sub>2</sub>(HL)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>, Cu(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub><sup>+</sup>, Cu<sub>2</sub>L<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>0</sup>, CuL(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>0</sup>, [Cu<sup>2+</sup>Cu<sup>0</sup>L(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>0</sup>.

Анализ экспериментальных данных  $\varphi$  от рН показывает, что когда рабочий раствор не содержит H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> или её концентрация мала (C<sub>H<sub>2</sub>L</sub> = 5·10<sup>-2</sup>М) при рН 0,8 – 1,0, то в нём доминирует только гидратированный ион Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>2+</sup>. При повышении рН раствора от 1,2 – 1,8 зависимость  $\varphi$ -рН имеет тангенс наклона **-v**, зависимость  $\varphi$ -рС<sub>Cu<sup>2+</sup></sub> угол наклона **v, 0**; а

зависимость  $\varphi$ - $pC_{H_2L}$  имеет тангенс угла наклона  $\nu$ . Это свидетельствует об образовании моноядерного комплекса типа  $Cu(HL)(H_2O)_3^+$ . В области рН от 1,8–2,3 зависимость  $\varphi$ -рН имеет тангенс угла наклона  $-2\nu$ ;  $\varphi$ - $pC_{Cu^{2+}}$   $-\nu$ ;  $\varphi$ - $pC_{H_2L}$  значение  $-2\nu$ , что свидетельствует об образовании, также моноядерного комплекса с двумя лигандами типа  $Cu(HL)_2(H_2O)_2^0$ . При дальнейшем повышении рН от 2,5 до 4,0 с тангенсами угла наклона для  $\varphi$ - рН равным  $-\nu/2$ ; а для  $\varphi$ - $pC_{H_2L}$   $-2\nu$ ,  $0$ ; возможно образование биядерного комплекса состава  $Cu_2(HL)_2(H_2O)_6^{2+}$ . В области рН от 4,5 – 9,2 зависимость  $\varphi$  от рН имеет тангенс наклона равный  $-\nu/2$ ;  $\varphi$ - $pC_{Cu^{2+}}$  угол наклона  $-\nu$ ,  $0$ ;  $\varphi$ - $pC_{H_2L}$   $-\nu$ ; а предполагаемый состав биядерного комплекса будет следующий:  $Cu_2L_2(H_2O)_4^0$ . В щелочной среде при рН от 9,2 – 10,2 на зависимости  $\varphi$ -рН тангенс угла наклона равен  $-\nu$ ;  $\varphi$ - $pC_{Cu^{2+}}$  равен  $-\nu$ ,  $0$ ; а на зависимостях  $\varphi$ - $pC_{H_2L}$  формируется угол наклона  $\nu$ , что соответствует разнолигандному комплексу типа  $CuL(OH)(H_2O)_2^0$ . При рН раствора больше 10,2 образуется гетеровалентное комплексное соединение типа  $[Cu^{2+}Cu^0L(OH)(H_2O)_2]^0$

Расчёт равновесий комплексообразования с помощью окислительной функции предусматривает составление стехиометрической матрицы, т.е. химической модели образующихся форм. На основании полученных экспериментальных данных и расчётов была составлена стехиометрическая матрица ионных равновесий системы  $Cu(II) - Cu(0) - H_2C_2O_4 - H_2O$  при  $C_{Cu(II)}=1 \cdot 10^{-4}$  и  $C_{H_2L}=1 \cdot 10^{-2}$  моль/л. (Таблице 2)

Таблица 2.

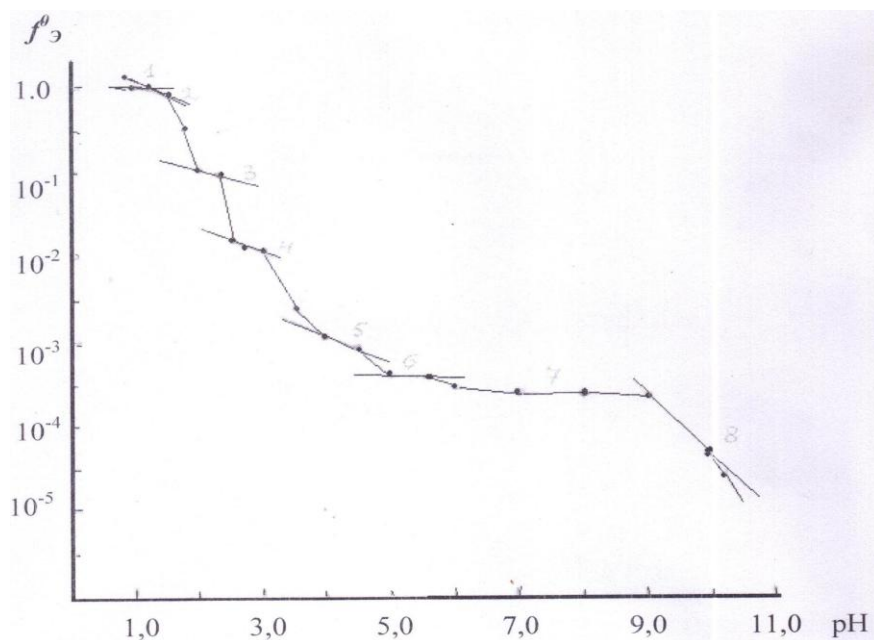
**Стехиометрическая матрица ионных равновесий системы  $Cu(II) - Cu(0) - H_2C_2O_4 - H_2O$  при  $T = 298 K$ ;  $J=1,0$ ;  $C_{Cu(II)}=1 \cdot 10^{-4}$  и  $C_{H_2L}=1 \cdot 10^{-2}$**

№ n/n	Cu(II) (q)	Cu(o) (p)	S (H)	l (L)	k (OH)	Обозначения констант	Равновесия
1	0	0	2	1	0	$k_a$	$H_2L$
2	0	0	1	1	0	$k_1$	$H_2L \leftrightarrow H^+ + HL^-$
3	0	0	0	1	0	$k_2$	$HL^- \leftrightarrow H^+ + L^{2-}$
4	1	0	1	1	0	$\beta_{10110}$	$Cu(H_2O)_4^{2+} + HL^- \leftrightarrow CuHL(H_2O)_3 + H_2O$
5	1	0	2	2	0	$\beta_{10220}$	$Cu(HL)(H_2O)_3^+ + HL^- \leftrightarrow Cu(HL)_2(H_2O)_2^0 + H_2O$
6	2	0	2	2	0	$\beta_{20220}$	$Cu(HL)_2(H_2O)_2^0 + Cu(H_2O)_4^{2+} \leftrightarrow Cu_2(HL)_2(H_2O)_6^{2+}$
7	1	0	0	0	1	$\beta_{10001}$	$Cu(H_2O)_4^{2+} + OH^- \leftrightarrow Cu(OH)(H_2O)_3^+ + H_2O$
8	1	0	0	2	0	$\beta_{10020}$	$Cu(H_2O)_4^{2+} + 2L^- \leftrightarrow CuL_2(H_2O)_2^{2-} + 2H_2O$
9	2	0	0	2	0	$\beta_{20020}$	$CuL_2(H_2O)_2^{2-} + Cu(H_2O)_4^{2+} \leftrightarrow Cu_2L_2(H_2O)_4^0$
10	1	0	0	1	1	$\beta_{10011}$	$Cu(H_2O)_4^{2+} + L^{2-} + OH^- \leftrightarrow CuL(OH)(H_2O)_2^0 + 2H_2O$
11	1	1	0	1	1	$\beta_{11011}$	$[Cu^{2+}Cu^0L(OH)(H_2O)_2]^0$

**3.4. Расчет экспериментальной окислительной функции для системы:**

**$Cu(II) - Cu(0) -$  щавелевая кислота – вода.**

Экспериментальная окислительная функция  $f^0_{\Sigma}$  вычисляется из результатов зависимости окислительного потенциала  $\varphi$  от рН.



**Рис.5. Зависимость экспериментальной ( $f_{\text{Э}}^0$ ) окислительной функции от рН при  $T = 298 \text{ К}$ ,  $J = 1,0$ ,  $C_{\text{Cu}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-4}$ ,  $C_L = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л**

Вычисленные значения экспериментальной окислительной функции позволили построить график зависимости окислительной функции  $f_{\text{Э}}$  от рН. (рис.5.). На графике  $f_{\text{Э}}^0$  от рН можно выделить 8 – прямолинейных участков, которые с точностью  $\pm 1$  равны общему числу, образующихся координационных соединений.

Одной из важнейших проблем химии координационных соединений является изучение процессов полиядерного и гетеровалентного комплексообразования. Исследования показали что, многие процессы в более концентрированных средах, связанные с образованием координационных соединений сопровождаются полимеризацией исходных мономерных форм. В данной работе, на основании совместного анализа экспериментальных и теоретических зависимостей окислительного потенциала от концентрационных переменных установлено, что в кислой области медь(II) и медь(0) с щавелевой кислотой образуются мономерные комплексные формы. В нейтральной и слабощелочной областях образуются полиядерные и гетеровалентные координационные соединения.

Экспериментальная окислительная функция  $f_{\text{Э}}$  вычисляется из результатов зависимости окислительного потенциала  $\varphi$  от рН по уравнению:

$$f_{\text{Э}}^0 = (C_r / C_o) = \exp e / \nu (\varphi - \varphi^0) \frac{e}{\nu} (\varphi - \varphi^0) ;$$

$$C_r = [\text{Cu}^0] = 1; C_o = [\text{Cu}^{2+}] = C_{\text{Cu}^{2+}}; \quad \nu = 59; e = 2$$

$$f_{\text{Э}}^0 = \left( \frac{1}{C_{\text{Cu}^{2+}}} \right) \cdot 10^{\frac{2/59}{(\varphi - \varphi^0)}} = \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \cdot 10^{\frac{2(\varphi - \varphi^0)}{59}}; \quad [\text{Cu}^{2+}] = 10^{-4};$$

Полученные значения величины экспериментального окислительного потенциала от рН раствора представлены таблице 3. Её графическое изображение в виде зависимости  $f_{\text{Э}}^0$  и  $\text{Lgf}_{\text{Э}}^0$  от рН (рис.5-6).

Таблица 3.

Значения окислительного потенциала  $\varphi$ , экспериментальной ( $f^0_{\text{экс}}$ ) и ( $f^0_{\text{т.э}}$ ) и их логарифмов в зависимости от рН для системы  $\text{Cu(II)-Cu(0)-H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$  при,  $C_{\text{Cu(II)}}=1 \cdot 10^{-4}$ ,  $C_{\text{L}}=1 \cdot 10^{-2}$ ,  $T=298$  К,  $J=1,0$  моль/л. Значения кажущегося стандартного окислительного потенциала  $\varphi^0 = 128$  мВ.

рН	$\varphi$ , мВ	$f^0_{\text{экс}}$	$f^0_{\text{теор}}$	$\text{Lgf}^0_{\text{экс}}$	$\text{Lgf}^0_{\text{теор}}$
1,0	128	1	1	0	0
1,2	128	1	1	0	0
1,5	127	0,92	0,92	-0,036	-0,036
1,7	120	0,54	0,54	-0,267	-0,267
2,0	101	0,12	0,12	-0,921	-0,921
2,2	99	0,1	0,1	-1,0	-1,0
2,5	80	2,36E-02	2,38E-02	-1,627	-1,623
2,7	76	1,73E-02	1,73E-02	-1,762	-1,762
3,0	71	1,16E-02	1,16E-02	-1,936	-1,936
3,5	59	4,40E-03	4,48E-03	-2,360	-2,320
4,0	48	1,94E-03	1,93E-03	-2,713	-2,714
4,5	39	9,61E-04	9,50E-04	-3,018	-3,020
5,0	32	5,56E-04	5,60E-04	-3,255	-3,255
5,5	31	5,15E-04	5,15E-04	-3,289	-3,289
6,0	30	4,76E-04	4,76E-04	-3,323	-3,323
7,0	28	4,07E-04	4,07E-04	-3,391	-3,391
8,0	26	3,49E-04	3,49E-04	-3,458	-3,458
9,0	25	3,22E-04	3,22E-04	-3,493	-3,493
10,0	05	6,77E-05	6,77E-05	-4,170	-4,170
10,2	0	4,58E-05	4,58E-05	-4,340	-4,340

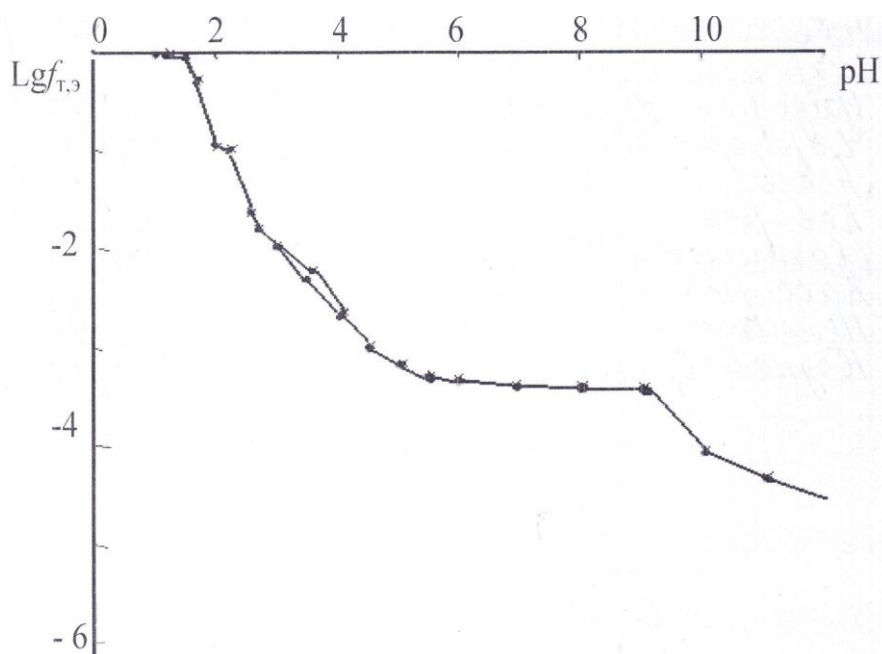


Рис.6. Зависимость логарифмов экспериментальной ( $\text{lgf}^0_{\text{экс}}$ ) и теоретической окислительной ( $\text{lgf}^0_{\text{т}}$ ) функций) от рН при  $T=298$  К;  $J = 1,0$ ;  $C_{\text{Cu}^{2+}}=1 \cdot 10^{-4}$ ;  $C_{\text{L}}=1 \cdot 10^{-2}$  моль/л



## Глава IV. Результаты и их обсуждение

Зависимость величины окислительного потенциала от pH раствора указывает на то, что в кислой среде при pH=1,05 величина  $\varphi_{ок} = 120$  мВ. При увеличении pH до 10,60 величина окислительного потенциала сдвигается в отрицательную область до -70 мВ, то есть сдвиг потенциала произошёл почти на 2,0 В. Такой большой сдвиг потенциала свидетельствует об увеличении стойкости щавелевых комплексов меди с уменьшением кислотности среды. Из литературных данных, полученных полярографическим методом константа нестойкости оксалатных комплексных соединений меди  $C_{Cu^{2+}} = 1 \cdot 10^{-3}$  М при изменении pH от 2,0 до 6,0 и при концентрации оксалата аммония 0,16 мол/л уменьшается от  $2,10 \cdot 10^{-7}$  до  $1,17 \cdot 10^{-10}$ , т.е. более чем в 1800 раз, что также свидетельствует об образовании более прочных комплексов.

Из полученных данных с использованием метода оксредметрии видно, что состав образующихся координационных соединений меди с самой простейшей органической кислотой, как щавелевая, сильно зависит от pH раствора, концентрации лиганда и комплексообразователя. Самые стойкие и прочные комплексные соединения меди с щавелевой кислотой образуются с уменьшением pH раствора. Известно, что при исследовании электрохимического поведения элементов в зависимости от степени закомплексованности легче всего восстанавливаются соединения металлов, находящихся в свободной гидратированной форме. Таким образом, на основании проведённого эксперимента методом оксредметрии установлено, что в сильно кислой среде в области pH от 0,8 до 1,0 ионы меди существуют в виде аквакомплексов типа  $Cu(H_2O)_4^{2+}$ , которые, как показали предыдущие полярографические исследования, являются наиболее электрохимически активными.

Полученные результаты по изучению модельной системы Cu (II)-Cu(0)-H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O и найденные оптимальные условия, при которых медь находится в наиболее электрохимически активной форме, позволили использовать их и для концентрирования других тяжёлых элементов таких, как Bi, Sb, Cd, Pb и Zn, обнаруженных в различных фракциях рассеянного вещества осадочных пород методом инверсионной вольтамперометрии.

В этой главе представлены также результаты и их обсуждение по исследованиям, изложенным в главе 2, показывающим в каких 7 (семи) фракциях, выделенных из рассеянного органического вещества осадочных пород, накапливаются тяжёлые элементы и в каких концентрациях. Изучены следующие 7 фракций: гуминовые кислоты – (ГК); спирто-бензольный битум – (СББ); хлороформенный битум – (ХБ); бензольные смолы мальтеновой фракции – (БСМФ); нерастворимые органические вещества – (НОВ); спирто-бензольные смолы мальтеновой фракции – (СБСМФ); асфальтены – (АС).

Полученные результаты по определению накопления микроэлементов (Cu, Bi, Sb, Pb, Cd, Zn) в выделенных фракциях рассеянного органического вещества осадочных пород методом инверсионной вольтамперометрии с осциллографической регистрацией сведены в таблицу 4. Диаграммы зависимости глубины пиков вольтамперограмм микроэлементов представлены в зависимости от природы выделенной фракции органического вещества осадочных пород и от процентного (%) содержания микроэлементов в отдельно взятых фракциях (рис.7-8).

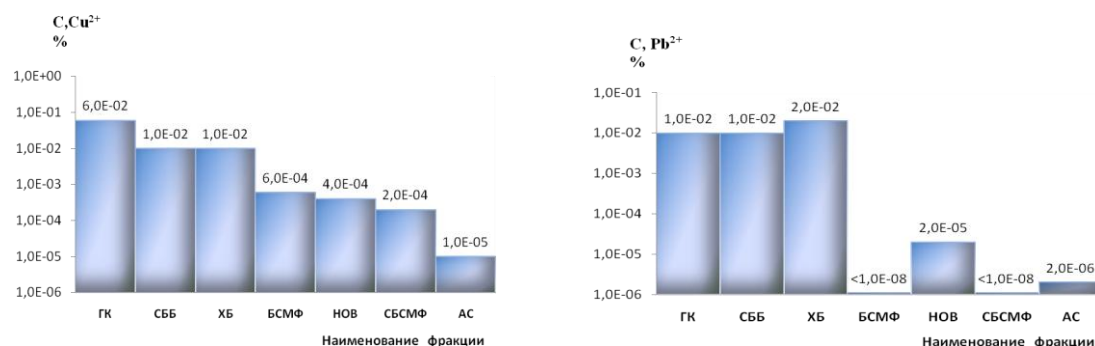
### 4.1. Зависимость глубины пиков микроэлементов от природы выделенной фракции органического вещества осадочных пород

Установлено, что медь накапливается во всех 7-ми фракциях ОВ (Табл.4. рис.7). Больше всего меди сконцентрировано во фракции гуминовых кислот ( $6 \cdot 10^{-2}\%$ ), спирто-бензольном битуме и хлороформенном битуме- $1 \cdot 10^{-2}\%$ . В 100 раз меньше содержание меди установлено в бензольных смолах мальтеновой фракции ( $6 \cdot 10^{-4}\%$ ), в нерастворимом органическом веществе ( $4 \cdot 10^{-4}\%$ ), спирто-бензольных смолах ( $2 \cdot 10^{-4}\%$ ). Наименьшая концентрация меди обнаружена в асфальтеновой фракции ( $1 \cdot 10^{-5}\%$ ).

Таблица 4.

**Распределение элементов примесей в различных фракциях рассеянного органического вещества осадочных пород.**

№	Фракции	Cu, %	Pb, %	Cd, %	Zn, %	Bi, %	Sb, %
1	Гуминовые кислоты, ГК	$6 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$< 10^{-8}$	$10^{-3}$	$< 10^{-8}$	$< 10^{-8}$
2	Хлороформенный битум, ХБ	$1 \cdot 10^{-2}$ $- 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$ и $< 10^{-8}$	$10^{-3}$ и $< 10^{-8}$
3	Нерастворимые органические вещества, НОВ	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$< 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-4}$ и $< 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-6}$ и $< 10^{-8}$	$< 10^{-8}$
4	Спирто-бензольный битум, СББ	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$< 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$< 10^{-8}$
5	Бензольные смолы мальтеновой фракции, БСМФ	$6 \cdot 10^{-4}$	$< 10^{-8}$	$< 10^{-8}$	$< 10^{-8}$	$< 10^{-8}$	$< 10^{-8}$
6	Спирто-бензольные смолы мальтеновой фракции, СБСМФ	$2 \cdot 10^{-4}$	$< 10^{-8}$	$< 10^{-8}$	$< 10^{-8}$	$< 10^{-8}$	$< 10^{-8}$
7	Асфальтены, АС	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$< 10^{-8}$	$< 10^{-8}$	$< 10^{-8}$	$< 10^{-8}$
8	Кларковое содержание в осадочных породах	$1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$



**Рис.7. Диаграмма распределения меди и свинца в различных фракциях органических веществ осадочных пород.**

#### 4.2. Процентное содержание микроэлементов в отдельных фракциях рассеянного органического вещества осадочных пород

В спирто-бензольном экстракте установлено накопления  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  одного порядка -  $10^{-2}$  %, а  $\text{Zn}^{2+}$  на два порядка меньше. Кадмий и сурьма в этой фракции не обнаружены.

Из литературы известно, что СББ содержит в основном кислородсодержащие соединения, а в битуме «С» методом ИК обнаружено наличие сложных эфиров, кетонов, амидов, аминов, спиртов, ароматических предельных соединений, которые концентрируют микроэлементы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ .

Углеводороды, в основном находятся в головной фракции в хлороформенном битуме. В этой фракции нами были обнаружены все 6 элементов ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Zn}$ ) приблизительно одного порядка от  $10^{-3}$  до  $10^{-2}$  %. Во фракции нерастворимых органических веществ обнаружено только четыре микроэлемента ( $\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Pb}$ ) порядка  $1 \cdot 10^{-6}$  -  $5 \cdot 10^{-4}$  %.

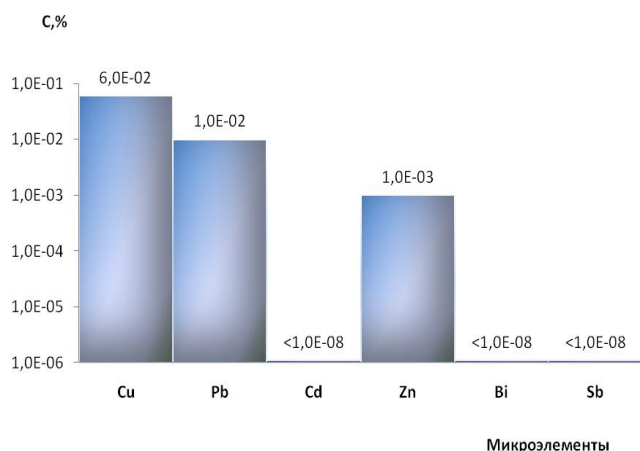
Во фракции бензольных и спирто-бензольных смол мальтеновой фракции обнаружены только ионы меди в концентрации  $2\text{-}6\cdot 10^{-4}\%$ , остальные пять элементов Pb, Cd, Zn, Bi, Sb не обнаружены.

В асфальтенах (АС) обнаружена медь в концентрации  $1\cdot 10^{-5}\%$  и Pb -  $2\cdot 10^{-6}\%$ , остальные микроэлементы Cd, Zn, Bi и Sb не обнаружены.

Установлено, что наибольшее число микроэлементов Cu, Bi, Pb, Zn, Sb, Cd извлекается хлороформным экстрактом и содержится в хлороформном битуме, а также по 4-е элемента в спирто-бензольном битуме и во фракции нерастворимого органического вещества.

В гуминовых кислотах (рис.8.) обнаружено 3 элемента (Cu, Pb и Zn), а в остальных трёх фракциях накапливается в асфальтенах два элемента (Cu, Pb) или один, только медь в бензольных и спирто-бензольных смолах.

Характер распределения металлов по фракциям указывает также на генетические особенности отдельных фракций. Результаты, полученные нами свидетельствуют о том, что как в гуминовых кислотах, так и в нерастворимом органическом веществе осадочных пород присутствуют одни и те же металлы - Cu, Pb и Zn, только в НОВ концентрация Pb, Zn и Cu, соответственно в 10, 100 и 1000 раз меньше, чем в ГК. Это предполагает присутствие генетической связи между гуминовой кислотой и нерастворимым органическим веществом и возможно НОВ осадочных пород является продуктом полимеризации гуминовых кислот при метаморфизме образовавшихся осадков.



**Рис.8. Концентрирование микроэлементов во фракции гуминовой кислоты органического вещества осадочных пород**

#### **4.3. Сравнение полученных значений процентного содержания микроэлементов во фракциях выделенного органического вещества с кларковыми концентрациями**

Из сравнения полученных результатов (Таблица 4.) по определению накопления токсичных элементов примесей в рассеянном веществе осадочных пород с их кларковыми содержаниями в осадочных породах видно, что содержание меди во всех 6 – ти фракциях кроме хлороформного битума ( $10^{-2}\text{--}10^{-1}\%$ ) ниже кларкового содержания ( $1\cdot 10^{-2}\%$ ). Содержание свинца во фракции ГК, ХБ и СББ выше кларка свинца ( $1,3\cdot 10^{-3}\%$ ) на один порядок, в остальных фракциях содержание Pb  $<10^{-5}\%$ . Установлено повышенное содержание Cd на два порядка ( $5\cdot 10^{-3}\%$ ) по сравнению с кларковым ( $1,3\cdot 10^{-5}\%$ ) только во фракции хлороформного битума. В остальных фракциях Cd не обнаружен. Содержание Zn во всех фракциях либо сравнимо с кларковым содержанием (ГК, ХБ), либо значительно меньше. Интересным представляется установленное повышенное содержание Bi на три порядка в сравнении с кларковым содержанием ( $2\cdot 10^{-5}\%$ ) в СББ ( $2\cdot 10^{-2}\%$ ) и на два порядка в ХБ ( $2\cdot 10^{-3}\%$ ). В остальных фракциях Bi не обнаружен. Сурьма обнаружена только во

фракции ХБ, причём её содержание ( $10^{-3}\%$ ) на два порядка больше кларкового ( $4 \cdot 10^{-5}\%$ ). В остальных фракциях Sb не обнаружена.

Рассеянное органическое вещество осадочных пород состоит из сложных битуминозных соединений, высокополимерных гуминовых и фульвокислот, метаморфизованных углистых и кислородсодержащих соединений, сложных эфиров, карбоксильных, азотистых групп, хелатов и других. В зависимости от условий природной среды металлы образуют различные соединения: с органическим веществом, а также в силикатной или сульфидной форме, осаждаясь на поверхности глинистых минералов или образуя сложные координационные соединения с органической частью породой. На примере изучения модельной системы Cu(II)–Cu(0)-H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O в зависимости от pH раствора и других концентрационных параметров нами было установлено возможность образования 8-ми координационных соединений меди с щавелевой кислотой. Это позволяет предположить, что и для других тяжёлых металлов, таких как Bi, Sb, Pb, Cd и Zn возможно образование большого числа координационных соединений, исследование которых представляет интерес для объяснения природных процессов, происходящих в Земной коре ранее и в настоящее время.

Установленное повышенное содержание по сравнению кларковым некоторых металлов (Cd, Bi, Sb, Pb, Cu и Zn) может послужить индикатором месторождения этих элементов, а также определить зону возможной эндемической провинции и предотвратить население от отравления тяжёлыми металлами, сконцентрированных в породах, почве, растениях, воде, в углях, используемых в быту и на промышленных предприятиях.

## ВЫВОДЫ

1. Эффективным физико-химическим методом окислительного потенциала (оксредметрией) установлены закономерности в образовании моноядерных, биядерных и гетеровалентных координационных соединений меди (II) и Cu (0), образующихся в модельной системе Cu(II)-Cu(0)-щавелевая кислота-вода. Рассчитаны мольные доли каждой формы щавелевой кислоты. Этим методом установлено образование 8-ми различных координационных соединений в системе Cu(II)-Cu(0)-щавелевая кислота-вода в зависимости от pH среды и других концентрационных параметров: Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>2+</sup>, Cu(HL)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub><sup>+</sup>, Cu(HL)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>0</sup>, Cu<sub>2</sub>(HL)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>, Cu(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub><sup>+</sup>, Cu<sub>2</sub>L<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>0</sup>, CuL(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>0</sup>, [Cu<sup>2+</sup>Cu<sup>0</sup>L(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>0</sup>. Состав образующихся координационных соединений определён с помощью рассчитанных значений экспериментальной окислительной функции и построения её зависимости от pH.
2. Установлено, что при изменении pH раствора от 1 до 10,60 окислительный потенциал значительно сдвигается в отрицательную область, что свидетельствует об увеличении стойкости и прочности щавелевых координационных соединений с уменьшением кислотности среды. Показано, что в области pH от 0,8 до 1,0 ионы меди существуют в виде аквакомплексов типа [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, являющихся наиболее электрохимически активными при полярографировании.
3. Впервые составлена стехиометрическая матрица расчетов ионных равновесий комплексообразования для системы Cu(II)-Cu(0)-щавелевая кислота-вода при температуре T=298 К и ионной силе равной 1,0 моль/л. Результаты по изучению образования комплексных соединений модельной системы Cu(II)–Cu(0)-щавелевая кислота-вода позволяют предполагать механизм концентрирования и других тяжёлых металлов-Bi, Sb, Pb, Cd, Zn в рассеянном органическом веществе осадочных пород, то есть, показана возможность применимости результатов модельного эксперимента к природным объектам.

4. Рассчитаны константы электролиза, оптимальная площадь электрода, скорости изменения развёртки потенциала при анодном растворении концентратов MeHg. В результате разработан физико-химический метод -инверсионная вольтамперометрия, позволяющий с высокой чувствительностью одновременно определять шесть элементов (Cu, Bi, Sb, Pb, Cd и Zn), что позволило изучить их распределение в семи фракциях, выделенных из рассеянного органического вещества осадочных пород.
5. Установлено, что в зависимости от природы органической фракции: микроэлементы (Cu, Bi, Sb, Pb, Cd и Zn) концентрируются в различных соотношениях и процентных содержаниях от  $10^{-6}$  до  $10^{-1}$  %. Впервые установлено, что наибольшее число микроэлементов содержится в хлороформном экстракте.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

**Статьи, опубликованные в научных журналах, определенных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации**

1. Пачаджанов Д.Н. Электрохимическое изучение распределения металлов в рассеянном органическом веществе осадочных пород./ Пачаджанов Д.Н., Вахобова Р.У., Хамзаева Г.Ч., Рачинская Г.Ф // ДАН РТ. - 2001. - Т. XLIV. № 11-12. - С. 80-84.
2. Хамзаева Г.Ч. Изучение распределения некоторых металлов в рассеянном органическом веществе осадочных пород. / Хамзаева Г.Ч., Вахобова Р.У., Пачаджанов Д.Н. // ДАН РТ. - 2011. - Т.54. №7. - С. 564-568.
3. Хамзаева Г.Ч. Оксредметрический метод установления состава координационных соединений меди с щавелевой кислотой. / Хамзаева Г.Ч., Вахобова Р.У., Пачаджанов Д.Н // ДАН РТ. - 2012. - Т.55. № 1. - С. 45-49.
4. Хамзаева Г.Ч.Физико-химические основы комплексообразования Cu, Bi, Sb, Cd, Pb и Zn с органическим веществом осадочных пород. / Хамзаева Г.Ч., Вахобова Р.У., Пачаджанов Д.Н // Известия. АН РТ: - 2012. - Т. № 2 - С.

**Статьи, опубликованные в материалах конференций**

1. Вахобова Р.У. Инверсионно-вольтамперометрический метод определения ряда микроэлементов в осадочных породах Таджикистана. / Вахобова Р.У., Пачаджанов Д.Н., Хамзаева Г.Ч // Материалы научно-теоретической конференции проф.- преп. состава и студентов, посвящённой 1100 летию Государства Саманидов. - Душанбе: -1999. ТГНУ.- С. 72.
2. Вахобова Р.У. Применение методов вольтамперометрии при анализе геохимических объектов / Вахобова Р.У., Пачаджанов Д.Н., Хамзаева Г.Ч., Рачинская Г.Ф // Материалы Международного Форума. Воронеж: Россия, - 2003. - Т. 2. - С. 507.
3. Хамзаева Г.Ч. Исследования инверсионно – вольтамперометрического поведения микропримесей меди, свинца, кадмия, цинка, индия галлия на ртутно-графитовом электроде. / Хамзаева Г.Ч., Вахобова Р.У., Пачаджанов Д.Н // Матер. Международной конференции «Современная химическая наука и её прикладные аспекты» - Душанбе: АН ИХ РТ. - 2006. - С.168-170.
4. Хамзаева Г.Ч. Исследование комплексообразования меди (II) с щавелевой кислотой потенциометрическим методом анализа. / Хамзаева Г.Ч., Вахобова Р.У., Юсупов З.Н., Пачаджанов Д.Н // Материалы рес. науч. конференции «Химия: исследования,

преподавание, технология», посвященной году образования и технических знаний. - Душанбе: Сино, - 2010. - С.73-74.

5. Хамзаева Г.Ч. Исследование процессов комплексообразования в системе медь (II) - медь(0) – щавелевая кислота - вода методом оксредметрии. / Хамзаева Г.Ч., Юсупов З.Н., Вахобова Р.У., Пачаджанов Д.Н // Республ. конф. «Координационная химия и её значение в развитии народного хозяйства» с международ.участием, посвящённая памяти д.х.н. проф. Юсуфова З.Н. сб. статей по материалам докладов. - Душанбе: ТНУ. - 2011. - С. 56-60.

Разрешено к печати 26.09.2012. Подписано в печать  
26.09.2012. Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16  
Гарнитура литературная. Печать офсетная.  
Усл.печ.л.1,5. Тираж 100 экз. Заказ № 75

---

Отпечатано в типографии ООО «Мавлави».  
734016, г. Душанбе, ул. С. Шерози 16