

Стецик В.В.

*кандидат хімічних наук, доцент,
Донецький національний університет*

КОРЕЛЯЦІЯ МІЖ КОНСТАНТАМИ СТІЙКОСТІ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

Для розрахунків іонних рівноваг в аналітичній хімії в довідниках явно не вистачає даних, наприклад, по константах стійкості на деякі навіть ходові катіони приведено одне-два значення або й ні одного. Так, в найбільш повних і популярних довідниках цього профілю [1; 2] дані для розрахунків комплексоутворення барію з фосфатами відсутні. Аналіз питання в літературі в широкому плані виявляє значну нерівномірність забезпечення константами рівноваг по різних іонах, сполуках. В такій ситуації доцільно спробувати визначати константи іонних рівноваг малозабезпечених груп іонів, спираючись на дані по добре забезпечених іонах. В роботі [3] узагальнені методи порівняльного розрахунку фізико-хімічних властивостей, які можна застосувати і в нашій сфері. В даній роботі зроблена спроба застосування методів порівняльного розрахунку для знаходження констант стійкості сполук. При проведенні кореляції ми не перераховували константи з довідників, де вони приведені частіше для іонної сили біля 0,1.

Ми знайшли переконливі кореляційні залежності між константами стійкості багатьох пар іонів, близьких за хімічними властивостями. Загальновідома аналогія катіонів барію і стронцію в більшості хімічних реакцій, тому спочатку побудуємо кореляційну залежність між логарифмами їх констант стійкості по першому ступеню. З використанням всіх даних з цього питання в довіднику [1] нами розрахована і приведена на рис. 1 залежність $\lg b_1(\text{SrL})$ від $\lg b_1(\text{BaL})$. Вона виражається рівнянням

$$\lg b_1(\text{SrL}) = -0,44 + 1,16 \lg b_1(\text{BaL}). \quad (1)$$

Залежність характеризується коефіцієнтом кореляції 0,98 і стандартним відхиленням $S=0,5$. Кореляція дуже переконлива і дозволяє знаходити (з використанням рівняння або графіка) константи стійкості одного з цієї пари іонів, якщо для другого вони відомі. Наші дані показують, що між константами стійкості близьких за властивостями іонів (або сполук) кореляція існує. Окремі точки можуть значно випадати із залежності з двох причин: груба похибка в даних з довідників (як правило, це експериментальні дані) або як прояви специфічної хімічної взаємодії. В обох випадках ми маємо підстави вилучити точки із кореляційної залежності, якщо відхилення перевищує $3S$. Таке правило широко застосовують при статистичній обробці результатів [4, с. 236]. З використанням великого масиву даних [1, 2] нами знайдена кореляція між константами стійкості катіонів Mg^{2+} і Ca^{2+} . Вона описується рівнянням

$$\lg b_1(\text{Mg L}) = 0,27 + 0,87 \lg b_1(\text{CaL}) \quad (2)$$

і представлена на рис. 2. Коефіцієнт кореляції 0,93, стандартне відхилення 0,8. При побудові цієї кореляції ми відкинули дані із стійкості сполук з фосфат-іоном, оскільки відхилення відповідної точки перевищувало $3S$.

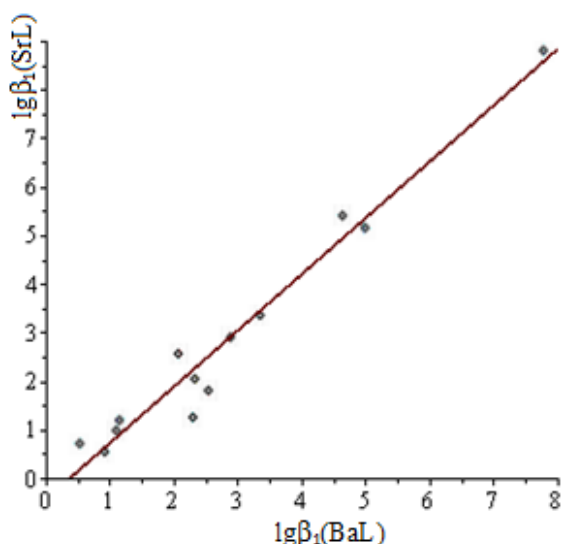


Рис. 1. Залежність $\lg\beta_1(\text{SrL})$ від $\lg\beta_1(\text{BaL})$

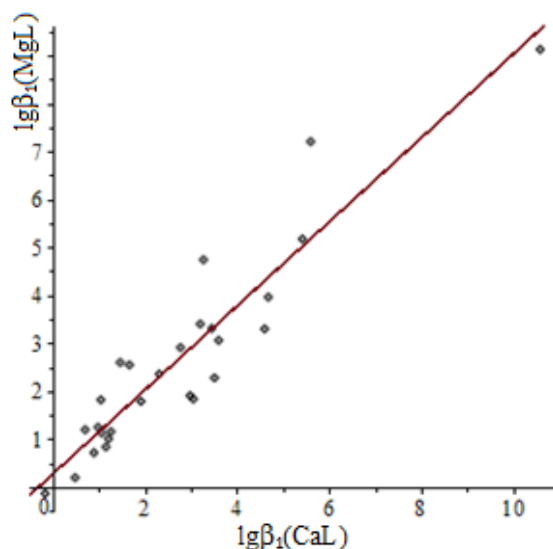


Рис. 2. Залежність $\lg\beta_1(\text{MgL})$ від $\lg\beta_1(\text{CaL})$

Добра кореляція існує і може бути використана не тільки для катіонів, а й для пар близьких за властивостями аніонів. З використанням даних довідників [1; 5] ми дослідили кореляцію між константами стійкості сполук сульфосаліцилатних $[\text{C}_6\text{H}_3\text{O}(\text{COO})(\text{SO}_3)]^{3-} = \text{SSal}^{3-}$ та саліцилатних $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{COO})]^{2-} = \text{Sal}^{2-}$. Кореляція описується рівнянням

$$\lg\beta_1(\text{MSSal}) = 0,21 + 0,88\lg\beta_1(\text{MSal}) \quad (3)$$

і представлена на рис. 3. Коефіцієнт кореляції 0,98, стандартне відхилення 0,6. Дуже цікаво, що точка з катіоном водню H^+ (третья справа) добре вписується в кореляцію (відповідні константи дисоціації кислот перераховані у константи стійкості). Можливість участі кислот в кореляції між константами стійкості сполук значно підвищує цінність цього підходу.

Наступну залежність між константами стійкості нітроацетатних комплексів і ацетатних, приведену на рис. 4, ми вивчали також з участю відповідних кислот. Використані константи з довідників [1, 6]. Бачимо, що точка, що відповідає катіону водню (перша справа), не випадає із залежності. Таким чином, незважаючи на значну відмінність катіона H^+ від катіонів металів вони входять у спільну кореляційну залежність. Це можливо тому, що в досліджуваних процесах грає роль не голий протон, а його гідрат. Залежність описується рівнянням

$$\lg\beta_1(\text{MNAc}) = -0,96 + 0,66\lg\beta_1(\text{MAc}) \quad (4)$$

Стандартне відхилення 0,16, коефіцієнт кореляції 0,98 підтверджують можливість значно поповнити дані точними константами стійкості нітроацетатних комплексів, спираючись на більший масив даних з ацетатних комплексів.

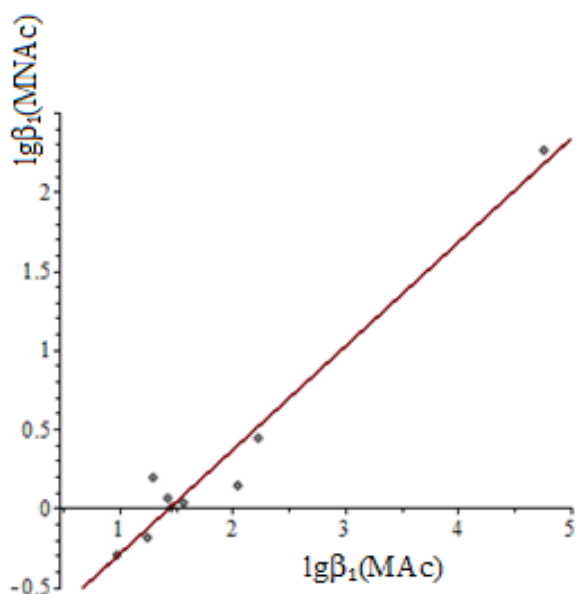


Рис. 3. Залежність $\lg\beta_1(\text{MSSal})$ від $\lg\beta_1(\text{MSal})$

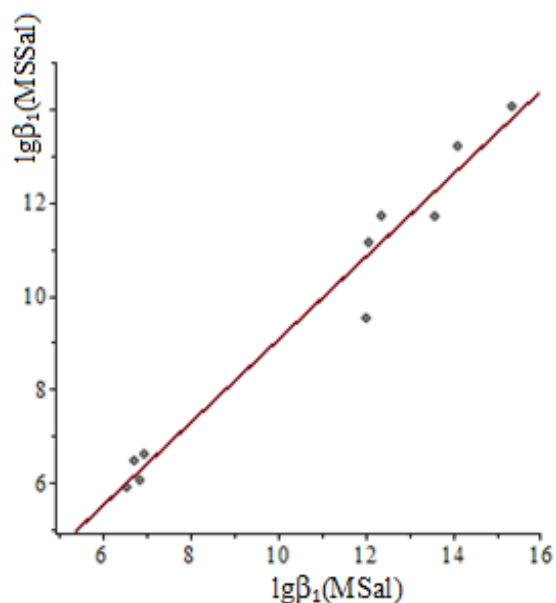


Рис. 4. Залежність $\lg\beta_1(\text{MNAC})$ від $\lg\beta_1(\text{MAc})$

Зауважимо, що константи стійкості першого ступеня є ключовими в оцінці стійкості сполук, знаючи їх, можна орієнтовно оцінити константи наступних ступенів. В приведених нами типах сполук фактично не можна сказати, який іон є центральним, а який лігандом, бо зустрічаються комплекси і з аніоном в ролі центрального. В сполуці двох іонів обидва іони рівноправні в цьому розумінні і тільки приєднання наступних іонів уточнює ролі. Для покращення в майбутньому кореляцій розглянутого типу можна сортувати масиви даних, наприклад, за зарядами, але, найважливіше не відриватись від твердої експериментальної основи, покращувати якість використовуваних для кореляцій даних. Приведені кілька прикладів демонструють широкі можливості кореляцій в поповненні бази констант гомогенних рівноваг комплексів, а також кислот. Одержані в кореляції константи можуть бути використані в інших кореляціях для знаходження інших констант, що дасть змогу дуже розширити базу констант рівноваги.

Список використаних джерел:

1. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – Москва, 1989. – 448 с.
2. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов / Под ред. С. А. Симановой // СПб., 2004. – 998 с.
3. Карапетьянц М. Х. Методы сравнительного расчета физико- химических свойств. – Москва, 2014. – 408 с.
4. Щиголев Б. М. Математическая обработка наблюдений. – Москва, 1969. – 344 с.
5. Горонковский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии. – Киев, 1987. – 830 с.
6. Справочник химика. Т. 3. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы / Под ред. Б. П. Никольского. – Москва, 1965. – 1008 с.