

УДК 544.354.081.7

## КОРЕЛЯЦІЇ ЗАГАЛЬНИХ І СТУПІНЧАСТИХ КОНСТАНТ СТІЙКОСТІ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

Стецик В.В.

Донецький національний університет

Виявлена кореляція між константами стійкості першого ступеня ряду сполук. Ці сполуки утворюються парами аналогічних іонів або нейтральних частинок. Поряд з другими катіонами в кореляцію входять іони водню. Також спостерігається кореляція між константами стійкості різних ступенів. Намічені шляхи підвищення точності кореляцій.

**Ключові слова:** порівняльні методи розрахунку, кореляція між константами, константи стійкості, розрахунок констант, ступінчасті константи стійкості.

**Постановка проблеми.** Для розрахунків іонних рівноваг в розчині в аналітичній хімії часто не вистачає даних, в тому числі констант стійкості комплексних сполук. Такий дефіцит даних має місце ще й тому, що визначення детальних кількісних характеристик поведінки сполуки в розчині зазвичай значно відстає в часі від дослідження її на якісному рівні. Аналіз питання виявляє також велику нерівномірність забезпечення в літературі константами по різних сполуках. В подібній ситуації для знаходження значень величин доцільно спробувати визначити константи для малозабезпечених сполук, спираючись на дані з добре забезпечених сполук. Зауважимо, що в ряді розрахунків рівноваг в аналітичній хімії похибка в константах у кілька разів не має принципового значення, в той же час в літературі зустрічаються і значно більші похибки, на що вказано в роботах [1; 2].

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** В роботі [3] були узагальнені методи порівняльного розрахунку фізико-хімічних величин в широкому плані, в роботах [1; 2] ці методи були застосовані для кореляцій між константами стійкості кількох комплексних сполук.

**Виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми.** В літературі раніше була досліджена кореляція між константами стійкості вузького кола комплексних сполук, не був запропонований достатньо універсальний зручний підхід для знаходження констант через кореляції.

Не була досліджена можливість участі в кореляціях іонів  $H^+$  в одному ряду з катіонами металів.

**Мета статті.** Розглянути кореляцію між константами стійкості ширше, ніж в попередніх роботах, розглянути можливість застосування кореляцій як між сполуками, що традиційно відносяться до комплексних, так і деяких інших. Запропонувати достатньо універсальний зручний метод оцінки значень констант стійкості у розчині через кореляції. Дослідити кореляцію між загальними та ступінчастими константами різних ступенів, чому раніше в літературі не було приділено достатньої уваги.

**Виклад основного матеріалу.** При дослідженні кореляцій ми не перераховували константи стійкості з довідників, де вони приведені для різної іонної сили (в середньому біля 0,1). Тому знайдені нами константи і кореляційні залежності являються концентраційними і відносяться до тієї ж іонної сили, хоча для оціночних значень констант такий поділ чисто умовний. При виборі даних для кореляцій з конкретного довідника ми використовували всі константи, що характеризують стійкість сполук досліджуваного ряду. Виборку даних можна вважати випадковою і представничою.

**Кореляції між константами стійкості першого ступеня.** Ми виявили переконливі кореляційні залежності між логарифмами констант стійкості першого ступеня сполук багатьох пар катіонів, аніонів та нейтральних сполук, близьких за хімічними властивостями.

На рис. 1 приведено залежність логарифмів констант стійкості ацетатних комплексів від форміатних. Коефіцієнт кореляції в цій залежності 0,95, стандартне відхилення  $S = 0,60$ . Дані для розрахунку взяті з довідника [4]. Дуже важливо, що точка з  $H^+$  (абсциса 3,75, ордината 4,76) добре вписується в кореляцію разом з катіонами металів. Вона описується рівнянням

$$\lg \beta_1(MAc) = 0,28 + 1,34 \lg \beta_1(MFm). \quad (1)$$

На рис. 2 приведена залежність логарифмів констант стійкості першого ступеня бромідних комплексів від хлоридних. Коефіцієнт цієї кореляції 0,992, стандартне відхилення  $S = 0,6$ . Дані для розрахунку взяті з довідника [4]. При проведенні кореляції не враховано точку, що відображає катіон марганцю ( $2+$ ), бо її відхилення перевищувало  $3S$ . Таке правило прийнято застосовувати при статистичній обробці даних [5, с. 236]. Бачимо, що при дуже добрій кореляції

катіон  $H^+$  (точка -7, -9) також добре входить в кореляцію разом з іншими катіонами. Вона описується рівнянням

$$\lg \beta_1(MBr) = -0,30 + 1,30 \lg \beta_1(MCl). \quad (2)$$

Наші дані показують, що між константами стійкості сполук близьких за властивостями пар іонів (або нейтральних сполук) кореляція існує. Окремі точки можуть значно випадати з кореляційної залежності з двох причин: груба похибка в використовуваних даних (як правило, експериментального походження) або як прояв специфічної хімічної взаємодії. В обох випадках ми маємо підстави виключати точки з кореляційної залежності, якщо їх відхилення від залежності перевищує  $3S$ .

Приведені на рис. 1 та рис. 2 залежності та ряд інших підтверджують, що константи стійкості кислот (зворотні константам дисоціації) корелюють з константами стійкості традиційних

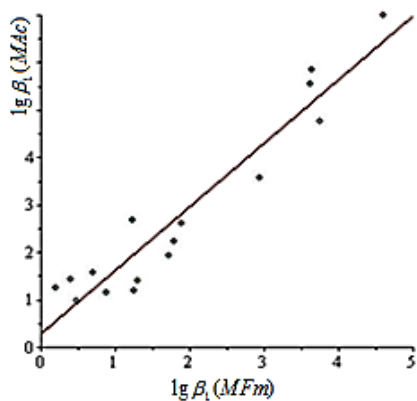


Рис. 1. Залежність  $\lg \beta_1 (MAc)$  від  $\lg \beta_1 (MFm)$

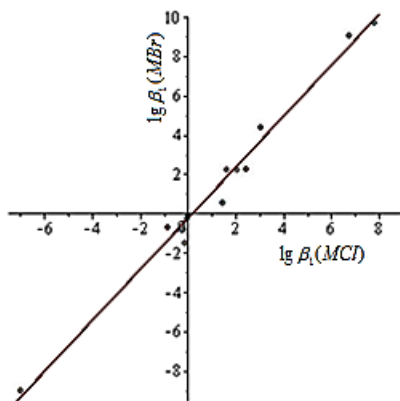


Рис. 2. Залежність  $\lg \beta_1 (MBr)$  від  $\lg \beta_1 (MCl)$

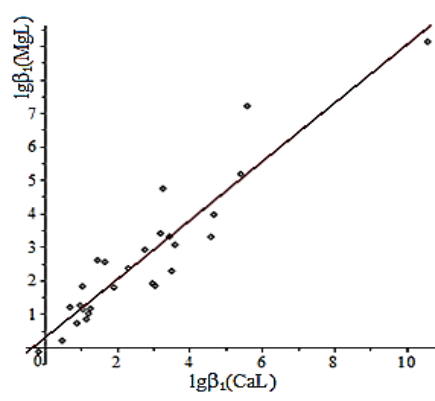


Рис. 3. Залежність  $\lg \beta_1 (Mgl)$  від  $\lg \beta_1 (Cal)$

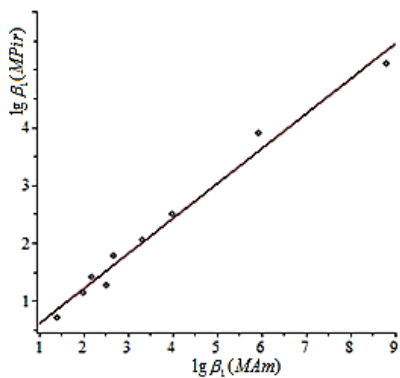


Рис. 4. Залежність  $\lg \beta_1 (MPir)$  від  $\lg \beta_1 (MAm)$

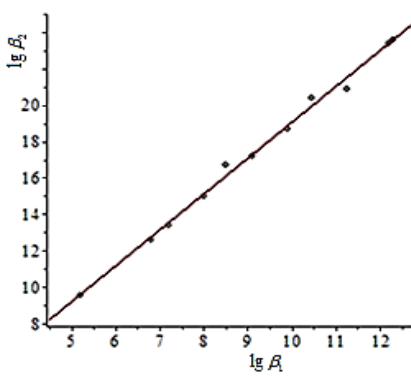


Рис. 5. Залежність  $\lg \beta_2$  від  $\lg \beta_1$  в комплексах з 8-оксініноліном

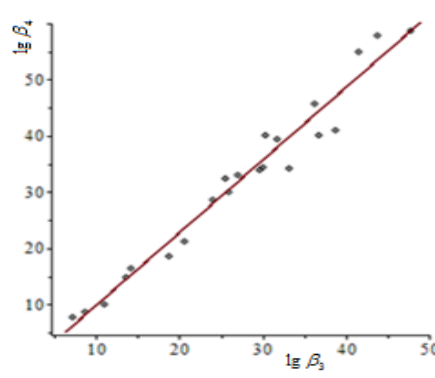


Рис. 6. Залежність  $\lg \beta_4$  від  $\lg \beta_3$  в гідроксокомплексах

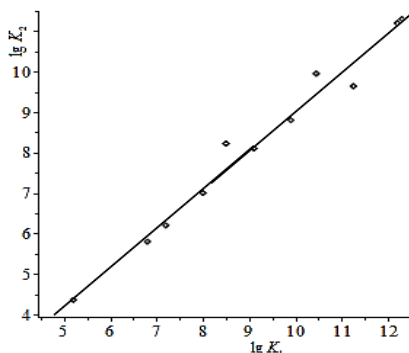


Рис. 7. Залежність  $\lg K_2$  від  $\lg K_1$  в комплексах з 8-оксініноліном

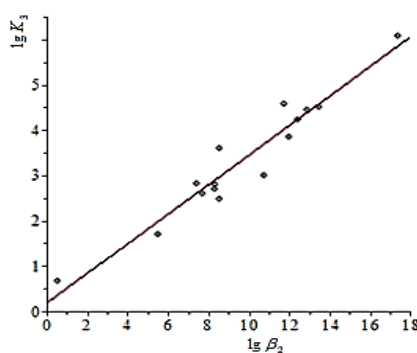


Рис. 8. Залежність  $\lg K_3$  від  $\lg \beta_2$  у фторидних комплексах

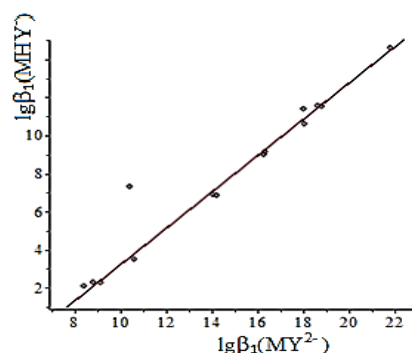


Рис. 9. Залежність  $\lg \beta_1 (MHY^-)$  від  $\lg \beta_1 (MY^-)$

комплексів. Це важливий висновок і він підтверджує достатню універсальність описаного в даній роботі підходу. Вхідження катіонів  $H^+$  у спільну з катіонами металів кореляційну залежність, незважаючи на їх значну відмінність від катіонів металів, можна пояснити тим, що в досліджуваних процесах проявляється безпосередньо поведінка не голого протона, а його певного гідрату.

В кореляцію вступають комплекси не тільки з аналогічними лігандами, але й з аналогічними центральними іонами. На рис. 3 приведена залежність логарифмів констант стійкості комплексів магнію від логарифмів констант стійкості комплексів кальцію. Вона описується рівнянням

$$\lg \beta_1(MgL) = 0,27 + 0,87 \lg \beta_1(CaL) \quad (3)$$

і характеризується коефіцієнтом кореляції 0,93, стандартним відхиленням  $S = 0,8$ . З цієї кореляційної залежності ми виключили дані із стійкості сполук з фосфат-іоном, оскільки відхилення відповідної точки перевищувало  $3S$ . При побудові цієї і наступних залежностей в статті використано дані з довідника [6].

В багатьох випадках спостерігається кореляція між стійкістю комплексів, утворених сполуками азоту. Очевидно, навіть в сполуках із значними відмінностями складу можуть в основному зберігатись характеристики атома азоту, що мають значення для утворення хімічного зв'язку в комплексах. Хоча спостереження показують, що сполуки азоту в цьому плані не являються виключенням. На рис. 4 приведена залежність констант стійкості піридинових комплексів від аміачних. Коефіцієнт цієї кореляції 0,992, стандартне відхилення  $S = 0,20$ . Залежність виражається рівнянням

$$\lg \beta_1(MPir) = 0,004 + 0,60 \lg \beta_1(MAm). \quad (4)$$

**Кореляція між константами стійкості різних ступенів.** Константи стійкості першого ступеня є ключовими для оцінки стійкості комплексів, але для розрахунків рівноваг потрібно знати й константи стійкості наступних ступенів (ступінчасті або загальні). Почнемо з кореляцій між загальними константами різних ступенів однієї й тієї ж комплексної сполуки.

На рис. 5 приведена залежність загальної константи стійкості двох ступенів від константи стійкості першого ступеня комплексів з лігандом 8-оксіхіноліном ( $C_9H_6NO^-$ ), що характеризується коефіцієнтом кореляції 0,997 і стандартним відхиленням 0,3, описується рівнянням 5:

$$\lg \beta_2 = -0,62 + 2,0 \lg \beta_1. \quad (5)$$

Залежність між загальними константами стійкості чотирьох і трьох ступенів гідроксокомплексів приведена на рис. 6. Залежність характеризується коефіцієнтом кореляції 0,98, стандартним відхиленням  $S = 3,0$  й описується рівнянням 6:

$$\lg \beta_4 = -3,30 + 1,30 \lg \beta_3. \quad (6)$$

Кореляції між константами стійкості різних ступенів можна проводити в різноманітних формах. Приведемо ще два приклади. На рис. 7 приведена кореляційна залежність стійкості між ступінчастими константами  $K_2$  і  $K_1$  8-оксіхінолінових комплексів, що характеризується коефіцієнтом кореляції 0,989 і стандартним відхиленням 0,3. Вона описується рівнянням

$$\lg K_2 = -0,62 + 0,97 \lg K_1. \quad (7)$$

На рис. 8 приведена залежність ступінчастої константи  $K_3$  від загальної константи  $\beta_2$  фторидних комплексів. Кореляція характеризується коефіцієнтом 0,96, стандартним відхиленням  $S = 0,4$  і описується рівнянням

$$\lg K_3 = 0,18 + 0,33 \lg \beta_2. \quad (8)$$

Зауважимо, що коефіцієнти кореляції з участю ступінчастих констант стійкості зменшуються із збільшенням номера ступеня. Оскільки значення ступінчастих констант зазвичай зменшуються із збільшенням номера ступеня, для високих ступенів значення ступінчастих констант зближуються із стандартними відхиленнями, що призводить до погіршення кореляції. Наприклад, для аміачних комплексів залежність  $\lg \beta_5$  від  $\lg \beta_4$  характеризується коефіцієнтом кореляції 0,989 при стандартному відхиленні 1,3, а залежність  $\lg K_5$  від  $\lg \beta_4$  – коефіцієнтом кореляції 0,75 при тому ж стандартному відхиленні  $S = 1,3$ . В комплексах з 8-оксіхіноліном залежність  $\lg \beta_2$  від  $\lg \beta_1 = \lg K_1$  характеризується коефіцієнтом кореляції 0,997 і стандартним відхиленням 0,3, а залежність  $\lg K_2$  від  $\lg K_1$  – коефіцієнтом кореляції 0,989 при тому ж стандартному відхиленні  $S = 0,3$ .

**Шляхи підвищення точності кореляцій.** Уявлення про точність кореляційних залежностей дають приведені вище характеристики у восьми системах. Подальше підвищення точності кореляцій можливе тільки на твердій експериментальній основі. В роботах [1; 2] було відмічено наявність досить грубих похибок в приведених в літературі значеннях констант, що заважає встановленню залежностей між величинами. Кореляції в свою чергу можуть допомогти виявити такі похибки, на що вказували і автори роботи [1]. Ми вважаємо необхідним вилучення із кореляції точок, відхилення яких від залежності перевищує  $3S$ , і в подальшому вивчення причин відхилення і при потребі експериментального уточнення.

Специфічна хімічна взаємодія це одна з причин випадіння точок з кореляційної залежності. Якщо частинка (заряджена або без заряду), що утворює комплекс, має явно нетипові склад або структуру, то в певних умовах вона може вступати у взаємодію, нехарактерну для інших частинок досліджуваного ряду, що ілюструє наступний приклад. Залежність констант стійкості комплексів двохзарядних катіонів  $M^{2+}$  з етилендіамінтетраацетат-іоном (гідро)  $HY^{3-}$  від їх констант стійкості з  $Y^{4-}$  представлена на рис. 9. Видно, що одна точка дуже випадає із залежності, вона відповідає катіону уранілу  $UO_2^{2+}$ . За критерієм  $3S$  ця точка повинна бути виключена з кореляції, залежність без врахування уранілу  $UO_2^{2+}$  на рис. 9 представлена суцільною лінією і виражається рівнянням 9:

$$\lg \beta_1(MHY^-) = -6,30 + 0,95 \lg \beta_1(MY^{2-}). \quad (9)$$

Залежність характеризується коефіцієнтом кореляції 0,998 і стандартним відхиленням  $S = 0,3$ . Оскільки експериментальні дані з констант стійкості комплексонатів достатньо надійні, велике відхилення точки, що відповідає уранілу, від залежності на рис. 9 підтверджує факт специфічної взаємодії. Очевидно, має місце взаємодія кисню O (-2) уранілу з катіоном водню у

$\text{HY}^{3-}$ , що призводить до додаткової стабілізації комплексу  $\text{MNY}^-$  у випадку уранілу.

В кореляціях між сполуками катіонів  $\text{M}^{n+}$  з етилендіамінтетраацетат-іоном  $\text{Y}^{4-}$  і  $\text{HY}^{3-}$  і в деяких інших випадках помітно проявляється різниця в поведінці катіонів з різними зарядами, тому проведення кореляції з іонами однакових зарядів може помітно покращити характеристики. Для одержання високого ступеня кореляції необхідно також використовувати константи стійкості, приведені до єдиної іонної сили (скоріше, до нульової).

Для досліджуваних пар аналогічних іонів чи нейтральних сполук, які не утворюють міцних комплексів, тобто з невеликими чисельними значеннями констант стійкості зустрічається ситуація, коли константи мають значення близькі до стандартного відхилення, що заважає встановленню надійної кореляції між константами. Для підвищення точності кореляції у всіх випадках можна рекомендувати використання даних в широкому діапазоні чисельних значень констант в досліджуваному ряду.

Таким чином, між константами стійкості аналогічних пар іонів чи нейтральних частинок і без

додаткових прийомів можливе досягнення високого ступеня кореляції, що ілюструють приведені конкретні кореляційні залежності, а застосування деяких спеціальних прийомів здатне ще покращити кореляцію.

**Висновки і пропозиції.** Кореляції між константами стійкості різних комплексів, утворених близькими за властивостями лігандами або комплексоутворювачами, та константами різних ступенів однієї й тієї ж сполуки, дають можливість знайти значення констант стійкості з точністю, достатньою для більшості розрахунків рівноваг. Константи рівноваг кислот також входять в ці кореляції. Кореляції правомірні в межах координаційного числа комплексоутворювача й у тих випадках, коли на існування комплексу конкретного складу нема обмежень, пов'язаних із структурними труднощами. Випадіння з кореляційної залежності (перевищення  $3S$ ) обумовлене, як правило, грубими похибками або специфічною взаємодією комплексоутворювача з лігандом. В цілому застосування кореляцій може суттєво збільшити (навіть в рази) базу констант, оскільки знайдені в кореляціях константи можуть бути використані в інших кореляціях.

## Список літератури:

1. Проскурнин М. А. Корреляции констант устойчивости комплексных соединений, найденных при помощи термолинзовой спектрометрии / М. А. Проскурнин, М. Ю. Кононец, В. В. Черныш // Вестник Московского ун-та. – Серия 2. Химия. – 2004. – Т. 45, № 1. – С. 51-57.
2. Стецик В. В. Розрахунок і аналіз кривих титрування кислотно-фосфатних сумішей та вибір оптимальних умов визначення їх складу / В. В. Стецик // Молодий вчений. – 2015. – № 12 (27), Ч. 1. – С. 22-28.
3. Карапетьянц М. Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств / М. Х. Карапетьянц. – М.: Ленанд, 2014. – 408 с.
4. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов / Под ред. С. А. Симановой. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. – 998 с.
5. Щиголов Б. М. Математическая обработка наблюдений / Б. М. Щиголов. – М.: Наука, 1969. – 344 с.
6. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.

**Стецик В.В.**

Донецкий национальный университет

## КОРРЕЛЯЦИИ ОБЩИХ И СТУПЕНЧАТЫХ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### Аннотация

Выявлена корреляция между константами устойчивости первой ступени ряда соединений. Эти соединения образуются парами аналогичных ионов или нейтральных частиц. Наряду с другими катионами в корреляцию входят ионы водорода. Также наблюдается корреляция между константами устойчивости разных ступеней. Намечены пути повышения точности корреляций.

**Ключевые слова:** сравнительные методы расчета, корреляция между константами, константы устойчивости, расчет констант, ступенчатые константы устойчивости.

**Stetsyk V.V.**

Donetsk National University

## CORRELATIONS OF GENERAL AND STEP CONSTANTS OF STABILITY OF COMPLEX CONNECTIONS

### Summary

Correlation is educed between the constants of stability of the first stage of row of connections. These connections appear the pairs of analogical ions or neutral particles. Along with other cations hydrions are included in correlation. Also there is correlation between the constants of stability of the different stages. The ways of increase of exactness of correlations are set.

**Keywords:** comparative methods of calculation, correlation between constants, constants of stability, calculation of constants, step constants of stability.