

УДК 542.06+544.341.1

## РАЦИОНАЛЬНЫЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАВНОВЕСНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ИОНОВ

Федоренко А.М., Хоменков В.В.<sup>1</sup>

*Предложен рациональный способ определения в растворе равновесных концентраций ионов, который рекомендуется использовать при составлении программ для проведения расчетов с помощью ЭВМ.*

Ключевые слова: растворы, ионы, равновесная концентрация, комплексобразование, рациональный способ.

С внедрением в научную практику компьютерной техники химия растворов достигла значительных успехов. Разработаны формальные методы описания химических систем, использующие аппарат линейной алгебры, созданы эффективные методы расчета состава и равновесных процессов многокомпонентных систем [1, 2]. Однако, несмотря на эти успехи, аналитические методы решения обратных задач еще нуждаются в своем активном развитии. В последнее время наметилась тенденция интенсивного развития нелинейных методов расчета равновесных констант [3], в которых используются итерационные алгоритмы. Это позволяет оценить искомые параметры непосредственно по наблюдаемым значениям. Достаточно широко используется для расчета равновесных констант нелинейный вариант метода наименьших квадратов - метод Ньютона-Гауса [4, 5], который основан на анализе функций и разложения в ряд Тейлора. В не меньшей степени распространен метод совмещения кривых, разработанный Силленом [6], который по сути дела является модификацией Ньютона-Рафсона. Указанные методы, хотя и имеют ряд достоинств, но все же для них остается серьезной проблемой, прежде всего надежность сходимости. Это чаще всего происходит из-за плохой обусловленности матрицы по причине определителя, который может быть очень мал, или если сумма квадратов случайных ошибок изменяется в достаточно широких и непредсказуемых пределах. Метод, предложенный Комарем Н.П. [7] оказался полностью непригодным к исследованию процессов комплексобразования по данным растворимости из-за использования двойной логарифмической зависимости и произведения растворимости в явном виде.

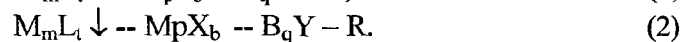
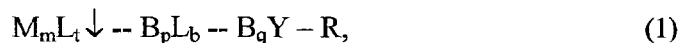
Чтобы избежать эти трудности, весьма желательно иметь хорошие первоначальные оценки функциональных зависимостей, используемых при вычислениях. Выявление новых функциональных зависимостей может существенно облегчить построение алгоритмов, которые позволят решить сложные задачи без использования метода “грубой силы” [8] и существенно снизить затраты машинного времени.

---

<sup>1</sup> Кафедра физической и аналитической химии, E-mail GRO@TNU.CRIMEA.UA

В данной работе предпринята попытка описания новой функциональной зависимости между физико-химическими свойствами растворов и процессами, комплексообразования в них.

При расчете констант устойчивости комплексов специалисты первоначально, как правило, принимают равновесную концентрацию лиганда  $[L]$ , примерно равной общей концентрации  $[L] \approx C_L$ . Однако при образовании устойчивых комплексов в системах с осаждающим анионом приходится констатировать, что значения  $[L]$  имеют существенные отличия от общей концентрации ( $C_L \gg [L]$ ). В данном случае процедура последовательных приближений является непригодной [9]. Следовательно, возникают дополнительные сложности при составлении алгоритма для ЭВМ, которые являются порой неразрешимые. Эти трудности возникают при описании многокомпонентных систем типа:



Причиной является то, что при математической обработке систем (1) и (2) значения функций  $F_k$  включает равновесную концентрацию осаждающих ионов лиганда  $[L]$  или металла-комплексообразователя  $[M]$ :

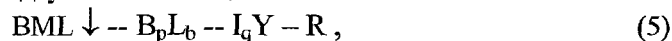
$$F_k = \left[ \frac{S_k [L]_k^{t/m}}{t S_0^{1+t/m}} \cdot (Z_{oo} + Z_o) - (1 + Z_o) \right] \frac{1}{[L]_k}; \quad (3)$$

и

$$F_k = \left[ \frac{S_k [M]_k^{m/t}}{m^{m/t} S_0^{1+m/t}} \cdot (Z_{oo} + Z_o) - (1 + Z_o) \right] \frac{1}{[M]_k}, \quad (4)$$

где  $S_0$  и  $S_k$  – растворимость  $M_m L_t \downarrow$  в растворах в отсутствии  $B_p L_b$  или  $M_r X_b$  и при  $C_{B_p L_b} > 0$  или  $C_{M_r X_b} > 0$ ;  $Z_{oo}$  и  $Z_o$  – параметры, учитывающие процессы взаимодействия, которые могут протекать при наличии электролитов  $B_q Y$ , обеспечивающих постоянную ионную силу, pH раствора и другие значения.

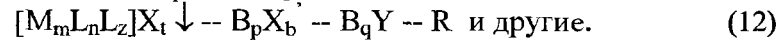
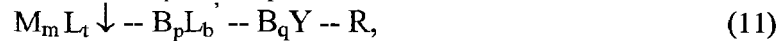
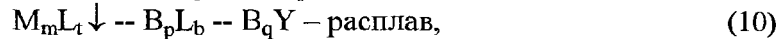
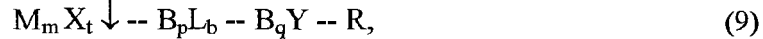
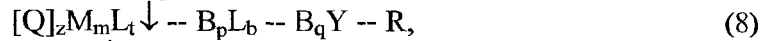
Не меньшие трудности возникают при описании сложных процессов комплексообразования в системах с двумя осаждающими ионами L и B в системах типа:



где функция  $F_k$  имеет вид

$$F_k = \left[ \frac{S_k [L]_k [B]_k}{S_0^{1+t/m}} \cdot (Z_{oo} + Z_o) - (1 + Z_o) \right] \frac{1}{[L]_k}. \quad (6)$$

Часто возникает необходимость использования рациональных приёмов определения равновесных концентраций ионов, участвующих в процессах комплексообразования в следующих системах:



где  $M_m L_t \downarrow$ ,  $BML \downarrow$ ,  $MO_2L \downarrow$ ,  $[Q]_z M_m L_t \downarrow$ ,  $M_m X_t \downarrow$ ,  $[M_m L_n L_z] X_t \downarrow$  - малорастворимый электролит,  $B_q Y$  – индифферентный электролит, обеспечивающий постоянную ионную силу и pH;  $R$  – растворитель (водный, неводный, расплав).

Преодоление этих трудностей было достигнуто путем выявления функциональной зависимости между степенью комплексообразования  $\Phi_k$  и равновесной концентрацией лиганда [10, 11]. При этом использовано уравнение материального баланса по лиганду, которое принимает для систем (1), (2), (5), (7) ... (12) следующий вид:

$$(C_L)_k = [L]_k \left( 1 + [M]_k \sum_{j=1}^k j \beta_j [L]_k^{j-1} \right),$$

где  $\beta_j$  – общая константа устойчивости комплекса  $ML_n$ ,  $[M]_k$  – равновесная концентрация металла - комплексообразователя;  $C_L$  и  $[L]$  – общая концентрация и равновесная концентрация лиганда.

В результате поиска было получено уравнение общего вида с целью определения более точных первоначальных значений равновесных концентраций ионов для описания процессов комплексообразования в гетерогенных системах (12 --14):

$$[U]_k = \frac{C_U}{1 + m \cdot S_k / C_U}, \quad (13)$$

где  $[U]$  – равновесная концентрация  $[L]_k$  или  $[M]_k$ ;  $C_U$  – общие концентрации  $(C_L)_k$  или  $(C_M)_k$ .

Для систем с осаждающим ионом (1), (5), (7) и (8) следует учесть, что  $(C_L)_k = (C_L + t^t S^t_k)$ . В случае систем (2) общая концентрация ионов  $(C_M)_k = (C_M + m^m S^m_k)$ , для других систем  $C_U = (C_L)_k$ .

При определении равновесной концентрации в системах с весьма устойчивыми комплексами ( $\beta \approx 10^{50}$ ) принятия следующих условий  $[L] \approx C_L$  неправомерно [9]. Следовательно, в такой системе как,  $HgS \downarrow - Na_2S - H_2O$  [14] равновесную концентрацию следует определять по формуле (13). Например, общая концентрация  $S^{2-}$  равна 3,174 моль/дм<sup>3</sup>, а равновесная концентрация в результате образования весьма устойчивых комплексов ртути (II) уменьшилась на 36,1 % и составляет 2,3301 моль/дм<sup>3</sup>. Полученная формула (13) является общей, применима для мало-

растворимых соединений ( $M_mL_n$ ,  $M_mX_n$  и др.) с различными стехиометрическими коэффициентами, а также и для соединений молекулярного типа.

Пример расчета равновесных концентраций лиганда  $[P_2O_7^{4-}]$  по методу последовательных приближений (МПП) и формуле (13) приведен в таблице.

Таблица

Значения равновесных концентраций лиганда, рассчитанных по методу последовательных приближений и по формуле (13) в системе  $TiO_3 \downarrow - K_4P_2O_7 - KNO_3 - KOH - H_2O$

$C(K_4P_2O_7)$ , моль/дм <sup>3</sup>	$S_{эксп} \cdot 10^3$ , моль/дм <sup>3</sup>	$[P_2O_7^{4-}]$ , моль/дм <sup>3</sup> по МПП	$[P_2O_7^{4-}]$ , моль/дм <sup>3</sup> по формуле (13)
0	7,96	-	-
0,02	10,17	0,0158	0,0133
0,04	12,26	0,0325	0,0306
0,06	13,96	0,0501	0,0490
0,08	15,58	0,0679	0,0670
0,10	16,78	0,0863	0,0856
0,12	17,98	0,1048	0,1044
0,14	19,17	0,1233	0,1231
0,16	20,40	0,1418	0,1419
0,18	21,51	0,1605	0,1608
0,20	22,85	0,1798	0,1795

При анализе таблицы обнаруживается хорошее согласование для системы (9) значений равновесных концентраций дифосфат-иона, установленных с использованием точных констант устойчивости комплексов таллия (I) по МПП и рассчитанных с применением формулы (13).

## ВЫВОДЫ

1. Выявлена принципиальная возможность определения состава и констант устойчивости растворимых комплексов любых систем не зависимо от устойчивости комплексных ионов. При этом установлено, что равновесная концентрация лиганда при наличии процесса комплексообразования может быть установлена с достаточной точностью и, следовательно, без затруднения проведено её уточнение в процессе математической обработки методом последовательных приближений. До настоящего времени процедура последовательных приближений нередко была затруднена или практически не применима для весьма устойчивых комплексов.

Предложенная формула (13) являются более удобной при решении расчетных задач, так как имеют значительно упрощенный общий вид и исключают обязательное определение состава и констант комплексов, что весьма важно при составле-

нии рациональных программ к персональным ЭВМ и программируемым микрокалькуляторам.

### Список литературы

1. Хартли Ф., Бёррес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. -- М.: Мир, 1983. -- 360 с.
2. Бек М., Надьялал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. -- М: Мир, 1989. -- 411 с.
3. Sabatini A., Vacca A. A New Method for Least-Squares Refinement of Stability Constants // J. Chem. Soc. (Dalton).--1972.-- p. 1693-1698.
4. Alcock R.M., Hartley F.R., Rogers D.E. A Damped Nonlinear Least-squares Computer Program (DALSFEX) for the Evaluation of Equilibrium Constants from Spectrophotometric and Potentiometric Data // J. Chem. Soc. (Dalton).--1978.-- p. 115-123.
5. Inman D., Regan I., Dirling B. Complex Ion Molten Salts: A Computer Method for the Calculation of Stability Constants from Metal-ion Concentration Data // J. Am. Chem. Soc. --1964.-- p. 348-352.
6. Sillen L.G. Polynuclear Complexes Criticism Invited // Acta Chem. Scand.--1961.-15, N 6.-- p. 1421-1422.
7. Комарь Н.П. Определение состава комплексных ионов, образующихся при взаимодействии комплексообразователя с труднорастворимыми соединениями // Ученые записки: Сб. науч. тр.- Харьков: ХГУ, 1954. - с. 113-122.
8. Бугаевский А.А., Холин Ю.В. Методические указания к использованию программ для расчета констант комплексообразования в растворах. - Харьков: ХГУ. 1987. - 40 с.
9. Белеванцев В.И., Пещевичкий Б.И., Балмаева Ж.О. Лиганд-эффект при замещении  $Cl^-$  ( $Br^-$ ) на  $I^-$  в тетрахлоро-(бромо) комплексах ртути (II) // Журн. Неорг. химии. -- 1973.-- т. 18.-- вып. 18.- с.2050-2054.
10. Федоренко А.М. Метод относительной растворимости, теория и практика: Дис. ... д-ра хим. наук. -- Киев., 1992.-- 415 с.
11. Федоренко А.М., Нескоромный Н.П. О применимости метода относительной растворимости к различным типам гетерогенных многокомпонентных систем // Укр. хим. журн. -- 1990. -- 56, № 5. -- с.544-547.
12. Федоренко А.М., Нескоромный Н.П. Вычислительные методы в исследовании процессов комплексообразования по данным растворимости. -- Киев: УМК ВО, 1988. -- 71 с.
13. Федоренко А.М. Метод относительной растворимости в исследовании комплексных соединений // Коорд. химия. --1992. -- т. 18. -- вып. 8. с. 842-848.
14. Кнох J. Zur Kenntnis der Ionen-bildung des Schwefels und der Komplex-ionen des Quecksilbers // Zeitschrift für Elektrochemie.- 1906.- 12, N. 28.- s. 477-481.

### Анотація

**Федоренко О.М., Хоменков В.В. Рациональний спосіб визначення рівноважних концентрацій іонів // Вчені записки ТНУ, 2000, 99. No. 1,**

*Запропоновано раціональний засіб визначення в розчинах рівноважної концентрації ліганду, який пропонується до використання при складенні програм для виконання розрахунків на комп'ютері.*

### Summary

**Fedorenko A.M., Khomenkov V.V. Rational methods of the determination of Ions equivalent concentration // Uchenye zapiski TNU, 2000, 99. No. 1, .**

*In the article are offered the rational method of definition of equilibrium concentration Ions, These method are recommended to use in making up of the calculation programs on the computer.*