

УДК 546.543:541.49

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ОТНОСИТЕЛЬНОЙ РАСТВОРИМОСТИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Федоренко А.М.¹, Сугак А.В.², Федоренко А.А.¹, Повстяной В.М.³

¹*Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина*

²*ООО Укрспецмонтаж, Симферополь, Украина*

³*Херсонский национальный технический университет, Херсон, Украина*

E-mail: fedoram37@gmail.com

Описаны процессы комплексообразования бериллия с нитрат-ионом, кадмия и скандия с оксалат-ионом по методу относительной растворимости. Подтверждено образование комплексных ионов и определены их общие константы устойчивости. Доказана возможность применения метода относительной растворимости при описании процессов комплексообразования по данным ионного обмена и экстракции.

Ключевые слова: комплексные соединения, метод относительной растворимости, метод ионного обмена, экстракции, математическое описание, константы устойчивости.

ВВЕДЕНИЕ

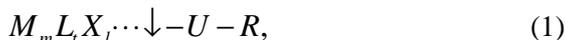
Математические методы обработки экспериментальных данных, применяемые при исследовании процессов комплексообразования в гетерогенных системах, имеют ряд существенных ограничений. Описание равновесных процессов комплексообразования затруднено, прежде всего, громоздкими расчётами, связанными с отсутствием уравнений общего вида для гетерогенных процессов, таких как, растворимость, ионный обмен, экстракция. Основной задачей данных исследований является установление состава и констант устойчивости растворимых комплексов.

В настоящей работе с помощью теории метода относительной растворимости (Relative solubility), разработанного А.М. Федоренко [1], предполагается описание процессов комплексообразования не только по изменению растворимости малорастворимого компонента, но и с применением таких свойств, как ионный обмен и экстракция.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

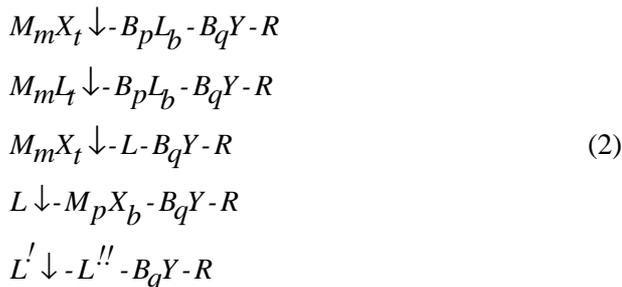
Метод относительной растворимости был апробирован при исследовании процессов комплексообразования в гетерогенных системах: 1) с осаждающими ионами; 2) с ионогенными и молекулярными растворимыми лигандами; 3) с ионогенным малорастворимым лигандом; 4) с молекулярным малорастворимым

лигандом. К этим типам систем относятся 14 разновидностей по составу малорастворимых соединений, которые входят в состав систем, представленных в общем виде:



где $M_m L_t X_i \cdots \downarrow$ - малорастворимый электролит; U - растворимое соединение, диссоциирующее с образованием частиц $M^{(b+)}$ или $L^{(p-)}$ (в случае наличия комплексов с молекулярными лигандами $U \equiv L$); P - электролит, обеспечивающий постоянство ионной силы и pH смесей; R - любой растворитель.

В качестве важных примеров состава систем (1), относящихся к четырем типам систем, следует обратить внимание на такие сочетания компонентов:



При обработке экспериментальных значений по данным физико-химических свойств систем была предпринята попытка получить уравнение общего вида, которое могло быть использовано для описания всех типов гетерогенных систем (2):

$$F_k = \pm \left[\frac{E_k}{E_e} \left(\frac{[W]_k}{[W]_e} \right)^f \cdot Z_e - Z_k \right] \frac{1}{[W]_k} = \sum_{ij} i \beta_{ij} [W']_k^{i-1} [W]_k^{j-1}, \quad (3)$$

где F_k - функция комплексообразования; E_k и E_e - изменение физико-химического свойства раствора, линейно связанного с растворимостью (коэффициент распределения, преломления, оптическая плотность, изменение плотности растворов, электропроводность и так далее); W_k и W_e - химическая форма, участвующая в комплексообразовании; f - показатель степени, учитывающий стехиометрический состав малорастворимой химической формы и зависит от типа систем; e и k - индексы, указывающие раствор без внесённой химической формы и номер раствора серии соответственно; Z_e - множитель, учитывающий комплексообразование с «индифферентным электролитом» (как правило, $Z_e \approx Z \approx 1$).

После преобразования уравнения (3) для расчёта функции комплексообразования по данным растворимости малорастворимого вещества, ионного обмена или экстракции [2], была выведена следующее формула:

$$F = \pm \left[\left(\frac{K_d}{K_{d0}} \right)^f - 1 \right] \frac{1}{[L]_i} = \sum_{i=1}^n \beta_k [L]_i^{i-1}, \quad (4) \quad \text{где}$$

F - функция комплексообразования; K_d - коэффициент распределения ионов

кадмия, бериллия и скандия между катионитом и раствором в присутствии иона-комплексобразователя L ; K_{do} – коэффициент распределения ионов металла между катионитом и раствором в отсутствии иона-комплексобразователя; $[L]_i$ – равновесная концентрация иона-комплексобразователя; β_k – общая константа устойчивости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве подтверждения возможности использования уравнений общего вида (3) и (4) для описания равновесных процессов в гетерогенных системах по данным ионного обмена были выбраны три системы. В первой системе исследования проводились по изучению распределения Cd^{2+} между катионитом КУ–2 и растворами оксалата натрия [3]. Аналитические измерения выполнены с использованием радиометрического метода при $pH = 7,25$, $C_{Cd^{2+}} = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; ионной силе 0,2–0,3 и $t = 25$ °С. При расчете использовано уравнение (4) с отрицательным знаком для всех систем, исследованных по методу ионного обмена.

В результате математической обработки, нами получена информация о доминировании в указанной системе одного комплекса состава $[Cd(C_2O_4)_2]^{2-}$, константа устойчивости которого равна $(5,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$. Естественно, в системе присутствует два комплекса, о чем свидетельствует положительный угловой коэффициент, наблюдаемый на рис. 1. Но из-за неточности измерений возникло большое отклонение доверительного интервала. Авторами работы, изложенной в учебном пособии [3], установлено также доминирование второго комплекса с константой устойчивости, равной $(6,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$.

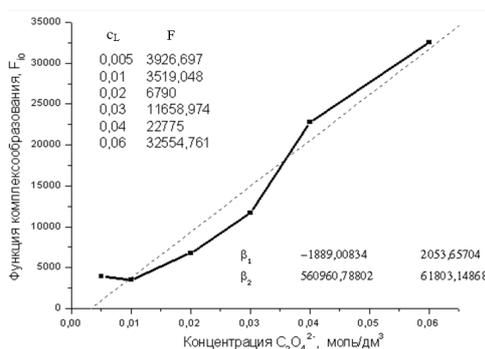


Рис. 1. Значения функции комплексообразования кадмия от концентрации оксалата натрия.

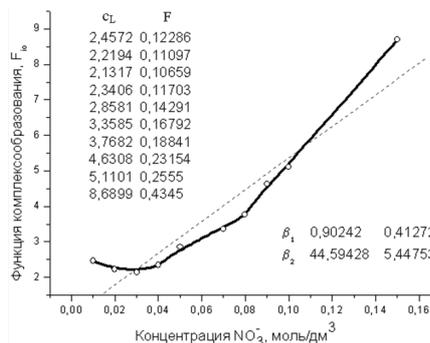


Рис. 2. Значения функции комплексообразования бериллия от концентрации азотной кислоты.

Во второй системе рассмотрено взаимодействие бериллия с азотной кислотой в присутствии хлорной кислоты [3]. Исследовано распределение меченого бериллия между катионитом КУ–2 и растворами. Применялся радиометрический метод при $pH = 1,1$, $C_{Be^{2+}} = 1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, $\mu = 0,5$, $t = 18$ °С.

Применение уравнения (4) позволило установить доминирование двух комплексных ионов: $[\text{BeNO}_3]^+$ и $[\text{Be}(\text{NO}_3)_3]^0$, рис. 2. Константы устойчивости, которых равны $0,9 \pm 0,4$ и $44,6 \pm 5,4$ соответственно. В работе [3] также указано доминирование двух комплексов, константы устойчивости которых равны $0,25 \pm 0,05$ и $41,6 \pm 2,6$ соответственно.

Изучение процессов комплексообразования скандия является актуальным и своевременным, в связи с большой потребностью данного металла в промышленности. В настоящей работе использован метод ионного обмена с применением математического аппарата метода относительной растворимости. Результаты ионного обмена заимствованы из работы Р.К. Гридасовой, И.В. Колосова, Б.Н. Иванова-Эмина, в которой эксперимент выполнен при постоянных значениях ионной силы $\mu = 0,5$; $\text{pH} = 3,0 \pm 0,02$ и температуре 25°C [4].

Исследования проведены в гетерогенной системе:



На основании констант устойчивости, рассчитанных с использованием методов относительной растворимости и ионного обмена, и использовании уравнения (4), нами установлено доминирование трех комплексных частиц: $[\text{ScC}_2\text{O}_4]^+$, $[\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ и $[\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, константы устойчивости, которых равны $(4,1 \pm 0,6) \cdot 10^5$, $(1,6 \pm 0,6) \cdot 10^{10}$ и $(1,5 \pm 0,8) \cdot 10^{14}$ соответственно.

Авторами работы [4] установлено доминирование двух комплексных частиц состава $[\text{ScC}_2\text{O}_4]^+$, $[\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$, константы устойчивости равны $(4,7 \pm 2,0) \cdot 10^5$ и $(1,3 \pm 0,5) \cdot 10^{11}$ соответственно.

ВЫВОДЫ

1. На основании проведенного математического анализа систем, исследованных методами ионного обмена и методом относительной растворимости (2), установлено хорошее их согласование по значениям, установленных констант устойчивости комплексов.
2. Имеются все основания утверждать, что выведенные математические уравнения метода относительной растворимости являются уравнениями «общего вида» для всех типов гетерогенных систем. Рекомендуется заменить название метода «Относительной растворимости (Relative solubility)» на метод «Относительных свойств (Relative properties)»

Список литературы

1. Федоренко А.М. Метод относительной растворимости, теория и практика : Дис. док. хим. наук: 02.00.01. / Федоренко А.М. – Киев, 1992. – 415 с.
2. Копырин А.А. Исследование комплексообразования трехвалентных лантаноидов в водных нитратных растворах / А.А. Копырин, В.Е. Прояев, В.Н. Единакова // Коорд. Химия. – 1985. – Т.11. – Вып. 4. – С. 490–494.
3. Новаковский М.С. Лабораторные работы по химии комплексных соединений. / Новаковский М.С. – Харьков: Издат. Харьковского университета, 1972. – 232 с.
4. Гридасова Р. К., Колосов И. В., Иванова-Эмин Б. Н.. Исследование взаимодействия скандия и оксалат-иона методом ионного обмена // Радиохимия. – 1968. – Т. 10, № 1. – С. 37–42.

Федоренко О.М. Застосування методу відносної розчинності для опису процесів комплексоутворення в гетерогенних системах / **О.М. Федоренко, О.В. Сугак, А.О. Федоренко, В.М. Повстяной** // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2012. – Т. 25 (64), № 2. – С. 274-278.

Описано процеси комплексоутворення берилію з нітрат-іоном, кадмію та скандію з оксалат-іоном за методом відносної розчинності. Підтверджено утворення комплексних іонів та визначено їх загальні константи стійкості. Доведена можливість застосування методу відносної розчинності при описі процесів комплексоутворення за даними іонного обміну та екстракції.

Ключові слова: комплексні сполуки, метод відносної розчинності, метод іонного обміну, екстракції, математичний опис, константи стійкості.

Fedorenko A.M. Application of the method to describe the relative solubility of the complex processes in heterogeneous processes / **A.M. Fedorenko, A.V. Sugak, A.A. Fedorenko, V.M. Povstyanoy** // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2012. – Vol. 25 (64), No. 2. – P. 274-278.

Described processes of complexation with beryllium nitrate ion, cadmium, scandium and with oxalate ion by the method of relative solubility. Confirmed the formation of complex ions and determine their overall stability constants. Proved the feasibility of applying the method of relative solubility in the description of complex processes according to the ion exchange.

Keywords: complex compounds, the method of relative solubility, the method of ion exchange, extraction, mathematical description of the stability constants.

Поступила в редакцію 15.05.2012 г.