

УДК 544.01; 544.49

АНАЛІТИЧНИЙ МЕТОД ОЦІНЮВАННЯ КОНСТАНТИ НЕСТІЙКОСТІ ТА КООРДИНАЦІЙНОГО ЧИСЛА КОМПЛЕКСНОЇ СПОЛУКИ МІДІ ТА ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНУ

Янушевська О.І., аспірант^{*},

Литвиненко П.Л., к.т.н.

*Національний технічний університет України “Київський
політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського” (Україна)*

В роботі розглянуто аналітичний метод обчислення фізико-хімічних характеристик процесу комплексоутворення. З метою визначення уточненого значення координаційного числа та константи нестійкості комплексної сполуки, утвореної при взаємодії іону міді та полігексаметиленгуанідину (ПГМГ), використано метод найменших квадратів.

Ключеві слова: константа нестійкості, координаційне число, комплексна сполука, апроксимація, метод найменших квадратів.

Постановка проблеми. Складна екологічна ситуація, яка останнім часом спостерігається в Україні, обумовлена, перш за все, суттєвим впливом антропогенних факторів на стан природних екосистем. Велика кількість небезпечних викидів хімічної промисловості потрапляє в поверхневі води, ґрунт, повітря. Існуючі технології очищення шкідливих відходів від поллютантів та їх утилізація є застарілими, неефективними та потребують оптимізації. Саме тому розробці нових, ресурсозберігаючих, енергоефективних та безпечних для людини і навколишнього середовища технологій очищення від забруднювачів приділяється пильна увага. Однією з найактуальніших проблем сучасної екології є проблема вилучення важких металів зі стічних вод хімічних виробництв у вигляді нерозчинних сполук. Вирішення цієї задачі вимагає використання розрахункових методів визначення координаційного числа та константи нестійкості сполук важких металів з аддентом, який їх зв'язує.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Існує багато фізико-хімічних методів [1] дослідження процесів рівноваги в розчинах комплексних сполук, які визначають склад сполуки, константу нестійкості ($K_{\text{нест.}}$) [2,3], координаційне число (ρ) [1], функцію утворення Бьєррума (\bar{n}) [3], функцію закомплексованості (Φ) [1] тощо.

^{*} Науковий керівник – к.х.н., доц. Супрунчук В.І.

Вище перелічені методи є графічно-аналітичними і використовують графічний спосіб визначення тангенсу кута нахилу прямої графіку до осі абсцис або дотичної до графіку, у випадку недотримання його прямолінійності, а також визначення довжини відрізка на осі ординат, що відтинається прямою графіку або дотичною. Ці способи мають певну похибку, яка впливає на точність розрахунків.

Формулювання цілей статті. Метою роботи є підвищення точності обчислення значення координатного числа та константи нестійкості Cu-ПГМГ-асоціату за допомогою методу найменших квадратів.

Основна частина. Взаємодія іонів металу з лігандом, визначення типу сполуки та її стійкості є основними важелями у виборі реагентів, оптимальних умов проведення процесу зв'язування металів-полютантів і вдосконалення технології. Для дослідження процесу зв'язування іонів важких металів та оцінювання характеристик отриманих сполук обрано метод полярографії, який полягає у явищі електровідновлення іону металу на ртутному крапельному електроді (катоді) при пропусканні електричного струму у розчині солі металу. Хід процесу фіксується у вигляді вольтамперної кривої, яка показує залежність сили струму в електролітичній комірниці від докладеної напруги.

Загальне рівняння, яке пов'язує значення потенціалу ртутного електроду від концентрації іону металу має вигляд [1]:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_a f_a}{a_{Hg} C_M f_M}, \quad (1)$$

де E – потенціал крапельного ртутного електроду, В;
 E_0 – нормальний потенціал амальгами, В;
 R – універсальна газова стала ($R = 8,3144$ Дж/(кг·К));
 T – абсолютна температура, К;
 F – число Фарадея ($F = 96485$ Кл/моль-екв);
 n – валентність іону металу;
 C_a – концентрація амальгами, моль/дм³;
 C_M – концентрація іону металу, які розряджаються, у поверхні катоду, моль/дм³;
 a_{Hg} – активність ртуті, моль/дм³;
 f_a і f_M – коефіцієнти активності амальгами і іонів металу у розчині.

З іншого боку, якщо в розчині концентрація іонів металу складає $[M^{n+}]$, а концентрація комплексоутворюючого реагенту (ПГМГ) – $[X^b]^p$, то брутто-формулу комплексної сполуки, яка утворюється, можна записати таким чином: $MX_p^{(n-pb)+}$.

Тоді константа нестійкості такого комплексного іона має

ВИГЛЯД:

$$K = \frac{[M^{n+}] \cdot [X^{b-}]^p}{[MX_p^{(n-pb)}]}, \quad (2)$$

де p – координаційне число.

Проведене полярографічне відновлення солі міді [4] ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ГОСТ 4163-68, “ч.д.а.”) у присутності ПГМГ (ТУ У 24.1.25274537-005-2003) показало суттєвий негативний зсув потенціалу напівхвилі ($\Delta E_{1/2}$) на відміну від відновлення іону міді з аквакомплексу (без ПГМГ), що свідчить про утворення стійких комплексних Cu-ПГМГ-асоціатів. Потенціал напівхвилі полярографічного відновлення металу $E_{1/2}$ (Cu) є якісною та кількісною його характеристикою. Значення негативного зсуву потенціалу напівхвилі відновлення ($\Delta E_{1/2}$) металу знаходиться в залежності від концентрації комплексоутворюючого ліганда (ПГМГ) і служить мірою стійкості отриманого комплексу – негативний зсув тим більше, чим міцніше сполука $MX_p^{(n-pb)+}$. Вираз, який характеризує залежність негативного зсуву потенціалу напівхвилі від константи нестійкості комплексу та концентрації комплексоутворюючого ліганда [1] наведено нижче:

$$\Delta E_{1/2} = \frac{0,058}{n} \lg K - p \frac{0,058}{n} \lg [X^{b-}]. \quad (3)$$

За допомогою (3) визначають значення координаційного числа та константи нестійкості еталю комплексів графічно-аналітичним методом. Виходячи з цього, графік, побудований в координатах $\Delta E_{1/2} - \lg [X^{b-}]$ є пряма лінія, тангенс нахилу якої дорівнює:

$$\text{tg } \varphi = \frac{\partial \Delta E_{1/2}}{\partial \lg [X^{b-}]} = -p \frac{0,058}{n}. \quad (4)$$

Звідси визначають координаційне число:

$$p = -\frac{n \cdot \text{tg } \varphi}{0,058}. \quad (5)$$

Відрізок на осі $\Delta E_{1/2}$, за умови $[X^{b-}] = 1$, дає величину, пов'язану з константою нестійкості:

$$\lg K = \frac{n \Delta E_{1/2} ([X^{b-}] = 1)}{0,058}. \quad (6)$$

На практиці лінійна залежність між $\Delta E_{1/2}$ та $\lg [X^{b-}]$ існує у випадках одноступеневого утворення простих комплексів з цілими значенням координаційного числа. При багатоступеневому утворенні комплексів і при дрібних значеннях координаційного числа прямолінійність залежності не відбувається. Тому характеристики комплексу, знайдені таким методом дають лише приблизні значення.

Запропонований метод обчислення значення координаційного числа та константи нестійкості в умовах недотримання прямолінійності залежності $\Delta E_{1/2}$ від $\lg[X^{b-}]$ передбачає використання метода найменших квадратів для знаходження рівняння апроксимаційної прямої.

Залежність негативного зсуву потенціалу напівхвилі полярографування розчину солі міді у присутності ПГМГ [4] зображено на рис. 1.

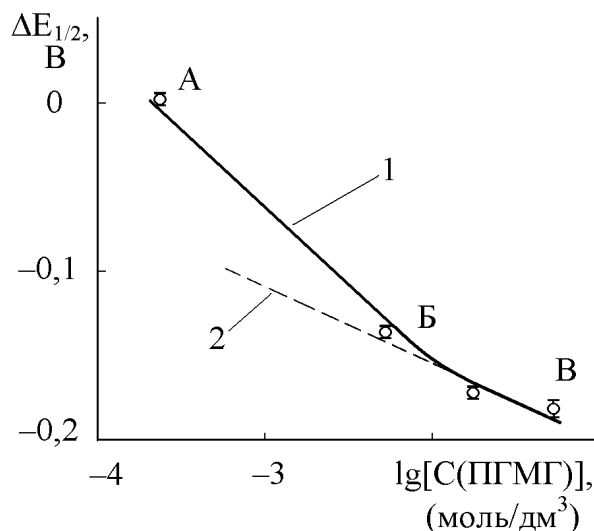


Рис. 1. Залежність зсуву потенціалу півхвилі відновлення міді на ртутному крапельному електроді від концентрації ПГМГ (1) і лінійна апроксимація (2) ділянки утворення комплексу Cu(II) -ПГМГ в умовах відсутності аквакомплексу Cu(II)

Апроксимаційна пряма 2 має загальний вид: $\Delta E_{1/2} = b + a \cdot \lg[C(\text{ПГМГ})]$. Коефіцієнти b і a дають можливість визначення $\Delta E_{1/2}$ і $\text{tg } \varphi$. Відповідно p і $\lg K$ мають вигляд:

$$p = -\frac{n \cdot a}{0,058}; \quad (7)$$

$$\lg K = -\frac{n \cdot b}{0,058}. \quad (8)$$

Таким чином, задача по визначенню p і $\lg K$ зводиться до визначення емпіричної формули апроксимаційного рівняння $\Delta E_{1/2} = b + a \cdot \lg[C(\text{ПГМГ})]$, а саме значень b і a .

Згідно методу найменших квадратів справедливо [5]:

$$\sum_{i=1}^n (y_i - ax_i - b)^2 = \min. \quad (9)$$

Застосовуючи необхідну умову екстремуму функції декількох змінних [5] та варіюючи параметри a і b маємо:

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^n x_i y_i = a \sum_{i=1}^n x_i^2 + b \sum_{i=1}^n x_i; \\ \sum_{i=1}^n y_i = a \sum_{i=1}^n x_i + nb, \end{cases} \quad (10)$$

де n – число спостережень.

Отримані в ході експерименту дані $\Delta E_{1/2}$ і $\lg[C(\text{ПГМГ})]$ та результати розрахунків занесено у таблицю 1.

Таблиця 1

Експериментальні та розрахункові дані

Значення $\Delta E_{1/2}$, (x_i)	Значення $\lg[C(\text{ПГМГ})]$, (y_i)	$x_i y_i$	x_i^2
-2,272153	-0,136	0,309013	5,162679
-1,74927	-0,172	0,300874	3,059946
-1,272153	-0,181	0,23026	1,618373
$\Sigma x_i = -5,293576$	$\Sigma y_i = -0,489$	$\Sigma y_i x_i = 0,840147$	$\Sigma x_i^2 = 9,840998$

Підставляючи дані таблиці 1 в (10) отримуємо систему виду:

$$\begin{cases} 0,840147 = a \cdot 9,840998 - b \cdot 5,293576; \\ -0,489 = -a \cdot 5,293576 + b \cdot 3. \end{cases} \quad (11)$$

Вирішуючи систему рівнянь, знаходимо значення $b = -0,24307$ і $a = -0,04538$. Тоді апроксимаційне рівняння прямої 2 (рис. 1):

$$\Delta E_{1/2} = -0,24307 + -0,04538 \cdot \lg[C(\text{ПГМГ})]. \quad (12)$$

Виходячи з (12) і використовуючи формули (7) і (8), знаходять значення координаційного числа та константи нестійкості для Cu-ПГМГ-асоціату :

$$p = -\frac{n \cdot -0,04538}{0,058} = 1,56; \quad (13)$$

$$\lg K = -\frac{n \cdot -0,24307}{0,058} = 8,38. \quad (14)$$

Висновки. Наведений метод розрахунку дозволяє визначати координаційне число та константу нестійкості без побудови графіку залежності та забезпечує більш високу точність обчислення і може бути використаний для побудови апроксимаційних прямих для будь-яких точок кривої залежності, зображеної на рисунку 1, які знаходяться в різних діапазонах концентрацій і зсуву потенціалу напівхвилі відповідно. Це надає можливість спостерігати зміну значень координаційного числа та константи нестійкості комплексних сполук, утворених в різних концентраційних умовах в розчині.

Література

1. Новаковский М.С. Лабораторные работы по химии комплексных соединений: монография / М.С. Новаковский. – Харьков, 1964. – 202 с.

2. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии: монография / Я. Инцеди. – Москва, 1979. – 376 с.
3. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. Методы определения состава и констант устойчивости комплексных соединений в растворах: монография / Г.Л. Шлефер. – Москва: Ленинград, 1964. – 380 с.
4. Янушевська О.І. Особливості утворення та ідентифікації важкорозчинних та комплексних сполук полігексаметиленгуанідина з Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) у водних розчинах / О. І. Янушевська, В. І. Супрунчук, О. І. Букет, О. В. Іванюк // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2016. – 3/6 (81). – С. 4–8.
5. Данилина Н.И. Численные методы. Учебник для техникумов: монография / Н.И. Данилина, Н.С. Дубровская, О.П. Кваша, Г.Л. Смирнов, Г.И. Феклисов. – Москва, – 1976. – 368 с.

**АНАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОЦЕНИВАНИЯ КОНСТАНТЫ
НЕСТОЙКОСТИ И КООРДИНАЦИОННОГО ЧИСЛА
КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ И
ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА**

Янушевская Е.И., Литвиненко П.Л.

В работе рассмотрен аналитический метод расчета физико-химических характеристик процесса комплексообразования. С целью определения уточненного значения координационного числа и константы нестойкости комплексного соединения, получающегося при взаимодействии меди и полигексаметиленгуанидина (ПГМГ), использован метод наименьших квадратов.

Ключевые слова: константа неустойчивости, координационное число, комплексное соединение, аппроксимация, метод наименьших квадратов.

**THE ANALYTICAL METHOD OF INSTABILITY
CONSTANT'S ASSESSMENT AND COORDINATION NUMBER
OF COMPLEX COMPOUNDS FORMED BY COPPER AND
POLYHEXAMETHYLENEGUANIDINE**

Yanushevska O., Litvinenko P.

The analytical method for calculating the complex formation process' physico-chemical characteristics are considered in the paper. In order to determine the coordination number's confirmed value and instability constant of complex compound formed by copper and polyhexamethyleneguanidine (PHMG) the least squares method is used.

Keywords: constant instability, coordination number, complex compound, approximation, least squares method.