

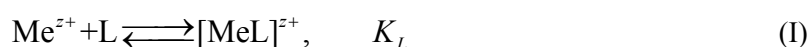
УДК 541.135

О НАДЕЖНОСТИ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ ПЕРХЛОРАТОВ ДВУХЗАРЯДНЫХ МЕТАЛЛОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

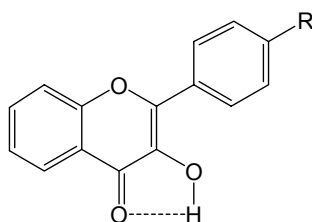
© 2007 В. Н. Агеенко, О. Н. Калугин

Предложен метод определения констант комплексообразования катионов металлов состава $[MeL]^{2+}$ по результатам кондуктометрического эксперимента. Метод успешно апробирован для системы $Ba(ClO_4)_2$ -2-фенил-3-гидроксихромен в ацетонитриле при 25°C. Выполнено моделирование влияния случайного шума в первичных экспериментальных данных на погрешность определения констант комплексообразования.

В последнее время возрос интерес к реакциям комплексообразования с участием катионов металлов (Me^{z+})



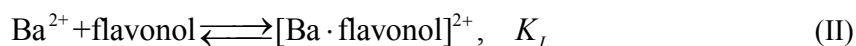
с лигандами L , образующими комплексы с известной стехиометрией (чаще всего 1:1) и меняющими свои оптические свойства в результате реакции комплексообразования [1-4]. Это открывает возможность использовать такие лиганды в качестве фотохимических датчиков (фотоиндикаторов) на ионы Me^{2+} при их качественном и количественном определении. К числу наиболее привлекательных лигандов-фотоиндикаторов можно отнести производные 3-гидроксифлавона



благодаря сочетанию специфических спектральных свойств и подобию фрагментам природных биологических субстратов [2]. При этом в качестве исходных солей, содержащих катионы Me^{2+} , используют обычно перхлораты, а в качестве растворителя ацетонитрил [2-4], что обеспечивает индифферентность аниона в реакциях комплексообразования и полярность среды, близкую к таковой в биологических объектах.

Одним из наиболее чувствительных свойств электролитного раствора к изменению концентрации и/или размера заряженных частиц является электропроводность, что открывает возможность для успешного применения кондуктометрии при изучении реакций комплексообразования [5, 6].

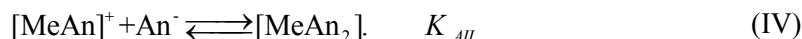
В настоящей работе на примере реакции



в ацетонитриле доказана возможность надежного определения константы комплексообразования (K_L) с учетом *a*) коэффициентов активности заряженных частиц в растворе и *б*) межионной ассоциации между катионом и анионом исходной соли.

Обоснование методики кондуктометрического определения константы комплексообразования. В идеале, благодаря тому, что в результате реакции I *a*) изменяется концентрация ионов Me^{z+} , *б*) появляются новые частицы $[MeL]^{z+}$, проводимость которых отличаются от таковых для простого катиона, появляется возможность определения констант комплексообразования K_L по результатам экспериментального исследования зависимости эквивалентной электропроводности как функции концентрации соли и лиганда. При этом необходимо учесть возможную межионную ассоциацию в соответствии с уравнениями III и IV:





В настоящее время в рамках статистической механики предложено строгое теоретическое выражение, связывающее Λ_{eq} с равновесными концентрациями заряженных частиц в растворе:

$$\Lambda_{eq}^{theor}(c^{st}, c_L^{st}, A) = \frac{1}{c^{st}} \sum_{j=1}^s c_j \cdot f(I, \lambda_1^0, \dots, \lambda_s^0, R), \quad (1)$$

где c^{st} – стехиометрическая (общая) концентрация соли, c_L^{st} – стехиометрическая концентрация лиганда, I – ионная сила, $\lambda_1^0, \dots, \lambda_s^0$ – предельные эквивалентные проводимости всех заряженных частиц в растворе, R – параметр наибольшего сближения ионов. Связь между равновесными и стехиометрическими концентрациями частиц задается уравнениями материального баланса и закона действующих масс с учетом коэффициентов активности [7].

В итоге, физико-математическая модель предполагает наличие следующего набора искомых параметров:

$$A = (\lambda_1^0, \dots, \lambda_s^0, \lg K_{AI}, \lg K_{All}, \lg K_L, R). \quad (2)$$

С учетом модификаций, предложенных в [8] с использованием условного числа переноса для простого катиона, ($t^+(\frac{1}{2}\text{Me}^{2+})$), вектор искомых параметров приобретает следующий вид

$$A = (\Lambda^0(\frac{1}{2}\text{MeAn}_2), \lambda^0(\text{MeAn}^+), \lambda^0(\frac{1}{2}\text{MeL}^{2+}), \lg K_{AI}, \lg K_{All}, \lg K_L, t^+(\frac{1}{2}\text{Me}^{2+}), R). \quad (3)$$

Отыскание вектора искомых параметров производили путем минимизации суммы квадратов отклонений

$$Q = \sum_{k=1}^K \sum_{n=1}^N [\Lambda_{eq,k,n}^{exp} - \Lambda_{eq,k}^{theor}(c_k^{st}, c_{L,n}^{st}; A)]^2 \Rightarrow \min \quad (4)$$

с использованием метода деформируемого многогранника Нелдера-Мида [9].

Редуцирование вектора искомых параметров. К сожалению, надежное определение одновременно всех параметров (ур. 3) при разумном количестве экспериментальных точек является достаточно трудной задачей. Отметим, что часть искомых параметров может быть определена из независимого кондуктометрического эксперимента по концентрационной зависимости эквивалентной электрической проводимости соли в соответствующем растворителе без добавления лиганда [8]. Тогда найденные величины $\Lambda^0(\frac{1}{2}\text{MeAn}_2)$, $\lambda^0(\text{MeAn}^+)$, $\lg K_{AI}$, $\lg K_{All}$, $t^+(\frac{1}{2}\text{Me}^{2+})$, R (или часть из них) могут быть использованы как известные при обработке кондуктометрических данных для определения константы комплексообразования (ур. 3).

Результаты эксперимента и их обсуждение. Апробация предложенной методики выполнена на примере системы $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 - 2\text{-фенил-3-гидрокси}x\text{ромон}$ в ацетонитриле при 25°C. С этой целью выполнено два независимых кондуктометрических эксперимента, как это описано выше. Соответствующие первичные данные приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Первичные данные по электрической проводимости $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ в ацетонитриле при 25°C.

Величины c_{eq}^{st} даны в моль/дм³, Λ_{eq} – в См·см²/моль

№ п/п	$c_{eq}^{st} \cdot 10^4$	Λ_{eq}	№ п/п	$c_{eq}^{st} \cdot 10^3$	Λ_{eq}
1	6.6621	169.41	14	3.3988	131.85
2	10.2228	162.54	15	3.4986	129.74
3	11.1618	159.74	16	3.5818	129.17
4	12.1020	157.94	17	3.5888	130.40
5	12.1271	159.01	18	3.7612	129.78
6	13.4459	155.74	19	3.8303	127.73
7	14.6401	154.80	20	3.9601	128.09
8	24.2662	139.23	21	4.0144	126.49
9	28.1896	135.08	22	4.1376	127.48
10	30.3510	133.16	23	4.2591	125.02
11	31.0012	133.86	24	4.3513	125.89
12	32.4528	132.84	25	4.5574	124.67
13	32.5056	131.58			

Таблица 2. Первичные данные по электрической проводимости системы $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ – 2-фенил-3-гидроксихромон – ацетонитрил при 25°C. Эквивалентная концентрация соли (c_{eq}^{st}) и молярная концентрация лиганда (c_L^{st}) даны в моль/дм³, Λ_{eq} – в См·см²/моль

№ п/п	$c_{eq}^{st} \cdot 10^4$	$c_L^{st} \cdot 10^4$	Λ_{eq}	№ п/п	$c_{eq}^{st} \cdot 10^3$	$c_L^{st} \cdot 10^4$	Λ_{eq}
1	5.5955	52.260	169.03	16	3.1822	35.360	129.74
2	5.6140	89.220	168.53	17	3.1872	88.947	128.50
3	5.6935	36.010	168.82	18	3.2012	72.338	128.94
4	5.9238	72.040	167.72	19	4.2755	1.9682	125.37
5	6.1209	17.206	168.48	20	4.4357	17.470	123.08
6	6.1796	1.8726	171.11	21	4.4713	52.401	121.00
7	18.450	89.265	141.98	22	4.4917	88.871	119.96
8	18.600	72.447	142.21	23	4.5371	35.486	120.32
9	18.613	35.406	142.18	24	4.6979	72.118	118.69
10	18.860	53.027	142.28	25	5.7349	17.124	116.55
11	20.507	17.218	142.73	26	5.7474	2.0097	118.11
12	20.616	1.9837	143.37	27	5.8148	89.332	113.32
13	30.197	2.0119	134.12	28	5.8577	52.085	113.94
14	30.349	17.212	132.92	26	5.8724	36.086	114.40
15	31.426	51.896	129.81	30	5.9374	71.940	113.08

По результатам обработки кондуктометрических данных в системе $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ – ацетонитрил установлено, что межионная ассоциация по второй ступени является статистически незначимой (таблица 3).

Таблица 3. Результаты обработки кондуктометрических данных $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ в ацетонитриле при 25°C. Величины $\Lambda^0(\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2)$, $\lambda^0(\text{BaClO}_4^+)$ и σ_Λ даны в См·см²/моль, константы ассоциации – в дм³/моль, R – в п.м.

$t, ^\circ\text{C}$	$\Lambda^0(\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2)$	$\lambda^0(\text{BaClO}_4^+)$	$\lg K_{AI}$	$\lg K_{AII}$	$t^+(\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+})$	R	σ_Λ
25.00	210±4	40±35	2.687±0.002	1.00±1218.04	0.51±0.01	934	1.02
25.00	210±1	40±6	2.69±0.02	–	0.51±0.01	934	0.99

При обработке экспериментальных данных для системы с лигандом значения $\lambda^0(\text{BaClO}_4^+)$ и $t^+(\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+})$ были взяты из таблицы 3 и не оптимизировались, а $\Lambda^0(\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2)$ и $\lg K_{AI}$ – оставлены как искомые параметры для дополнительной проверки. В этом случае оптимизация проводилась по 4-м искомым параметрам

$$A = (\Lambda^0(\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2), \lambda^0(\frac{1}{2}\text{BaL}^{2+}), \lg K_{AI}, \lg K_L). \quad (5)$$

Результаты обработки представлены в таблице 4.

Таблица 4. Результаты обработки кондуктометрических данных для системы $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ – 2-фенил-3-гидроксихромон – ацетонитрил при 25°C. Величины $\Lambda^0(\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2)$, $\lambda^0(\text{BaClO}_4^+)$ и σ_Λ даны в См·см²/моль, константы ассоциации – в дм³/моль.

$t, ^\circ\text{C}$	$\Lambda^0(\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2)$	$\lambda^0(\frac{1}{2}\text{BaL}^{2+})$	$\lg K_{AI}(\text{BaClO}_4^+)$	$\lg K_L(\text{BaL}^{2+})$	σ_Λ
25.00	209±1	26±3	2.70±0.02	1.19±0.08	0.96

Во всех случаях в качестве теоретического уравнения (1) использовали уравнение Ли-Уитона для несимметричных, сложноассоциированных и смешанных электролитов [10-12], а для коэффициентов активности – второе приближение Дебая-Хюккеля. Растворитель характеризовался двумя параметрами – вязкостью и диэлектрической проницаемостью, равными таковым для чистого ацетонитрила ($\epsilon=35.960$, $\eta=3.426$ сП соответственно) при 25°C [13]. Все расчеты проводили с комбинацией термов $V_j^{(2)} = 0$ и $C_p^v = 0$ уравнения Ли-Уитона, рекомендованной Петтибриджем для сред со средним значением диэлектрической проницаемости [14].

Следует особо подчеркнуть, что учет процесса ассоциации и коэффициентов активности ионов приводит к значительному изменению значения константы комплексообразования, определенной в работе [2] спектральным методом ($\lg K_L(\text{BaL}^{2+})=0.76\pm 0.10$).

Моделирование влияния случайных погрешностей в экспериментальных данных на погрешность определения искомых параметров. Для проверки предложенной методики определения константы комплексообразования и ее достоверности нами были выполнены модельные расчеты, целью которых был анализ влияния случайного шума на погрешности оптимизируемых величин.

Для удобства начальные приближения для K_{AI} , K_L , предельных эквивалентных проводимостей и числа переноса были округлены до десятых, исходя из данных для системы $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ – 2-фенил-3-гидроксихроном – ацетонитрил при 25°C: $\Lambda^0(\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2)=210.00$ См·см²/моль, $\lambda^0(\text{BaClO}_4^+)=40.00$ См·см²/моль, $\lambda^0(\frac{1}{2}\text{BaL}^{2+})=30.00$ См·см²/моль, $t^+(\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+})=0.51$, $\lg K_{AI}=2.70$, $\lg K_L=1.20$, $R=900$ пм.

Обработка модельных данных. Исходя из этих значений, были рассчитаны теоретические значения (без погрешностей) эквивалентной молярной проводимости растворов в концентрационном интервале $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ – $5.6\cdot 10^{-4}$ – $5.9\cdot 10^{-3}$ экв-моль/дм³ и 2-фенил-3-гидроксихронома – $2.0\cdot 10^{-4}$ – $8.0\cdot 10^{-3}$ моль/дм³ (всего 30 точек). После этого к ним был добавлен случайный шум, распределенный по нормальному закону с уровнем 0.01, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 и 1.0%. Затем была произведена минимизация суммы квадратов отклонений. Оптимизация проводилась по четырем параметрам, по соображениям, описанным ранее, и по шести, для анализа влияния расширения вектора искомых параметров на погрешности искомых величин и дисперсию аппроксимации. В обоих случаях параметр наибольшего сближения R был зафиксирован.

Наборы оптимальных решений для каждого уровня случайного шума представлены в таблицах 5 и 6 для четырех и шести оптимизируемых параметров, соответственно.

Таблица 5. Результаты оптимизации модельных данных по 4-м параметрам

Шум, %	$\Lambda^0(\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2)$	$\lambda^0(\frac{1}{2}\text{BaL}^{2+})$	$\lg K_{AI}$	$\lg K_L$	σ_Λ
0.01	210.04±0.02	30.03±0.08	2.7004±0.0001	1.2012±0.0005	0.013
0.1	209.8±0.3	30±2	2.698±0.004	1.19±0.03	0.16
0.2	210.2±0.4	30±2	2.701±0.005	1.230±0.009	0.36
0.3	210.2±0.5	30±3	2.701±0.006	1.24±0.02	0.52
0.4	211.4±0.5	31±4	2.717±0.006	1.25±0.05	0.41
0.5	210±1	30±11	2.70±0.02	1.1±0.1	0.70
0.6	209±1	29±7	2.69±0.01	1.19±0.07	0.84
1.0	210±2	30.16±0.03	2.71±0.01	1.1±0.1	1.32

Таблица 6. Результаты оптимизации модельных данных по 6-ти параметрам

Шум, %	$\Lambda^0(\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2)$	$t^+(\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+})$	$\lambda^0(\text{BaClO}_4^+)$	$\lambda^0(\frac{1}{2}\text{BaL}^{2+})$	$\lg K_{AI}$	$\lg K_L$	σ_Λ
0.01	210.04±0.02	0.5099±0.0001	40.012±0.007	30.0±0.2	2.7006±0.003	1.201±0.002	0.011
0.1	209.4±0.2	0.517±0.002	39.58±0.04	30±2	2.684±0.003	1.17±0.03	0.16
0.2	210.0±0.6	0.511±0.006	40±3	30±3	2.70±0.01	1.22±0.02	0.36
0.3	210.1±0.8	0.512±0.006	40±1	30±1	2.70±0.01	1.24±0.04	0.53
0.4	211.8±0.5	0.505±0.006	40.70±0.04	29±4	2.728±0.008	1.24±0.05	0.42
0.5	210.2±0.9	0.505±0.009	40±5	31±11	2.71±0.02	1.1±0.1	0.73
0.6	210±1	0.50±0.01	41.5±0.4	30±10	2.72±0.02	1.2±0.1	0.87
1.0	212±2	0.48±0.02	43±1	26±20	2.77±0.03	1.1±0.3	1.35

Анализ результатов, представленных в таблицах 5 и 6, позволяет сформулировать следующие закономерности.

1. Расширение вектора искомых параметров с 4-х до 6-ти приводит к незначительному увеличению дисперсии аппроксимации и погрешностей искомых величин.
2. Увеличение количества искомых параметров в меньшей степени сказывается на погрешности определения $\Lambda^0(\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2)$ и в большей на $\lambda^0(\frac{1}{2}\text{BaL}^{2+})$, $\lg K_{AI}$ и $\lg K_L$.
3. Коэффициент передачи случайной погрешности от первичных экспериментальных данных к погрешности определения констант комплексообразования в независимости от количеств-

ва искомым параметров составляет в среднем 0.1. К примеру, при уровне случайного шума в первичных данных в 0.1% погрешность в определении $\lg K_L$ составляет порядка 0.01. Сопоставление дисперсий аппроксимации и погрешности в определении величины $\lg K_L$ в реальном (таблица 4) и в модельном (таблица 5) экспериментах позволяет сделать вывод, что уровень случайного шума в реальном эксперименте не превышает 0.6%. При таком уровне случайного шума, как это видно из таблиц 5 и 6, абсолютная погрешность в определении величины $\lg K_L$ не превышает 0.01 шкалы рК.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Морозу В. В. за помощь в подготовке реактивов и Рошалу А. Д. за плодотворные дискуссии по теме настоящего исследования.

Литература

1. Feofanov A., Ianoul A., Gromov S., Fedorova O., Alfimov M., Nabiev I. J. Phys. Chem. B. 1997. Vol. 101. P. 4077.
2. Roshal A. D., Grigorovich A. V., Doroshenko A. O., Pivovarenko V. G., Demchenko A. P. J. Phys. Chem. 1998. Vol. 102. P. 5907.
3. Roshal A. D., Grigorovich A. V., Doroshenko A. O., Pivovarenko V. G., Demchenko A. P. J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry. 1999. Vol. 127 P. 89.
4. Munoz A., Roshal A. D., Richelme S., Leroy E., Claparols C., Grigorovich A. D., Pivovarenko V. G. Russian J. Gen. Chem. 2004. Vol. 74. No.3. P. 438.
5. D'Aprano A., Vicens J., Asfari Z., Salomon M., Iammarino M. J. Solut. Chem. 1996. Vol. 25. No. 10. P. 955.
6. D'Aprano A., Sesta B. J. Phys. Chem. 1987. Vol. 91. No. 9. P. 2415.
7. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Журн. общей химии. 1989. Т. 59. № 7. С. 1633.
8. Калугин О.Н., Отрошко Н.А., Вьюнник И.Н. Электрохимия. 2004. Т. 40. № 7. С. 830.
9. Форсайт Дж., Малькольм М., Модлер К. Машинные методы математических вычислений. М.: Мир. 1980. 280с.
10. Lee W.H., Wheaton R.J. J. Chem. Soc. Faraday Trans, II. 1978. Vol. 74. No. 4. P. 743.
11. Lee W. H., Wheaton R. J. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. Vol. 74. No 8. P. 1456.
12. Lee W. H., Wheaton R. J. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1979. Vol. 75. No 8. P. 1128.
13. Barthel J., Wachter R., Gores H.-J. Modern aspects of electrochemistry. No. 13. New York: Plenum Press. 1979. P. 1.
14. Pethibridge A. D. Pure&Appl. Chem. 1986. Vol. 58. No. 8. P. 1163.

Поступила в редакцию 13 августа 2007 г.

Kharkov University Bulletin. 2007. №770. Chemical Series. Issue 15(38). V.N.Ageenko, O. N. Kalugin. About reliability of conductometric determination of constants of complexation in solutions of double charged metals in non-aqueous solvents.

The method of determination of constants of formation $[MeL]^{2+}$ complexes have been proposed by using results of conductometric experiment. The method have been tested succsesfully for the system $Ba(ClO_4)_2$ -3-hydroxyflavone in acetonitrile at 25°C. The simulation of influence of statistical noise on primary experimental data on the error of determination of constants of the complexation has been carried out.