

КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ ПРОИЗВЕДЕНИЯМИ РАСТВОРИМОСТИ

Стецук Василий Васильевич

доцент, кандидат химических наук

Лыков Андрей Сергеевич

магистрант

Цыбулько Валерий Андреевич

доцент, кандидат физико-математических наук

Донецкий национальный университет, Украина, г. Донецк

CORRELATION BETWEEN SOLUBILITY PRODUCTS

Stetsyk Vasily

associate Professor, Candidate of Chemistry

Lykov Andrey

undergraduate

Tsybulko Valery

associate Professor, candidate of physical and mathematical sciences

Donetsk national university, Ukraine, Donetsk

АННОТАЦИЯ

С применением математической компьютерной программы выявлена корреляция между показателями произведений растворимости малорастворимых соединений. Найдены корреляционные зависимости между соединениями с аналогичными анионами и между соединениями с аналогичными катионами.

ABSTRACT

With the use of a mathematical computer program revealed a correlation between the indicators of the solubility of poorly soluble compounds. Correlations between compounds with similar anions and between compounds with similar cations are found.

Ключевые слова: произведения растворимости, корреляция произведений растворимости, расчет произведений растворимости.

Keywords: solubility product, correlation of solubility products, calculation of solubility products.

Введение. В справочной литературе в настоящее время присутствует большой дефицит численных значений констант ионных равновесий в гомогенных и гетерогенных системах, много пробелов наблюдается даже для учтенных в справочниках соединений (для констант ступеней). Дефицит будет иметь место и в дальнейшем, поскольку константы ионных равновесий новых соединений обычно экспериментально измеряют далеко не сразу после получения соединений. Поэтому теоретическая оценка значений констант ионных равновесий также важна для пополнения базы данных. Одним из реально возможных методов такой оценки для ряда соединений является выявление корреляционных зависимостей.

Корреляции между константами устойчивости комплексов (точнее, между их логарифмами) исследовали и выявляли в ряде работ, например [1, 2]. Линейные корреляции между логарифмами констант устойчивости являются частным случаем правила линейности свободных энергий, детально изложенным в работе [3], а также на методах сравнительного расчета физико-химических свойств, обобщенных в работе [4]. В работе [5] приведены и обобщены ряд корреляций и впервые в научно-методической литературе корреляционные уравнения приведены в справочных таблицах наряду с экспериментальными значениями констант устойчивости комплексов.

В опубликованных работах убедительно показана возможность корреляций между логарифмами констант устойчивости комплексов. Приведены некоторые закономерности, позволяющие провести успешную корреляцию, приведено ряд аналогичных комплексообразователей и ряд лигандов, с участием которых возможна успешная корреляция.

Количественная корреляция между константами ионных равновесий в гетерогенных системах в литературе систематически не представлена. По-видимому это связано с большей сложностью таких гетерогенных систем по сравнению с гомогенными. В гетерогенных системах малорастворимое соединение в зависимости от условий нередко может образовывать разные кристаллические решетки, степень дефектности кристаллов также зависит от условий. В некоторых системах равновесие между фазами не устанавливается очень долго, разница в значениях произведений растворимости осадков свежесоздаваемых и состарившихся может составлять несколько порядков [6]. Очевидно, если измерения констант ионных равновесий провести в разных состояниях одного и того же соединения, то значения констант ионных равновесий в гетерогенной системе могут заметно различаться. Для построения корреляций предпочтительно брать данные в термодинамически устойчивых состояниях. По-видимому, это весомая причина (наряду с разными методами измерений), объясняющая заметное различие в значениях одних и тех же констант ионных равновесий, полученных экспериментально разными авторами. И в то же время существует большой дефицит констант ионных равновесий в гетерогенных системах, особенно с участием сравнительно редких и дорогостоящих элементов, который экспериментально восполняется лишь с отставанием.

Целью данной статьи является исследовать возможность установления корреляций между произведениями растворимости (точнее, между показателями произведений растворимости $p_{PP} = -\lg PP$), установить закономерность составления вероятных пар ионов, между соединениями которых возможна корреляция.

Изложение основного материала исследования

Отбор данных для проведения корреляции. Выборка данных для корреляции должна быть представительной, т. е. при дальнейшем значительном увеличении количества данных характеристики корреляции не должны изменяться с заданной точностью.

При всех видах статобработки принято удалять данные, считающиеся недостоверными. При обработке данных по рПР без удаления некоторых данных также не обойтись. Приведем примеры, подтверждающие это. Для рПР ортофосфата бария приводят значения 29.80 [8, с. 290], а в других справочниках 38.22 [7, с. 601]. Для рПР вольфрамата бария приводят значения 19.70 [8. с. 291] и 8.74 [7, с. 601]. Ясно, что по крайней мере одно из этих пар значений содержит грубую ошибку. Но для выявления недостоверных данных (и соединений со специфическим взаимодействием катиона с анионом) нужен специальный механизм отсеивания. Мы будем удалять из окончательной зависимости точки, если они отклоняются от зависимости более, чем на 3 стандартных отклонения $3S$, как это было предложено ранее в работе [9] при построении корреляций между константами устойчивости комплексов.

Корреляция между рПР малорастворимых соединений с аналогичными анионами. Аналогия между соединениями серы и селена на качественном уровне общеизвестна, очень плохо растворимым сульфидам обычно соответствуют еще менее растворимые селениды, но данных по произведениям растворимости сульфидов в литературе больше, чем по селенидам. Поэтому количественная корреляционная зависимость между рПР малорастворимых селенидов и сульфидов полезна и вполне вероятна. На рис. 1 приведена зависимость показателя произведения растворимости малорастворимых селенидов от показателя произведения растворимости сульфидов. Количественная корреляционная зависимость этих величин выражается уравнением

$$pPP(A_mSe_n) = 3.9 + 1.12pPP(A_mS_n) \quad (1)$$

Эта зависимость характеризуется стандартным отклонением $S = 5.0$ и коэффициентом корреляции $r = 0.98$.

Данных по произведениям растворимости теллуридов в литературе значительно меньше, чем по сульфидам и телуридам. Поэтому количественная зависимость рПР теллуридов от рПР селенидов или сульфидов на основе их известной аналогии будет полезной. На рис. 2 приведена зависимость рПР малораст-

воримых теллуридов от рПР сульфидов. Количественная корреляционная зависимость выражается уравнением

$$\text{рПР}(A_m\text{Te}_n) = 6.5 + 1.18\text{рПР}(A_m\text{S}_n) \quad (2)$$

Эта зависимость характеризуется стандартным отклонением $S = 6.5$ и коэффициентом корреляции $r = 0.97$. При построении зависимости (2) из выборки данных была удалена точка, соответствующая значениям рПР сульфида 8.52 и теллурида 40.35 Γ^+ [7, с. 614], поскольку ее отклонение от корреляционной зависимости превышает $3S$.

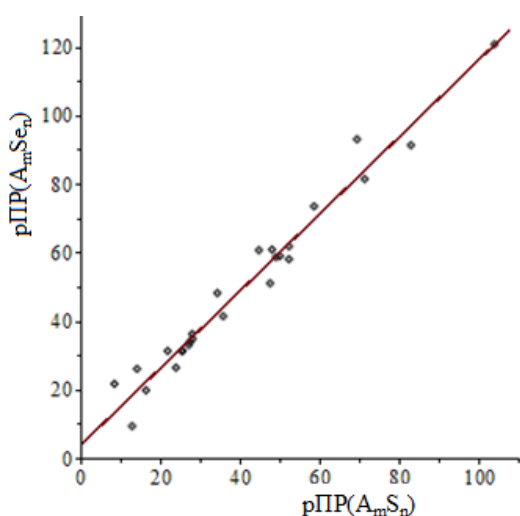


Рис. 1. Зависимость рПР селенидов от рПР сульфидов

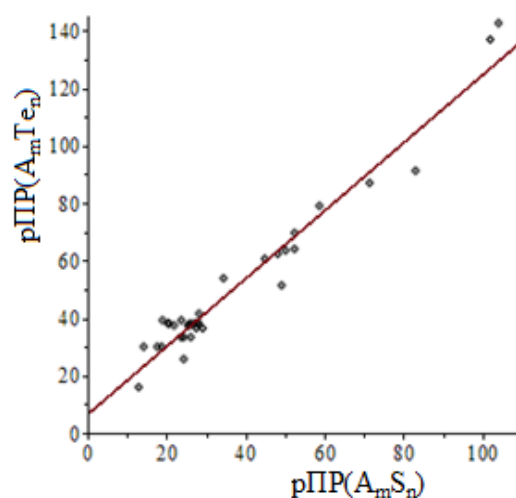


Рис. 2. Зависимость рПР теллуридов от рПР сульфидов

Сочетанием уравнений (1) и (2) можно получить количественную зависимость $\text{рПР}(A_m\text{Te}_n)$ от $\text{рПР}(A_m\text{Se}_n)$. Такую же зависимость можно получить, изучив непосредственно корреляцию между этими величинами (характеристики $r = 0.989$ и $S = 4.2$):

$$\text{рПР}(A_m\text{Te}_n) = -1.1 + 1.11\text{рПР}(A_m\text{Se}_n) \quad (3)$$

Нами также выявлена хорошая корреляция между рПР некоторых других малорастворимых солей, образованных аналогичными анионами. Качественная и полуколичественная корреляция между произведениями растворимости малорастворимых хлоридов, бромидов и иодидов довольно очевидна, но для каждой пары этих солей существует и хорошая количественная корреляция. На ос-

нове данных из работ [6, 7, 10] выявлена хорошая корреляционная зависимость между бромидами и йодидами:

$$pPP(ABr_n) = - 1.1 + 0.80pPP(AI_n) \quad (4)$$

с высокими характеристиками $S = 0.8$ и $r = 0.996$.

Зависимость между pPP хлоридов и йодиидов выражается уравнением

$$pPP(ACl_n) = 0.12 + 0.56pPP(AI_n) \quad (5)$$

и сопровождается характеристиками $S = 1.0$ и $r = 0.987$.

Корреляция между pPP малорастворимых соединений с аналогичными катионами также встречается. Мы исследовали корреляцию этого типа на примере соединений одновалентных меди, серебра и золота, для которых аналогия свойств соединений на качественном уровне довольно известна. На рис. 3 представлена зависимость pPP малорастворимых соединений золота (I) от pPP соединений серебра (I). При этом точка с данными [8, с. 288] по $pPP(MeCN)$, была исключена из корреляции, поскольку ее отклонение от найденной зависимости превышает $3S$. Корреляционная зависимость выражается уравнением

$$pPP(Au_mA) = 0.46 + 1.40pPP(Ag_mA) \quad (6)$$

с характеристиками $S = 1.2$ и $r = 0.98$. При построении этой зависимости мы были вынуждены использовать и значения pPP , относящиеся к температуре $20^{\circ}C$ [8, с. 281] вместо стандартной $25^{\circ}C$, но тем не менее корреляционную зависимость можно считать вполне удовлетворительной.

На рис. 4 приведена зависимость pPP малорастворимых соединений меди (I) от pPP соединений серебра (I). Эта корреляция выражается уравнением

$$pPP(Cu_mA) = - 1.49 + 0.97pPP(Ag_mA) \quad (7)$$

Корреляция (7) сопровождается характеристиками $S = 3.3$ и $r = 0.989$.

Очевидно, сочетанием уравнений (6) и (7) легко получить корреляционную зависимость между $pPP(Au_mA)$ и $pPP(Cu_mA)$.

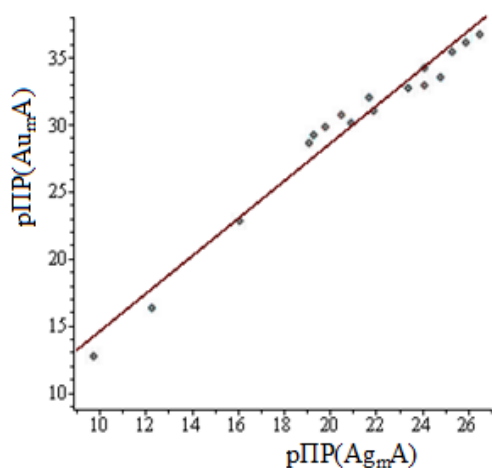


Рис. 3. Зависимость pPP соединений $Au(I)$ от pPP соединений $Ag(I)$

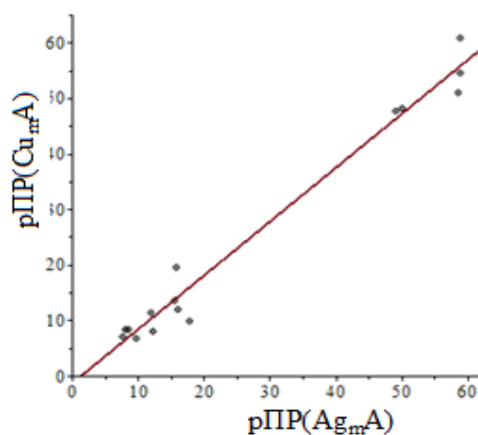


Рис. 4. Зависимость pPP соединений $Cu(I)$ от pPP соединений $Ag(I)$

Заключение. Невзирая на дополнительные сложности в гетерогенных системах с ионными равновесиями по сравнению с гомогенными системами вполне удовлетворительные корреляции между pPP малорастворимых соединений, образованных подходящими парами анионов (или катионов), существуют. Найденные корреляционные зависимости позволяют значительно расширить базу данных по произведениям растворимости исследованных групп соединений. Выявление корреляций осложняется как неоднозначностью в состоянии твердой фазы, так и присутствием в литературе явно недостоверных данных. Приведенные наблюдения показывают, что лучшие корреляции имеют место между соединениями не только с аналогичными анионами (или катионами), но и в случае, когда растворимости пар соединений не очень сильно различаются.

Список литературы:

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. Винокуров, Е.Г. Прогнозирование констант устойчивости комплексов хрома (III) и хрома (II) / Е.Г. Винокуров, В.В. Бондарь // Журнал координационной химии. –2003.–Т. 29.–№ 1, С. 71-77.
3. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций / В. А. Пальм.– Л.: Химия, 1977. – 360 с.
4. Карапетьянц М. Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств / М. Х. Карапетьянц.– М.: Ленанд, 2014. – 408 с.
5. Стецик В. В. Расчет и анализ ионных равновесий в аналитической химии / В. В. Стецик.– Харьков: ФЛП Мезина В. В., 2017.– 213 с.
6. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье.– М.: Химия, 1989.– 448 с.
7. Лидин Р. А. Константы неорганических веществ: справочник / Р. А. Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочко; под ред. Р. А. Лидина.– М.: Дрофа, 2006.– 685 с.
8. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов / Под ред. С. А. Симановой.– С.-Пб.: АНО НПО «Профессионал», 2004.– 998 с.
9. Стецик В. В. Корреляция между константами устойчивости комплексных соединений / В. В. Стецик // Европейский журнал аналитической и прикладной химии.– 2016.– № 1, С. 3-8.
10. Волков А. И. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский.– Минск: Современная школа, 2005.– 608 с.

References:

1. Proskurnin M. A. Korreljácii konstant ustojchivosti kompleksnyh soedinenij, najdennyh pri pomoshhi termolinzovoj spektrometrii / M. A. Proskurnin, M. Ju. Kononec, V. V. Chernysh // Vestnik Moskovskogo un-ta.– Serija 2. Himija.– 2004.– Т. 45, № 1.– pp. 51– 57 (In Russian).

2. Vinokurov, E.G. Prognozirovanie konstant ustojchivosti kompleksov hroma (III) i hroma (II) / E.G. Vinokurov, V.V. Bondar' // Zhurnal koordinacionnoj himii. – 2003.–T. 29.–№ 1, pp. 71-77 (In Russian).
3. Pal'm V. A. Osnovy kolichestvennoj teorii organicheskikh reakcij / V. A. Pal'm.– L.: Himija, 1977. – 360 p. (In Russian).
4. Karapet'janc M. H. Metody sravnitel'nogo rascheta fiziko-himicheskikh svojstv / M. H. Karapet'janc.– M.: Lenand, 2014. – 408 p. (In Russian).
5. Stetsyk V. V. Raschet i analiz ionnyh ravnovesij v analiticheskoj himii / V. V. Stetsyk.– Har'kov: FLP Mezina V. V., 2017.– 213 p. (In Russian).
6. Lur'e Ju. Ju. Spravochnik po analiticheskoj himii / Ju. Ju. Lur'e.– M.: Himija, 1989.– 448 p. (In Russian).
7. Lidin R. A. Konstanty neorganicheskikh veshhestv: spravochnik / R. A. Lidin, L. L. Andreeva, V. A. Molochko; pod red. R. A. Lidina.– M.: Drofa, 2006.– 685 p. (In Russian).
8. Novyj spravochnik himika i tehnologa. Himicheskoe ravnovesie. Svojstva rastvorov / Pod red. S. A. Simanovoj.– S.-Pb.: ANO NPO «Professional», 2004.– 998 p. (In Russian).
9. Stetsyk V. V. Korreljacija mezhdru konstantami ustojchivosti kompleksnyh soedinenij / V. V. Stetsyk // Evropejskij zhurnal analiticheskoj i prikladnoj himii.– 2016.– № 1, pp. 3-8 (In Russian).
10. Volkov A. I. Bol'shoj himicheskij spravochnik / A. I. Volkov, I. M. Zharskij.– Minsk: Sovremennaja shkola, 2005.– 608 p. (In Russian).