

УДК 546.492+547.466

О.Н. Логинова, С.В. Полянская

**Влияние ионной силы на константу устойчивости монотиокарбамидного комплекса свинца (II)**

Соли, прибавляемые для поддержания постоянной ионной силы, могут по-разному влиять на величину разного типа констант. Общим признаком, однако, является то, что при вариации природы и концентрации таких солей происходит изменение коэффициентов активности и, следовательно, зависящие от концентрации константы равновесия тоже изменяются. В то же время во всех термодинамических справочниках общепринятым стандартным состоянием остается гипотетический одномолярный раствор, в связи с чем пересчет термодинамических характеристик к этому состоянию является весьма желательным. Один из возможных путей решения поставленной задачи основывается на следующих соображениях. Записывают уравнение Васильева [1] для двух растворов с ионной силой  $I=1$  и  $I=2$ . После почленного вычитания и несложных преобразований получают

$$\lg \beta_0 = \lg \beta_c - \Delta z^2 A_j \left( \frac{I^{1/2}}{1 + 1.6I^{1/2}} - 0.05I \right) + \delta I, \quad (1)$$

где  $\delta = \lg \beta_c^1 - \lg \beta_c^2$ .

Для расчета термодинамической константы устойчивости по уравнению (1), кроме  $\lg \beta_c$ , необходимо также знать изменение  $\beta_c$  при переходе от ионной силы 1 к ионной силе 2, которое существенно зависит от свойств реагирующей системы и среды.

Целью работы являлось спектрофотометрическое определение концентрационных констант устойчивости монотиокарбамидных комплексов свинца (II) при  $I = 0,5; 1,0; 2,0M$ , создаваемых растворами перхлората натрия и магния, а также последующий расчет термодинамической константы устойчивости по урав-

нению Васильева и нахождение параметра  $\delta$ . Изучение комплексообразования свинца (II) с тиокарбамидом проводили на приборе Specord UV VIS при длинах волн  $\lambda = 260, 270$  нм, длина кюветы – 1 см, температура – 298 К. В работе использовались только калиброванные колбы и пипетки, поэтому предельная погрешность приготовления растворов по любому реактиву не превышала 1%. В дальнейшем в таблице в качестве ошибок параметров были указаны величины стандартных отклонений. Рабочие растворы содержали постоянную концентрацию тиокарбамида ( $1,10 \cdot 10^{-4}M$ ) и переменную концентрацию ионов свинца (II) в каждой серии измерений [2]. В качестве растворов сравнения использовали растворы, состав которых аналогичен спектрофотометрируемому, но без тиокарбамида. Отсутствие смещения максимума поглощения с изменением концентрации свинца (II) свидетельствовало о существовании в растворах только моноядерных комплексов. Расчет констант устойчивости осуществляли методом Мак-Коннелла-Дэвидсона по уравнению:

$$\frac{C_{Pb(II)} \cdot C_{Thio}}{\Delta D} = \frac{1}{\beta_c \Delta \varepsilon} + \frac{(C_{Pb(II)} + C_{Thio})}{\Delta \varepsilon}, \quad (2)$$

где  $C_{Pb(II)}$  – аналитическая концентрация свинца (II);

$C_{Thio}$  – аналитическая концентрация тиокарбамида;

$\beta_c$  – константа устойчивости соответствующего монотиокарбамидного комплекса;

$\Delta \varepsilon$  – молярный коэффициент экстинкции монотиокарбамидного комплекса свинца (II),

$$\Delta D = D_{\text{компл.}} - D_{Pb(II)} - D_{Thio}.$$

Экспериментальные данные зависимости изменения оптической плотности  $\Delta K$  от длины

Таблица 1

Результаты спектрофотометрических измерений при исследовании образования монотиокарбамидного комплекса свинца (II) в присутствии  $NaClO_4$  и  $Mg(ClO_4)_2$

$C_{Pb(II)}, M$	$\Delta D, NaClO_4$						$\Delta D, Mg(ClO_4)_2$					
	$I = 0,5 M$		$I = 1,0 M$		$I = 2,0 M$		$I = 0,5 M$		$I = 1,0 M$		$I = 2,0 M$	
	$\lambda = 260$	$\lambda = 270$	$\lambda = 260$	$\lambda = 270$	$\lambda = 260$	$\lambda = 270$	$\lambda = 260$	$\lambda = 270$	$\lambda = 260$	$\lambda = 270$	$\lambda = 260$	$\lambda = 270$
0,076	0,248	0,238	0,250	0,242	0,250	0,243	0,249	0,238	0,251	0,244	0,249	0,235
0,115	0,249	0,243	0,251	0,245	0,252	0,247	0,244	0,253	0,233	0,252	0,236	0,249
0,153	0,251	0,248	0,251	0,253	0,252	0,253	0,238	0,234	0,239	0,239	0,241	0,247
0,192	0,252	0,262	0,252	0,257	0,253	0,262	0,222	0,238	0,238	0,223	0,238	0,235

Логарифмы констант устойчивости монотиокарбамидного комплекса свинца (II) при 298К и разных ионных силах раствора

Фоновый электролит	lg $\beta_c$ при различных ионных силах				Параметр ?
	0	0,5	1,0	2,0	
NaClO <sub>4</sub>	4,89±0,02	5,02±0,02	5,04±0,02	5,07±0,02	0,03
Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	4,81±0,02	4,83±0,02	4,84±0,03	4,87±0,02	0,03

волны  $\lambda$  и расчет концентрационных  $\beta_c$  и термодинамических  $\beta_0$  констант представлены в таблицах 1 и 2.

Из приведенных результатов видно, что катион Mg(II), обладая большей по сравнению с Na(I) энергией гидратации, образует в водном растворе более крупные аквакомплексы, что может создавать иное стерическое препятствие к взаимодействию иона свинца с тиокарбамидом, вследствие чего наблюдается меньшее значение концентрационной констан-

ты устойчивости комплекса. Особенности зависимости константы устойчивости от фоновых электролитов связаны с двумя факторами: влиянием электролита на коэффициенты активности реагентов и комплексообразованием с ионами фона. Первый фактор можно учесть с помощью рассмотренного уравнения, в то время как второй становится ощутим или при значительном связывании с ионами фона, или при высоких концентрациях фонового электролита [3,4].

## Литература

1. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов и электролитов. М., 1982.
2. Головнев В.В., Егизарян М.Б. Спектрофотометрическое определение константы устойчивости мономиоочевинного комплекса свинца (II) при постоянной ионной силе и нормальности раствора // Журнал неорганической химии. 1993. Т. 38. №2.
3. Головнев Н.Н., Федоров В.А. О влиянии ионной силы на константу устойчивости мономиоочевин-
- ных комплексов свинца (II) и висмута (III) // Журнал неорганической химии. 1978. Т. 30. №5.
4. Агафонов А.В., Владимиров А.В. Учет комплексобразования с катионами фона при стандартизации константы кислотно-основного равновесия ацетилацетона // Журнал неорганической химии. 1998. Т. 24. №6.