

Академик Б. П. НИКОЛЬСКИЙ, А. М. АНТОНОВА, В. В. ПАЛЬЧЕВСКИЙ,
В. Н. СОЛНЦЕВ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ
ПРОТОНИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ
(ЦИТРАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАДМИЯ)**

Система $Cd^{2+}-Cd$ — лимонная кислота — вода представляет собой гетерогенную окислительно-восстановительную систему, в которой наряду с переносом электронов протекают процессы, приводящие к образованию комплексных соединений. Сведения о составе комплексов были получены с помощью окислительного потенциала (1). Анализ экспериментальных частных зависимостей окислительного потенциала φ от показателей (отрицательных логарифмов) общей концентрации ионов кадмия C_0 и общей концентрации кислоты C_a показал, что в комплексах, отвечающих общей формуле CdH_nA_x , число групп A ($A=(CH_2COO)_2C(OH)COO^{3-}$) колеблется от 1 до 3 и что в области рН 1–6 существуют протонированные, а в области, близкой к нейтральной (рН 6–8) — депротонированные комплексы кадмия. Нахождение основности комплексов (чисел k) методом окислительного потенциала не удается.

Математически задача определения основности комплексов и их констант устойчивости β_{1x0k} формулируется как задача оценивания параметров β_{1x0k} регрессионной зависимости, которая выражается уравнением окислительного потенциала (2)

$$\varphi = \varphi' - \frac{\vartheta}{2} \lg \left\{ 1 + \sum_{x=1}^3 \sum_{h=0}^{2x} \beta_{1x0k} [A]^x h^k \right\}, \quad (1)$$

причем $\varphi' = \varphi^0 + \frac{\vartheta}{2} \lg C_0$,

$$[A] = \frac{K_1 K_2 K_3 C_a}{h^3 + h^2 K_1 + h K_1 K_2 + K_1 K_2 K_3},$$

h — концентрация ионов водорода; K_i — константы протолитической диссоциации лимонной кислоты.

Нахождение параметров β_{1x0k} осуществлялось методом наименьших квадратов (3–5). Особенностью этого метода является использование в расчетах одновременно всей совокупности измеренных величин. Оценкой наименьших квадратов служит такой набор значений $\{\beta_{1x0k}\}$, который обеспечивает минимум функции

$$J(\{\beta_{1x0k}\}, \{\varphi_i'\}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{M_i} \left[\varphi_{ij} - \varphi_i' + \frac{\vartheta}{2} \lg \left(1 + \sum_{x=1}^3 \sum_{h=0}^{2x} \beta_{1x0k} [A_{ij}]^x h_{ij}^k \right) \right]^2. \quad (2)$$

Индекс $i=1, \dots, N$ является номером серии измерений при определенной концентрации кислоты, $j=1, \dots, M_i$ — номер измерений в пределах одной серии.

Таблица 1

Составы и константы устойчивости цитратных комплексов кадмия. $C_0 = 1,15 \cdot 10^{-4} M$, ионная сила 3,0

Состав комплекса 888	Обозначение константы	β
CdA	$\beta_{11} = [\text{CdA}]/[\text{Cd}^{2+}][\text{A}]$	2,735
CdHA	$\beta_{1101} = [\text{CdHA}]/[\text{Cd}^{2+}]h[\text{A}]$	7,154
CdH ₂ A	$\beta_{1102} = [\text{CdH}_2\text{A}]/[\text{Cd}^{2+}]h^2[\text{A}]$	11,263
CdA ₂	$\beta_{12} = [\text{CdA}_2]/[\text{Cd}^{2+}][\text{A}]^2$	4,573
CdHA ₂	$\beta_{1201} = [\text{CdHA}_2]/[\text{Cd}^{2+}]h[\text{A}]^2$	10,120
CdH ₂ A ₂	$\beta_{1202} = [\text{CdH}_2\text{A}_2]/[\text{Cd}^{2+}]h^2[\text{A}]^2$	14,671
CdH ₃ A ₂	$\beta_{1203} = [\text{CdH}_3\text{A}_2]/[\text{Cd}^{2+}]h^3[\text{A}]^2$	18,40
CdH ₄ A ₂	$\beta_{1204} = [\text{CdH}_4\text{A}_2]/[\text{Cd}^{2+}]h^4[\text{A}]^2$	21,43
CdA ₃	$\beta_{13} = [\text{CdA}_3]/[\text{Cd}^{2+}][\text{A}]^3$	5,452
CdHA ₃	$\beta_{1301} = [\text{CdHA}_3]/[\text{Cd}^{2+}][\text{A}]^3h$	11,01
CdH ₂ A ₃	$\beta_{1302} = [\text{CdH}_2\text{A}_3]/[\text{Cd}^{2+}]h^2[\text{A}]^3$	15
CdH ₃ A ₃	$\beta_{1303} = [\text{CdH}_3\text{A}_3]/[\text{Cd}^{2+}]h^3[\text{A}]^3$	19
CdH ₄ A ₃	$\beta_{1304} = [\text{CdH}_4\text{A}_3]/[\text{Cd}^{2+}]h^4[\text{A}]^3$	23
CdH ₅ A ₃	$\beta_{1305} = [\text{CdH}_5\text{A}_3]/[\text{Cd}^{2+}]h^5[\text{A}]^3$	27
CdH ₆ A ₃	$\beta_{1306} = [\text{CdH}_6\text{A}_3]/[\text{Cd}^{2+}]h^6[\text{A}]^3$	31

Примечание. Число знаков в значениях логарифмов констант устойчивости отвечает расчетной точности с приближенной доверительной вероятностью около 95%. Эта точность установлена с помощью графического анализа функции правдоподобия (3 с. 110). Действительная точность, по-видимому, будет ниже вследствие наличия погрешностей, неучтенных в зависимостях (2) и (3).

Так как величины β_{1x0k} могут различаться на несколько порядков, то удобнее было искать минимум функции (2), преобразовав ее к виду

$$J(\{\lg \beta_{1x0k}\} \{\varphi_i\}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{M_i} \left\{ \varphi_{ij} - \varphi_i + \frac{\Phi}{2} \lg \left[1 + \sum_{x=1}^3 \sum_{k=0}^{2x} 10^{(\lg \beta_{1x0k} + x \lg [\text{A}] - k p H)} \right] \right\}. \quad (3)$$

Преобразование позволило избавиться от необходимости проверки ограничений $\beta_{1x0k} \geq 0$. Искомые параметры уравнения (3) можно рассматривать как компоненты многомерного вектора \mathbf{r} .

Функция многих переменных $J(\mathbf{r})$ является существенно нелинейной (6). Нахождение минимума этой функции осуществлялось методом статистической оптимизации (метод случайного поиска) (7). Прежде всего выбиралось начальное приближение многомерного вектора \mathbf{r}_0 и находилось соответствующее ему значение функции $J(\mathbf{r}_0)$. Вектор \mathbf{r}_0 может выбираться либо случайно, с помощью датчика случайных чисел, либо из предварительного анализа зависимостей $\varphi(\mathbf{r})$. С помощью программного датчика случайных чисел ε , имеющих нормальное распределение со средним 0 и дисперсией 1, разыгрывался вектор приращения $\Delta \mathbf{r}_0$:

$$\Delta \mathbf{r}_0^{(i)} = \lambda_i \xi_0^{(i)}, \quad (4)$$

где $\Delta \mathbf{r}_0^{(i)}$ — i -й компонент вектора $\Delta \mathbf{r}_0$, λ_i — масштабный множитель, ξ — случайное число.

Масштабные множители λ_i выбирались в процессе проведения расчетов на основании анализа степени влияния переменных на величину $J(\mathbf{r})$. Эти множители будут тем больше, чем слабее влияние $\mathbf{r}^{(i)}$. Затем с помощью специальной процедуры SHAG анализировалось поведение функции $J_n(\mathbf{r}_0 + v \Delta \mathbf{r}_0)$ как функции от вспомогательного параметра v . Значение v^* , соответствующее минимуму $J(v) = J(v^*)$, определяет новое значение вектора $\mathbf{r}_1^* = \mathbf{r}_0 + v^* \Delta \mathbf{r}_0$. Разыгрывание вектора $\Delta \mathbf{r}$ и процесс вычисления повторялись до тех пор, пока скорость уменьшения величины J_n не становилась меньше некоторой выбранной величины ε . Значение \mathbf{r}_n , отвечающее минимальному значению J_n , является решением задачи. Программа вычислений была со-

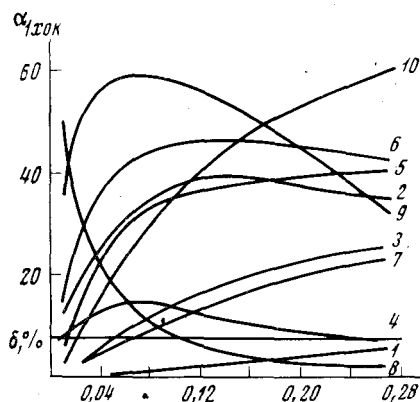
ставлена на алгоритмическом языке АЛГОЛ-60 и реализована на вычислительных машинах М-222 и БЭСМ-3М. Найденные значения констант устойчивости приведены в табл. 1.

Суммарная ошибка в определении процентного содержания комплексных форм состава CdH_kA_x и аквакомплекса составит величину, определяемую по уравнению

$$\delta\% = \frac{\Delta \left(1 + \sum_{x=1}^3 \sum_{h=0}^{2x} \beta_{1x0h} [\text{A}]^x h^h \right)}{1 + \sum_{x=1}^3 \sum_{h=0}^{2x} \beta_{1x0h} [\text{A}]^x h^h} 100 = \frac{|10^{-[(\varphi_2 \pm \tau) - \varphi_1]/\phi/2} - 10^{-(\varphi_2 - \varphi_1')/\phi/2}|}{10^{-(\varphi_1 - \varphi_1')/\phi/2}} 100 = |10^{\pm 2\tau/\phi} - 1| 100, \quad (5)$$

где τ — точность потенциометрических измерений окислительного потенциала (мВ). Она включает в себя погрешности в определении рН стеклянным электродом и погрешности в концентрациях веществ при приготовлении растворов.

Рис. 1. Зависимость максимального содержания комплексной формы от концентрации лимонной кислоты. Комплексная форма: 1 — CdH_3A_2 (3,25); 2 — CdH_2A (3,50); 3 — CdH_3A_3 (3,75); 4 — CdHA (4,0); 5 — CdH_2A_2 (4,50); 6 — CdHA_2 (5,0); 7 — CdHA_3 (5,50); 8 — CdA (7,00); 9 — CdA_2 (7,00); 10 — CdA_3 (7,00). В скобках даны значения рН



В области рН и концентрации кислоты, где доминирует один комплекс, по величине $\delta\%$ можно оценить относительную погрешность в определении константы этого комплекса, так как

$$\delta\% = \frac{|\Delta \beta_{1x0h}|}{\beta_{1x0h}} 100 = \delta \beta_{1x0h}. \quad (6)$$

Когда в растворе присутствуют две или более комплексных форм, определение погрешности в значении одного из комплексов следует производить по уравнению

$$\delta \beta_{1x0h} = \delta \alpha_{1x0h} + \delta \alpha_1, \quad (7)$$

так как

$$\beta_{1x0h} = \alpha_{1x0h} / \alpha_1 [\text{A}]^x h^h,$$

где α_1 и α_{1x0h} — доли аквакомплекса и комплекса CdH_kA_x .

Однако использовать уравнение (7) не представляется возможным, поскольку не удастся найти ошибку в определении доли каждого комплекса. Поэтому величину суммарной ошибки $\delta\%$ мы использовали как критерий отбора минимального числа комплексов, позволяющего предсказать значение окислительного потенциала в растворе любого состава, причем это значение будет отличаться от средних экспериментальных не больше чем на $\pm \tau$ мВ.

Для расчета отдельных значений окислительного потенциала во всем исследованном диапазоне рН и концентраций лимонной кислоты (0,010—0,270 М) при точности потенциометрических измерений ± 1 мВ ($\delta=8\%$) достаточен следующий набор комплексов: CdH_2A , CdHA , CdA , CdH_2A_2 , CdH_2A_2 , CdHA_2 , CdA_2 , CdHA_3 , CdA_3 .

На рис. 1 показано как процентное содержание комплексов меняется с изменением концентрации кислоты при рН, отвечающих примерно максимальному содержанию каждого комплекса. Комплексы, содержание которых меньше 8%, не оказывают влияния на окислительный потенциал в исследованных концентрационных условиях в пределах погрешности измерений. Вследствие этого величина суммарной погрешности $\delta\%$ названа границей чувствительности. Методом наименьших квадратов, позволяющим статистически обработать всю совокупность наблюдаемых значений окислительного потенциала системы при разных рН и концентрациях кислоты, можно оценить предельное значение констант устойчивости комплексов, содержание которых в исследованных концентрационных условиях лежит ниже границы чувствительности. Не исключено, что при более высоких концентрациях кислоты в системе содержание этих комплексов может оказаться выше границы чувствительности. Тогда их вклад в измеряемую величину окислительного потенциала станет заметным, и эти комплексы необходимо учитывать.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
8 XII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский и др., Оксредметрия, Л., 1975, гл. 5.
² А. М. Антонова, В. В. Пальчевский, В кн.: Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах, в. 2, Душанбе, 1973, стр. 24. ³ Д. Худсон, Статистика для физиков, М., 1970. ⁴ Н. Дрейнер, Г. Смит, Прикладной регрессионный анализ, М., 1973. ⁵ Д. Химмельблау, Анализ процессов статистическими методами, М., 1973. ⁶ F. I. C. Rossotti, H. S. Rossotti, R. I. Whewell, J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 33, № 7, 2051 (1971). ⁷ Л. А. Растрюгин, Статистические методы поиска, «Наука», 1968.