

УДК 541.49:546.65

# **МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСА ОТ СОСТАВА ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ.**

## **I. ПОСТРОЕНИЕ И АНАЛИЗ МОДЕЛИ**

© 2010, Цибанов В. В.

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова*

Поступила в редакцию

Предложена математическая модель равновесий ступенчатого комплексообразования иона металла с лигандом в смесях воды с органическим растворителем, позволяющая адекватно описывать зависимость концентрационной константы устойчивости комплекса от состава смешанной среды в целом ряде систем. Базируется на материальном балансе и законе действия масс в концентрационном выражении. Приводятся результаты анализа модели, рассматриваются ее частные и асимптотические случаи.

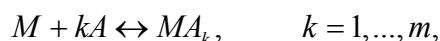
В работе [1] было показано, что для некоторых равновесий комплексообразования в смесях воды с органическим растворителем удастся найти простое объяснение зависимости концентрационной константы устойчивости комплекса от состава среды и описать зависимость с использованием закона действия масс в концентрационном выражении. Был рассмотрен частный случай, интерпретированный так, что органический растворитель, обладающий слабыми электронодонорными свойствами по сравнению с водой, не замещает молекул воды во внутренней координационной сфере центрального иона, а только разбавляет воду в смешанном растворе. Поэтому достаточно было учесть взаимодействие молекул воды с центральным катионом и комплексом, включить концентрацию воды в уравнение закона действия масс реакции комплексообразования, чтобы описать наблюдаемую зависимость адекватно и оценить основной параметр равновесия – концентрационную константу равновесия, не зависящую от содержания органического растворителя в исследованном диапазоне. Представляло интерес распространить данный подход на системы, в которых органический

растворитель, наряду с водой, также принимает участие в сольватации центрального иона и комплексов.

### *Предварительные замечания*

При разработке модели равновесий учитывались следующие принципиальные соображения:

1) традиционная запись химических уравнений ступенчатого комплексообразования в растворе,



отражает "брутто-баланс" ядра и лиганда, а не реальные процессы;

2) соответствующие концентрационные "константы равновесия",

$$\bar{\beta}_k = [MA_k] / ([M][A]^k), \quad k = 1, \dots, m, \quad (1)$$

называемые в дальнейшем *инструментальными псевдоконстантами*, зависят от состава смешанной среды (преимущественно) вследствие вышеуказанного обстоятельства;

3) при корректной формулировке реакций в системе, относящиеся к данным реакциям концентрационные константы равновесия *a priori* не должны зависеть от состава водно-органического растворителя;

4) взаимодействие молекул растворителей с растворёнными частицами также можно описывать в терминах констант устойчивости (констант образования).

Целями и задачами подхода, опирающегося на указанные принципы, явились:

- вывод формулы-модели (математической зависимости) найденных из опытных данных инструментальных псевдоконстант  $\bar{\beta}_k$  от состава смешанного растворителя;
- оценивание методами математической статистики действительных концентрационных констант равновесия из опытных данных с использованием выведенной формулы.

Существенно, что построение модели основано исключительно на стехиометрических соотношениях (молярных концентрациях частиц, уравнениях материального баланса, законе действия масс в концентрационном выражении), при этом принципиально не допускалось использование приемов и терминов метода активностей.

### *Постановка задачи*

**Пусть имеется** следующая система:

- водно-органическая среда – смесь воды (W) с органическим растворителем (S);

- в среде присутствуют катионы металла M и анионы либо нейтральные частицы лиганда A (заряды частиц всюду опускаем);

- M и A вступают во взаимодействие друг с другом образуя моноядерные комплексные частицы стехиометрического состава  $MA_k$  ( $k = 1, 2, \dots, m$ ).

**Требуется:** найти теоретическую зависимость величин традиционно определяемых, по формуле (1), инструментальных псевдоконстант  $\bar{\beta}_k$  от состава смешанного растворителя (например, от  $n_s$  - объёмной доли органического компонента). Здесь и далее все концентрации молярные. Температура, давление и объем системы считаются постоянными.

Решение лучше искать применительно к конкретной системе, чтобы не затруднить восприятие формул чрезмерно громоздкой индексацией параметров, неизбежной при рассмотрении задачи в общем виде. Потом результат будет перенесен на иные системы и обобщен. Уточним некоторые характеристики системы, на примере которой выведем искомую зависимость:

- дентатность лиганда  $d = 3$ ;

- координационное число металла  $h = 4$ ;

- дентатность молекул W и S равна единице.

Кроме того, в первом приближении считается, что выполнены следующие условия:

1. Взаимодействие молекул  $W, S, A$ , с катионом  $M$  есть взаимодействие преимущественно донорно-акцепторное, все прочие эффекты, влияющие на "химический потенциал" частиц в растворе, пренебрежимо малы.

2. Любыми парными взаимодействиями между  $W, S$  и  $A$  в растворе можно пренебречь по сравнению с донорно-акцепторными взаимодействиями вида  $W, S, A \leftrightarrow M, MA_k$ .

3. Внутренняя координационная сфера  $M$  всегда насыщена молекулами  $W, S$  и  $A$ ; их сочетание может быть любым, но сумма задействованных донорных электронных пар должна быть равна координационному числу акцептора.

4. Взаимодействие молекул  $W, S$  и  $A$  между собой в координационной сфере акцептора значительно слабее взаимодействия этих молекул с акцептором.

5.  $M$  и  $A$  являются "микрокомпонентами" системы в том смысле, что суммарная концентрация всех частиц, включающих в себя данные компоненты, достаточно мала по сравнению с суммарной концентрацией "свободных" молекул воды и органического растворителя; последняя при заданном значении  $n_s$  считается величиной постоянной.

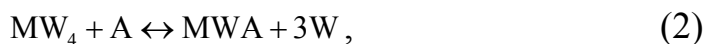
Рассматриваются только внутрисферные комплексы. Влияние фонового электролита и связанные с ним взаимодействия в растворе не учитываются.

Полностью признавая тот факт, что многие из указанных допущений и ограничений являются очень жесткими, мы вынуждены их принять на данном этапе решения задачи. В противном случае при попытке вывода искомой зависимости могут возникнуть непреодолимые трудности, а итоговая модель, даже если удастся ее построить, будет иметь такую высокую параметрическую размерность, что в практическом отношении она окажется бесполезной.

Построение модели начнем с формулировок основных химических равновесий. Они целиком следуют из вышеприведённых постулатов. При

этом ограничиваемся случаем, когда  $k = 1$ . Имеется набор 6 основополагающих реакций:

- образование комплекса -



- пересольватация акцептора –



- пересольватация комплекса –



Необходимо определить понятие величины  $\bar{\beta}_k$  как целевой функции модели. В классическом определении (1) не учитывается взаимодействие частиц с растворителем, поэтому под величинами, стоящими в правой части (1), следует понимать суммарные стехиометрические концентрации всех однотипных форм: под величиной  $[M]$  – сумму ( $C_M$ ) концентраций всех сольватированных частиц, содержащих M, но не содержащих A; под величиной  $[MA]$  – сумму ( $C_{MA}$ ) концентраций всех частиц, содержащих одновременно M и A, то есть:

$$\bar{\beta}_1 = C_{MA} / (C_M \cdot [A]), \quad (5)$$

где:

$$C_{MA} = [MWA] + [MSA], \quad (6)$$

$$C_M = \sum_{j=0}^4 [MW_{4,j}S_j]. \quad (7)$$

Состав всех частиц, содержащих M, представим обобщённо в виде  $MW_iS_jA_k$ . Каждой такой частице поставим в соответствие константу образования

$$\beta_{ijk} = [MW_iS_jA_k] / ([M][W]^i[S]^j[A]^k). \quad (8)$$

Совокупность  $\beta_{ijk}$  назовём *базисными константами образования* системы. В дальнейших выкладках они будут играть вспомогательную роль, потом будет сделан переход к константам равновесий (2)–(4). Важно отметить, что  $\beta_{ijk}$  обуславливают поведение системы в целом и не зависят от состава

смешанного раствора по определению, поскольку, в оговоренных пределах, описывают все взаимодействия в системе. Заметим также, что нижняя граница значений индексов равна нулю, но по условиям задачи  $i + j = 4 - 3k$ .

Концентрации, стоящие в правых частях формул (6) и (7) найдём из (8) и полученные выражения для  $C_M$  и  $C_{MA}$  подставим в (5). После сокращения одинаковых величин в числителе и знаменателе получим:

$$\bar{\beta}_1 = \frac{\beta_{101}[W] + \beta_{011}[S]}{\beta_{400}[W]^4 + \beta_{310}[W]^3[S] + \beta_{220}[W]^2[S]^2 + \beta_{130}[W][S]^3 + \beta_{040}[S]^4}. \quad (9)$$

Преобразуем полученное выражение так:

$$\bar{\beta}_1 = \frac{\beta_{101}}{\beta_{400}} \cdot \frac{[W] + \frac{\beta_{011}}{\beta_{101}}[S]}{[W]^4 + \frac{\beta_{310}}{\beta_{400}}[W]^3[S] + \dots + \frac{\beta_{130}}{\beta_{400}}[W][S]^3 + \frac{\beta_{040}}{\beta_{400}}[S]^4}. \quad (10)$$

Замечаем, что

$$\beta_{101}/\beta_{400} \equiv K_{101} \quad (11)$$

есть константа равновесия реакции (2), а

$$\beta_{011}/\beta_{400} \equiv K_{011} \quad (12)$$

- константа равновесия реакции (4). Другие отношения, стоящие перед произведениями  $[W]^{4-j}[S]^j$ , ( $j=1, \dots, 4$ ), являются константами равновесия реакций (3):

$$\beta_{310}/\beta_{400} \equiv K_{310}, \beta_{220}/\beta_{400} \equiv K_{220}, \beta_{130}/\beta_{400} \equiv K_{130}, \beta_{040}/\beta_{400} \equiv K_{040}. \quad (13)$$

Подставим (11)-(13) в (10):

$$\bar{\beta}_1 = K_{101} \frac{[W] + K_{011}[S]}{[W]^4 + K_{310}[W]^3[S] + \dots + K_{130}[W][S]^3 + K_{040}[S]^4}. \quad (14)$$

Между  $[W]$  и  $[S]$  есть взаимосвязь, вытекающая из баланса растворителей в системе.

### *Баланс растворителей*

Пусть имеется объём  $V_0$  (л) водно-органического раствора, состоящего из  $V_S$  органического компонента и  $V_W$  воды. Пренебрежем изменением объёма смеси при смешивании. Тогда  $V_0 = V_S + V_W$ . Объемная доля S в смеси,  $n_S = V_S / V_0$ . Пусть далее  $MM_S$  и  $MM_W$  есть, соответственно, молекулярные массы S и W (г/моль), а  $d_S$  и  $d_W$  – их плотности (г/см<sup>3</sup>). Имеем:

$$[S] = (d_S \cdot 1000 / MM_S) \cdot n_S, \quad [W] = (d_W \cdot 1000 / MM_W) \cdot (1 - n_S). \quad (15)$$

Для обобщения модели и сведения к минимуму числа входящих в нее параметров требуется переход к безразмерным величинам. Введем безразмерные концентрации компонентов, взяв за масштаб молярную концентрацию воды в среде без органического растворителя

$$[W]_0 = d_W \cdot 1000 / MM_W. \quad (16)$$

Безразмерные концентрации компонентов обозначим теми же символами, что использованы для обозначения самих компонентов. По определению

$$S \equiv [S] / [W]_0, \quad W \equiv [W] / [W]_0. \quad (17)$$

Из (17), используя (15) и (16), получим:

$$S = \frac{d_S}{d_W} \cdot \frac{MM_W}{MM_S} n_S, \quad W = 1 - n_S. \quad (18)$$

Введем величину *молярно-объемного отношения* компонентов водно-органической среды

$$q \equiv \frac{d_S}{d_W} \cdot \frac{MM_W}{MM_S}, \quad (19)$$

перепишем (18) так:

$$S = q \cdot n_S = q(1 - W). \quad (20)$$

### *Безразмерная модель и ее адаптация*

Возвращаемся к формуле (14), в которой:

- заменяем  $[W]$  и  $[S]$  на безразмерные  $W$  и  $S$ , используя (17) и (20),
- вместо  $\bar{\beta}_1$  используем безразмерный аналог инструментальной псевдоконстанты

$$B_1 \equiv \bar{\beta}_1 / \bar{\beta}_1^{(0)}, \quad (21)$$

где  $\bar{\beta}_1^{(0)} = K_{101}[W]_0^{-3}$  есть значение  $\bar{\beta}_1$  в воде. Множители  $q$ , которые появятся при замене  $S$  на  $q(1-W)$ , включаем в константы равновесий  $K_{ijk}$ ; новые так называемые *приведенные* константы отметим знаком "тильда":

$$\tilde{K}_{011} \equiv K_{011} \cdot q, \tilde{K}_{310} \equiv K_{310} \cdot q, \tilde{K}_{220} \equiv K_{220} \cdot q^2, \tilde{K}_{130} \equiv K_{130} \cdot q^3, \tilde{K}_{040} \equiv K_{040} \cdot q^4. \quad (22)$$

В новых обозначениях формула (14) примет вид:

$$B_1 = \frac{W + \tilde{K}_{011}(1-W)}{W^4 + \tilde{K}_{310}W^3(1-W) + \dots + \tilde{K}_{130}W(1-W)^3 + \tilde{K}_{040}(1-W)^4}. \quad (23)$$

Модель в таком представлении содержит много независимых параметров (констант  $\tilde{K}_{ijk}$ ); в конкретном случае, когда принято, что координационная сфера акцептора насыщена, их число равно 5 (без последнего допущения оно достигло бы 16). Из-за отсутствия методов непосредственного определения или теоретического расчета данных констант приходится надеяться на их оценку из зависимости инструментальной псевдоконстанты от состава смешанной среды. Однако необходимая для этого база содержит, как правило, не более 5-10 "экспериментальных точек" вида  $(n_s, \bar{\beta}_j)$  на систему, поэтому главной задачей в дальнейшем будет максимально возможное сокращение числа независимых параметров модели.

В формуле (23) имеется особый набор ("ансамбль") параметров - 4 константы  $K_{ij0}$  в знаменателе правой части. Есть основания считать, что при сделанных допущениях данные параметры не являются независимыми друг от друга.

Рассмотрим следующий гипотетический случай, когда вода и органический растворитель совершенно эквивалентны друг-другу. Инструментальная псевдоконстанта образования  $\bar{\beta}_1$  комплекса МА не должна зависеть от состава такого "вырожденного" раствора ( $B_1 \equiv 1$ ). Чтобы



числитель правой части (23) не зависел от  $W$ , достаточно положить  $\tilde{K}_{011} = 1$ , что естественно. В отношении прочих параметров имеется только один набор их значений, при котором устраняется зависимость  $B_1$  от  $W$ , а именно

$$\tilde{K}_{400} = 1, \tilde{K}_{310} = 4, \tilde{K}_{220} = 6, \tilde{K}_{130} = 4, \tilde{K}_{040} = 1, \quad (24)$$

где для симметрии добавлена  $\tilde{K}_{400}$  – константа равновесия "пустой" реакции  $MW_4 \leftrightarrow MW_4$ . Найденные числа представляют собой последовательные коэффициенты бинома Ньютона 4 степени. Полученный результат отражает распределение вероятностей образования частиц  $MW_iS_j$  в системе при допущении, что  $W$  и  $S$  не взаимодействуют друг с другом и вероятности их вхождения в координационную сферу одинаковы. В общем случае упомянутые вероятности должны быть связаны с относительным сродством молекул воды и органического растворителя к иону металла. Можно показать (выкладки опущены из-за ограниченного объема публикации), что если сродство  $W$  к  $M$  и  $S$  к  $M$  предопределено базисными константами  $\beta_{400}$  и  $\beta_{040}$ , то базисные константы образования промежуточных частиц  $MW_iS_{4-i}$  ( $i = 1, 2, 3$ ) связаны с ними соотношениями

$$\beta_{310} = 4 \cdot \beta_{400}^{3/4} \cdot \beta_{040}^{1/4}, \quad \beta_{220} = 6 \cdot \beta_{400}^{1/2} \cdot \beta_{040}^{1/2}, \quad \beta_{130} = 4 \cdot \beta_{400}^{1/4} \cdot \beta_{040}^{3/4}. \quad (25)$$

Разделив правые и левые части (25) на  $\beta_{400}$ , с учётом (13) получим:

$$K_{400} = 1, K_{310} = 4K_{040}^{1/4}, K_{220} = 6K_{040}^{1/2}, K_{130} = 4K_{040}^{3/4}, K_{040} = K_{040}. \quad (26)$$

В (26) были добавлены: первое равенство, справедливое по определению, а также последнее – для завершенности системы. При одинаковых свойствах воды и органического растворителя  $K_{040} = 1$ , откуда следует частная последовательность (24), полученная чисто алгебраическим способом. Используем (26) для приведения модели (23) к виду:

$$B_1 = \frac{W + \tilde{K}_{011}(1-W)}{W^4 + 4\tilde{K}_{040}^{1/4}W^3(1-W) + 6\tilde{K}_{040}^{1/2}W^2(1-W)^2 + 4\tilde{K}_{040}^{3/4}W(1-W)^3 + \tilde{K}_{040}(1-W)^4}.$$

Сворачиваем знаменатель по формуле бинома Ньютона:

$$B_1 = \frac{W + (1-W)\tilde{K}_{011}}{\left[ W + (1-W)\tilde{K}_{040}^{1/4} \right]^4}. \quad (27)$$

Можно в качестве аргумента взять объёмную долю,  $n_S$ :

$$B_1 = \frac{1 + (\tilde{K}_{011} - 1)n_S}{\left[ 1 + (\tilde{K}_{040}^{1/4} - 1)n_S \right]^4}. \quad (28)$$

Построение модели для заданной системы завершено. Уменьшено число ее параметров до двух - это константы реакций конкурентной сольватации комплекса МА (в числителе) и центрального иона М (в знаменателе). Речь идет о реакциях полного замещения W на S в координационных сферах того и другого ядра. Математически это выражается в том, что значение индекса  $i$  в конечных формулах стало равным нулю. Логически итог связан с упрощающим постулатом об отсутствии взаимодействия между W и S в координационной сфере М, давшим конкретное распределение констант в ансамбле  $K_{ij0}$ .

### Обобщение модели

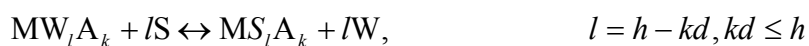
Если координационное число акцептора М равно  $h$ , дентатность лиганда А равна  $d$ , и в растворе образуются комплексы со стехиометрическим соотношением А:М от 1 до  $m$  включительно, то

$$B_k = \frac{\left[ W + (1-W)\tilde{K}_{0lk}^{1/l} \right]^l}{\left[ W + (1-W)\tilde{K}_{0h0}^{1/h} \right]^h} = \frac{\left[ 1 + (\tilde{K}_{0lk}^{1/l} - 1)n_S \right]^l}{\left[ 1 + (\tilde{K}_{0h0}^{1/h} - 1)n_S \right]^h}, \quad \begin{cases} k = 1, \dots, m \\ l = h - kd \\ kd < h \end{cases} \quad (29)$$

где безразмерная псевдоконстанта по-прежнему определяется как отношение  $B_k \equiv \bar{\beta}_k / \bar{\beta}_k^{(0)}$ ,  $\bar{\beta}_k^{(0)} = K_{l0k} \cdot [W]_0^{-kd}$  - значение инструментальной псевдоконстанты в воде,  $K_{l0k}$  - константа образования комплекса:



$K_{0lk}$  - константа пересольватации комплекса  $MA_k$ :



$K_{0h0}$  - константа пересольватации центрального иона М:



$\tilde{K}_{0lk} = K_{0lk} \cdot q^l$ ,  $\tilde{K}_{0h0} = K_{0h0} \cdot q^h$  - приведенные константы.

Относительно индексации параметров формул необходимо отметить стадию образования высшего комплекса ( $k = m$ ). При дентатности лиганда, кратной координационному числу центрального иона, для высшего комплекса  $m = h/d$ ,  $l = 0$ , и в числителе формулы (29) имеет место предельный переход

$$\lim_{l \rightarrow 0} \left[ 1 + (\tilde{K}_{0lk}^{1/l} - 1)n_s \right]^l = \begin{cases} 1 & \text{при } \tilde{K}_{0lk} \leq 1 \\ \tilde{K}_{0lk} & \text{при } \tilde{K}_{0lk} > 1 \end{cases}$$

При  $d$ , некратном  $h$ , возможен случай, когда  $md > h$ , если лиганд, заполняя остаточные места во внутренней координационной сфере центрального иона, реализует дентатность  $d$  частично.

Размерный аналог модели (29) в логарифмической форме

$$\lg \bar{\beta}_k = \lg \bar{\beta}_k^{(0)} + l \cdot \lg[1 + (\tilde{K}_{0lk}^{1/l} - 1)n_s] - h \cdot \lg[1 + (\tilde{K}_{0h0}^{1/h} - 1)n_s] \quad (30)$$

использован при математико-статистической обработке экспериментальных данных.

### Свойства модели

Предсказания модели (29) в частных случаях. Наиболее характерным из них даны условные наименования.

1. Донорные свойства компонентов бинарной водно-органической среды и их молярные объемы одинаковы ( $K_{0lk} = K_{0h0} = 1, q = 1$ , “вырожденная смесь”).

Все  $B_k = 1$ , инструментальные псевдоконстанты не зависят от состава смешанного растворителя.

2. Донорные свойства компонентов среды одинаковы, прочие различны ( $K_{0lk} = K_{0h0} = 1, q \neq 1$ , “изосольватация”). Псевдоконстанта устойчивости зависит от состава смешанной среды, поскольку состав влияет на суммарную концентрацию сольватирующих молекул:

$$B_k = \begin{cases} [1 + (q-1)n_s]^{-kd}, & kd < h \\ [1 + (q-1)n_s]^{-h}, & kd \geq h \end{cases}.$$

При  $q < 1$  (типичный случай),  $B_k$  - функция возрастающая.

3. Электронодонорная функция органического растворителя по сравнению с водой пренебрежимо слаба (все константы  $K_{0jk} = 0$ , “нулевая пересольватация”). Предсказывается линейная зависимость  $\lg \beta_k$  от логарифма молярной концентрации воды в растворе (“нулевая логарифмическая W-линейность”), так как из (29) при данных условиях следует:

$$B_k = W^{l-h} = \begin{cases} W^{-kd}, & h > kd \\ W^{-h}, & h \leq kd \end{cases}. \quad (31)$$

В частности, при  $h > kd$ , модуль тангенса угла наклона такой зависимости должен быть кратен плотности лиганда. Этот случай был рассмотрен ранее [1]. Для высшего комплекса  $MA_m$ , в котором все координационно связанные молекулы воды и органического растворителя вытеснены лигандами, модуль тангенса угла наклона должен быть равен координационному числу акцептора. Модель указывает потенциальный способ оценки величин  $d$  и  $h$ .

4. Асимптотика (поведение модели в ряде предельных случаев). Из предела

$$B_k \equiv \frac{\bar{\beta}_k}{\bar{\beta}_k^{(0)}} = \lim_{n_s \rightarrow 1} \frac{\left[1 + \left(\tilde{K}_{olk}^{1/l} - 1\right)n_s\right]^l}{\left[1 + \left(\tilde{K}_{oho}^{1/h} - 1\right)n_s\right]^h} = \frac{\tilde{K}_{olk}}{\tilde{K}_{oho}} = \begin{cases} 0 & \text{при } \tilde{K}_{olk} = 0; \tilde{K}_{oho} > 0 \\ +\infty & \text{при } \tilde{K}_{olk} > 0; \tilde{K}_{oho} = 0 \end{cases}$$

следует, что кратность изменения инструментальной псевдоконстанты при полной замене воды на органический растворитель равна отношению констант равновесий конкурентной сольватации комплекса и металла. Существует предельная функция (“асимптотическая модель”) для бесконечно больших значений координационного числа  $h$ :

$$B_k^{(as)} = \lim_{h,l \rightarrow \infty} \frac{\left[ W + (1-W) \tilde{K}_{0lk}^{1/l} \right]^l}{\left[ W + (1-W) \tilde{K}_{0h0}^{1/h} \right]^h} = \left( \frac{\tilde{K}_{0lk}}{\tilde{K}_{0h0}} \right)^{1-W} = \left( \frac{\tilde{K}_{0lk}}{\tilde{K}_{0h0}} \right)^{n_s}. \quad (32)$$

В пределе предсказывается линейная зависимость  $\lg \bar{\beta}_k(n_s)$  (“асимптотическая S-линейность”). По физическому смыслу она отвечает случаю, когда катион М с сильно развитой сольватной оболочкой подвергается донорной атаке со стороны лиганда, и в результате эту оболочку полностью утрачивает. Численный анализ показывает, что асимптотический предел (32) для большинства значений параметров модели достигается очень быстро.

Случай линейной зависимости  $\lg \bar{\beta}_k(n_s)$  довольно часто отмечался в литературе, но внятного объяснения не нашел. Модель предсказывает потенциальное наличие систем, для которых должны иметь место линейные взаимосвязи  $\lg \beta$  с  $\lg[W]$  либо с объемной долей  $n_s$ . Кроме того, как показал численный анализ, имеются области значений параметров, при которых наблюдаются чрезвычайно близкие к линейным зависимости  $\lg \bar{\beta}_k(n_s)$ , но которые, строго говоря, линейными не являются (“S-квазилинейность”). Соответствующие области предполагается рассмотреть отдельно.

В общем случае зависимости инструментальной псевдоконстанты устойчивости комплексного соединения от состава водно-органического раствора по предсказаниям модели (29) могут быть самыми разнообразными. На рис. 1 изображены наиболее характерные из них. Рис. 2 служит предварительной иллюстрацией использования модели (30) для подгонки по МНК к некоторым опубликованным данным. В подписи к рис. 2 для каждого случая указаны найденные оценки параметров  $\theta_1 = \tilde{K}_{0l1}^{1/l}, \theta_2 = \tilde{K}_{0h0}^{1/h}$ , их стандартные отклонения и число степеней свободы  $f$ .

В следующем сообщении будет рассмотрено приложение модели к математико-статистической обработке данных об устойчивости иминодиацетатных комплексов РЗЭ в ряде водно-органических сред.

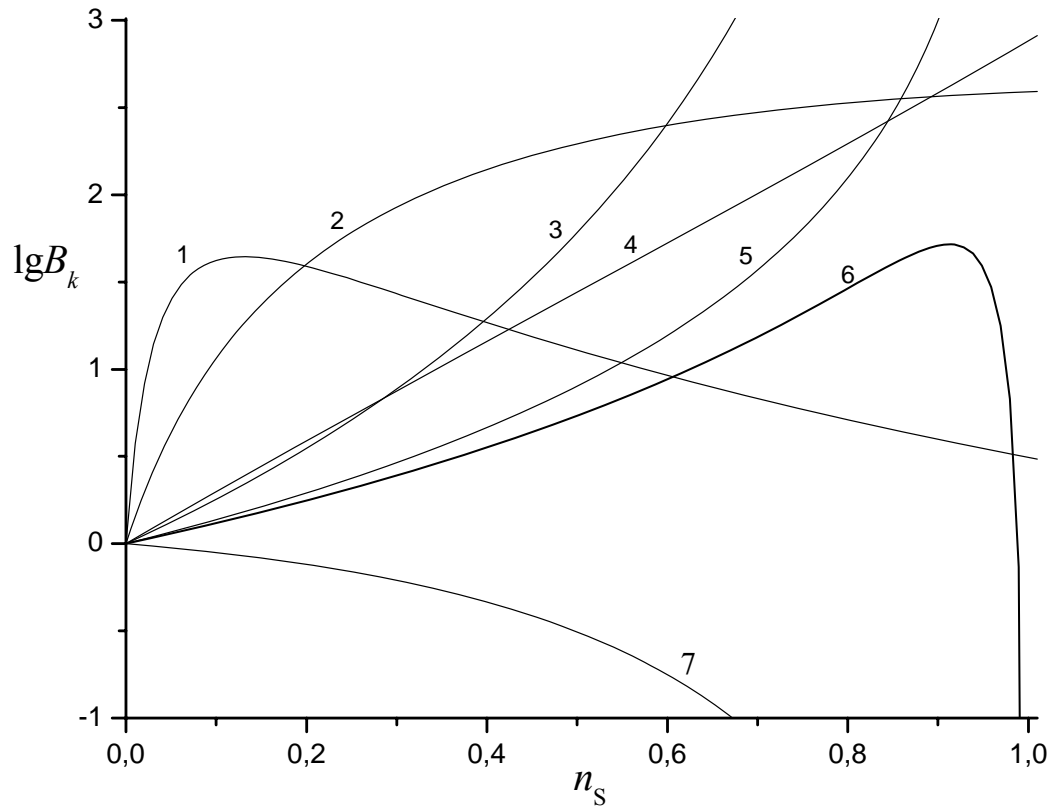


Рис. 1 к статье Цибанова В. В. "Моделирование зависимости концентрационной константы устойчивости комплекса от состава водно-органического растворителя. I. Построение и анализ модели".

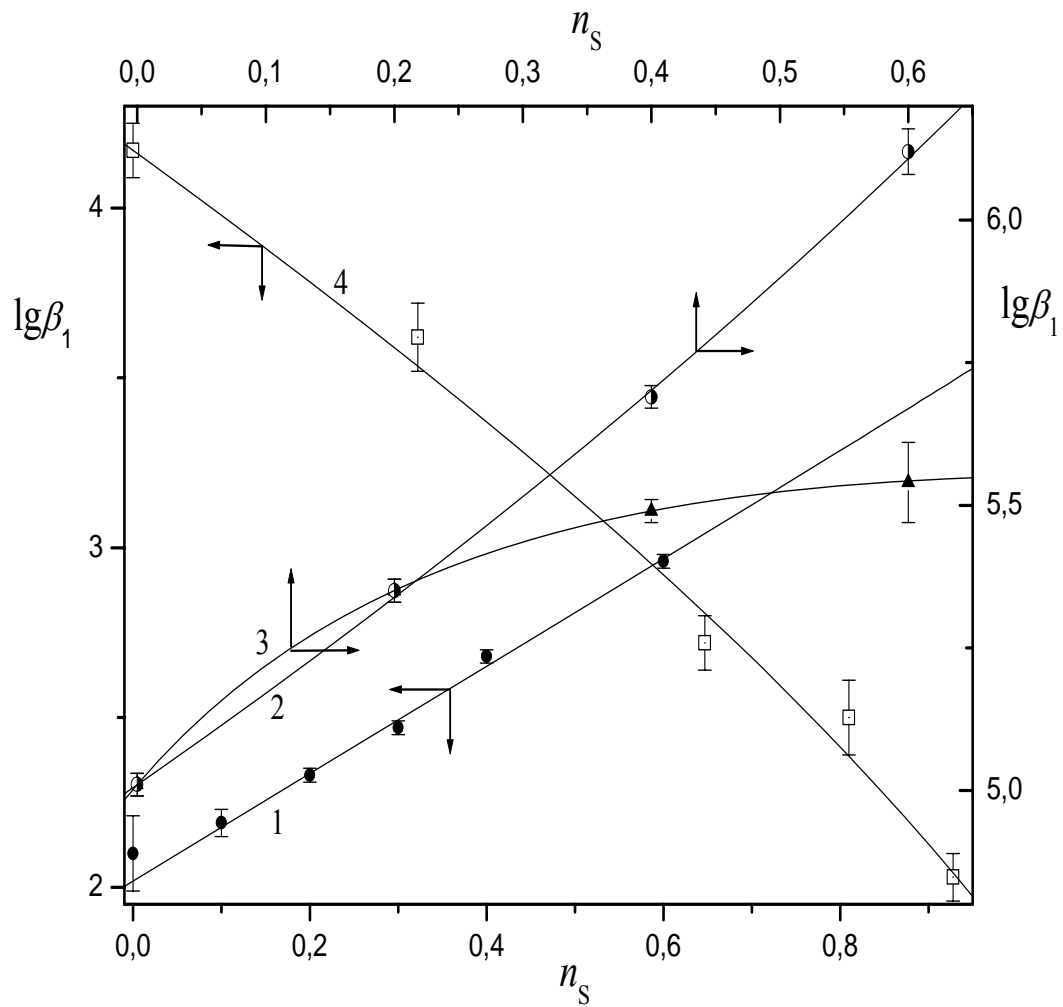


Рис. 2 к статье Цибанова В. В. "Моделирование зависимости концентрационной константы устойчивости комплекса от состава водно-органического растворителя. I. Построение и анализ модели".

## Подписи к рисункам

Рис. 1. Характерные случаи теоретической зависимости  $\lg B_k(n_s)$ . Рассчитано по формуле (31) при  $k = 1$ ,  $d = 3$ ,  $h = 8$  и значениях параметров  $(\tilde{K}_{olk}^{1/l}; \tilde{K}_{oho}^{1/h})$ , указанных числами в скобках. 1 – очень сильная пересольватация комплекса и сильная металла (50; 10); 2 – сильная пересольватация комплекса и умеренная металла (10; 2); 3 – умеренная пересольватация комплекса и нулевая металла (0.5; 0); 4 – пример квазилинейной зависимости (1.8; 0.63); 5 – нулевая пересольватация комплекса и металла (0; 0); 6 – нулевая пересольватация комплекса и слабая металла (0; 0.05); 7 – нулевая пересольватация комплекса и умеренная металла (0; 0.5).

Рис. 2. Демонстрация подгонки модели (32) к опытным данным  $\lg \bar{\beta}_1(n_s)$  в ряде систем: 1 – Се(III)-миндалат в смесях воды с ацетоном (298<sup>0</sup>К, 0.25 М NaCl) [2],  $h = 8$ ,  $l = 7$ ,  $\theta_1 = 1.27 \pm 0.38$ ,  $\theta_2 = 0.78 \pm 0.23$ ,  $f = 5$ ; 2 и 3 – Ла-иминодиацетат в смесях воды с ацетоном (2),  $\theta_1 = 0.99 \pm 0.15$ ,  $\theta_2 = 0.545 \pm 0.073$  и пропан-1-олом (3),  $\theta_1 = 3.76 \pm 0.38$ ,  $\theta_2 = 1.9646 \pm 0.0061$  (298<sup>0</sup>К, 1 М LiCl) [3],  $h = 8$ ,  $l = 5$ ,  $f = 2$ ; 4 – Fe(III)-никотинамид в смесях воды с диметилсульфоксидом (298<sup>0</sup>К, 0.25 М NaClO<sub>4</sub>) [4],  $h = 6$ ,  $d = 2$ ,  $\theta_1 = 0.390 \pm 0.086$ ,  $\theta_2 = 1.32 \pm 0.15$ ,  $f = 3$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Цибанов В.В. "Об одном частном случае аналитического описания зависимости концентрационной константы устойчивости комплекса от состава водно-органического растворителя" (поступила в редакцию).
2. Цибанов В.В. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. М. МГУ им. М.В. Ломоносова. 1976. 31 С.
3. Цибанов В. В., Богатырев И. О., Заборенко К. Б. //Корд. Химия. 1976. 2. №2. С. 234.
4. Граждан К. В. Комплексообразование железа (III) в водных растворах этанола и диметилсульфоксида. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Иваново. Гос. хим.-технол. ун-т. 2009. С. 9.