

УДК 621.316.585 : 541.49

**ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ МАШИН
ДЛЯ РЕШЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОБЛЕМ ХИМИИ
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ***

Г. Андерегг

Точные данные о комплексообразующей способности лиганда L в присутствии ионов металла в растворе при заданном pH важны не только для химиков, изучающих комплексные соединения, но также и для биохимиков и для химиков-аналитиков.

Эти данные получаются из стехиометрических соотношений между концентрациями отдельных ионов, из значений pH и из известных констант комплексообразования лишь после длительных расчетов при помощи логарифмической линейки или обычной настольной счетной машины, так как в большинстве случаев приходится решать уравнения высокого порядка, что удается сделать только путем применения итерационных методов.

Поэтому мы решили использовать для решения этой задачи электронную вычислительную машину. Для этого следует составить программу так, чтобы учесть все ионы ** общей формулы $M_qH_pL_n$, где $q=1,2,3,\dots$, Q ; $p=-P_1,-P_1+1,\dots,0,1,\dots,P_2$; $n=0,1,\dots, N$ (M — ион металла, H — протон, L — лиганд). Отрицательное значение для p соответствует при этом гидроксокомплексам: $M_qH_pL_n = M_q(OH)_pL_n$ ***. Заряд ионов в этом случае не важен и поэтому не указывается. Формулой $M_qH_pL_n$ в расчеты включаются все возможные полиядерные комплексы так же, как гидроксокомплексы и водородные комплексы, которые находятся в растворе. При этом мы ограничимся системой, в которой кроме гидроксил иона содержится лиганд только одного типа. В более сложном случае нескольких лигандов, когда возможно образование смешанных комплексов, редко получаются достоверные результаты. Для равновесной смеси, где имеется несколько лигандов, вычисления проводятся только для каждого лиганда отдельно. Затем по результатам легко можно выяснить, какие лиганда принимают участие в комплексообразовании. Однако дальнейшие расчеты концентраций отдельных ионов в этом случае, как уже было сказано, провести нельзя.

Программа позволяет далее рассчитать количество минеральной кислоты по отношению к основанию, необходимое для достижения заданного pH . При расчете исходят из смеси протонированных и непротонированных лигандов и соли металла в растворе. Это позволяет провести прямой расчет кривой титрования изучаемой системы.

* Перевод с нем. Л. Н. Панкратовой из *Helv. chim. acta*, **46**, 901 (1963).

** Для краткости, под общим термином «ион» мы будем понимать в частном случае также и нейтральные молекулы (прим. ред.).

*** Принимается, что не связанный в комплекс с ионом металла лиганд L присутствует только в мономерной форме.

Теперь следует привести краткое описание важнейших математических выкладок, необходимое для понимания нашей программы.

1. Пусть известны рН и общие концентрации ионов металла $[M]_t$ и лиганда $[L]_t$. При известных константах устойчивости *¹.

$$\beta_{qpn} = [M_q H_p L_n] / [M]^q [H]^p [L]^n \quad (1)$$

эти две величины связаны с концентрациями свободных ионов металла, свободных ионов водорода и свободных лигандов следующими соотношениями:

$$[M]_t = \sum_{q=0}^Q \sum_{p=-P_1}^{P_2} \sum_{n=0}^N q \beta_{qpn} [M]^q [H]^p [L]^n, \quad (2)$$

$$[L]_t = \sum_{n=0}^N \sum_{q=0}^Q \sum_{p=-P_1}^{P_2} n \beta_{qpn} [M]^q [H]^p [L]^n. \quad (3)$$

Определим, прежде всего, концентрацию свободных ионов водорода через рН, согласно (4):

$$[H] = 10^{-pH} \quad (4)$$

Если теперь подставить $[H]$ в уравнения (2) и (3), то получится система двух уравнений с неизвестным $[M]$ и $[L]$, которая при произвольных Q и N непосредственно решена быть не может. Поэтому используется метод последовательных приближений. Различные значения $[L]$, выбранные так, как описано ниже в разделе 2, подставляют в уравнение (2) и оттуда находят $[M]$. Каждую пару значений $[L]$ $[M]$ подставляют затем в уравнение (3) до тех пор, пока не будет найдена пара, удовлетворяющая этому уравнению. При подстановке концентрации лиганда в уравнение (2) для $[M]$ получается уравнение Q -той степени вида:

$$f([M]) = a_Q [M]^Q + a_{Q-1} [M]^{Q-1} + \dots + a_1 [M] + a_0 = 0, \quad (5)$$

которое практически может быть решено непосредственно только для $Q=1$ или 2, т. е., в случае моно- и биметаллических комплексов.

Но, так как Q априори может иметь любое значение, в нашей программе реализована вычислительная схема, учитывающая это обстоятельство и применимая во всех случаях. Из Q корней многочлена $f([M])$ в этом случае следует ограничиться наибольшим положительным корнем, так как он и только он дает искомую концентрацию свободных ионов металла M .

Для нахождения этого корня ** многочлена $f([M])$ в уравнение (5) подставляются различные значения $[M]$ и вычисляются соответствующие значения $f([M])$. При этом начинают со значения $[M]=[M]_t$, для которого функция $f([M])$ положительна или равна нулю. Если $f([M])$ положительна, то вместо $[M]$ подставляется половина предыдущего значения и так далее до тех пор, пока $f([M])$ не станет отрицательной.

В интервале между этим последним и предшествующим ему значением $[M]$ *** применяется итерационный метод. Из монотонности

* Применяемые здесь K_{qp} являются концентрационными константами.

** Здесь можно применить также и обычные методы.

*** $f([M])$ в этом интервале монотонно возрастает.

$f([M])$ следует, что для каждого значения $[M]$ из этого интервала равенство $f([M]) = 0$ выполняется лучше, чем для граничных значений.

Мы выбираем среднее геометрическое $[M^*]$ граничных значений и определяем новый интервал, с которым поступаем аналогичным образом. Таким способом путем дальнейшего разбиения интервала можно добиться желаемой точности.

2. Для $[L]$ в уравнение (2) сначала подставляют значение, отвечающее предположению, что лиганд в растворе не связан в комплекс. Если pH является достаточно низким, то для концентрации $[M]$, найденной из уравнения (5), уравнение (3) выполняется. Если это не имеет места, то значение $[L]$ находится таким же методом последовательных приближений, как $[M]$ в разделе 1, т. е. $[L]$ делят пополам, до тех пор, пока не станет отрицательной разность

$$\sum_{n=0}^{N-Q} \sum_{p=0}^{P_2} n \beta_{qpn} [M]^q [H]^p [L]^n - [L]_t = \Delta \quad (6)$$

(конечно, $[M]$ считается уже найденной из (5)!).

Искомая концентрация лежит между двумя последними значениями $[L]$, которые мы обозначим $L_>$ и $L_<$ соответственно положительному и отрицательному значениям Δ . Тогда концентрация свободного лиганда рассчитывается по формуле

$$L' = \sqrt{L_> \cdot L_<}. \quad (7)$$

L' удовлетворяет системе (2), (3) лучше, чем любое из двух последних значений $[L]$ и в зависимости от полученного Δ (т. е. положительного или отрицательного) подставляется в качестве нового $L_>$ для Δ положительного или $L_<$ для Δ отрицательного. Затем по формуле (7) рассчитывается новое значение концентрации лиганда, которое снова приводит к уточнению одного из двух значений $[L]$ и может быть подставлено вместо соответствующего значения. При этом система уравнений удовлетворяется со все большей точностью. Повторение этого процесса позволяет производить вычисление $[L]$ с любой заданной точностью.

Если равновесная смесь не содержит свободных лигандов L , то в уравнения (2) и (3) для $[L]_t$ и для концентрации свободного лиганда $[L]$ следует поставить нуль. Тогда в уравнении (2) остаются только слагаемые с $n=0$, а в уравнении (3) будет $[L]_t = 0$. Как легко видеть, из уравнения (2) тогда получается соотношение, содержащее только слагаемые вида $M_q H_p$. Здесь, таким образом, при расчете принимается во внимание гидролиз ионов металла в данной среде. Если же и $[M]_t = 0$, то в уравнении (3) остаются только члены с $q=0$ и дальнейший расчет относится только к протонированию лиганда L .

3. Иногда уравнения (2) и (3) могут быть пропорциональными, что сильно увеличивает число решений системы для $[L]$ и $[M]$. Такое положение возникает в случае смеси, которая практически содержит только комплексы $M_{q_1} H_p L_{n_1}$ с одинаковыми индексами q ($= q_1$) и n ($= n_1$), так что и отношение общих концентраций лигандов и ионов металла равно n_1/q_1 .

$$[L]_t / [M]_t = n_1/q_1, \quad (8)$$

вследствие чего уравнения (2) и (3) становятся пропорциональными:

$$[M]_t = q_1 \sum_{p=-P_1}^{P_2} \beta_{q_1 p n_1} [M]^{q_1} [H]^p [L]^{n_1}, \quad (9)$$

$$[L]_t = n_1 \sum_{p=-P_1}^{P_2} \beta_{q_1 p n_1} [M]^{q_1} [H]^p [L]^{n_1}. \quad (10)$$

В этом случае к цели можно прийти успешнее и быстрее, если для нахождения неизвестных концентраций привлечь следующее соотношение:

$$[M_{q_1} H_{p_1} L_{n_1}] / [M]^{q_1} [H]^{p_1} [L]^{n_1} = \beta_{q_1 p_1 n_1}. \quad (11)$$

В этой формуле p_1 — любое число между $-P_1$ и P_2 . Различные комплексы металлов отличаются здесь один от другого лишь числом связанных протонов и изменение значения pH вызывает поэтому только иное распределение общей концентрации между различными ионами.

Коэффициент распределения иона $M_q H_p L_n$ по отношению к его водородным комплексам характеризуется множителем α , который при умножении на концентрацию $M_q H_p L_n$ дает общую концентрацию водородных комплексов с одинаковыми индексами q и n вида $M_q H_p L_n$ ($p = -P_1, -P_2 + 1, \dots, 0, P_2 - 1, P_2$),

$$\alpha [M_q H_p L_n] = \sum_{p=-P_1}^{P_2} [M_q H_p L_n]. \quad (12)$$

Коэффициенты распределения для $[M_q H_p L_n]$ ($= \alpha_{M_q H_p L_n}$), $[M]$ ($= \alpha_M$) и $[L]$ ($= \alpha_L$) выражаются следующими формулами

$$\alpha_L = \sum_{p=-P_1}^{P_2} [H_p L] / [L] = \sum_{p=-P_1}^{P_2} \beta_{0 p 1} [H]^p, \quad (13)$$

$$\alpha_M = \sum_{p=-P_1}^{P_2} [M_q H_p] / [M] = \sum_{p=-P_1}^{P_2} \beta_{1 p 0} [H]^p, \quad (14)$$

$$\alpha_{M_{q_1} H_{p_1} L_{n_1}} = \sum_{p=-P_1}^{P_2} [M_{q_1} H_p L_{n_1}] / [M_{q_1} H_{p_1} L_{n_1}] = \sum_{p=-P_1}^{P_2} \frac{\beta_{0 p 1} [H]^{p-p_1}}{\beta_{q_1 p_1 n_1}} \quad (15)$$

Как уже указывалось, рассматриваемый случай имеет место, если в растворе присутствуют только комплексы $M_{q_1} H_{p_1} L_{n_1}$ и поэтому концентрация свободного лиганда и свободных ионов металла является пренебрежимо малой. При этих условиях можно принять, что несвязанный ион металла находится только в мономерной форме и поэтому его концентрация удовлетворяет уравнению (14), в котором суммирование проводится лишь для $q=1$.

Применяя обозначения $[L']$ и $[M']$ для общей концентрации несвязанных в комплексе лигандов или, соответственно, ионов металла, из уравнений (11), (13—15) получаем:

$$\frac{[M]_t \left(\sum_{p=-P_1}^{P_2} \beta_{1 p 0} [H]^p \right)^{q_1} \left(\sum_{p=-P_1}^{P_2} \beta_{0 p 1} [H]^p \right)^{n_1}}{q \sum_{p=-P_1}^{P_2} \beta_{q_1 p n_1} [H]^p [M']^{q_1} [L']^{n_1}} = 1. \quad (16)$$

От двух неизвестных $[M']$ и $[L']$ в этом уравнении можно избавиться, если вспомнить, что отношение $[L]_t / [M]_t$, так же, как и отношение связанных в комплексе лигандов к ионам металла, равно n_1/q_1 . Тогда

вместо $[M']$ можно подставить $q_1 X$, а вместо $[L'] - n_1 X$ (что соответствует $[L]/[M'] = n_1/q_1$) и вычислить X . Затем из X можно найти $[M']$, $[L']$ и, наконец, $[L]$ и $[M]$.

4. Итерационный метод сам по себе занимает достаточно много времени, и если представляется возможность более быстрого расчета, всегда следует ею воспользоваться. Если, например, в растворе имеется большой избыток лиганда, что дает возможность сразу же получить приближенные данные о концентрации несвязанных в комплексе лигандов, то возможен более простой путь для уточнения значений концентраций при помощи уравнений (2) и (3).

Если имеется комплекс только состава 1:1 ($Q=N=1$), то можно быстро определить неизвестную концентрацию, так как в этих условиях общее уравнение значительно упрощается. Во всех случаях полученные результаты следует проверить при помощи ур. (2) и (3).

Несовпадающие концентрации, за исключением случая, описанного в разделе 4, исправляются при помощи итерационной процедуры.

5. Для расчета на электронной счетной машине различные константы устойчивости располагаются таким образом, чтобы для каждой заданной тройки чисел (q, p, n) машина сразу могла бы выбрать из общего массива соответствующую константу β_{qpn} . Чтобы обеспечить это, изобразим наглядно все возможные целочисленные тройки (q, p, n) для данных максимальных значений $q=Q$, $p=P_1+P_2=P$ и $n=N$ как точки в трехмерной системе координат. Все они принадлежат параллелепипеду с длинами ребер Q , P , N (рис. 1). Эти точки могут быть взаимнооднозначно связаны с последовательностью натуальных чисел 1, 2 и т. д. Возьмем сначала прямую $q=0$, $p=-P_1$ и будем двигаться от точки $n=0$ к $n=1$, $n=2$ и т. д., в результате чего получится следующая нумерация

тройка чисел $(0, P_1, 0)$ $(0, -P_1, 1)$ $(0, -P_1, 2)$... $(0, -P_1, N)$
номер 1 2 3 \dots $N+1$

Далее мы перейдем к прямой $q=0$, $p=-P_1+1$; тройка чисел $(0, -P_1+1, 0)$ $(0, -P_1+1, 1)$ $(0, -P_1+1, 2)$... $(0, -P_1+1, N)$ номер $N+2$ $N+3$ $N+4$ \dots $2N+2$ и т. д., пока все точки плоскости $Q=0$ не будут расположены в определенном порядке. Нумерация продолжается таким же образом для $q=1$, и т. д. вплоть до $q=Q$. Номер, который тройка чисел получит при нумерации, можно легко вычислить по формуле

$$q(N+1)(P+1) + (p+P_1)(N+1) + n + 1 \quad (17)$$

при известных q , p и n . Очевидно, что тем самым достигается требуемое расположение констант устойчивости.

6. В качестве примера таких расчетов приведем здесь случай комплексообразования ЭДТА с Fe^{III} . В этой системе $Q=2$, $P_1=2$, $P_2=4$, $N=1$, если учесть также гидролиз Fe^{III} , число различных ионов $(Q+1)(P+1)(N+1)$ равно 42. Соответствующие β_{qpn} выбиралась из таблицы, в которой они были расположены в надлежащем порядке.

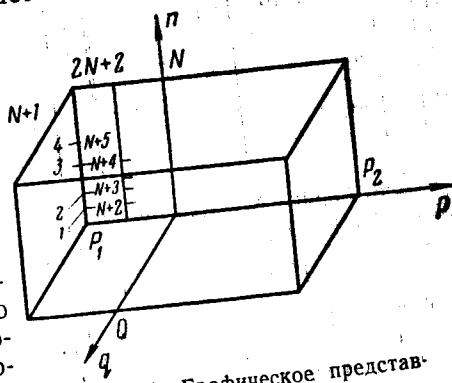


Рис. 1. Графическое представление нумерации ионов

$K_{\text{уст}} \beta_{\text{апр}}$ для равновесной смеси Fe^{III} и ЭДТУ
($\mu = 0,1$ и $t = 20^\circ$)

ТАБЛИЦА 1

n	0		1		n	0		1		n	0	
	q	p	q	p		q	p	q	p		q	p
0	-2	0	0		1	-2	$0,49 \cdot 10^{-6}$	1,585 $\cdot 10^8$	2	-2	$0,423 \cdot 10^2$	0
0	-1	$1,097 \cdot 10^{-14}$	0		1	-1	$0,892 \cdot 10^{-3}$	$4,07 \cdot 10^{17}$	2	-1	0	0
0	0	1	1		1	0	1	$1,26 \cdot 10^{26}$	2	0	0	0
0	1	1			1	1	0		2	1	0	0
0	2	0	$1,83 \cdot 10^{10}$		1	2	0	$2,88 \cdot 10^{26}$	2	2	0	0
0	3	0	$2,63 \cdot 10^{16}$		1	3	0	0	2	3	0	0
0	4	0	$1,23 \cdot 10^{19}$		1	4	0	0	2	4	0	0
			$1,203 \cdot 10^{21}$									

Печатающее устройство электронно-вычислительной машины выдало результаты, которые представлены на рис. 2, согласно следующей схеме:

 $[M]_t$ $[L]_t$ pH^*

(a)

Концентрация частиц $M_q H_p L_n$, причем соответствующие индексы q и p стоят в начале каждой строчки, а n для первой колонки равен 0, для второй $n = 1$ и т. д.

$$\sum_{q,p,n} q [M_q H_p L_n]; \quad \sum_{q,p,n} n [M_q H_p L_n]; \quad [H]_t = \sum_{q,p,n} p [M_q H_p L_n] \quad (b)$$

$$-\log [L]; \quad -\log [M]; \quad \log \alpha_L \quad (c)$$

Первые два числа в строчке (c) служат для контроля правильности расчета, а третье—для изображения кривой титрования.

a) $1,00000_{10}^{97}$ b) $1,00000_{10}^{97}$ c) $02,000$

0 -2 0 -1 0 0

0 1 0 2 0 3

0 4 1 -2 1 -1

1 0 1 1 1 0

1 1 1 2 1 1

1 3 1 4 1 3

2 -2 2 -1 2 0

2 1 2 2 2 3

2 4 . .

c) $1,00000_{10}^{97}$ d) $20,790$ e) $1,00000_{10}^{97}$ f) $07,399$

1,95777 $\cdot 10^{84}$. .

. . .

. . .

. . .

. . .

. . .

. . .

. . .

. . .

$1,01858_{10}^{98}$

13,430

Рис. 2. Результаты расчета с константами устойчивости, взятыми из вышеприведенной таблицы

* Машина выдает степени 10 согласно специальному коду. Истинные значения показателей степени получаются как дополнение до 100, взятое с отрицательным знаком, например, 10^{97} соответствует 10^{-3} .

Концентрации частиц в рассматриваемой системе для $[L]_t = [M]_t = 1 \cdot 10^{-2}$ и $\text{pH} = 2$ имеют следующие значения:

$$\begin{aligned}
 [\text{OH}] &= 1,097 \cdot 10^{-12}; & [\text{H}_2\text{L}] &= 4,258 \cdot 10^{-9}; \\
 [\text{L}] &= 1,619 \cdot 10^{-21}; & [\text{H}_4\text{L}] &= 1,948 \cdot 10^{-8}; \\
 [\text{H}_3\text{L}] &= 1,991 \cdot 10^{-8}; & [\text{Fe}(\text{OH})] &= 3,559 \cdot 10^{-9}; \\
 [\text{Fe}(\text{OH})_2] &= 1,955 \cdot 10^{-10}; & [\text{Fe}] &= 3,989 \cdot 10^{-8}; \\
 [\text{Fe}(\text{OH})_2\text{L}] &= 1,024 \cdot 10^{-16}; & [\text{Fe}(\text{OH})\text{L}] &= 2,629 \cdot 10^{-9}; \\
 [\text{FeL}] &= 8,139 \cdot 10^{-4}; & [\text{FeHL}] &= 1,860 \cdot 10^{-4}; \\
 [\text{H}] &= 1,10^{-2}; & [\text{Fe}_2(\text{OH})_2] &= 1,958 \cdot 10^{-14}. \\
 [\text{HL}] &= 2,947 \cdot 10^{-13};
 \end{aligned}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Ander egg, Helv. chim. acta, 44, 1675 (1961).
2. B. O. Hedstrom, Arkiv. Kemi., 6, 10 (1951).
3. G. Schwazenbach, J. Heller, Helv. chim. acta, 34, 576 (1951).