

У С П Е Х И Х И М И И

Т. XLVII

1978 г.

Вып. 12

УДК 541.49

МЕТОДЫ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Э. С. Щербакова, И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова

Рассмотрены общие принципы определения констант равновесия и физико-химических параметров комплексов в условиях их диссоциации. Проанализированы возможности приближенных методов расчета и прямых аналитических способов решения систем соответствующих уравнений. Сопоставлены различные методы одновременного определения констант равновесия и физико-химических параметров комплексов, основанные на статистическом принципе максимального правдоподобия. Обсуждены пути наиболее рационального использования вычислительной техники при исследовании сложных реакций комплексообразования различными физическими методами.

Библиография — 226 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2134
II. Общие принципы определения параметров диссоциирующих комплексов	2135
III. Приближенные методы расчета параметров комплексов, основанные на линейной графической экстраполяции	2142
IV. Способы прямого решения системы уравнений, связывающих параметры комплексов с экспериментальными данными	2145
V. Методы расчета, основанные на статистическом принципе максимального правдоподобия	2147

I. ВВЕДЕНИЕ

Проблема координационного взаимодействия привлекает большое внимание исследователей различных направлений, поскольку этот тип межмолекулярного взаимодействия играет большую роль во многих физических, химических и биологических явлениях. Диапазон энергий координационного взаимодействия чрезвычайно широк, начиная с образования слабых самоассоциатов в жидкостях и парах и кончая образованием достаточно прочных комплексных соединений (различные молекулярные комплексы, комплексы с водородной связью, комплексы ионов с разными лигандами и т. п.).

Достигнутые в последние годы успехи в изучении природы координационной связи, закономерностей образования и свойств комплексных соединений в значительной мере обусловлены не только привлечением современных физических методов исследования, но и совершенствованием математического аппарата, используемого для обработки результатов эксперимента¹⁻¹¹. Многие физические методы исследования, такие как спектрофотометрия, ЯМР, измерение дипольных моментов, калориметрия и др., требуют проведения эксперимента в жидкой фазе, растворе или в парах, т. е. в условиях, когда возможна диссоциация образующихся комплексов на исходные компоненты. При этом любое измеряемое свойство раствора или пара является суммарной характеристикой равновесной смеси исходных компонентов и образовавшихся в системе ком-

плексов. Для определения тех или иных параметров комплексов необходимо знать состав равновесной смеси и, следовательно, константы устойчивости комплексов. Последние можно определить в отдельном эксперименте, например, путем измерения коллигативных свойств растворов, т. е. таких свойств, которые зависят только от концентраций компонентов равновесной смеси и не зависят от физических характеристик этих молекул. Однако даже при известных константах равновесия многостадийных реакций комплексообразования расчет равновесных концентраций представляет собой весьма сложную задачу, так как требует совместного решения системы нелинейных уравнений, соответствующих закону действующих масс, и уравнений материального баланса.

Развитие математического описания химии равновесных процессов открывает возможность определения констант равновесия и физико-химических параметров образующихся комплексов в данном эксперименте. Особый интерес представляют методы, дающие возможность найти параметры комплексов без выделения последних в индивидуальном состоянии. Постановка эксперимента при этом обычно сводится к измерениям какого-либо физико-химического свойства раствора или пары в зависимости от общей концентрации исходных компонентов, смешиваемых в различных мольных соотношениях (титрование, изомолярные серии). В подавляющем большинстве случаев решение задачи одновременного определения физических параметров и констант устойчивости комплексов из одного эксперимента практически невозможно без применения ЭВМ.

Таким образом, реализация потенциальных возможностей даже весьма информативных и прецизионных физических методов, требующих проведения эксперимента в жидкой или газовой фазах, в значительной степени зависит от надежности методов математической обработки результатов измерений.

Первые работы в этом направлении относятся к концу 40 — началу 50 годов, т. е. ко времени, когда вычислительная техника еще не получила достаточного развития. Широкое распространение нашли различные варианты аналитической и графической экстраполяции на основе приближенных уравнений. Следует отметить, что довольно часто при анализе полученных этими методами данных не учитывается степень приближенности используемых уравнений и даже делаются попытки решения приближенных уравнений с помощью ЭВМ. Ясно, что такой путь нельзя признать рациональным. Дальнейшее развитие вычислительной техники открыло пути строгого решения рассматриваемой задачи.

В данном обзоре сделана попытка проанализировать современное состояние вопроса о методах математической обработки результатов физико-химического исследования реакций комплексообразования, показать достоинства и недостатки ряда применяемых методов расчета, выявить пути наиболее рационального использования ЭВМ для строгого решения задачи одновременного определения констант равновесия и физических параметров комплексов.

II. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ДИССОЦИИРУЮЩИХ КОМПЛЕКСОВ

В основе методов обработки результатов физико-химического эксперимента с целью определения параметров комплексов лежат следующие соотношения: 1) уравнение, связывающее измеряемое свойство раствора

с параметрами компонентов равновесной смеси и их концентрациями; 2) уравнения закона действующих масс; 3) уравнения материального баланса.

Экспериментально измеряемое физико-химическое свойство системы, содержащей равновесную смесь исходных компонентов и образовавшихся комплексов, является функцией параметров всех компонентов этой смеси и их равновесных концентраций. С достаточно хорошим приближением для многих методов измеряемое свойство X можно представить аддитивной функцией (II.1) ¹²:

$$X = X_z + L \left(x_A C_A + x_B C_B + \dots + \sum_{i=1}^n x_i C_i \right), \quad (\text{II.1})$$

где x_A, x_B, \dots, x_i — параметры исходных соединений А, В, ... и i -того комплекса соответственно; C_A, C_B, \dots, C_i — их равновесные концентрации (моль/л); n — число комплексов в смеси; L — константа, величина и разность которой зависят от используемого физического метода и условий эксперимента; X_z — соответствующее свойство среды (растворителя).

Так, например, в спектрофотометрии измеряемым свойством раствора является оптическая плотность поглощения D при данной длине волны λ . Уравнение (II.1) примет вид (II.2). С целью упростить написание данного и последующих уравнений примем, что в системе имеется только два исходных соединения А и В.

$$D = l \left(\varepsilon_A C_A + \varepsilon_B C_B + \sum_{i=1}^n \varepsilon_i C_i \right) + D_z, \quad (\text{II.2})$$

где l — толщина поглощающего слоя; $\varepsilon_A, \varepsilon_B, \varepsilon_i$ — молярные коэффициенты экстинкции А, В и i -того комплекса; D_z — плотность поглощения растворителя.

При определении дипольных моментов комплексов методом Дебая измеряемые величины диэлектрической проницаемости (ε) и плотности (d) раствора можно представить функциями (II.3) ¹²:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \alpha_A C_A + \alpha_B C_B + \sum_{i=1}^n \alpha_i C_i + \varepsilon_z, \\ d &= \gamma_A C_A + \gamma_B C_B + \sum_{i=1}^n \gamma_i C_i + d_z, \end{aligned} \quad (\text{II.3})$$

где $\alpha_A, \alpha_B, \alpha_i$ и $\gamma_A, \gamma_B, \gamma_i$ — параметры, связанные с величинами дипольных моментов соответствующих молекул соотношениями:

$$\begin{aligned} P_{i,\infty} &= \frac{\varepsilon_S - 1}{\varepsilon_S + 1} \cdot \frac{1}{d_S} \left(M_i - 1000 \gamma_i + \frac{3000}{(\varepsilon_S + 2)^2} \alpha_i \right) \\ \mu_i &= 0,01283 \sqrt{(P_{i,\infty} - P_A - P_E) T}; \end{aligned}$$

здесь $P_{i,\infty}$ — молярная поляризация вещества при бесконечном разбавлении; P_A и P_E — атомная и электронная поляризации вещества, причем обычно принимают $P_A + P_E = R_i$; R_i — молярная рефракция вещества для D -линий натрия; T — абсолютная температура.

В ЯМР-спектроскопии высокого разрешения (в условиях быстрого обмена) обычно измеряют химический сдвиг усредненного сигнала δ , положение которого зависит от вкладов всех компонентов равновесной смеси, содержащих резонирующее ядро. Если в молекулы А и В входят соответственно y и z атомов, которые имеют резонирующее ядро, то уравнение (II.1) примет вид (II.4)^{13, 14}:

$$\delta = \frac{1}{yC_A + zC_B} \left(y\delta_A C_A + z\delta_B C_B + \sum_{i=1}^n \delta_i C_i \right), \quad (\text{II.4})$$

где δ_A , δ_B , δ_i — химические сдвиги сигналов от ядер, входящих в состав соответствующих молекул.

При калориметрических измерениях количество тепла Q , выделившееся в результате реакции комплексообразования, связано с энталпиями (ΔH_i) образования комплексов из компонентов следующим соотношением^{6–10}:

$$Q = v \sum_{i=1}^n \Delta H_i C_i, \quad (\text{II.5})$$

где v — объем раствора, л. Уравнение (II.5), как не трудно видеть, также является частным случаем уравнения (II.1), в котором $x_A = x_B = 0$, $x_i = \Delta H_i$, $L = v$, $X_z = 0$.

Величины x_A , x_B и некоторые из x_i могут иметь нулевые значения не только в калориметрических измерениях, но и при исследованиях другими физико-химическими методами. Например, в спектрофотометрии нулевые значения принимают параметры тех веществ, которые не имеют полос поглощения в исследуемой области частот; в ЯМР-спектроскопии — характеристики тех молекул, в состав которых не входят резонирующие ядра.

Для определения констант равновесия часто используют методы, основанные на измерении коллигативных свойств системы. Эти свойства не зависят от физических параметров молекул, находящихся в равновесной смеси, что позволяет принять $x_A = x_B = x_i = \dots = x_n = 1$. В таком случае уравнение (II.1) принимает вид:

$$X = L \left(C_A + C_B + \sum_{i=1}^n C_i \right) + X_z. \quad (\text{II.6})$$

Эта упрощенная форма общего уравнения (II.1) может быть использована для обработки данных, полученных методами криоскопии, эбулиoscопии, тензиметрии, газо-жидкостной хроматографии и др.

Концентрации компонентов равновесной смеси связаны с константами равновесия реакций комплексообразования уравнениями закона действующих масс. В предположении идеальности исследуемых растворов или газовой смеси (коэффициенты активности или летучести равны 1), константа равновесия реакции



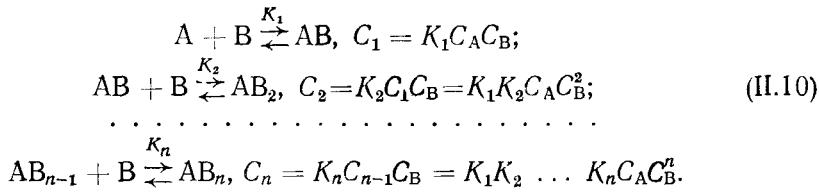
записывается в виде:

$$K = [A_p B_q] / [A]^p \cdot [B]^q \quad (\text{II.8})$$

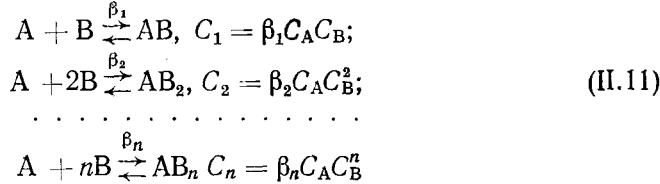
Если условия идеальности не соблюдаются, то концентрации в уравнении (II.8) следует заменить активностями. Значение K зависит от способа выражения концентраций. При концентрациях, выраженных в $\text{гмоль}/\text{л}$, уравнение (II.8) принимает вид:

$$K = \frac{C_{A_p B_q}}{(C_A)^p (C_B)^q} \quad \text{или} \quad C_{A_p B_q} = K (C_A)^p (C_B)^q \quad (\text{II.9})$$

Образование комплекса $A_p B_q$ при $p > 1$ и (или) $q > 1$, как правило, происходит постадийно. В таком случае равновесная смесь может содержать комплексы различного состава. Кроме того, если исходные молекулы А и В склонны к самоассоциации, то в смеси могут находиться также ассоциаты типа A_m и B_n . Схема ступенчатой реакции образования комплекса AB_n имеет вид:



Схему этой же реакции можно записать в виде

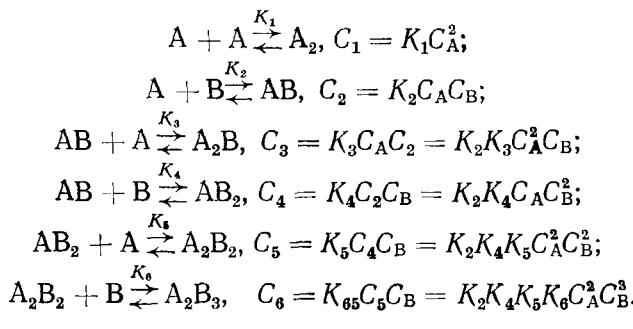


Таким образом, для ступенчатой реакции образования комплексов AB_i имеем:

$$c_i = K_i C_{i-1} C_B = K_1 K_2 \dots K_i c_A c_B^i = \beta_i c_A c_B^i, \quad (\text{II.12})$$

где $\beta_i = \prod_{l=1}^i K_l$ — полная константа устойчивости комплекса AB_i .

Схема сложной реакции образования комплекса $A_m B_n$ с учетом самоассоциации компонента А запишется, например, в виде:



В общем случае равновесная концентрация комплекса, образующегося на i -той стадии любой сложной реакции, является некоторой функцией

от констант равновесия i -той и предшествующих стадий реакции и равновесных концентраций соответствующих комплексов смеси:

$$C_i = f_i(C_A, C_B, \dots, C_1, \dots, C_{i-1}, K_i) = \varphi_i(C_A, C_B, \dots, C_1, \dots, C_i, K_i). \quad (\text{II.13})$$

Вид функций f_i и φ_i зависит от стехиометрии исследуемой реакции.

Наиболее общим и удобным способом представления схем сложных химических реакций является запись их с помощью числовых матриц стехиометрических коэффициентов. Наиболее общий способ такой записи предложен в работах Темкина¹⁵ и Ариса¹⁶. Уравнение i -той стадии реакции



можно записать, перенеся все члены в левую сторону, в виде:

$$\sum_{l=1}^{m+s} \alpha_{il} A_l = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n,$$

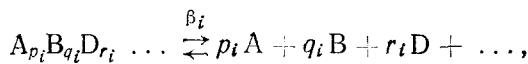
где m — число продуктов реакции; s — число реагентов; n — число стадий; α_{il} — стехиометрический коэффициент компонента A_l в i -той стадии реакции, который может быть любым целым числом (положительным, отрицательным или нулевым).

Стехиометрическая схема n -стадийной реакции задается матрицей целых чисел:

$$\|\alpha_{il}\|; \quad i = 1, \dots, n; \quad l = 1, \dots, m+s. \quad (\text{II.14})$$

Число столбцов этой матрицы равно количеству всех веществ, участвующих в реакции, а число строк — числу стадий реакции. Если какой-либо из компонентов реакции не участвует в i -той стадии, то соответствующий элемент i -той строки матрицы (II.14) принимается равным нулю. Матрица типа (II.14) используется при обработке данных по кинетике сложных химических реакций¹⁷⁻¹⁹.

Для реакций комплексообразования обычно используется не матрица (II.14), а ее сокращенный вариант. Если каждую стадию реакции записать в виде диссоциации комплекса на составляющие его компоненты:



то часть матрицы (II.14), образованная стехиометрическими коэффициентами комплексов, всегда будет представлять собой единичную матрицу размером $n \times n$. В работах Тобиаса и сотр.²⁰, Силлена и сотр.²¹⁻²³ эту единичную матрицу не выписывают, и для записи схемы реакции используется лишь матрица стехиометрических коэффициентов исходных компонентов $A, B, D \dots$:

$$\|p_i q_i r_i \dots\| = \|\alpha_{il}\| \quad i = 1, \dots, n; \quad l = 1, \dots, s. \quad (\text{II.15})$$

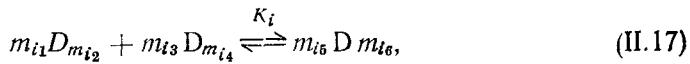
Матрица типа (II.15) нашла широкое применение при расчетах равновесий сложных реакций комплексообразования в двухкомпонентных²⁴⁻²⁹ и многокомпонентных³⁰⁻⁴² системах.

Матрица (II.15) позволяет записать уравнение закона действующих масс в общем виде^{20–23}:

$$c_i = \beta_i (C_A)^{p_i} (C_B)^{q_i} (C_D)^{r_i} \dots . \quad (\text{II.16})$$

Отметим, что запись стехиометрических схем сложных реакций комплексообразования с помощью матриц вида (II.15) позволяет рассчитывать только полные константы равновесия $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$, соответствующие, например, схеме (II.10).

В работах^{13, 43} предложен иной способ матричной записи стехиометрической схемы многостадийной реакции. Он позволяет определять как полные, так и постадийные константы равновесия. Предполагается, что каждая стадия реакции включает образование одного комплекса из двух реагентов:



где m_{i1}, m_{i3}, m_{i5} — стехиометрические коэффициенты i -той стадии; m_{i2}, m_{i4}, m_{i6} — номера участвующих в данной стадии веществ D, которыми могут быть компоненты A, B, ... и комплексы, образовавшиеся на предшествующих стадиях. Нумерация веществ осуществляется следующим образом: исходным компонентам A, B, ... приписываются номера 1, 2, ..., ..., s, а комплексам, образующимся на i -той стадии, — номера $(i+s)$. Схема n -стадийной реакции записывается матрицей вида:

$$M = \| m_{i1} m_{i2} m_{i3} m_{i4} m_{i5} m_{i6} \|, \quad i = 1, \dots, n; \quad (\text{II.18})$$

число строк матрицы (II.18) равно числу стадий реакции, а число столбцов равно шести.

Уравнение закона действующих масс с использованием элементов матрицы (II.18) записывается в виде:

$$C_i = C_{m_{i6}} = [K_i (C_{m_{i2}})^{m_{i1}} (C_{m_{i4}})^{m_{i3}}]^{1/m_{i5}}, \quad (\text{II.19})$$

где $C_{m_{i2}}, C_{m_{i4}}, C_{m_{i6}}$ — равновесные концентрации соответствующих веществ.

Следует отметить, что при применении матриц типа (II.15) и (II.18) стехиометрическую схему реакции целесообразно составлять таким образом, чтобы комплекс данного состава образовывался лишь на одной стадии реакции. Это позволяет легко получить систему независимых уравнений^{15–19} закона действующих масс.

Для реакции комплексообразования, в которой принимают участие s исходных компонентов A, B, ..., можно написать s уравнений материального баланса по каждому компоненту в отдельности:

$$C_{A_0} = C_A + \sum_{i=1}^n p_i C_i, \quad (\text{II.20})$$

$$C_{B_0} = C_B + \sum_{i=1}^n q_i C_i.$$

Здесь C_{A_0} и C_{B_0} — суммарные концентрации веществ A, B, ... Уравнения для расчета p_i и q_i , исходя из матрицы (II.18), приведены в^{13, 43}.

Совместное решение уравнений (II.1), (II.13) и (II.20) позволяет одновременно рассчитать константы устойчивости образующихся комплексов K_1, \dots, K_n и искомые параметры x_1, \dots, x_n .

Если исследуемая реакция имеет n стадий и во взаимодействии участвуют s исходных компонентов, то для каждого j -того эксперимента можно записать $n+s+1$ уравнений, а всего для N экспериментов — $N \cdot (n+s+1)$ уравнений. К числу неизвестных, которые следует определить, используя указанную систему уравнений, относятся $C_A, C_B, \dots; C_1, \dots, C_n; K_1, \dots, K_n; x_1, \dots, x_n$. Общее число неизвестных составляет $(n+s)N + 2n$. Сопоставляя число уравнений с числом неизвестных, легко определить минимальное количество экспериментов N , необходимое для решения поставленной задачи:

$$N \geq 2n. \quad (\text{II.21})$$

Таким образом, исследование даже не очень сложных по стехиометрии реакций комплексообразования ($n \geq 2$) приводит к необходимости решения системы нелинейных уравнений с довольно большим числом неизвестных.

Имеются различные подходы к решению проблемы определения параметров комплексов по данным физико-химического эксперимента. По типу математических приемов их можно разбить на три группы.

1. Приближенные методы линейной графической экстраполяции или упрощенного аналитического расчета.

2. Методы, базирующиеся на точном решении системы уравнений.

3. Поиск параметров на основе статистического принципа максимального правдоподобия.

Эти методы расчета будут рассмотрены ниже.

Любой физико-химический метод, позволяющий определять константы равновесия в некотором интервале температуры, может быть использован для определения термодинамических параметров комплексообразования — $\Delta G^\circ, \Delta H^\circ, \Delta S^\circ$. Изменение свободной энергии ΔG° , энталпии ΔH° и энтропии ΔS° рассматриваемой реакции в стандартных условиях связаны с константами равновесия K следующими соотношениями:

$$\Delta G^\circ = RT \ln K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ. \quad (\text{II.22})$$

Обычно, исходя из зависимости $\ln K$ от $1/T$, рассчитывают ΔH° и ΔS° , как линейные коэффициенты уравнения (III.22), записанного в виде^{2, 5, 6, 44, 45}:

$$\ln K = -\Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R. \quad (\text{II.23})$$

В принципе не обязательно сначала рассчитывать константы равновесия для каждой данной температуры, а затем вычислять ΔH° и ΔS° по уравнению (II.23)⁴⁶. Можно, как это предлагается в работе⁴⁷, величины ΔH° и ΔS° принять за искомые параметры и решать совместно систему уравнений (II.1), (II.13), (II.20) и (III.23).

При определении энталпии и энтропии образования комплексов из температурной зависимости констант равновесия обычно исходят из предположения, что величины ΔH° и ΔS° не зависят от температуры. Это предположение более или менее справедливо, когда значения ΔH° и ΔS° определяют по данным, полученным в сравнительно узком интервале температуры и в условиях, близких к стандартным⁴⁸. Однако при исследованиях, проводимых в широком интервале температуры, когда теплоемкость системы может существенно изменяться, следует учиты-

вать возможную зависимость величин ΔH° и ΔS° от температуры^{49–51}. Это относится, в частности, к тензиметрическим измерениям, которые, как правило, проводятся при высокой температуре (200–600°C) и в интервале порядка 100–200°^{51–53}. Получаемые из таких измерений величины ΔH_t° и ΔS_t° трудно привести к стандартным условиям из-за отсутствия данных по теплоемкости комплексов.

III. ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА ПАРАМЕТРОВ КОМПЛЕКСОВ, ОСНОВАННЫЕ НА ЛИНЕЙНОЙ ГРАФИЧЕСКОЙ ЭКСТРАПОЛЯЦИИ

С целью упростить задачу решения системы нелинейных уравнений (II.1), (II.13) и (II.20) часто используются те или иные приближения или вводятся ограничения на условия проведения эксперимента. Это позволяет привести расчетные уравнения к виду, удобному для графического определения искомых параметров.

Для одностадийной реакции комплексообразования, когда в растворе образуется только один комплекс A_pB_q (уравнение (II.7)), его равновесную концентрацию C_k и константу устойчивости, исходя из уравнений (II.1), (II.9) и (II.20), можно выразить^{1, 6} в виде

$$C_k = \Delta X / \Delta x, \quad (\text{III.1})$$

где

$$\Delta X = X - X_0 - L(x_A C_{A_0} + x_B C_{B_0}) \text{ и } \Delta x = L(x_k - px_A - qx_B).$$

Эти обозначения (ΔX и Δx) будут использоваться и в последующих уравнениях.

$$K = C_k / (C_{A_0} - pC_k)^p (C_{B_0} - qC_k)^q. \quad (\text{III.2})$$

Для комплексов состава 1 : 1 ($p = q = 1$), исходя из уравнений (III.1) и (III.2), можно получить такое выражение⁶:

$$\frac{1}{K} = \frac{C_{A_0} C_{B_0}}{\Delta X} \Delta x - (C_{A_0} + C_{B_0}) + \frac{\Delta X}{\Delta x}. \quad (\text{III.3})$$

В случае сильно диссоциирующих комплексов, когда $C_k = \Delta X / \Delta x \ll (C_{A_0} + C_{B_0})$, последним членом в уравнении (III.3) можно пренебречь, что дает:

$$\frac{1}{K} = \frac{C_{A_0} C_{B_0}}{\Delta X} \Delta x - (C_{A_0} + C_{B_0}). \quad (\text{III.4})$$

Из этого упрощенного уравнения (III.4) после некоторых преобразований легко получить соотношения⁶:

$$C_{A_0} C_{B_0} / \Delta X = (C_{A_0} + C_{B_0}) / \Delta x + 1 / K \Delta x, \quad (\text{III.5})$$

$$C_{A_0} C_{B_0} / \Delta X (C_{A_0} + C_{B_0}) = 1 / K \Delta x (C_{A_0} + C_{B_0}) + 1 / \Delta x. \quad (\text{III.6})$$

Уравнения типа (III.5), (III.6) широко используются для графического определения параметров сильно диссоциирующих молекулярных комплексов^{1, 2, 5, 6, 54–81}. Согласно (III.5), построенный на основе экспериментальных данных график зависимости $C_{A_0} C_{B_0} / \Delta X$ от $(C_{A_0} + C_{B_0})$ должен представлять собой прямую, тангенс угла наклона которой равен $1 / \Delta x$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $1 / K \Delta x$ (см. рис. 1). Отсюда можно получить значения K и Δx и при известных x_A и x_B рассчитать $x_k = \Delta x / L + x_A + x_B$ (см. уравнение III.1) при $p = q = 1$. Эти же параметры

можно получить, если экспериментальные данные представить в виде зависимости $C_{A_0}C_{B_0}/\Delta X(C_{A_0}+C_{B_0})$ от $1/(C_{A_0}+C_{B_0})$. В соответствии с уравнением (III.6), ее график должен представлять собой прямую, которая отсекает на оси ординат отрезок, равный $1/\Delta x$, и имеет тангенс угла наклона, равный $1/K\Delta x$.

Впервые такой способ одновременного определения констант устойчивости и физических параметров комплексов состава 1:1 был предложен Бенеши и Гильдебрандом⁵⁴ для обработки данных спектрофотометрии. Кроме условия $C_k \ll (C_{A_0} + C_{B_0})$, налагаются еще два условия на постановку эксперимента: во-первых, большой избыток одного из компонентов, т. е. $C_{A_0} + C_{B_0} \approx C_{B_0}$, и, во-вторых, проведение эксперимента при такой длине волны, при которой наблюдается оптическое поглощение только комплекса. При этих условиях, исходя из уравнений (III.4), (III.1) и (III.5), получается:

$$C_{A_0}I/D = 1/K\varepsilon_k C_{B_0} + 1/\varepsilon_k. \quad (\text{III.7})$$

При этих же условиях, исходя из уравнения (III.6), легко получить уравнение Скотта⁵⁵:

$$C_{B_0}C_{A_0}I/D = C_{B_0}/\varepsilon_k + 1/K\varepsilon_k. \quad (\text{III.8})$$

Из уравнения Бенеши-Гольдебранда при условии $C_{A_0}=\text{const}$ Фостер и сотр.^{5, 56} получили уравнение:

$$D/C_{B_0} = -KD + KC_{A_0}\varepsilon_k. \quad (\text{III.9})$$

В соответствии с уравнением (III.9), значения K и ε_k можно определить из линейного графика зависимости D/C_{B_0} от D : тангенс угла наклона прямой равен $-K$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $KC_{A_0}\varepsilon_k$.

Метод Бенеши — Гильдебранда и различные его модификации нашли широкое применение при обработке не только спектрофотометрических данных^{5, 6, 54–72}, но и результатов, полученных другими физическими методами — ЯМР^{5, 6, 72–79}, калориметрии^{5, 6, 8, 9}, диэлектрометрии^{6, 8} и др.

Графические методы одновременного определения K и ε_k , основанные на использовании уравнений типа (III.5) — (III.9), имеют существенные недостатки, которые широко обсуждаются в литературе^{5, 6, 8, 9, 58–73, 81}. Это прежде всего их ограниченная применимость — только к системам, в которых образуется один комплекс состава АВ (1:1), т. е. когда $p=q=1$. С ростом p и q степень уравнения (III.2) возрастает, что делает практически невозможным приведение его к виду, позволяющему строить соответствующие линейные графики.

Кроме того, использование уравнений вида (III.5) — (III.9) дает удовлетворительные результаты лишь при условии $C_k \ll (C_{A_0} + C_{B_0})$. Однако для того чтобы проверить соблюдение этого условия, необходимо знать хотя бы порядок величины K ; такие сведения, как правило, отсутствуют при изучении новых типов комплексов. Существенные ошибки в определении K и ε_k могут возникнуть из-за возможного образования в исследуемой системе комплексов иного состава, чем 1:1.

В ряде работ^{82, 83} предлагаются некоторые способы уточнения значений искомых параметров комплексов АВ, если применение приближенных уравнений (III.5) — (III.9) приводит по тем или иным причинам к большим ошибкам; иногда даже делаются попытки использовать ЭВМ для введения соответствующих поправок^{84–86}. Так, например, при исследовании достаточно прочных комплексов состава 1:1 Тамрез и сотр.⁸²

предлагают использовать линейно-регрессионные модели и инерационную процедуру для уточнения с помощью ЭВМ параметров K и x_k , получаемых по приближенным соотношениям. Подобные пути развития методов расчета в направлении использования приближенных уравнений

с последующим уточнением полученных параметров, по-видимому, нерациональны. Если принятые приближения не соответствуют условиям эксперимента, то необходимо применять более строгие методы расчета.

Для определения состава и параметров мало диссоциирующих в растворе комплексов A_pB_q (реакция (II.7)) широко используется графическая экстраполяция линейных участков кривых, полученных методами молярных отношений (титрование) или непрерывных изменений (изомолярные серии^{1, 2, 6, 12, 87, 88}). При этом исходят из предположения, что линейные участки кривых титрования $X - C_{B_0}/C_{A_0}$ (при $C_{A_0} = \text{const}$, см. рис. 2) или изомолярных

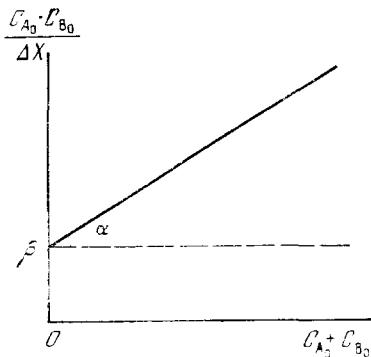


Рис. 1. Определение параметров x_k и K по линейному графику, соответствующему уравнению (III.5); $\tan \alpha = 1/\Delta x_k$; $\beta = 1/K \Delta x_k$

$= \text{const}$, см. рис. 2) или изомолярных (при $C = \text{const}$, см. рис. 3) соответствуют условиям полного связывания, т. е. полного смещения равновесия (II.7). Это исключает необходимость использования нелинейного уравнения закона действующих масс (II.9) для оценки равновесных концентраций компонентов смеси, которые оказываются связанными друг с другом лишь линейными уравнениями

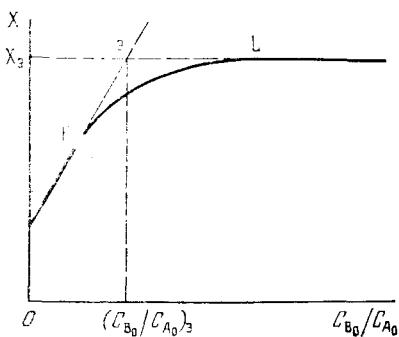


Рис. 2

Рис. 2. Определение состава и параметров комплексов A_pB_q методом титрования. В точке эквивалентности (\exists) имеем: $(C_{A_0}/C_{B_0})_3 = p/q$; $x_k = (X_3 - X_z)p/L(C_{A_0})_3 = (X_3 - X_z)q/L(C_{B_0})_3$. На участке KL экспериментальной кривой комплекс диссоциирует на компоненты

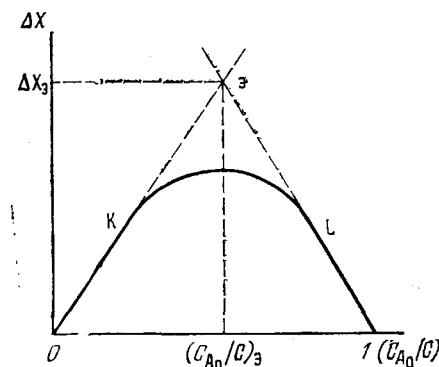


Рис. 3

Рис. 3. Определение состава и параметров комплексов A_pB_q методом изомолярных серий ($C_{A_0} + C_{B_0} = C = \text{const}$); в точке эквивалентности $p/q = \frac{(C_{A_0}/C)_3}{1 - (C_{A_0}/C)_3}$; $x_k = \frac{\Delta X_3(p + q)}{C \cdot L}$. На участке KL комплекс диссоциирует на компоненты

материального баланса (II.20). Состав комплекса и его параметр x_k можно найти путем экстраполяции линейных участков экспериментальных кривых по так называемой «эквивалентной» точке⁶ (см. рис. 2 и 3). Зная величину x_k , можно с помощью уравнений (II.1) и (III.2) рассчитать константу равновесия исследуемой реакции по данным, относящимся к той части экспериментальной кривой, где комплекс диссоциирует на компоненты (участки KL на рис. 2 и 3).

Общим недостатком методов линейной графической экстраполяции является отсутствие надежного критерия, позволяющего судить о том, что принятые условия образования в системе только одного комплекса действительно соблюдаются. Линейность графиков участков кривой, принимаемая часто как свидетельство справедливости принятых предположений, нельзя считать достаточно надежным критерием, так как из-за разброса экспериментальных точек на графиках не всегда обнаруживается кривизна, которая могла бы служить признаком образования в системе более чем одного комплекса^{6, 84, 85}.

Если в системе одновременно образуется несколько комплексов различного состава, то задача определения их параметров чрезвычайно усложняется. Приведение расчетных уравнений к форме, приемлемой для линейной графической экстраполяции или ручного расчета, при этом требует еще более грубых приближений, чем приведенные выше для одностадийных реакций. Часто при обработке результатов исследования многостадийных реакций комплексообразования полагают, что в тех или иных экспериментальных условиях в растворе или в парах преимущественно присутствует только один из образующихся комплексов^{1, 2, 6, 12, 89–99}. Однако такое предположение может быть справедливо лишь относительно комплексов предельного состава, т. е. комплексов, содержащих максимальное или минимальное число молекул А или В. Последнее иногда достигается при большом избытке соответствующего исходного компонента.

Имеющиеся приближенные методы обработки результатов исследования многостадийных реакций комплексообразования, как правило, весьма громоздки и недостаточно надежны^{1, 2, 6, 12, 89–95}. Применение ЭВМ с целью упрощения и уточнения приближенных методов расчета^{90, 91, 98, 99} представляется нам нецелесообразным, поскольку вычислительная техника открывает возможность строгого решения рассматриваемой задачи.

IV. СПОСОБЫ ПРЯМОГО РЕШЕНИЯ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ, СВЯЗЫВАЮЩИХ ПАРАМЕТРЫ КОМПЛЕКСОВ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

Рассмотренные в предыдущем разделе методы линейной графической экстраполяции из-за приближений, принятых при выводе соответствующих уравнений, применимы для исследования только либо сравнительно слабых, либо весьма прочных комплексов. Обработка результатов физико-химического исследования наиболее распространенного типа комплексов средней устойчивости требует использования более строгих методов расчета.

Для одностадийных реакций комплексообразования в работах^{100–118} рассмотрены способы решения системы четырех уравнений (II.1), (II.9) и пары уравнений (II.20) без введения каких-либо приближений. Совместным решением этих четырех уравнений исключают зависящие от условий эксперимента равновесные концентрации компонентов смеси (c_A , c_B , c_K) и получают одно уравнение (IV.1), которое содержит два

неизвестных — x_k и K , и экспериментальные данные — X , C_{A_0} и C_{B_0} :

$$K = \frac{\Delta X / \Delta x}{(C_{A_0} - p \Delta X / \Delta x)^p (C_{B_0} - \Delta X / \Delta x)^q}. \quad (\text{IV.1})$$

В принципе решение системы двух уравнений (IV.1) для двух экспериментальных точек позволяет найти параметры x_k и K^{100} . Однако возможные ошибки эксперимента приводят к необходимости определения параметров x_k и K на основе данных, относящихся к существенно большему числу экспериментальных точек, чем две. Требуется решение систем нелинейных уравнений (IV.1) для всех пар экспериментальных точек¹⁰⁰⁻¹⁰⁵. Такой путь решения весьма громоздок и практически возможен лишь с применением ЭВМ^{100, 102}. Для наиболее простого случая $p=q=1$ в работах¹⁰⁶⁻¹¹⁶ предлагаются приемы определения параметров x_k и K , заменяющие процедуру решения системы нелинейных уравнений (IV.1). Задаваясь произвольным набором значений одного из определяемых параметров, рассчитывают второй по экспериментальным данным. При этом уравнения (IV.1) записывают в виде, удобном для расчета одного параметра по заданным значениям другого:

$$K = \frac{\Delta X / \Delta x}{(C_{A_0} \Delta x - \Delta X) (C_{B_0} \Delta x - \Delta X)}, \quad (\text{IV.2})$$

$$x_k = x_A + x_B + \frac{\Delta X}{2L} / (R - \sqrt{R^2 - 4C_{A_0} C_{B_0}}), \quad (\text{IV.3})$$

где $R = C_{A_0} + C_{B_0} + 1/K$.

Решение задачи находят путем исследования зависимости $K=f(x_k)$ или $x_k=f'(K)$, либо $K=\varphi(C_{A_0}, C_{B_0})$ или $x_k=\varphi'(C_{A_0}, C_{B_0})$. Учитывая, что система должна иметь единственное решение по x_k и K , величины этих параметров можно найти графически по координатам точек пересечения линий серии $K=f(x_k)$ или $x_k=f'(K)$, построенных для каждой экспериментальной точки¹⁰⁶.

Поскольку константы равновесия и физические параметры комплексов не зависят от условий проведения эксперимента, величины K и x_k можно найти, произвольно варьируя один из параметров до такого его значения, при котором величина второго рассчитываемого параметра остается постоянной независимо от исходных концентраций C_{A_0} и C_{B_0} ¹¹⁴⁻¹¹⁶. Последняя пара значений x_k и K является решением задачи.

Олофсон и сотр.^{117, 118} предложили способ решения уравнения (IV.1) при $p=q=1$ с помощью ЭВМ. Уравнение (IV.1) записывается в виде:

$$\frac{C_{A_0} C_{B_0}}{\Delta X} \Delta x - (C_{A_0} + C_{B_0} + 1/K) + \frac{\Delta X}{\Delta x} = \varphi_j = 0. \quad (\text{IV.4})$$

Решением уравнения (IV.4) являются такие значения x_k и K , которые обращают функцию φ_j в ноль. Из-за наличия экспериментальных ошибок величины искомых параметров находят путем такой пары значений x_k и K , которой соответствует минимум функции $\sum_{j=1}^N |\varphi_j|$, где j и

N — номер и число экспериментов соответственно. Для комплексов $A_p B_q$ более сложного состава, чем 1:1, применение подобных приемов решения уравнений типа (IV.4) связано со значительными трудностями вследствие возрастания степени уравнения (IV.1).

В работе ¹¹⁹ предложен способ решения уравнения (IV.1) для комплексов A_pB_q при любых значениях p и q с помощью уравнения (IV.5).

$$x_k = px_A + qx_B + \frac{\Delta X}{2LC_{A_0}} \frac{a \pm \sqrt{a^2 - 4bC_{A_0}\Delta X' (q\Delta X - C_{B_0}\Delta X')}}{q\Delta X - C_{B_0}\Delta X}, \quad (IV.5)$$

где $a = [p(p-1)C_{B_0} + q(q-1)C_{A_0}] \Delta X' + pq\Delta X$,
 $b = pq(p+q+1)$, $\Delta X' = (\partial X / \partial C_{B_0})_{C_{A_0}} - x_B L$.

Уравнение (IV.5) получено путем дифференцирования уравнения (IV.1) по C_{B_0} при условии $(\partial K / \partial C_{B_0})_{C_{A_0}=\text{const}} = 0$. Значение производной $(\partial X / \partial C_{B_0})_{C_{A_0}}$, входящей в уравнение (IV.5), может быть найдено по экспериментальной зависимости X от C_{B_0} любым из известных способов определения производной по заданной функции. Зная x_k , легко рассчитать K по уравнению (IV.1). Такие расчеты могут быть проведены и вручную, однако это требует значительного времени. В работе ¹³ составлена программа для проведения расчетов по уравнению (IV.5) на ЭВМ «Минск-22» (или 32). При этом производные $(\partial X / \partial C_{B_0})_{C_{A_0}}$ рассчитываются путем аппроксимации участков экспериментальной кривой $X-C_{B_0}$ полиномом второй степени ^{13, 120}. Применение ЭВМ значительно сокращает время расчета.

В общем случае n -стадийной реакции комплексообразования число уравнений равно $n+3$: одно уравнение (II.1), n уравнений (II.9) и два уравнения (II.20). Если совместным решением этих уравнений исключить равновесные концентрации компонентов смеси ($C_A, C_B, \dots, C_1, \dots, C_n$), то в принципе можно получить одно уравнение, связывающее определяемые параметры комплексов $x_1, \dots, x_n, K_1, \dots, K_n$ с экспериментальными данными X, C_A, C_B . Совместное решение системы уравнений для $2n$ экспериментов позволяет найти все $2n$ неизвестных.

Однако с ростом числа стадий реакции и усложнением состава образующихся комплексов возрастает не только число одновременно решаемых уравнений, но и их степень. При этом существенно увеличивается трудоемкость преобразований, связанных с исключением из уравнений (II.1), (II.9) и (II.20) равновесных концентраций. Даже для наиболее простого случая одновременного образования только двух комплексов состава 1 : 1 и 1 : 2 требуется решение системы не менее четырех кубических уравнений ^{100, 124, 125}. В литературе отсутствуют сведения об использовании таких приемов для обработки результатов исследования реакций комплексообразования с числом стадий более трех ^{100, 121-125}.

Таким образом, путь прямого решения системы нелинейных уравнений, особенно для изучения многостадийных реакций комплексообразования, даже с помощью ЭВМ представляется нам мало приемлемым прежде всего из-за его чрезвычайной громоздкости. Для строгого решения задачи определения параметров комплексов по данным физико-химического эксперимента, по-видимому, более рационально использовать методы расчета, основанные на статистическом принципе максимального правдоподобия.

V. МЕТОДЫ РАСЧЕТА, ОСНОВАННЫЕ НА СТАТИСТИЧЕСКОМ ПРИНЦИПЕ МАКСИМАЛЬНОГО ПРАВДОПОДОБИЯ

Методы расчета с помощью ЭВМ по принципу максимального правдоподобия ¹²⁶ заключаются в отыскании такого набора определяемых параметров $x_1, \dots, x_n, K_1, \dots, K_n$, которые наилучшим образом опи-

сывают эксперимент, т. е. зависимость измеряемого свойства раствора (пара) X от исходных концентраций C_{A_0} , C_{B_0} , ... По существу все эти методы сводятся к отысканию минимума функции, отражающей отклонение экспериментальных величин $X_{\text{эксп}}$ от значений $X_{\text{расч}}$, рассчитанных с помощью уравнений (II.1), (II.13) и (II.20) по произвольно задаваемым и варьируемым величинам искомых параметров¹²⁷. Достаточно надежные результаты дает наиболее широко используемый в таких расчетах принцип наименьших квадратов^{12-14, 20-47, 128-203}.

Методы расчета по принципу наименьших квадратов основаны на отыскании минимума функции:

$$F = \sum_{j=1}^N (X_{\text{эксп}, j} - X_{\text{расч}, j})^2. \quad (\text{V.1})$$

Расчет величины F (уравнение (V.1)) по заданному набору параметров $x_1, \dots, x_n, K_1, \dots, K_n$ состоит из трех этапов.

1. Исходя из заданных величин констант равновесия K_1, \dots, K_n и экспериментальных значений C_{A_0j}, C_{B_0j} , рассчитываются равновесные концентрации всех компонентов смеси $C_A, C_B, \dots, C_1, \dots, C_n$ путем совместного решения системы нелинейных уравнений закона действующих масс (II.13), (II.15) или (II.19) и уравнений материального баланса (II.20).

2. Используя полученные значения $C_A, C_B, \dots, C_1, \dots, C_n$ и заданный набор физических параметров комплексов x_1, \dots, x_n , по линейным уравнениям (II.2) — (II.6) или (II.1) рассчитывают $X_{\text{расч}, j}$.

3. Определив $X_{\text{расч}, j}$ для всех N экспериментов и используя соответствующие им значения $X_{\text{эксп}, j}$, рассчитывают F по уравнению (V.1).

Затем варьируя произвольно задаваемые наборы параметров $x_1, \dots, x_n, K_1, \dots, K_n$, находят минимум функции F . В качестве первого приближения при этом можно использовать значения параметров, полученные с помощью приближенных методов расчета. Правдоподобным набором значений определяемых параметров $x_1, \dots, x_n, K_1, \dots, K_n$ считается такой их набор, которому соответствует минимум F .

Для отыскания минимума функции F от $2n$ переменных используют различные методы поиска экстремума функции^{17, 204-212}. В частности, при изучении одностадийных процессов иногда применяют наиболее простой метод «проб и ошибок»^{141, 142, 177, 179, 195}. Часто используются метод последовательного перебора переменных и «покоординатный спуск»^{147, 157, 174-176, 189}. Наряду с этим для поиска минимума функции F весьма широко используются различные типы итерационных процедур: градиентные методы^{33-36, 134}, методы Ньютона и его варианты: Ньютона — Рафсона^{14, 21-25, 37-39}, Гаусса — Ньютона^{20, 27, 30-32, 40, 152, 160}; метод Давидона — Флетчера — Пауэлла (ДФП)^{41, 165}.

Функция F (уравнение V.1) имеет «овражный» характер²¹⁰⁻²¹², т. е. вблизи минимума она представляет собой узкую вытянутую «яму». Поэтому часто при отыскании минимума F используют специальные, так называемые «овражные» методы поиска^{13, 43, 47, 156}. Сопоставление возможностей и недостатков различных методов, используемых при отыскании минимума F , дано в таблице.

Необходимые при поиске минимума F производные $\partial F / \partial x_i$ и $\partial F / \partial K_i$ обычно вычисляют приближенным конечно-разностным способом^{17, 204}. В работах^{13, 43} предложен метод строгого аналитического расчета этих производных с помощью матриц Якоби. Отыскание минимума F можно осуществлять как по всем $2n$ переменным^{155-157, 161, 176, 195}, так и по n

Сравнение методов поиска минимума F

Номер	Метод	Преимущества метода	Недостатки метода
1	Построение сеток или схематических карт (табулирование)	Метод является полным и точным	Требуется много машинного времени
2	Метод Ньютона—Рафсона	Требуется мало машинного времени	Не различает седловые точки и минимумы. Матрица квадратичного приближения может быть как положительно, так и отрицательно определенной. Область сходимости мала
3	Метод Гаусса—Ньютона	Локализует только минимумы. Матрица квадратичного приближения всегда положительно определена. Область сходимости больше, чем в методе 2	Требует больше машинного времени, чем метод 2
4	Метод Давидсона—Флетчера—Паузелла (ДФП)	Локализует только минимумы. Область сходимости больше, чем в методах 2 и 3	Требует примерно на 25% больше машинного времени, чем метод 2. Имеет более сложный алгоритм расчета
5	Метод «оврагов»	Локализует только минимумы. Область сходимости больше, и лучше определяется «овражное» направление, чем в методах 2, 3, 4. Занимает меньше машинной памяти	Требует больше машинного времени для счета. Вблизи минимума работает медленнее, чем методы 2, 3 и 4

переменным $K_1, \dots, K_n^{12-14, 22, 25, 141, 147, 165-170, 185, 189}$. Уменьшить число поисковых переменных от $2n$ до n позволяет то обстоятельство, что параметры x_1, \dots, x_n входят в уравнения (II.1)–(II.6) как коэффициенты при равновесных концентрациях комплексов c_1, \dots, c_n . Это дает возможность, используя применимый к линейным уравнениям метод наименьших квадратов²¹³, рассчитать параметры x_1, \dots, x_n , наилучшим образом описывающие эксперимент при заданном наборе $K_1, \dots, K_n^{10, 13}$.

Искомые параметры x_1, \dots, x_n и K_1, \dots, K_n могут существенно различаться по величине, что осложняет поиск минимума F и часто требует специальной процедуры масштабирования, которая весьма затруднительна для $K_i^{129-131}$. Кроме того, в процессе поиска F_{\min} некоторые из величин K_1, \dots, K_n могут попадать в область не имеющих физического смысла отрицательных значений, что также осложняет поиск F_{\min} и требует применения специального алгоритма расчета^{129, 130}. Использование в качестве поисковых переменных $\ln K_i$ вместо K_i позволяет преодолеть эти трудности^{10, 12, 13, 20, 23}.

При расчете равновесных концентраций $C_A, C_B, \dots, C_1, \dots, C_n$ по заданным K_1, \dots, K_n систему, состоящую из n нелинейных уравнений закона действующих масс и s уравнений материального баланса (см. главу II), путем совместного решения приводят к s уравнениям с s неизвестными C_A, C_B, \dots . Решая полученную систему s нелинейных уравнений с помощью той или иной итерационной процедуры²¹⁴⁻²¹⁶, находят значения C_A, C_B, \dots ; при этом чаще всего используют наиболее быстродействующую процедуру Ньютона—Рафсона^{215, 22, 21, 43}. Требующееся для итерационного метода хорошее начальное приближение C_A, C_B, \dots в ряде работ^{12, 22, 43} предлагается рассчитывать с по-

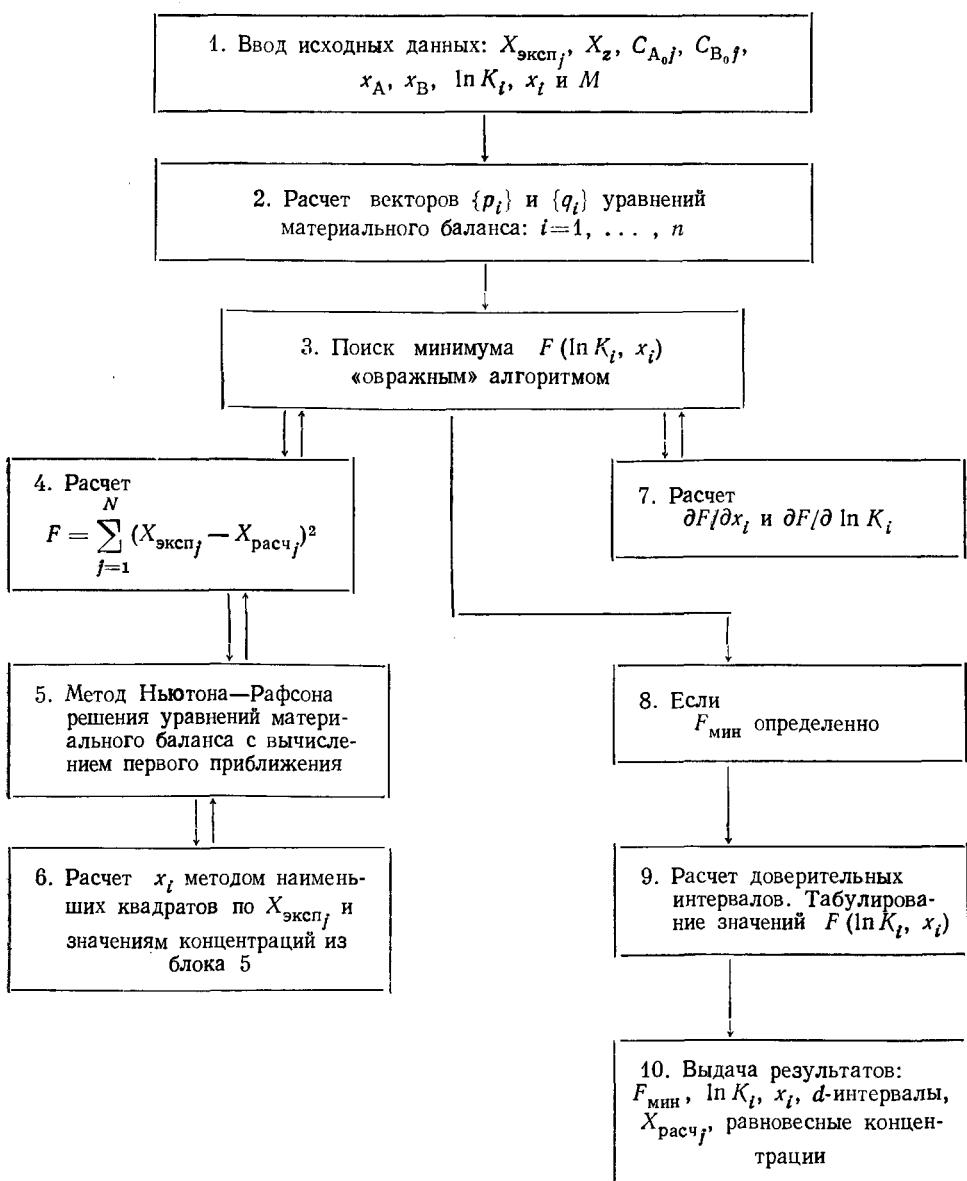
мощью ЭВМ для каждого j -того эксперимента по специальным алгоритмам. Исходя из полученных значений C_A, C_B, \dots , равновесные концентрации комплексов C_1, C_2, \dots, C_n рассчитывают с помощью уравнений закона действующих масс. Предлагаемые в литературе алгоритмы расчета равновесных концентраций часто основываются на использовании уравнений закона действующих масс (II.13), в которых функции f_i или φ_i принимают различный вид в зависимости от стехиометрии каждой стадии рассматриваемой реакции. Такой подход требует составления отдельных программ для различных типов реакций комплексообразования^{141–146, 153–155, 161, 173–190, 202}. Единая программа, применяемая к любой сложной реакции комплексообразования, может быть составлена, если обратиться к матричной записи стехиометрии реакции и, соответственно, уравнений закона действующих масс, представленных в форме (II.15)^{14, 20–42, 156, 165, 166} или в форме (II.18)^{13, 43, 47, 168–170, 191, 194}.

Известно, что исследования комплексов проводятся различными физическими методами, и в соответствии с этим широкое развитие получили методы обработки результатов эксперимента с помощью принципа наименьших квадратов на основе частных видов уравнений типа (II.2)–(II.6), применимых лишь к каждому конкретному физическому методу в отдельности. Описаны методы обработки результатов калориметрических измерений^{25, 28, 33, 38, 161–173}, спектрофотометрических^{22, 141–169}, ЯМР^{14, 174–191}, диэлектрометрических^{42, 192–196}, потенциометрических^{20–23, 28–38, 39–42, 128–140}, тензиметрических^{197–201}, криоскопических^{24, 202}. Таким образом, при использовании нескольких методов потребовалось бы иметь целую библиотеку программ. Представляется более рациональным разработка общих программ, применимых для любого метода исследования.

Впервые такая программа, состоящая из отдельных блоков, каждый из которых может использоваться по мере необходимости, а также дополняться другими блоками, была предложена Силленом и Ингри^{22–25, 129–131}. Более общая и удобная программа предложена в работах^{13, 43}. В основе этой программы лежит общая функциональная зависимость (II.1), которая, как показано выше (глава II), с достаточно хорошим приближением применима для большинства физических методов, наиболее информативных и широко используемых при исследовании комплексов.

На основе общего уравнения для измеряемого свойства (II.1), матричной формы записи стехиометрической схемы реакции (II.18) и «ковражной» процедуры поиска минимума функции F разработан общий алгоритм расчета. Он позволяет использовать единую программу для обработки результатов исследования различных типов реакций комплексообразования методами УФ- и ЯМР-спектроскопии, диэлектрометрии, калориметрии, криоскопии и любыми другими методами, для которых измеряемое свойство подчиняется правилу аддитивности вкладов. Краткая блок-схема этой программы приведена на рис. 4. Наряду с определяемыми параметрами $x_1, \dots, x_n, K_1, \dots, K_n$ в программе выдаются значения минимума F (F_{\min}), величины $X_{\text{расч}}$ и равновесные концентрации компонентов, соответствующие всем точкам экспериментальной кривой. Значения $C_A, C_B, \dots, C_1, \dots, C_n$ в каждой точке экспериментальной кривой $X = f(C_A, C_B)$ можно использовать для построения диаграмм распределения равновесных концентраций (см. рис. 5б, 6б, 7б). Величины $X_{\text{расч}}$ позволяют наглядно (графически) сопоставить результаты эксперимента с расчетом (см. рис. 5а, 6а, 7а). Величина F_{\min} используется для оценки достоверности полученных результатов.

Определение параметров $x_1, \dots, x_n, K_1, \dots, K_n$ путем отыскания минимума F не является окончательным этапом расчета. Необходимым



условием решения задач на основе статистического принципа максимального правдоподобия является оценка достоверности полученных результатов. Это особенно важно в случаях нелинейности функций X (уравнение II.1), когда F (уравнение V.1) может иметь несколько минимумов, и лишь один из них должен соответствовать единственному решению задачи. В литературе^{13, 33, 43, 129, 161, 164} описаны различные способы оценки достоверности полученных значений параметров комплексов. В работах^{13, 43} предлагается использовать критерий Фишера:

$$\sigma^2/\sigma_{\text{эксп}}^2 \leq F_{v_1 v_2, p}, \quad (\text{V.2})$$

где σ и $\sigma_{\text{эксп}}$ — дисперсии расчета и эксперимента соответственно; v_1 и

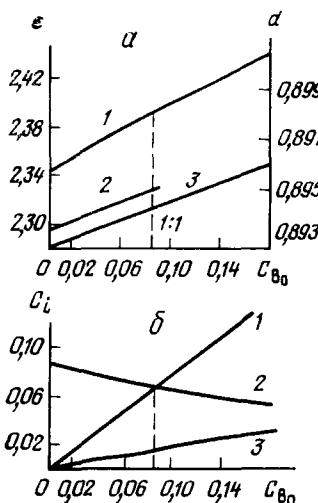


Рис. 4

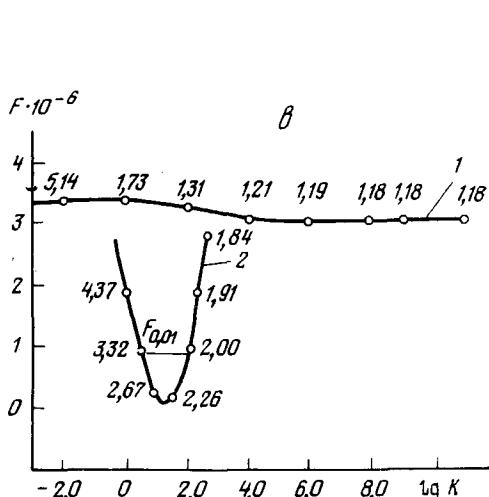


Рис. 5

Рис. 4. Краткая блок-схема программы

Рис. 5. *a* — Экспериментальные кривые зависимости ϵ от C_{B_0} (1, 2) и d от C_{B_0} (3). $B = (C_6H_5)_2S$. Значения C_{A_0} равны: 1, 3 — 0,085; 2 — 0,028. *б* — Диаграмма распределения равновесных концентраций: 1 — $(C_6H_5)_2S$; 2 — $TeCl_4$; 3 — $TeCl_4 \cdot (C_6H_5)_2S$; $C_{A_0} = 0,085$. *в* — Графики табулирования $F = \ln K$ диэлектрометрического исследования в бензole реакции $TeCl_4 + (C_6H_5)_2S \rightleftharpoons TeCl_4 \cdot (C_6H_5)_2S$; Значения C_{A_0} равны: 1 — 0,028; 2 — 0,085; $\ln K = 1,25 \pm 0,75$; $\alpha = 2,4 \pm 0,4$; цифры у точек — значение α ; $F_{0,01}$ — уровень F при $p = 0,01$

v_2 — числа степеней свободы числителя и знаменателя (V.2); p — уровень значимости критерия. Этот критерий достаточно обоснован лишь для линейных задач^{128, 217-220}, однако из-за отсутствия других критериев его обычно применяют и в случае нелинейных зависимостей.

Величину σ можно рассчитать, исходя из F_{\min} :

$$\sigma^2 = F_{\min}/(N - 2n). \quad (V.3)$$

Исходя из уравнений (V.2) и (V.3), получаем условие достоверности найденных результатов:

$$F_{\min} \leq F_{v_1, v_2, p} \sigma_{\text{эксп}}^2 (N - 2n),$$

или

$$\tau = F_{\min}/[F_{v_1, v_2, p} \sigma_{\text{эксп}}^2 (N - 2n)] \leq 1. \quad (V.4)$$

Выполнение условия (V.4) свидетельствует о том, что предполагаемая стехиометрическая схема реакции и полученные величины параметров $x_1, \dots, x_n, K_1, \dots, K_n$ соответствуют истинным с вероятностью, близкой к $1-p$, где p — выбранный уровень значимости (обычно $p=0,01; 0,05; 0,5$). При неправильно установленной стехиометрии реакции условие (V.4), как правило, не выполняется^{43, 47, 168-170, 194, 221}. Таким образом, указанный критерий достоверности можно использовать для установления стехиометрии исследуемой реакции.

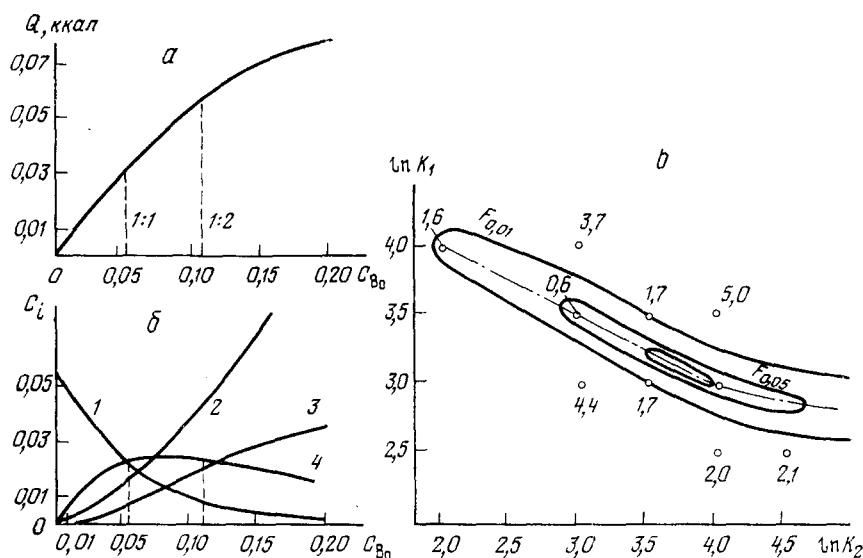


Рис. 6. а — Экспериментальная кривая зависимости Q от C_{B_0} ; в — $(изо\text{-}C_4H_9)_2SO_2$. б — Диаграмма распределения равновесных концентраций ($C_{A_0}=0,055$): 1 — $SnCl_4$; 2 — $(изо\text{-}C_4H_9)_2SO_2$; 3 — $SnCl_4 \cdot 2 (изо\text{-}C_4H_9)_2SO_2$; 4 — $SnCl_4 \cdot (изо\text{-}C_4H_9)_2SO_2$; в — График табулирования $F \cdot 10^{-6}$ в плоскости $\ln K_1$ — $\ln K_2$ калориметрического исследования в бензole реакции: $SnCl_4 + (изо\text{-}C_4H_9)_2SO_2 \rightleftharpoons SnCl_4 \cdot (изо\text{-}C_4H_9)_2SO_2$; $SnCl_4 \cdot (изо\text{-}C_4H_9)_2SO_2 + (изо\text{-}C_4H_9)_2SO_2 \rightleftharpoons SnCl_4 \cdot 2 (изо\text{-}C_4H_9)_2SO_2$; F_p — уровни F при $p=0,01$ и $0,05$

Показателем точности определения параметров служат доверительные интервалы. Определение доверительных интервалов для значений x_1, \dots, x_n и K_1, \dots, K_n представляет собой достаточно сложную задачу. В ряде работ ^{33, 27, 36, 129, 155—157, 163} для определения доверительных интервалов используют информационную матрицу ^{126, 217—220}, которую строят, исходя из квадратичного приближения функции F в точке минимума.

Более строгим способом оценки доверительных интервалов значений определяемых параметров является построение доверительных областей с использованием критерия Фишера ^{13, 43}. При этом доверительную область (d -область) составляют все наборы параметров, удовлетворяющие условию:

$$F(x_1, \dots, x_n, K_1, \dots, K_n) \leq F_{v_1, v_2, p} \sigma_{\text{эксп}}^2 (N-2n). \quad (V.5)$$

Истинные значения параметров с вероятностью $\approx (1-p)$ лежат в пределах этой области. Стандартные отклонения для найденных параметров (набор, соответствующий $F_{\text{мин}}$) находят по наибольшему и наименьшему значениям каждого из искомых параметров, входящих в d -область.

Для построения d -областей можно использовать процедуру табулирования, т. е. вычисления F для ряда значений искомых параметров, изменяющихся в заданном интервале с заданным шагом. При $n \leq 2$ можно построить графики табулирования (рис. 5в, 6в, 7в) и найти доверительные области путем нанесения линий постоянных значений F для каждого из выбранных уровней значимости. Этую же процедуру мож-

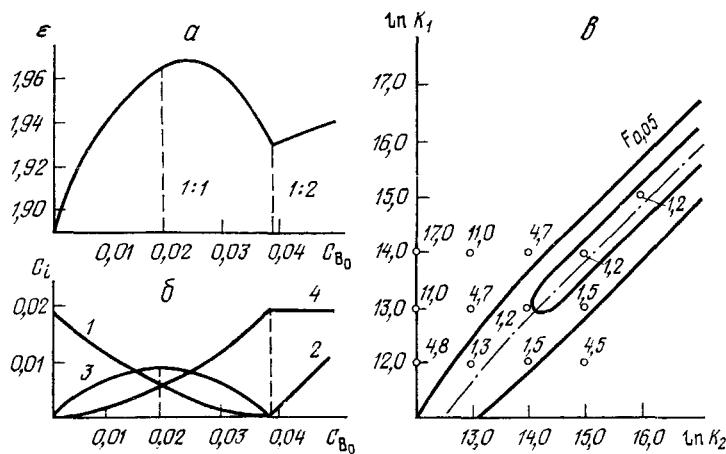


Рис. 7. а — Экспериментальная кривая зависимости ϵ от C_{B_0} ; $B = (C_4H_9)_3PO$. б — Диаграмма распределения равновесных концентраций ($C_{A_0} = 0,019$): 1 — $SnCl_4$; 2 — $(C_4H_9)_3PO$; 3 — $SnCl_4 \cdot (C_4H_9)_3PO$; 4 — $SnCl_4 \cdot 2(C_4H_9)_3PO$. в — График табулирования $F \cdot 10^{-5}$ в плоскости $\ln K_1 - \ln K_2$ диэлектрометрического исследования в гексане реакции: K_1
 $SnCl_4 + (C_4H_9)_3PO \rightleftharpoons SnCl_4 \cdot (C_4H_9)_3PO$; $SnCl_4 \cdot (C_4H_9)_3PO + (C_4H_9)_3PO \rightleftharpoons SnCl_4 \cdot 2(C_4H_9)_3PO$; $F_{0,05}$ уровень F при $p = 0,05$

но использовать для исследования поведения функции F в той или иной области изменения поисковых переменных^{43, 43, 221}. Следует отметить, что размеры доверительных областей и соответственно доверительных интервалов для получаемых параметров оказываются тем большими, чем менее чувствительна функция F к изменению поисковых переменных^{43, 221-225}. Чувствительность F к поисковым переменным зависит от информативности эксперимента^{43, 225} и, в частности, от выбора исходных концентраций C_{A_0} и C_{B_0} (см., например, рис. 5в, кривые I и II; рис. 6в, 7в).

Таким образом, достоверность получаемых результатов зависит как от надежности метода расчета, так и от правильной постановки эксперимента. Методы математического планирования эксперимента²²³⁻²²⁶ в принципе позволяют подобрать оптимальные условия его проведения. В задачах определения стехиометрической схемы реакции и физико-химических параметров комплексов наиболее приемлемо последовательное планирование. Оно может проходить по двум направлениям: 1) планирование с целью уточнения значений искомых параметров при известной стехиометрии; 2) планирование с целью уточнения и выбора стехиометрических схем реакций²²⁴. Следует отметить, что в задачах рассматриваемого типа математическое планирование эксперимента еще не нашло достаточно широкого применения^{224, 226}.

При исследовании двухкомпонентных систем после математической обработки первой серии кривых титрования и анализа диаграмм распределения равновесных концентраций, как правило, удается выбрать концентрационные условия еще для одной или двух серий экспериментов и получить достаточно надежные результаты, обработав все экспериментальные данные^{43, 169, 170, 221, 225}.

Эффективным критерием достоверности определяемых физико-химических параметров является хорошее согласие стехиометрических схем реакций комплексообразования и постадийных констант равнове-

сия, получаемых при математической обработке результатов исследования одних и тех же реакций несколькими физическими методами^{6, 13, 43, 155, 169, 170}.

В заключение следует подчеркнуть, что развитие методов математической и статистической обработки результатов эксперимента значительно расширяет возможности физико-химического исследования реакций комплексообразования. В частности, изучение многостадийных реакций и многокомпонентных систем стало возможным лишь только с появлением соответствующих методов расчета.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ф. Россотти, Х. Россотти*, Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах, «Мир», М., 1965.
2. *М. Бек*, Химия равновесий реакций комплексообразования, «Мир», М., 1973.
3. *Г. Л. Шлефер*, Комплексообразование в растворах, «Химия», М.—Л., 1964.
4. *J. Rose*, Molecular Complexes, Pergamon Press, Oxford, 1967.
5. *R. Foster*, Organic Charge—Transfer Complexes, Acad. Press, L.—N. Y., 1969.
6. *Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм*, Донорно-акцепторная связь, «Химия», М., 1973.
7. *F. J. Rossotti, M. S. Rossotti, R. J. Whewell*, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 2051 (1971).
8. *L. Lamberts*, Ind. Chim. Belg., 36, 347 (1971).
9. *D. V. Fenby, L. G. Hepler*, Chem. Soc. Rev., 3, 193 (1974).
10. *J. J. Christensen, J. Ruckman, D. J. Eatough, R. M. Izatt*, Thermochem. Acta, 3, 203 (1972).
11. *А. И. Бродский, В. Д. Походенко, В. С. Куц*, Успехи химии, 39, 753 (1970).
12. *И. П. Гольдштейн, Э. С. Щербакова, Е. Н. Гурьянова, Л. А. Музыченко*, Теор. эксп. химия, 6, 634 (1970).
13. *Э. С. Щербакова, И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, К. А. Кочешков*, Изв. АН СССР, сер. хим., 6, 1262 (1975).
14. *B. Warngist, E. Hogfeldt*, Chemica Scripta, 7, 196 (1975).
15. *М. И. Темкин*, ДАН СССР, 152, 156 (1963).
16. *P. Арис*, Анализ процессов в химических реакторах, Л., «Химия», 1967.
17. Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике, ред. *Л. С. Полак*, «Наука», М., 1969.
18. *Ю. С. Снаговский, Г. М. Островский, И. И. Малкин*, в сб. Моделирование химических процессов и реакторов, Новосибирск, 1969, т. 5, вып. 2, стр. 97.
19. *А. А. Безденежных*, Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических констант, «Химия», Л., 1973.
20. *R. S. Tobias, N. Jasuda*, Inorg. Chem., 2, 1307 (1963).
21. *N. Ingri, L. G. Sillen*, Arkiv for Kemi, 23, 97 (1965).
22. *L. G. Sillen, B. Warngquist*, Там же, 31, 315 (1969).
23. *N. Ingri, W. Kakotowich, L. G. Sillen, B. Warngquist*, Talanta, 14, 1261 (1967).
24. *B. Warngquist*, Chemica Scripta, 1, 49 (1971).
25. *R. Arnek*, Arkiv for Kemi, 32, 81 (1970).
26. *D. Perrin*, Nature, 206, 107 (1965).
27. *D. D. Perrin, I. G. Sayce*, J. Chem. Soc., A, 1966, 1086, 1755.
28. *B. Н. Кумок*, Ж. неор. химии, 17, 3098, 3230 (1972).
29. *Th. Kadem, A. Zuberbühler*, Talanta, 18, 61 (1971).
30. *D. D. Perrin, I. G. Sayce*, Там же, 14, 833 (1967).
31. *D. D. Perrin, I. G. Sayce, V. S. Sharma*, J. Chem. Soc., 1968, 53, 446.
32. *I. G. Sayce*, Talanta, 15, 1397 (1968).
33. *B. Н. Кумок*, Ж. неорг. химии, 16, 1186 (1971).
34. Исследование химических равновесий (методы расчета, алгоритмы и программы), ред. *А. В. Николаев, В. Н. Кумок*, «Наука», Новосибирск, 1974.
35. *А. А. Бугаевский, Б. А. Дунай*, Ж. аналит. химии, 26, 205 (1971).
36. *Б. О. Круглов, А. А. Бугаевский*, ДАН СССР, 215, 105 (1974).
37. *P. Paoletti, A. Vacca, D. Arenare*, J. Phys. Chem., 70, 193 (1966).
38. *P. Paoletti, A. Vacca, D. Arenare*, J. Chem. Soc., A, 1970, 2202.
39. *D. Arenare, P. Paoletti, A. Vacca*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 736.
40. *A. Sabatini, A. Vacca*, Там же, 1972, 1693.
41. *P. Gans, A. Vacca*, Talanta, 21, 45 (1974).
42. *A. Sabatini, A. Vacca, P. Gans*, Там же, 21, 53 (1974).
43. *Э. С. Щербакова*, Канд. дис. НИФХИ им. Л. Я. Карпова, М., 1974.

44. *J. Grundnes, S. D. Christian, V. Cheam, S. B. Farnham, J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 20 (1971).
45. *E. M. Arnett, E. J. Mitchell, T. S. S. Murty*, Там же, **96**, 3875 (1974).
46. Я. Х. Гринберг, ДАН СССР, **221**, 117, (1975).
47. Э. С. Щербакова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм, К. А. Кочешков, А. В. Суворов, В. И. Трусов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1976**, 704.
48. *A. Scheop, S. H. Bauer, J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 265 (1954).
49. К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев, Н. А. Костромина, В. Д. Кораблева, Теор. эксп. химия, **7**, 460 (1971).
50. В. И. Скоморохов, С. В. Дмитриев, Ж. физ. химии, **48**, 831 (1974).
51. А. В. Суворов, Термодинамическая химия парообразного состояния, «Химия», Л., 1970.
52. А. В. Суворов, В. И. Трусов, Ж. неор. химии, **18**, 1953 (1973).
53. В. И. Трусов, А. В. Суворов, Там же, **19**, 3253 (1974).
54. *N. A. Benesi, J. H. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2703 (1949).
55. *R. L. Scott, Rec. trav. chim.*, **75**, 787 (1956).
56. *R. Foster, L. E. Hammich, A. A. Vardley, J. Chem. Soc.*, **1953**, 3817.
57. *R. Foster, I. Horman, J. Chem. Soc., B*, **1966**, 171.
58. *W. B. Person, J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 167 (1965).
59. *R. L. Scott, Phys. Chem.*, **75**, 3843 (1971).
60. *E. L. Heric, Там же*, **73**, 3496 (1969).
61. *L. M. Julien, W. E. Bennet, W. B. Person, J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6915 (1969).
62. *L. M. Julien, W. B. Person, J. Phys. Chem.*, **72**, 3059 (1968).
63. *D. A. Bahnick, W. E. Bennet, W. B. Person, Там же*, **73**, 2309 (1969).
64. *W. Litay, Z. Elektrochem.*, **65**, 375 (1961).
65. *C. C. Thompson, P. A. D. de Maine, J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3096 (1963).
66. *P. R. Hammond, J. Chem. Soc.*, **1964**, 479.
67. *P. H. Emslie, R. Foster, C. A. Tyle, J. Horman, Tetrahedron*, **21**, 2843 (1965).
68. *P. J. Trotter, M. W. Hanna, J. Am. Chem.*, **88**, 3724 (1966).
69. *D. W. Tammer, T. C. Bruice, J. Phys. Chem.*, **70**, 3816 (1966).
70. *J. Moriguchi, N. Kanenawa, Chem. Pharm. Bull.*, **17**, 2173 (1969).
71. *E. M. Lane, S. D. Christian, J. D. Childs, J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 38, 1974.
72. *R. Mathur, E. D. Becker, R. B. Bradley, N. C. Li, J. Phys. Chem.*, **67**, 2190 (1963).
73. *D. A. Deranleau, J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4044 (1969).
74. В. К. Погорелый, И. И. Кухтенко, Теор. эксп. химия, **8**, 684 (1972).
75. *M. W. Hanna, D. G. Rose, J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2601 (1972).
76. Л. К. Васянина, Ю. С. Богачев, Н. Н. Шапелько, Ф. С. Якушин, З. З. Гуревич, Ж. общ. химии, **42**, 2256 (1972).
77. Л. К. Скруни, Б. А. Геллер, Теор. эксп. химия, **9**, 219, 556 (1973).
78. *J. Homer, R. R. Jadova, J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **70**, 609 (1974).
79. В. Д. Походенко, Т. С. Слипенюк, В. С. Куц, Теор. эксп. химия, **11**, 50 (1975).
80. *R. K. Chan, S. C. Liao, Canad. J. Chem.*, **48**, 299 (1970).
81. *J. Cantacuzene, Bull. soc. chim. France*, **4**, 747 (1962).
82. *R. A. la Budde, M. Tamres, J. Phys. Chem.*, **74**, 4009 (1970).
83. *H. H. Полле, В. Н. Нагарева, Э. Г. Полле, Ж. физ. химии*, **47**, 2662, 2711 (1973).
84. *G. D. Johnson, R. E. Bowen, J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5015 (1965).
85. *R. Foster, Ind. Chim. Belge*, **37**, 547 (1972).
86. *C. W. H. Cumper, Talanta*, **20**, 775 (1973).
87. И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, И. Р. Карпович, Ж. физ. химии, **39**, 932 (1965).
88. *W. Carr Peter, Thermochim. Acta*, **3**, 427 (1972).
89. К. Б. Яцимирский, Л. И. Бударин, Ж. неор. химии, **7**, 1090 (1962).
90. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений, «Химия», М.—Л., 1964.
91. *F. Holentes, D. R. Williams, J. Chem. Soc., A*, **1967**, 729.
92. И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, Т. И. Перепелкова, Н. И. Шевердина, В. А. Черноплекова, В. С. Яковleva, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 251.
93. Я. Б. Яцимирский, В. А. Бидзиля, Н. К. Давиденко, Л. П. Головкова, Теор. эксп. химия, **10**, 115 (1974).
94. В. И. Дулова, Т. А. Журавель, Ж. физ. химии, **47**, 2685 (1973).
95. *W. A. E. McBryde, Talanta*, **21**, 979 (1974).
96. *E. Lippert, Ber. Bunseges phys. Chem.*, **67**, 267 (1963).
97. О. П. Яблонский, Л. Ф. Лапука, Э. Г. Чекалова, В. А. Беляев, Теор. эксп. химия, **7**, 122 (1971).
98. Ю. С. Богачев, Л. К. Васянина, Н. Н. Шапелько, В. М. Егоров, Т. Л. Алексеева, Изв. АН СССР, сер. хим., **1972**, 1021.
99. Г. Л. Бирман, М. Е. Эляшберг, Н. П. Маковеева, Ю. З. Карапес, Н. Н. Шапелько, ДАН СССР, **208**, 631 (1973).

100. J. J. Christensen, R. M. Izatt, L. D. Hansen, J. A. Partidge, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2003 (1966).
101. R. M. Izatt, J. H. Rutting, L. D. Hansen, J. J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2641 (1966).
102. J. J. Christensen, D. P. Wrathall, R. M. Izatt, D. O. Tolman, *J. Phys. Chem.*, **71**, 2700, 3001 (1967).
103. J. J. Christensen, D. P. Wrathall, R. M. Izatt, *Anal. Chem.*, **40**, 175 (1968).
104. J. J. Christensen, M. D. Slade, D. E. Smith, R. M. Izatt, J. Tzang, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4164 (1970).
105. R. M. Izatt, D. P. Nelson, J. H. Ryttling, R. L. Haymore, J. J. Christensen, Там же, **93**, 1619 (1971).
106. N. I. Rose, R. S. Drago, Там же, **81**, 6138 (1959).
107. R. S. Drago, R. L. Carlson, R. J. Rose, D. Wenz, Там же, **83**, 3572 (1961).
108. T. F. Bolles, R. S. Drago, Там же, **87**, 5015 (1965).
109. R. S. Drago, T. D. Epley, Там же, **91**, 2883 (1969).
110. F. L. Slepko, R. S. Drago, Там же, **94**, 6546, 9210 (1972).
111. F. L. Slepko, R. S. Drago, Там же, **95**, 6935 (1973).
112. S. D. Christian, E. E. Tucker, *J. Phys. Chem.*, **74**, 216 (1970).
113. Г. Б. Сергеев, В. А. Батюк, В. В. Романов, Н. В. Ростовщикова, *Ж. физ. химии*, **48**, 2662 (1974).
114. L. Lambert, Th. Zeegers-Huyskens, *J. Chim. Phys.*, **60**, 435 (1963).
115. D. P. Graddon, K. B. Heng, *Austral. J. Chem.*, **24**, 1781 (1971).
116. D. R. Dakternieks, D. P. Graddon, Там же, **27**, 1351 (1974).
117. G. Olofsson, *Acta Chem. Scand.*, **21**, 1892 (1967).
118. G. Olofsson, J. Wirbrant, Там же, **25**, 1408 (1971).
119. И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, *Теор. эксп. химия*, **7**, 410, 542 (1971).
120. Т. И. Перепелкова, Э. С. Шербакова, И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, *Ж. общ. химии*, **45**, 656 (1975).
121. B. J. Thamer, *J. Phys. Chem.*, **59**, 450 (1955).
122. B. Both, J. F. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 334 (1965).
123. J. K. Romary, D. L. Donnelly, A. C. Andrews, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 1805 (1967).
124. P. Gans, H. M. N. H. Irving, Там же, **34**, 1885 (1972).
125. M. C. Chattopadhyaya, R. S. Singh, *Anal. Chem. Acta*, **70**, 49 (1974).
126. Г. Крамер, *Математические методы статистики*, ИЛ, М., 1948.
127. Э. С. Шербакова, *Ж. физ. химии*, **50**, 716 (1976).
128. D. Dyrsen, N. Ingri, L. G. Sillen, *Acta Chem. Scand.*, **15**, 694 (1961).
129. L. G. Sillen, Там же, **16**, 159 (1962).
130. N. Ingri, L. G. Sillen, Там же, **16**, 173 (1962).
131. L. G. Sillen, Там же, **18**, 1085 (1964).
132. N. Ingri, Там же, **16**, 439 (1962); **17**, 573, 597 (1963).
133. R. S. Tobias, Z. Z. Hugus, *J. Phys. Chem.*, **65**, 2165 (1961).
134. В. П. Васильев, Е. В. Козловский, *Ж. физ. химии*, **47**, 2582 (1973).
135. В. В. Цибанов, И. О. Богатырев, К. Б. Заборенко, Там же, **48**, 1613 (1974).
136. В. Н. Кумок, Н. А. Скорик, *Ж. неор. химии*, **15**, 291 (1970).
137. P. Ulmgren, O. Wahlberg, *Chemica Scripta*, **3**, 193, 153, 158 (1973).
138. Г. С. Терешин, К. С. Астахов, Н. И. Вдовенко, *Ж. неор. химии*, **16**, 3237 (1971).
139. В. И. Болеванцев, В. А. Федоров, Л. П. Шишин, И. М. Большаков, А. М. Рябов, *Теор. эксп. химия*, **10**, 245 (1974).
140. L. Pettersson, *Chemica Scripta*, **7**, 145 (1975).
141. K. Conrow, G. Johnson, R. E. Bowen, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1025 (1964).
142. G. D. Johnson, R. E. Bowen, Там же, **87**, 1655 (1965).
143. K. Schaaerschmidt, *Z. phys. Chem.*, **235**, 17 (1967).
144. W. E. Wentworth, W. Wipsch, R. Chen, *J. Phys. Chem.*, **71**, 218 (1967).
145. J. Grundness, S. D. Christian, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2239 (1968).
146. H. Boudevske, *Macromol. Chem. (Bulgaria)*, **143**, 11 (1971).
147. K. Nagano, D. E. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2891 (1967).
148. L. P. Varga, F. C. Veatch, *Anal. Chem.*, **39**, 1101 (1967).
149. D. R. Rosseinsky, H. Kellawi, *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 1207.
150. R. J. Grabensteiter, W. A. Cilley, *J. Phys. Chem.*, **75**, 676 (1970).
151. P. J. Lingane, Z. Z. Hugus, *Inorg. Chem.*, **9**, 757 (1970).
152. J. Prasad, N. C. Peterson, Там же, **8**, 1622 (1969).
153. C. C. Thompson, *Canad. J. Chem.*, **47**, 2605 (1969).
154. J. M. Daisey, A. J. Sonnessa, *J. Phys. Chem.*, **76**, 1895 (1972).
155. T. O. Maier, R. S. Drago, *Inorg. Chem.*, **11**, 1861 (1972).
156. S. Feldberg, P. Klotz, L. Newman, Там же, **11**, 2860 (1972).
157. Н. П. Бажулин, А. Я. Ломакин, Ю. В. Морозов, Ф. А. Савин, *Ж. прикл. спектр.*, **14**, 682 (1971).
158. L.-N. Lin, S. D. Christian, J. D. Childs, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2727 (1974).

159. Trevor R. Griffiths, P. J. Potts, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1975, 344.
160. D. J. Leggett, W. A. E. McBryde, Anal. Chem., 47, 1065 (1975).
161. B. Nelander, Acta Chem. Scand., 20, 2289 (1966).
162. E. Gore, S. S. Dangluk, J. Phys. Chem., 69, 89 (1965).
163. S. Cubani, P. Giani, J. Chem. Soc., A, 1968, 547.
164. E. Coburn, W. C. Grunwald, J. Am. Chem. Soc., 80, 1318, 1322 (1958).
165. R. M. Izatt, D. Eatough, R. L. Snow, J. J. Christensen, J. Phys. Chem., 72, 1208 (1968).
166. J. J. Christensen, J. H. Ryetting, R. M. Izatt, J. Chem. Soc. A, 1969, 861.
167. D. J. Eatough, Anal. Chem., 42, 635 (1970).
168. И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, Э. С. Щербакова, Ж. общ. химии, 40, 183 (1970).
169. М. Е. Пейсаходова, И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, Э. С. Щербакова, Там же, 43, 159 (1973).
170. В. В. Пучкова, Е. Н. Гурьянова, Э. С. Щербакова, И. П. Гольдштейн, Там же, 46, 892 (1976).
171. P. Gravelle, R. D. Joly, J. L. Petit, Rev. General Thermochim., 12, № 138, 513, 515, 517, 545 (1973).
172. B. Danielsson, O. Grinstrup, N. Ingri, Chemical Scripta, 3, 81, 101 (1973).
173. R. Oliver, P. Clechet, Thermochim. Acta, 8, 249 (1974).
174. R. W. Taft, J. W. Carten, J. Am. Chem. Soc., 86, 4199 (1964).
175. R. W. Taft, G. B. Klingensmith, S. Ehrenson, Там же, 87, 3620 (1965).
176. D. Gurka, R. W. Taft, Там же, 91, 4794 (1969).
177. C. J. Creswell, A. L. Allred, Phys. Chem., 66, 1469 (1962).
178. L. Lussan, B. Lananceau, N. Souty, Compt. rend., 254, 1980 (1962).
179. C. Lussan, J. Chim. phys. et phys. chim. biol., 60, 1100 (1963).
180. B. Lemanceau, C. Lussan, N. Souty, J. Biais, Там же, 61, 195 (1964).
181. L. A. Laplanche, H. B. Thompson, M. T. Rogers, J. Phys. Chem., 69, 1482 (1965).
182. L. L. Graham, G. J. Chang, Там же, 75, 776, 784 (1971).
183. J. Homer, P. J. Huck, J. Chem. Soc., A, 1968, 277.
184. Ю. А. Круляк, Г. Г. Дядюша, В. А. Куприевич, Л. М. Подольская, Г. И. Каган, Методы расчета электронной структуры и спектров молекул, «Наукова думка», Киев, 1969.
185. B. L. Shapiro, M. D. Johnston, J. Am. Chem. Soc., 94, 8185 (1972).
186. С. В. Зенин, Д. Л. Пинский, Г. В. Сергеев, Ж. физ. химии, 46, 1974 (1972).
187. В. Л. Антоновский, А. С. Гуковская, Б. И. Сухоруков, И. П. Червин, Там же, 46, 2902 (1972).
188. S. Shimokawa, H. Fukui, J. Sohma, K. Hotta, J. Am. Chem. Soc., 95, 1777 (1973).
189. K. W. Jolley, L. M. Hughes, I. D. Watson, Austral. J. Chem., 27, 287 (1974).
190. N. Muller, J. Phys. Chem., 79, 287 (1975).
191. М. И. Вархин, Э. С. Щербакова, Ж. физ. химии, 49, 2742 (1975).
192. C. Treiner, J. F. Skinner, R. M. Fuoss, J. Phys. Chem., 68, 3406 (1964).
193. J. H. House, R. S. Reiter, D. W. Hopkins, Trans. US Acad. Sci., 64, 3 (1971).
194. Г. Н. Кацев, В. И. Алейников, Н. В. Смирнова, Ю. М. Глубоков, Э. С. Щербакова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1972.
195. P. Bordewijk, M. Kunst, A. Rip, J. Phys. Chem., 77, 548 (1973).
196. C. Campbell, G. Brink, L. Glasser, Там же, 79, 660 (1975).
197. G. Eriksson, Acta Chem. Scand., 25, 2651 (1971); 27, 193 (1973).
198. В. Г. Гонтар, А. М. Евсеев, Р. У. Арифов, Ж. физ. химии, 51, 1673 (1977).
199. H. G. Mendelbaum, F. Madaule, M. Desgranges, Bull. soc. chim. France, 1973, 1619.
200. А. Д. Русин, О. П. Яковлев, Вестник МГУ, химия, 15, 427 (1974).
201. Ю. И. Краснокутский, В. И. Федоров, С. Н. Ганз, В. Д. Пархоменко, А. М. Алексеев, Ж. прикл. химии, 47, 1972, (1974).
202. J. Kenttamaa, Acta Chem. Scand., 12, 1323 (1958).
203. S. R. Tobias, Inorg. Nucl. Chem., 19, 348 (1961).
204. Д. Уайлд, Методы поиска экстремума, «Наука», М., 1967.
205. Б. Т. Поляк, Экономика и математические методы, 3, № 6, 881 (1967).
206. Х. Розенброк, С. Стори, Вычислительные методы для инженеров-химиков, «Мир», М., 1968.
207. Г. М. Островский, Ю. М. Волин, Методы оптимизации химических реакторов, «Химия», М., 1967.
208. Д. Химмельблай, Прикладное нелинейное программирование, «Мир», М., 1975.
209. Б. П. Пшеничный, Ю. М. Данилин, Численные методы в экстремальных задачах, «Наука», М., 1975.
210. И. М. Гельфанд, М. Л. Цетлин, ДАН СССР, 137, 2 (1961).
211. И. М. Гельфанд, Е. Б. Вул, С. Л. Гинзбург, Ю. Г. Федоров, Метод оврагов в задачах рентгеноструктурного анализа, «Наука», М., 1966.

212. Э. С. Щербакова, Л. А. Музыченко, Зав. лабор., 1974, 295.
213. Ю. В. Линник, Метод наименьших квадратов и основы математико-статистической обработки наблюдений, Физматгиз, М., 1962.
214. Д. К. Фадеев, В. Н. Фадеева, Вычислительные методы линейной алгебры, Физматгиз, М., 1960.
215. Д. Мак-Кракен, У. Дорн. Численные методы и программирование на Фортране, «Мир», М., 1967.
216. Дж. Ортега, В. Рейнболдт, Итерационные методы решения нелинейных систем уравнений со многими неизвестными, «Мир», М., 1975.
217. В. В. Налимов, Теория эксперимента, «Наука», М., 1971.
218. Б. Л. ван дер Варден, Математическая статистика, М., ИЛ, 1960.
219. Д. Худсон, Статистика для физиков, «Мир», М., 1970.
220. Д. Химмельблau, Анализ процессов статистическими методами, «Мир», М., 1973.
221. Э. С. Щербакова, И. П. Гольдштейн, М. Е. Пейсахова, Е. Н. Гурьянова, В. И. Алейников, А. И. Горбанев, В сб. Физико-химические исследования в металлургии и металловедении с применением ЭВМ, «Наука», М., 1974, стр. 82.
222. В. И. Болеванцев, В. И. Малкова, Изв. СО АН СССР, сер. хим., 1975, вып. 3, 46.
223. В. В. Налимов, Н. А. Чернова, Статистические методы планирования экспериментов, «Наука», М., 1965.
224. В. В. Федоров, Теория оптимального эксперимента, «Наука», М., 1971.
225. Э. Е. Мацкин, В. Н. Кумок, Зав. лабор., 1973, 845.
226. H. S. Rossotti, Talanta, 21, 809 (1974).

Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова,
Москва
