

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 1—1959

А. И. БУСЕВ, Н. А. КАНАЕВ

ВЫЧИСЛЕНИЕ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИНДИЯ МЕТОДОМ ПОСТОЯННОЙ РАЗНОСТИ ПО ДАННЫМ, ПОЛУЧЕННЫМ ПРИ ПОМОЩИ КАТИОНИТОВ

При исследовании комплексообразования индия методом ионного обмена применяют удобный для радиоактивных измерений изотоп In^{114} [1]. Возросший интерес к индию [2] вызвал необходимость определения констант образования его галогенидных комплексных соединений:

$$\beta_n = [\text{InHal}^{3-n}] / [\text{In}^{3+}] [\text{Hal}^-]^n, \quad (1)$$

$$\beta_1 = [\text{InHal}^{2+}] / [\text{In}^{3+}] [\text{Hal}^-], \quad (1')$$

$$\beta_2 = [\text{InHal}_2^+] / [\text{In}^{3+}] [\text{Hal}^-]^2, \quad (1'')$$

$$\beta_3 = [\text{InHal}_3] / [\text{In}^{3+}] [\text{Hal}^-]^3. \quad (1''')$$

До сих пор выполнено сравнительно немного работ по изучению галогенидных комплексных соединений индия различными физико-химическими методами [3—5], причем даже среди этих немногочисленных исследований некоторые [4] оспариваются [5].

Метод эксперимента в настоящей работе аналогичен методу, применявшемуся Карлсоном и Эрвингом [5], которые учитывали склонность к гидролизу соединений индия и возможность образования гидроксо-комплексов $[\text{In}(\text{OH})_n \text{Hal}_m]^{3-(n+m)}$.

Опыты проводились в сильно кислой среде (0,35 М $\text{HCl} + \text{HClO}_4$) с использованием катионита в H^+ -форме. В процессе установления равновесия и отбора проб жидкости для анализа температура поддерживалась постоянной.

Карлсон и Эрвинг [5] полагали, что многоядерные комплексы $\text{In}_i \text{A}_j^{3i-j}$ ($i = 2, 3, \dots, j = 0, 1, 2, \dots$) в условиях эксперимента практически не образуются. Если предположить, что многоядерные комплексы существуют и обмениваются на протоны катионита, то направление изменения коэффициента распределения не совпадает с предполагаемым (см. ниже уравнение (4), описывающее распределение комплексных соеди-

нений между катионитом и раствором). С другой стороны, предположив, что многоядерные комплексы $\text{In}_i\text{A}_j^{3i-j}$ существуют только в растворе, Карлсон и Эрвинг нашли, что полученные экспериментально изменения коэффициента распределения соответствуют предполагаемым, но при этом расчеты констант образования многоядерных комплексов $K_{ij} = [\text{In}_i\text{A}^{3i-j}]/[\text{In}^{3+}]^i[\text{A}^-]^j$ приводят к неоправданно высоким величинам.

Расчеты констант образования комплексов Карлсон и Эрвинг проводили, обозначая исходные и равновесные концентрации ионов индия и галогенида в растворе соответственно через C'_{In} , C'_A и C_{In} , C_A ; равновесную концентрацию свободного иона индия в растворе (в М/л) через $[\text{In}^{3+}]$, а концентрацию свободного иона индия в смоле (в М/г сухой смолы) через $[\text{In}^{3+}]_R$. При этом можно написать:

$$(C_{\text{In}})_R = [\text{In}^{3+}]_R + [\text{InA}^{2+}]_R + [\text{InA}_2^+]_R \text{ и}$$

$$C_{\text{In}} = [\text{In}^{3+}] + [\text{InA}^{2+}] + [\text{InA}_2^+] + \dots + [\text{InA}_n^{3-n}] = [\text{In}^{3+}] \left(1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [\text{A}^-]^i\right).$$

Для упрощения дальнейших расчетов вводятся вспомогательные полиномы $X_n = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [\text{A}^-]^i$

и

$$X_i = \sum_{j=i}^n \beta_j [\text{A}^-]^{j-i} \text{ при } X_0 = X. \quad (2)$$

После введения катионита в раствор и достижения равновесия



соотношение концентраций одинаково заряженных комплексов ионов In^{3+} с A^- в смоле и растворе, то есть $[\text{InA}_i^{3-i}]$, определяют, применяя закон действующих масс:

$$[\text{InA}_i^{3-i}]_R / [\text{InA}_i^{3-i}] = K_i [\text{H}^+]_R^{3-i} / [\text{H}^+]^{3-i} = L_i. \quad (3)$$

В данном случае константа обмена K_i зависит от коэффициентов активности ионов водорода и комплексных ионов индия в растворе (γ_{H^+} и $\gamma_{\text{InA}_i^{3-i}}$):

$$K_i^T = L_i \frac{(\gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+])^{3-i}}{\gamma_{\text{InA}_i^{3-i}} [\text{H}^+]_R^{3-i}}.$$

Если считать, что $(C_{\text{In}})_R \ll [\text{H}^+]_R$ и const и $P_{\text{H}} = \text{const}$, тогда коэффициенты активности в катионите, а также $[\text{H}^+]_R$ остаются постоянными. Сохранение одинаковой ионной силы обеспечивает практическое постоянство коэффициентов активности ионов в растворе. Из уравнения (3) и полиномов (2) можно вычислить коэффициент распределения φ комплексных соединений $[\text{InA}_i^{3-i}]$ между катионитом и раствором:

$$\varphi = (C_{\text{In}})_R / C_{\text{In}} = l_0 (1 + l'_1 [\text{A}^-] + l'_2 [\text{A}^-]^2) / X, \quad (4)$$

где $l'_i = L_i \beta_i / l_0$. Если V — начальный объем раствора, δV — равновесный

объем, δ — фактор набухания смолы, то уравнение запишется в виде:

$$VC'_{In} = V\delta C_{In} + m(C_{In})_R, \quad (5)$$

где m — масса сухой смолы.

Если во всех экспериментах $C'_{In} \ll C'_A$, что легко осуществимо при работе с радиоактивными индикаторами, то с удовлетворительной точностью

$$[A^-] = C_A = C'_A/\delta, \quad (6)$$

где $[A^-]$ — концентрация свободного адденда.

Вычисляют коэффициент распределения φ по формулам

$$\varphi = (C_{In})^*_R/C_{In} \text{ или } \varphi = (1 - \alpha)/\alpha \cdot V\delta/m, \quad (7)$$

где α — доля активности в равновесном растворе. Подставив значения $[A^-]$ и φ в формулу (4), можно определить константы образования комплексных соединений InA_i^{3-i} .

Для облегчения последующих расчетов Карлсон и Эрвинг использовали метод Фронеуса [6—8], заключающийся во введении вспомогательных параметрических уравнений и нахождении из них констант устойчивости комплексных соединений путем экстраполяции до нулевой концентрации адденда ($C_A = 0$). В отличие от Шаффла и Эйлэнда [4], Карлсон и Эрвинг учитывали возможность обмена $InHal_2^+$ на протоны катионита.

Наряду с несомненными достоинствами (возможность расчета последовательных констант комплексообразования, простота эксперимента и др.) метод графической экстраполяции, равно как и метод графического дифференцирования [9], отличается сложностью и громоздкостью расчетов, трудностями в объяснении физического смысла вводимых параметров, потерей размерностей констант, а также отсутствием однообразной системы расчета констант устойчивости для комплексообразования с различным зарядом, приводящим к необходимости поисков новых параметров и введения их в расчеты. Кроме того, необходимость большого числа графических экстраполяций неизбежно приводит к новым ошибкам при расчете констант комплексообразования. По этой причине метод графического дифференцирования оказался практически непригодным для расчета β_n при $n > 1$, а метод графической экстраполяции при наличии даже небольших графических погрешностей иногда приводит к получению неправильных величин [4].

Ошибки при определении первой константы накладываются на ошибки для второй и последующих констант, поэтому достоверность величин $\beta_2, \beta_3, \dots, \beta_n$ последовательно уменьшается. При этом остается также неясным влияние ошибок радиометрических измерений на величину искомых констант комплексообразования. Сравнительно небольшое число работ по изучению комплексообразования методом ионного обмена, вероятно, объясняется трудностями расчетов констант комплексообразования. Поиски более простых и по возможности не связанных с графическими построениями методов расчета является актуальной задачей. Ниже описан один из возможных методов расчета, исключая многие из указанных недостатков.

* Величину $(C_{In})_R$ вычисляют по уравнению (5).

Напишем уравнение (4) для иона Me^{n+} .

$$\varphi = l_0 + l_1 [A^-] + \dots + l_{n-1}^n [A^-]^{n-1} / (1 + \beta_1 [A^-] + \beta_2 [A^-]^2 + \dots + \beta_n [A^-]^n),$$

где $l_k^n = l_k' \cdot l_0$. Для вычисления $l_0 \dots l_{n-1}$ и $\beta_1 \dots \beta_n$ необходимо решить систему $2n$ линейных неоднородных уравнений:

$$\sum_{k=0}^{n-1} l_k^n [A^-]_r^k - \sum_{k'=1}^n \varphi_r \beta_{k'} [A^-]_r^{k'} = \varphi_r^* \quad (I)$$

(где r — порядковый номер эксперимента) с помощью следующих определителей:

$$\Delta = \begin{vmatrix} 1 [A^-]_1 \cdot [A^-]_1^k \cdot [A^-]_1^{n-1} - \varphi_1 [A^-]_1 \cdot & - \varphi_1 [A^-]_1^{k'} & \cdot & - \varphi_1 [A^-]_1^n \\ 1 [A^-]_2 \cdot [A^-]_2^k \cdot [A^-]_2^{n-1} - \varphi_2 [A^-]_2 \cdot & - \varphi_2 [A^-]_2^{k'} & \cdot & - \varphi_2 [A^-]_2^n \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 1 [A^-]_{2n} \cdot [A^-]_{2n}^k \cdot [A^-]_{2n}^{n-1} - \varphi_{2n} [A^-]_{2n} \cdot & - \varphi_{2n} [A^-]_{2n}^{k'} & \cdot & - \varphi_{2n} [A^-]_{2n}^n \end{vmatrix},$$

$$\Delta_k = \begin{vmatrix} 1 [A^-]_1 \cdot \varphi_1 \cdot [A^-]_1^{n-1} - \varphi_1 [A^-]_1 \cdot & - \varphi_1 [A^-]_1^{k'} & \cdot & - \varphi_1 [A^-]_1^n \\ 1 [A^-]_2 \cdot \varphi_2 \cdot [A^-]_2^{n-1} - \varphi_2 [A^-]_2 \cdot & - \varphi_2 [A^-]_2^{k'} & \cdot & - \varphi_2 [A^-]_2^n \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 1 [A^-]_{2n} \cdot \varphi_{2n} \cdot [A^-]_{2n}^{n-1} - \varphi_{2n} [A^-]_{2n} \cdot & - \varphi_{2n} [A^-]_{2n}^{k'} & \cdot & - \varphi_{2n} [A^-]_{2n}^n \end{vmatrix},$$

$$\Delta_k' = \begin{vmatrix} 1 [A^-]_1 \cdot [A^-]_1^k \cdot [A^-]_1^{n-1} - \varphi_2 [A^-]_1 \cdot & \varphi_1 & \cdot & - \varphi_1 [A^-]_1^n \\ 1 [A^-]_2 \cdot [A^-]_2^k \cdot [A^-]_2^{n-1} - \varphi_2 [A^-]_2 \cdot & \varphi_2 & \cdot & - \varphi_2 [A^-]_2^n \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 1 [A^-]_{2n} \cdot [A^-]_{2n}^k \cdot [A^-]_{2n}^{n-1} - \varphi_{2n} [A^-]_{2n} \cdot & \varphi_{2n} & \cdot & - \varphi_{2n} [A^-]_{2n}^n \end{vmatrix},$$

при этом $l_k^n = \Delta_k / \Delta$ и $\beta_{k'} = \Delta_{k'} / \Delta$.

Если исследователя интересуют только $\beta_{k'}$, можно исключить $l_0 \dots l_{k-1}^n$ и получить систему n линейных уравнений. При этом, если ввести легко выполнимое при работе со следовыми количествами металла экспериментальное условие:

$$[A^-]_r - [A^-]_{r+1} = \text{const} = -B \text{ М/л},$$

то есть проводить эксперимент при постоянной разности концентрации адденда, то значительно упрощаются дальнейшие вычисления. Принимая $[A^-]_r = [A^-]_0 N_r$, получим уравнения для расчета n констант для Me^{n+} :

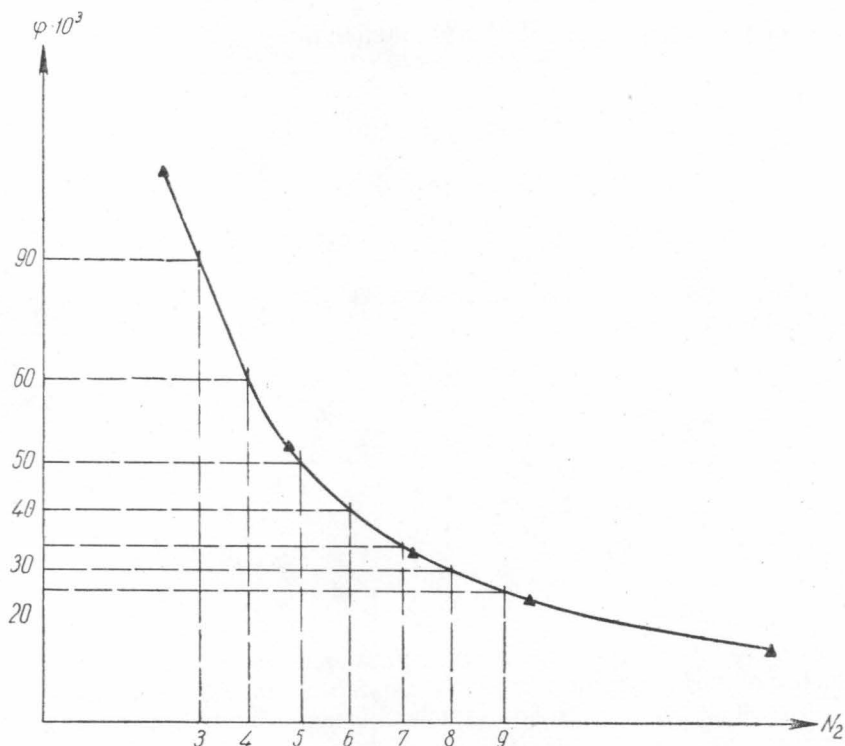
$$\sum_{k'=0}^n \beta_{k'} [A^-]_0^{k'} \sum_{S=r}^{r+n} M_S N_S^{k'} \varphi_S = 0, \quad (II)$$

где M_S — коэффициенты, в общем случае зависящие от $N_r \dots N_{r+n}$.

Для двух- и трехвалентных элементов M_S являются коэффициен-

* $[A^-]_r^0 = 1$ и $\beta_0 = 1$.

комплексообразователей с отрицательными однозарядными* аддендами на основе изучения коэффициента распределения на катионитах, является общим (при отсутствии осложняющих обстоятельств в виде образования многоядерных комплексов) и может быть применен к изучению на катионитах отрицательно заряженных комплексных соединений.



▲ — данные Карлсона и Эрвинга

Метод расчета констант устойчивости комплексных соединений проверялся на экспериментальных данных, полученных Карлсоном и Эрвингом [5]:

$[A^-] \cdot 10^3$	9,49	23,72	47,45	71,17	94,9	142,35
$\varphi \cdot 10^3$	230	106,5	51,5	32,3	23,4	14,1

По этим данным был построен график (см. рисунок) $\varphi_r = \psi[A^-]_r$,

* В случае комплексообразования Me^{n+} с A^{m-} общий вид уравнений (II) и, в частности, M_s будут определяться соотношением n/m и совпадать с уравнениями для полизарядных металлов с одновалентными аддендами, если валентность металла совпадает с ближайшим к n/m последующим числом натурального ряда. Так, например, для $n/m = 5/2$ и $n/m = 4/3$ можно рассчитывать константы комплексообразования по уравнениям, также пригодным для расчетов констант образования комплексов соответственно Me^{3+} с A^- и Me^{2+} с A^- . Естественно, что константы ступенчатой диссоциации $H_m A$ при использовании многоосновных и слабых кислот должны быть введены в уравнение (4). Например, при пересчете данных Сундена [3] для сульфатных комплексов индия таким путем было найдено $\beta_1 = 52$ и $\beta_2 = 87$. Сунден [3] получил $\beta_1 = 60 \pm 5$ и $\beta_2 = 75 \pm 15$.

при помощи которого нашли значения φ для $C'_A = 0,03; 0,04, \dots, 0,1$ М/л, $[A^-]_0 = 0,01$ М/л и $N_r = 3,4, \dots, 9$.

Представим полученные таким образом значения:

$[A^-]$	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	М/л
N_r	3	4	5	6	7	8	9	
φ_r	90,4	63,4	48,6	40	32,9	28,1	24,75	л/г

Для охвата всего выбранного интервала концентраций свободного адденда и расчета констант для разнообразных равновесных систем вычисление констант образования комплексных ионов производилось с помощью системы трех уравнений, которые после упрощения приобретают вид:

$$-4\beta_1 + 1,78\beta_2 + 0,1198\beta_3 - 6300 = 0,$$

$$109\beta_1 - 3,29\beta_2 - 2,62\beta_3 + 800 = 0,$$

$$-7,5\beta_1 + 0,585\beta_2 + 0,09685\beta_3 - 850 = 0$$

Решение построенных на основе этих уравнений определителей 3-го порядка дает приближенные значения констант:

$$\beta_1 = \frac{\begin{vmatrix} -6300 & 1,78 & 0,1198 \\ 800 & -3,29 & -2,62 \\ -850 & 0,585 & 0,09685 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} -4 & 1,78 & 0,1198 \\ 109 & -3,29 & -2,62 \\ -7,5 & 0,585 & 0,09685 \end{vmatrix}} = \frac{3631}{16,005} = 227 \text{ л/М},$$

$$\beta_2 = \frac{\begin{vmatrix} -4 & 6300 & 0,1198 \\ 109 & 800 & -2,62 \\ -7,5 & -850 & 0,09685 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} -4 & 1,78 & 0,1198 \\ 109 & -3,29 & -2,62 \\ -7,5 & 0,585 & 0,09685 \end{vmatrix}} = \frac{59295}{16,005} = 3707 \text{ л}^2/\text{М}^2$$

$$\beta_3 = \frac{\begin{vmatrix} -4 & 1,78 & -6300 \\ 109 & -3,29 & 800 \\ -7,5 & 0,585 & -850 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} -4 & 1,78 & 0,1198 \\ 109 & -3,29 & -2,62 \\ -7,5 & 0,585 & 0,09685 \end{vmatrix}} = \frac{96624}{16,005} = 6039 \text{ л}^3/\text{М}^3$$

Карлсон и Эрвинг получили для $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ соответственно величины: $\beta_1 = 227 \pm 4$, $\beta_2 = 4520 \pm 800$, $\beta_3 = 8950 \pm 3000$.

При обработке данных Карлсона и Эрвинга методом постоянной разности найдено, что константы устойчивости комплексных соединений In^{3+} с Vr^- -ионами выражаются величинами: $\beta_1 = 115$, $\beta_2 = 1347$, $\beta_3 = 2955$.

По литературным данным [5]: $\beta_1 = 103 \pm 3$, $\beta_2 = 1250 \pm 300$, $\beta_3 = 1900 \pm 700$.

Для проверки нашего метода вычисления были повторены эксперименты Карлсона и Эрвинга с хлоридными комплексами с учетом налагаемого уравнением требования, чтобы $[A_1^-]_{r-1} [A_{r+1}]_{r+1} = \text{const}$.

Экспериментальная часть

В работе использовался радиоактивный изотоп In^{114} непосредственно после очистки от кадмия методом экстракции хлороформом 8-оксихинолината индия из слабо уксуснокислых растворов [10]. После окисления 8-оксихинолина индий осаждали в виде гидроксида, которую затем прокалили до In_2O_3 . Навеску последней растворяли в рассчитанных количествах 2н. хлорной кислоты при слабом нагревании. Для создания определенных концентраций ионов Cl^- применялась дважды перегнанная соляная кислота, титр которой определяли по Фольгадру. Ионная сила (0,7 М) поддерживалась в растворах посредством добавления 0,5 н. раствора хлорной кислоты в количествах, рассчитанных по формуле $\gamma = 1/2 \sum C_n Z_n^2$.

В качестве катионита применялась смола СБС. Коэффициент набухания δ определялся встряхиванием 30 мл 0,02370 М. HCl с 1 г сухой смолы в H^+ -форме, которая в дальнейшем применялась при той же концентрации и температуре. Концентрацию кислоты в исходном и равновесном растворах определяли ацидиметрически с помощью 0,035 М раствора едкого натра. Найдено, что $\delta = 0,972$. Активность исходных растворов поддерживалась в пределах 2600—3100 имп/мин добавлением растворов перхлората стабильных изотопов индия и измерялась по β -излучению после нанесения небольших точно измеряемых с помощью проградуированных капилляров объемов исходных и равновесных растворов на фильтры. Во всех экспериментах на 30 мл

Таблица

$\frac{C'_{\text{Cl}^-}}{C_{\text{Cl}^-}}$, М/л	$C'_{\text{In}} = 3,51 \cdot 10^{-5}$ М/л		$C'_{\text{In}} 7,02 \cdot 10^{-5}$ М/л		$C'_{\text{In}} = 10,53 \cdot 10^{-5}$ М/л		$\varphi_{\text{ср}}$
	$10^3 \varphi$	$(C_{\text{In}})_{\text{R}} 10^6$, М/г	$10^3 \varphi$	$(C_{\text{In}})_{\text{R}}$, М/г	$10^3 \varphi$	$(C_{\text{In}})_{\text{R}} 10^6$, М/г	
$\frac{0,01195}{0,1228}$	$192,5 \pm 4,7$	0,915	$188,5 \pm 4,2$	1,82	$183,7 \pm 4,7$	2,73	$191,7 \pm 4,9$
$\frac{0,02390}{0,02456}$	$108 \pm 2,1$	0,83	$105 \pm 2,4$	1,65	$103,2 \pm 2,4$	2,47	$106,3 \pm 2,2$
$\frac{0,03585}{0,03684}$	$71 \pm 1,5$	0,75	$69,2 \pm 1,4$	1,48	$67,4 \pm 1,4$	2,21	$70,3 \pm 1,5$
$\frac{0,04780}{0,04912}$	$51,3 \pm 1,0$	0,67	$49,8 \pm 1,1$	1,33	$48,4 \pm 1$	1,97	$50,7 \pm 1,1$
$\frac{0,05975}{0,06140}$	$39,3 \pm 0,7$	0,605	$38,1 \pm 0,7$	1,19	$37,0 \pm 0,8$	1,77	$38,5 \pm 0,6$
$\frac{0,07170}{0,07368}$	$30,8 \pm 0,6$	0,54	$29,9 \pm 0,6$	1,07	$29,1 \pm 0,5$	1,56	$30,2 \pm 0,55$

раствора брали 1 г сухого катионита. Для достижения обменного равновесия при постоянной температуре ($20 \pm 0,1^\circ\text{C}$) растворы выдерживались в водяном термостате в течение 12 часов при взбалтывании. Предварительно установлено, что равновесие достигается примерно через 4 часа.

Величину $(C_{In})_R$ рассчитывали с помощью более простых и удобных для логарифмирования уравнений. Поскольку, очевидно,

$$C_{In} = C'_{In} \cdot \alpha / \delta, \quad (III)$$

следовательно, из уравнений (4) и (III) $(C_{In})_R = \varphi \cdot C'_n \cdot \alpha / \delta$ (φ предварительно рассчитывали по уравнению (7)). Экспериментальные данные представлены в таблице.

Значения $\varphi_{ср.}$ получены обычным путем экстраполяции. Решение соответствующих уравнений дает значения констант устойчивости комплексных соединений индия с ионами Cd^{2+} : $\beta_1 = 188 \pm 5$ л/М, $\beta_2 = 4716 \pm 100$ л²/М², $\beta_3 = 13700 \pm 5000$ л³/М³. Эти значения близки к значениям, полученным Карлсоном и Эрвингом [8]. Значение β_1 , кроме того, приближается к значению, рассчитанному Сунденом [6] на основе ионообменных и потенциометрических измерений (по Сундену $\beta_1 = 140 \pm 10 C^{-1}$).

Выводы

1. Найден простой общий аналитический метод расчета констант устойчивости комплексных соединений для ионов Me^{n+} по данным, полученным с помощью катионитов. Предполагается, что многоядерные комплексные ионы не образуются.

2. Экспериментально подтверждены ранее опубликованные данные о константах устойчивости хлоридных комплексов In^{3+} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Фомин В. В. Усп. хим., **24**, 8, 1010, 1955.
2. Бусев А. И. Аналитическая химия индия. Изд-во АН СССР, М., 1958.
3. Sunden N. Svensk kem. tidskr., **66**, 5—6, 1954.
4. Schuffle J. Amer. Chem. Soc., **76**, 4, 960, 1954.
5. Carleson B., Irving H. J. Chem. Soc. 4390, 1954.
6. Fronaeus S. Acta chem. scand., **6**, 1200, 1952.
7. Fronaeus S. Svensk kem. tidskr., **64**, 317, 1952.
8. Fronaeus S. Acta chem. scand., **7**, 21, 1953.
9. Fronaeus S. Acta chem. scand., **5**, 859, 1951.
10. Руденко Н. П. ЖНХ, **1**, 7, 1680, 1956.

Поступила в редакцию
16. II 1957 г.

Кафедра
аналитической химии