

УДК:546.682

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ ИНДИЯ

Л.Н. Толкачева, В.М. Никольский

Тверской государственный университет  
Кафедра неорганической и аналитической химии

Методом рН-потенциометрии и математического анализа изучены процессы гидролиза ионов индия в среде нитрата калия при 298,2К. Получены значения концентрационных и термодинамических констант образования гидроксокомплексов.

**Ключевые слова:** индий, гидролиз, термодинамические константы, концентрационные константы, рН-потенциометрия.

Константы мономерного гидролиза ионов индия определены многими авторами. В [1] имеется обзор данных, полученных различными методами. В качестве наиболее надежных рекомендуются следующие значения констант (при  $I = 0,1$ ):  $pK_1 = 3,5$ ,  $pK_2 = 4,2$ ,  $pK_3 = 5,1$ . Практически все исследования проведены в среде перхлоратов. А, как известно, среда оказывает сильное влияние на значение концентрационных констант устойчивости комплексов. Константы гидролиза ионов индия в зависимости от ионной силы раствора приведены в [2]:

$$pK_1 = 3,55 - 0,47I; \quad pK_2 = 4,2 - 0,73I; \quad pK_3 = 5,15 - 1,65I.$$

Там же приводится зависимость:

$$pK_1 = 4,16 - 0,2I + \frac{2\sqrt{I}}{1 + 1,6\sqrt{I}}.$$

Неоднозначность литературных данных по концентрационным константам устойчивости гидроксокомплексов индия в совокупности с ограниченными сведениями по их термодинамическим константам привела нас к необходимости проведения дополнительных исследований в этой области.

Было проведено рН-потенциометрическое исследование водных растворов нитратов индия при 298,2 К в среде нитрата калия при различных ионных силах растворов.

Раствор  $In(NO_3)_3$  (0,0181 М) готовили путем растворения металлического индия в дважды перегнанной  $HNO_3$ . Бескарбонатный 0,05 М раствор NaOH готовили из 50%-ного NaOH растворением необходимого количества в предварительно прокипяченной воде с последующей стандартизацией путем титрования предварительно подготовленного гидрофталата натрия. Для расширения рабочего

диапазона рН использовали стандартный раствор азотной кислоты, приготовленный из концентрированной  $\text{HNO}_3$  и стандартизированный по тетраборату натрия. Для создания ионной силы использовали  $\text{KNO}_3$  марки «ч.д.а.», или «х.ч.», дважды перекристаллизованный из воды.

Чтобы предотвратить образование многоядерных ионов индия  $\text{In}[\text{In}(\text{OH})_2]^{n(3+n)+}$ , в соответствии с [2] использовали рабочие растворы, имеющие концентрацию индия не более 0,001 М.

Для примера на рис. 1 приведена кривая титрования раствора  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$  при ионной силе 0,1.

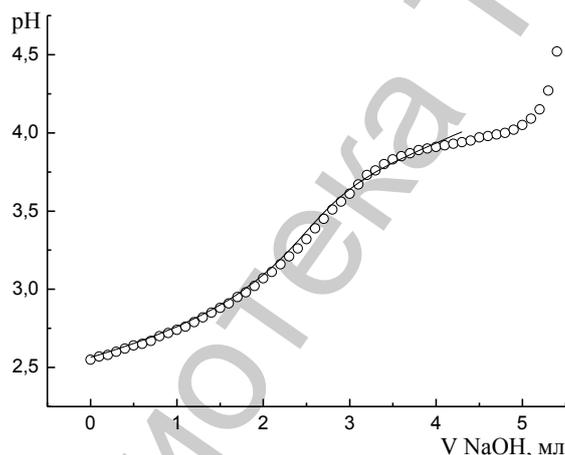


Рис. 1. Кривая титрования раствора  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$  ( $9.05 \cdot 10^{-4}$  моль/л). Титрант – 0,0483 М NaOH ( $T = 298,2$  К; ионная сила 0,1 ( $\text{KNO}_3$ )). Точки – эксперимент, линии – расчет

Экспериментальные данные обрабатывали с помощью универсальной компьютерной программы «AUTOEQUIL» [3], алгоритм которой позволяет провести определение значимых комплексных форм из общей выборки допустимых форм и вычислить соответствующие константы образования в режиме автоматического поиска модели, адекватной рН-метрическим данным. Расчет проводили только при тех значениях рН, при которых соблюдается условие гомогенности растворов.

Найденные значения  $\lg\beta$  реакций образования гидроксо-комплексов индия при 298,2 К и  $I = 0,1; 0,4; 0,6$  и  $0,8$  ( $\text{KNO}_3$ ) представлены в таблице.

Хочется обратить внимание, что в среде нитрата калия с ростом ионной силы раствора  $\lg\beta$  возрастают, в отличие от данных, приведенных в работах [1; 2], где с ростом ионной силы в среде перхлоратов они уменьшаются.

**Таблица.**

Отрицательные логарифмы констант устойчивости гидроксокомплексов индия  $\lg \beta$  при 298,2 К

Частица	$I$				
	0	0,1	0,4	0,6	0,8
$\text{InOH}^{2+}$	4,58±0,01	4,25 4,35[2]	4,87	5,42	5,97
$\text{In}(\text{OH})_2^+$	9,11±0,05	8,36 9,35[2]	8,73	9,28	9,72
$\text{In}(\text{OH})_3$	13,12±0,16	11,89	11,97	11,86	11,99

Большой интерес представляют термодинамические константы  $\beta_0$ , являющиеся более объективными характеристиками ионных равновесий, независимые от природы и концентрации растворителя. Их величины были вычислены путем экстраполяции данных, полученных при фиксированных значениях ионной силы, на нулевую ионную силу (рис. 2) по уравнению с одним индивидуальным параметром [4]:

$$\lg \beta_c - \frac{\Delta Z^2 A_\gamma I^{1/2}}{1 + 1.16I^{1/2}} = \lg \beta_0 + bI$$

где  $\beta_c$  и  $\beta_0$  – концентрационные и термодинамические константы устойчивости соответственно;  $\Delta Z^2$  – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных частиц;  $A_\gamma$  – постоянная предельного закона Дебая, равная 0,5108 [5] при 298,2 К;  $I$  – ионная сила раствора;  $b$  – эмпирический коэффициент.

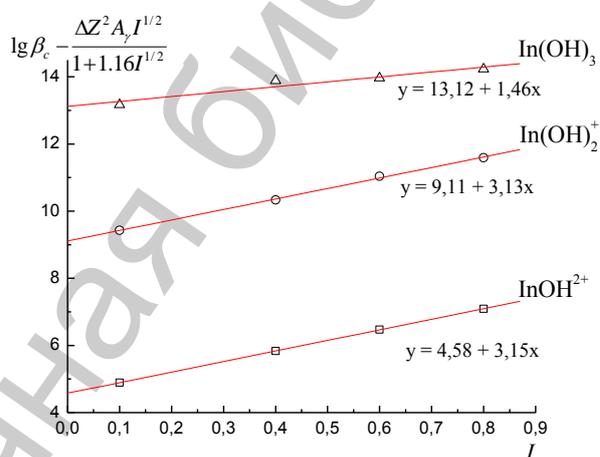


Рис. 2. Графическое определение термодинамической константы устойчивости гидроксокомплексов индия при 298.2 К

Полученные данные позволят проводить исследования по комплексообразованию индия с различными лигандами, учитывая его гидролиз.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта фонда Бортника (программа «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» – У.М.Н.И.К., госконтракт № 8999р/14144 от 19.04.2011.).

#### Список литературы

1. Назаренко В.А., Антонович В.Н., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах электролитов. М.: Атомиздат, 1979. С. 57.
2. Федоров П.И., Акчурин Р.Х. Индий. М.: Наука МАИК, 2000. 276 с.
3. Евсеев А.М., Николаева Л.С. Математическое моделирование химических равновесий. М.: Изд-во МГУ, 1988. 192 с.
4. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. шк., 1982. С. 267.
5. Бейтс Р. РН. Теория и практика. Л.: Химия, 1972. С. 374.

### STABILITY CONSTANTS OF HYDROXOCOMPLEXES INDIUM DETERMINATION

L.N. Tolkacheva, V.M. Nikolskiy

Tver State University  
*Department of Inorganic and Analytical Chemistry*

Indium ions hydrolysis processes in the potassium nitrate medium at 298.2 K studied by pH-potentiometry method and mathematical analysis. Concentration and thermodynamic formation of hydroxocomplexes constants values obtained

**Keywords:** *indium, hydrolysis, thermodynamic constants, the concentration constants, pH-potentiometry.*

Сведения об авторах:

ТОЛКАЧЕВА Людмила Николаевна – аспирантка химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: [varlamova.l@mail.ru](mailto:varlamova.l@mail.ru).

НИКОЛЬСКИЙ Виктор Михайлович – профессор, д-р хим. наук, профессор кафедры неорганической и аналитической химии ТвГУ, e-mail: [p000797@tversu.ru](mailto:p000797@tversu.ru).