

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-3-5-32>

УДК 544.3:541.49:546.682

Химическая термодинамика и расчет параметров ионных равновесий индия(III) в перхлоратных, хлоридных и сульфатных водных растворах

С.А. Ухов

АО «Восход» – КРАЗ (Калужский радиоламповый завод), Калуга 248009, Россия

@Автор для переписки, e-mail: ukhov-s@mail.ru

В статье рассмотрена проблема описания зависимости коэффициентов активностей комплексных ионов индия(III) и соответствующих концентрационных констант образования от состава водных растворов. Для расчета ионных взаимодействий комплексов предложена модель Бренстеда–Гуггенгейма–Скэтчарда (теория специфических межйонных взаимодействий, SIT), базирующаяся на расширенном полуэмпирическом уравнении Дебая–Хюккеля в третьем приближении. С использованием SIT осуществима проверка на сопоставимость и согласованность данных по константам образования комплексов в различных фоновых электролитах. Приведен обзор базовых коэффициентов специфического взаимодействия (КСВ). Показано, что постоянство этих коэффициентов допустимо в определенных диапазонах ионной силы, в противном случае требуется использование двухпараметровых приближений. Классическая модель SIT модифицирована введением параметров смешения (КСВ ионов одного знака заряда). На основе численного критического анализа доступных литературных экспериментальных данных с применением SIT рассчитаны термодинамические константы образования (устойчивости) хлороаqua-, сульфатоаquaкомплексов и константы гидролиза индия(III), а также соответствующие коэффициенты специфических межйонных взаимодействий (параметры «неидеальности») в кислых водных растворах ($pH < 5.5$) при температуре 20–25 °С. В соответствии с эмпирическим подходом Чиаватты разделены коэффициенты катионных и анионных частей комплексов в КСВ. На основании литературных данных сделан вывод, что различия «термодинамических» констант комплексообразования могут быть вызваны как доказанными методологическими или расчетными ошибками, когда пренебрегают существенным изменением коэффициентов активностей в серии экспериментов или различными конкурентными ионными равновесиями, так и неточностями методов экстраполяции, ошибочными расчетами формального и стандартного потенциалов восстановления катионов индия(III). Исключением является альтернативная процедура нелинейной регрессии Базса–Месмера, которую нельзя считать неадекватной. Результаты работы могут быть использованы для моделирования состояния индия(III) в различных водных растворах, для изучения комплексообразования ионов индия(III) и других металлов или предсказания их электрохимического и геохимического поведения.

Ключевые слова: комплексы индия(III), гидролиз, водные растворы электролитов, коэффициент активности, комплексообразование, константы образования комплексов, теория специфических взаимодействий (SIT), сглаживание по методу наименьших квадратов, равновесия ассоциации ионов, критические расчеты.



Chemical Thermodynamics and Calculation of Parameters of Ionic Equilibria of Indium(III) in Perchlorate, Chloride and Sulphate Aqueous Solutions

Stanislav A. Ukhov

Joint-Stock Company "Voskhod" – KRLZ, Kaluga 248009, Russia

@Corresponding author e-mail: ukhov-s@mail.ru

The problem of activity coefficients dependence of indium(III)-containing complex species and of corresponding concentration formation constants from qualitative and quantitative composition of aqueous solutions is discussed. The Brønsted–Guggenheim–Scatchard's model (Specific Ion Interaction Theory, SIT), basing on extended semi-empirical Debye–Hückel equation in third approximation is supplied. The checking of data for formation constants of complexes on comparability and consistency, including for different background electrolytes can be done using this model. The survey of basic specific interaction coefficients (SIC) is done. The constancy of this coefficients is permissible in the definite ionic strengths ranges, or it's necessary using two-parameters coefficients fitting. The classical SIT model is modified by the introduction of mixing parameters (SIC of same charge ion). On the basis of the numerical critical analysis of the available literature experimental data, with employment of the SIT, thermodynamic formation (stability) constants of chloro-, sulfato-aqua-complexes and hydrolysis constants of indium(III) and related specific interaction coefficients ("non-ideality" parameters) in acidic aqueous solutions (pH < 5.5) at ambient temperature (20–25 °C) are calculated. The quotients of cationic and anionic complexes parts in SIC are separated according to empiric Ciavatta's approach. Discrepancies of published «thermodynamic» constants may be caused by evidencing methodological and calculated errors (essential change of activity factors in series of experiments or various competing ion equilibria are neglected), as well as inaccuracies of extrapolation methods and choice of conditional standard state or erroneous evaluation of formal and standard potentials, but with the exception of alternative Baes-Mesmer's nonlinear regression procedure. The job's results could be used for modeling of the indium(III) state in some aqueous solutions and for study of indium and other metal ions complexation or prediction of their electrochemical and geochemical behaviour.

Keywords: *indium(III) aqua complexes, indium hydrolysis, aqueous electrolyte solutions, activity coefficient, complexes formation constants, specific interaction theory (SIT), least squares fitting, ion association equilibrium, complexation, critical evaluation.*

Введение

Индий – стратегически важный редкий и рассеянный металл, и его химия и технология активно обсуждаются в литературе последних лет [1–7]. Знание химического состояния индия в растворах различного состава необходимо для решения широкого круга научных и прикладных задач, в том числе, для расчета равновесий, определения состава комплексов, образующихся при экстракции в органической фазе, для оптимизации условий получения материалов и т. п. [8, 9]. Среди прочих задач немаловажную роль играет определение констант образования его комплексов с наиболее распространенными неорганическими лигандами (хлоро-, сульфато- и гидроксо-ионами).

Однако состояние In(III) в растворах и термодинамика его комплексообразования до сих пор изучены недостаточно. Отсутствуют надежные математические модели, адекватно количественно описывающие вышеобозначенные системы в

широких диапазонах концентраций компонентов. В литературе встречаются спорные суждения об устойчивости комплексов индия(III) и условиях их образования, не подкрепленные реальными количественными данными. По нашему мнению, в подавляющем большинстве даже современных работ, связанных с моделированием ионных равновесий, не учитываются коэффициенты активности частиц в растворе [2, 8, 9]; не принимается во внимание химическое состояние конкретных элементов в различных степенях окисления в растворах [1, 8, 10]; выдвигаются необоснованные гипотезы, касающиеся химии растворов, а именно введение частиц произвольного состава [8, 9]; используются непроверенные значения констант образования комплексов, причем не только при фиксированных значениях ионной силы, но и в целом без учета влияния ионной среды [8–12]. В то же время нельзя не подчеркнуть, что различия в концентрационных константах для разных ионных сред, даже при одинаковой ионной силе раствора, могут быть

значительным. Имеющиеся на настоящий момент данные не обобщены и критически не проанализированы. В последних наиболее подробных обзорах по химии индия в водных растворах [13, 14], несмотря на очень подробный материал и достигнутый сегодня уровень развития вычислительных средств, проблемы выбора и верификации констант образования комплексов и количественного описания состояния индия(III) в реальных водных растворах не решены. Нередко в одних и тех же работах содержатся противоречащие друг другу данные [13, 14]. Практически единичны попытки системного подхода, основанного на конкретном использовании имеющихся теоретических и вычислительных ресурсов, в частности, математических пакетов программ для решения систем уравнений [9] и теории ближних специфических взаимодействий ионов в растворах [15]. По причине кажущейся сложности реализации сильно ограничено их применение в решении конкретных инженерных и научных задач.

Разброс констант образования (устойчивости) хлоро- и гидроксокомплексов индия(III) в литературе не может быть объяснен только влиянием среды [16]. В ряде случаев приводимые константы не термодинамические и даже не концентрационные [8, 17–19], а смешанные, т. е. включают для одних ионов – активности, а для других – концентрации, или усредненные значения по данным для широкого диапазона концентраций, без учета изменения коэффициентов активностей. Проявляются систематические ошибки и некорректности при цитировании опубли-

кованных работ. Практически не используются методики и средства дискриминации данных [20].

Таким образом, возникает задача критического анализа и обобщения всего накопленного материала по химии и термодинамике водных растворов индия(III). Особое значение приобретает сопоставление данных, полученных в разных лабораториях и независимыми методами [3, 7, 13, 21].

Проблемы термодинамики равновесий в растворах электролитов сводятся к задаче оценки коэффициентов активностей, методологии их расчета и определению протекающих равновесий гидратации, комплексообразования, диссоциации, ассоциации, полимеризации и т. д. Оценка и расчет коэффициентов активности (КА) – сложная проблема, что особенно проявляется при попытке моделирования ступенчатых ионных равновесий. Зачастую нет более надежного пути, чем экспериментальный, однако известны и эффективные расчетные полуэмпирические методы. Предложены различные формы уравнений для описания зависимости КА индивидуальных частиц (ионов) от количественного состава водного раствора в широких диапазонах ионной силы, среди которых можно отметить варианты уравнения Дебая–Хюккеля в третьем приближении: уравнения Васильева [22], Питцера (Питцера–Миллера) [23–25], Бромли [26], Бренстеда–Гуггенгейма–Скэтчарда [27–31], а также уравнение, предложенное С.А. Пивоваровым (на основе уравнений Гоша–Бьеррума и Дебая–Хюккеля) [32].

Общая форма уравнений, описывающих зависимость КА от различных факторов, имеет следующий вид:

$$\lg \gamma_i = -z_i^2 \cdot D(i, I_m) + \sum_j L(i, j, I_m) \cdot G(m_j) \quad (1)$$

где z_i – заряд частицы i ;

I_m – ионная сила раствора;

m_j – моляльная концентрация растворенной частицы j (при этом $i \neq j$);

$D(i, I_m)$, $L(i, j, I_m)$, $G(m_j)$ – функции.

Основные отличия существующих полуэмпирических подходов (1):

– $D(I_m)$ – закон, характеризующий неспецифические (не зависящие от природы фоновых электролитов, а зависящие только от ионной силы раствора I_m) «дальнодействующие» электростатические (кулоновские) взаимодействия;

– $L(I_m)$ – функция, характеризующая специфические (зависящие от природы электролитов) «близкодействующие» взаимодействия ионов i и j (или ионов j и нейтральной частицы i). Важна методика оценки этого члена и отработанность его определения.

Целью настоящей работы является расчет ионных взаимодействий индия(III) в перхлоратных, хлоридных и сульфатных водных растворах. Достижение поставленной цели потребовало решения следую-

щих задач: выбор, валидация и адаптация основного метода; экстраполяционные расчеты параметров, в том числе термодинамических констант образования комплексов индия(III) и коэффициентов специфических ионных взаимодействий; анализ адекватности, устойчивости и перспектив полученных результатов. Работа является подробным изложением и развитием исследований, выполненных в 2005–2014 гг. [33, 34].

1. Методология

Модель Бренстеда–Гуггенгейма–Скэтчарда, получившая название «теория специфического взаимодействия» (*Specific Ion Interaction Theory*, сокращенно SIT) и рекомендованная ИЮПАК для экстраполяции констант устойчивости комплексов на нулевую ионную силу раствора (бесконечное разбавление) [31, 35, 36], является наиболее простой и хорошо проработанной. Применение строгой модели К.С. Питцера [23] ограничено по причине громоздкости и сложности рабочих уравнений, неустойчивости оценки

параметров, особенно при небольшом количестве данных и при большом разбросе, отсутствии необходимых параметров в базах данных, затрудненности их оценки, и формальностей, проявляющихся при

моделировании ионных равновесий [32, 37, 38]. В соответствии с SIT выражение для логарифма моляльного КА частицы i при $T = 25$ °С и давлении 1 атм (0.101325 МПа) имеет следующую форму:

$$\lg \gamma_i = -z_i^2 \cdot D(i, I_m) + \sum_j \varepsilon(i, j, I_m) \cdot m_j = -z_i^2 \cdot \frac{0.51 \cdot \sqrt{I_m}}{1 + 1.5 \cdot \sqrt{I_m}} + \sum_j \varepsilon(i, j, I_m) \cdot m_j \quad (2),$$

где z_i – заряд частицы i ;

D – функция Дебая–Хюккеля;

$\varepsilon(i, j, I_m)$ – эмпирический параметр модели, коэффициент специфического взаимодействия (КСВ) частицы i с частицей j при ионной силе I_m ($\varepsilon(i, j) = \varepsilon(j, i)$, $i \neq j$);

m_j – моляльная концентрация растворенной частицы j ;

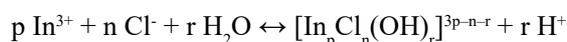
$$I_m = 0.5 \cdot \sum_i m_i \cdot z_i^2 \text{ – моляльная ионная сила раствора, моль/кг } H_2O \text{ (в англоязычной литературе принято обозначение моль/кг } \equiv \text{ м)}.$$

При этом проводится суммирование по всем ионам и молекулам в растворе, хотя в классической SIT для ионов одного знака заряда $\varepsilon(i, j) = 0$ (принцип Бренстеда).

Равенство коэффициентов активностей катиона и аниона в конкретном индивидуальном электролите, как следует из приближения Бейтса–Гугенгейма–Мак-Иннеса), является весьма условным допущением [39, 40], но на расчете активностей электролитов и ионных форм элемента-комплексообразователя в условиях его микроконцентраций существенно не сказывается [23]. Следует, однако, заметить, что, как будет показано далее, несмотря на почти идеальную аддитивность параметров и эффективность априор-

ной оценки КСВ, SIT прежде всего – удобный метод аппроксимации данных. Физический смысл специфического взаимодействия нельзя отождествлять ни с ассоциацией ионов, ни с другими «близкодействующими» взаимодействиями [41, 42]. В общем случае специфическое взаимодействие – комбинация различных эффектов, в том числе гидратации, изменения диэлектрической проницаемости, сложных электростатических и неэлектростатических взаимодействий. Величина КСВ определяется формой функции D в уравнении (2) и является эмпирическим поправочным параметром. Характерный факт: если для фоновых ионов КСВ характеризует суммарное действие факторов, то для частиц, содержащих элемент-комплексообразователь, эффекты среды (специфическое взаимодействие) и комплексообразования (ассоциация) должны быть строго разделены.

Для любого равновесия вида



общая (полная) термодинамическая константа равновесия реакции (или, как принято нами, константа образования (КО) комплекса $[\text{In}_p \text{Cl}_n (\text{OH})_r]^{3p-n-r}$) в соответствии с уравнением закона действующих масс (ЗДМ), записанном в терминах активностей, равна:

$$\beta^{m^\circ}_{pnr} = \frac{a_{\text{In}_p \text{Cl}_n (\text{OH})_r}^{3p-n-r} \cdot a_{\text{H}^+}^r}{a_{\text{In}^{3+}}^p \cdot a_{\text{Cl}^-}^n \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^r} = \frac{m_{\text{In}_p \text{Cl}_n (\text{OH})_r}^{3p-n-r} \cdot m_{\text{H}^+}^r}{m_{\text{In}^{3+}}^p \cdot m_{\text{Cl}^-}^n} \cdot \frac{\gamma_{\text{In}_p \text{Cl}_n (\text{OH})_r}^{3p-n-r} \cdot \gamma_{\text{H}^+}^r}{\gamma_{\text{In}^{3+}}^p \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}^n \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^r} = \beta^m_{pnr} \cdot \frac{\gamma_{\text{In}_p \text{Cl}_n (\text{OH})_r}^{3p-n-r} \cdot \gamma_{\text{H}^+}^r}{\gamma_{\text{In}^{3+}}^p \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}^n \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^r} \quad (3)$$

где $\beta^{m^\circ}_{pnr}$ – общая термодинамическая константа образования;

β^m_{pnr} – концентрационная константа образования;

a – активности;

m – равновесные концентрации;

γ – коэффициенты активности соответствующих частиц (ионов);

$a_{\text{H}_2\text{O}}$ – активность воды.

Все величины даны в моляльной шкале.

После логарифмирования получаем:

$$\lg \beta^{m^\circ}_{pnr} = \lg \beta^m_{pnr} + \lg \gamma_{\text{In}_p \text{Cl}_n (\text{OH})_r}^{3p-n-r} + r \cdot \lg \gamma_{\text{H}^+} - p \cdot \lg \gamma_{\text{In}^{3+}} - n \cdot \lg \gamma_{\text{Cl}^-} - r \cdot \lg a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4)$$

Подставляем выражения для всех коэффициентов активности ионов в соответствии с уравнением (2):

$$\lg \beta^{m^\circ}_{pnr} = \lg \beta^m_{pnr} - \Delta z_{pnr}^2 \cdot D(I_m) + \Delta \varepsilon_{pnr} \cdot m_{\text{NX}} - r \cdot \lg a_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (5)$$

где $\Delta\varepsilon_{pnr} = \sum \varepsilon_{\text{продуктов}}(\dots, N^+ + X^-) - \sum \varepsilon_{\text{реагентов}}(\dots, N^+ + X^-) = \varepsilon([\text{In}_p\text{Cl}_n(\text{OH})_r]^{3p-n-r}, N^+ + X^-) + r \cdot \varepsilon(\text{H}^+, N^+ + X^-) - p \cdot \varepsilon(\text{In}^{3+}, X^-) - n \cdot \varepsilon(\text{Cl}^-, N^+ + X^-)$ – линейная комбинация КСВ, стехиометрическая разница сумм коэффициентов специфического взаимодействия продуктов и реагентов реакции с ионами фона N^+X^- , исходя из допущения, что $I_m \approx m_{NX} \approx m_N \approx m_X$;

$\Delta z_{pnr}^2 = \sum z_{\text{продуктов}}^2 - \sum z_{\text{реагентов}}^2 = \{(3p-n-r)^2 + r - 9p - n\}$ – разница квадратов зарядов продуктов и реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов.

Группируем левую и правую часть в соответствии с уравнением:

$$\lg \beta^{m \circ}_{pnr} - \Delta\varepsilon_{pnr} \cdot m_{NX} = \lg \beta^{m}_{pnr} - \Delta z_{pnr}^2 \cdot D(I_m) - r \cdot \lg a_W \quad (6)$$

В условиях микроконцентраций участников реакции (в первую очередь, In-содержащих частиц и лиганда) на фоне макроконцентраций фонового электролита N^+X^- можно записать для некоторой вновь вводимой функции $Y_{pnr}(I_m)$ [43, 44]:

$$Y_{pnr} = \lg \beta^{m \circ}_{pnr} - \Delta\varepsilon_{pnr} \cdot m_{NX} = \lg \beta^{m}_{pnr} - \Delta z_{pnr}^2 \cdot D(I_m) - r \cdot \lg a_W \quad (7)$$

Все КСВ принимаются постоянными во всем рассматриваемом диапазоне ионной силы. Выражения, записанные выше для хлорокомплексов, справедливы и для сульфатоккомплексов индия(III).

Таким образом, линеаризацией (экстраполяцией) можно определить КСВ комплексной частицы и $\lg \beta^{m \circ}$ по известным экспериментальным значениям констант устойчивости $\lg \beta^m$ при различных значениях $I_m(m_{NX})$. Если известен КСВ и какое-либо значение константы устойчивости, удастся получить зависимость $\lg \gamma_{pnr}$ и $\lg \beta_{pnr}$ от ионной силы раствора (концентрации фонового электролита).

Применение СИТ должно позволить проверять данные на согласованность и сопоставимость, в том числе для различных сред. Исходные данные для отдельных равновесий имеются, как правило, для двух или даже только для одного фонового электролита (NaClO_4 , HClO_4 , LiClO_4 , HCl), а иногда в наличии только для одного значения ионной силы, поэтому возникла необходимость оценки КСВ и разработки правила для пересчета КСВ на другой фон. В общем случае, нами предложено разделять КСВ комплексной частицы MA_n^{3-zn} (где z – модуль заряда аниона A^{z-}) на КСВ катионной и анионной части комплекса (обобщение эмпирического подхода Л. Чиаватты [28]), в соответствии с уравнением:

$$\varepsilon(\text{In}A_n^{3-zn}, N^+ + X^-) = K_K \cdot \varepsilon(\text{In}^{3+}, X^-) + K_A \cdot \varepsilon(A^{z-}, N^+), \quad (8)$$

где K_K , K_A – долевые коэффициенты, индивидуальные для каждой комплексной частицы, но не зависящие от фонового электролита (исключение – полностью координированные комплексы).

Адекватность такого разделения КСВ подтверждена на большом массиве данных для равновесных реакций комплексообразования, например, образования галогенокомплексов кадмия(II), железа(II) и других катионов, для которых имеются значения констант устойчивости для двух различных электролитов или их смесей [28, 44, 45]. Ошибка оценки КСВ таким методом не превышает 0.05 кг/моль. Здесь использовали принцип Й.Н. Бренстеда (пренебрежение взаимодействиями ионов одного знака зарядов типа $\text{In}^{3+} - \text{Na}^+(\text{H}^+)$ и $\text{Cl}^-(\text{OH}^-) - \text{ClO}_4^-$) и принципиальные эмпирические правилам оценки КСВ [28, 46, 47]. Так, например, в случае полностью координированного конечного комплекса типа $[\text{InCl}_6]^{3-}$ можно положить $K_K = 0$.

Принцип Бренстеда удовлетворителен в случае системы $\text{Na}(\text{ClO}_4, \text{Cl})$, то есть $\varepsilon(\text{Cl}^-, \text{ClO}_4^-)$ можно

принять равным нулю. Однако для точного расчета ионного произведения воды ($\text{p}K_w$) и произведений растворимости (произведений активностей) гидроксидов и гидроксосолей металлов необходимо введение параметров смешения КСВ ионов одного знака заряда, характеризующих специфические взаимодействия анион–анион и катион–катион, в том числе $\varepsilon(\text{OH}^-, \text{ClO}_4^-)$ и $\varepsilon(\text{OH}^-, \text{Cl}^-)$, уточняющих КА анионов OH^- (γ_{OH^-}). Полученные значения сопоставлены с данными Пивоварова, который определил параметры смешения для некоторых пар ионов [32]. Отметим, что модель специфических взаимодействий Пивоварова (другая форма $D(I_m)$ в уравнении (2)) минимизирует зависимость КСВ одно- и двухзарядных ионов от ионной силы раствора значительно лучше классической СИТ, но неадекватна для трехзарядных катионов, в том числе In^{3+} .

В принципе, допущения Бренстеда не влияют на результаты моделирования ионных равновесий элементов, присутствующих в микроконцентрациях, и воспроизводимость констант образования комплек-

сов индия(III) не нарушается, если допустить, что используются те же базовые КСВ, что и при первоначальном расчете КСВ комплексов. В этом случае КСВ смешения входят в КСВ комплексных частиц.

2. Базовые коэффициенты

КСВ обычно рассчитывают из среднеионных коэффициентов активности в растворах соответствующих индивидуальных электролитов (γ_{\pm}) или из осмотических коэффициентов. Однако некоторые КСВ невозможно определить непосредственно из данных для конкретных электролитов, например, $\varepsilon(\text{Na}^+, \text{HSO}_4^-)$ из NaHSO_4 , $\varepsilon(\text{In}^{3+}, \text{SO}_4^{2-})$ из $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, $\varepsilon(\text{In}^{3+}, \text{Cl}^-)$ из InCl_3 . В водном растворе гидросульфата натрия происходит частичная диссоциация гидросульфат-иона (по нашим данным, с использованием модели Пивоварова [32], для 0.1 М NaHSO_4 : 47.7% SO_4^{2-} и 52.3% HSO_4^- , pH ~ 1.45), в растворах сульфата и хлорида индия имеет место сильное комплексообразование между ионами, сопряженное с гидро-

лизом индия. Оно отражается в изменении γ_{\pm} [24, 48, 49]. Тогда может быть вычислен «эффективный» КСВ (ЭКСВ) – по расчету равновесий с участием данных ионов. В общем случае КСВ является функцией ионной силы (моляльности) [14, 43, 44, 50–55] и температуры [56–58]. Предложены аппроксимации КСВ на основе известных опубликованных данных в различных диапазонах I_m (табл. 1) [27, 30, 43, 44, 53–60]. Из рис. 1 видно, что для адекватного расчета КА и констант вплоть до $I_m = 6$ и более следует использовать двухпараметровую модель. Поэтому в дальнейшем при расчете $\lg\beta^m_4(\text{InCl}_4^-)$ и моделировании в широких диапазонах концентраций некоторые базовые КСВ (табл. 1) были заменены нами на двухпараметровые (табл. 2). Совокупность приведенных КСВ необходима для моделирования растворов (Na^+ , H^+ , K^+ , Li^+)(ClO_4^- , Cl^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- , OH^-) при pH < 5 в диапазоне $I_m = 0-6$ моль/кг. В табл. 1 приведенные для сравнения, но не используемые значения КСВ заключены в скобки.

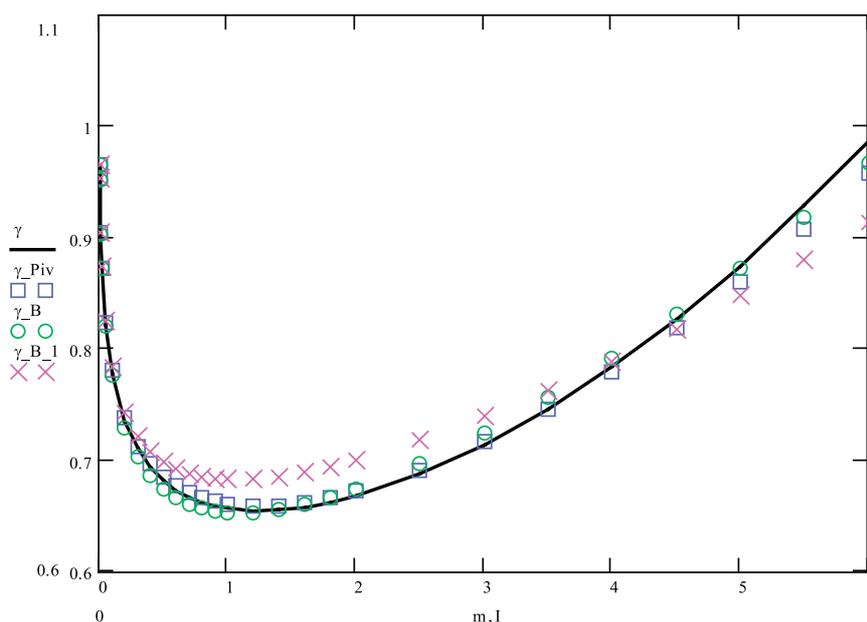


Рис. 1. Сравнение моделей расчета КА $\gamma_{\pm} = \gamma_{\text{Na}^+} = \gamma_{\text{Cl}^-}$. Растворы хлорида натрия.

γ – эксперимент (то же – модель Питцера [23], три параметра); γ_{Piv} – однопараметровая

модель Пивоварова [32]; γ_{B} – двухпараметровая модель SIT [53, 54];

γ_{B_1} – однопараметровая модель SIT ($\varepsilon(\text{Na}^+, \text{Cl}^-) = 0.038$ кг/моль [53, 54]).

m и I – формальные моляльность NaCl и моляльная ионная сила растворов, соответственно.

Рисунок представлен в форме и нотации (способе записи), используемых в Mathcad [62, 63].

Для адекватного описания ионного произведения воды и произведений растворимости гидроксидов необходимы параметры смешения $\varepsilon(\text{OH}^-, \text{ClO}_4^-) \approx \varepsilon(\text{OH}^-, \text{Cl}^-)$, равные -0.026 ($I_m = 0.1-3.5$), -0.041 ($I_m = 0.1-6.0$); $\varepsilon(\text{Na}^+, \text{H}^+) = 0.00$ ($I_m = 0.1-3.5$) и -0.005 ($I_m = 0.1-6.0$); $\varepsilon(\text{Li}^+, \text{H}^+) = -0.034$; $\varepsilon(\text{K}^+, \text{H}^+) = 0.00$ ($I_m =$

$0.1-1.05$) и ~ -0.015 ($I_m = 0.1-4.8$). КСВ смешения получены нами аппроксимацией зависимости ионного произведения воды pK_w в NaClO_4 , NaCl , LiClO_4 , LiCl и KCl от ионной силы растворов [14, 27, 29, 45, 50] (использовали также данные Пивоварова [32], Сипоса [64] и Питцера) в соответствии с уравнением:

$$pK_w^m = 13.997 - \frac{1.02 \cdot \sqrt{m_{\text{NX}}}}{1 + 1.5 \cdot \sqrt{m_{\text{NX}}}} + [\varepsilon(\text{H}^+, \text{X}^-) + \varepsilon(\text{OH}^-, \text{N}^+) + \varepsilon(\text{OH}^-, \text{X}^-) + \varepsilon(\text{H}^+, \text{N}^+)] \cdot m_{\text{NX}} - \lg a_w, \quad (9)$$

Таблица 1. Обзор базовых коэффициентов специфического взаимодействия [27, 53–55] (моляльная шкала (кг/моль), 25 °С, 1 атм)

| КСВ | Пределы I_m , моль/кг | | | | | Примечание |
|--|-------------------------------|-------------------|---|-----------------|---|------------------------------------|
| | 0.1–1.0 | 0.5–3.0 | 0.5–3.5 | 0.1–4.0 | 0.1–6.0 | |
| H ⁺ , ClO ₄ ⁻ | 0.120 | 0.128 | 0.14 | – | 0.146 | |
| H ⁺ , Cl ⁻ | 0.110 | 0.117 | 0.12, (0.115 [56]) | | 0.125, (0.13 [58]) | |
| H ⁺ , SO ₄ ²⁻ | – | – | –0.03 | – | – | По аналогии с Li ⁺ [59] |
| H ⁺ , HSO ₄ ⁻ | – | – | 0.16 | – | – | Перерасчет по [32] |
| H ⁺ , OH ⁻ | – | – | – | – | ~ 0.00 | |
| Na ⁺ , Cl ⁻ | 0.0195 | 0.0277 | 0.03, (0.035 [56]) | – | 0.0380, (0.04 ¹), (0.047 [58], 0.5–6.0) | |
| Li ⁺ , Cl ⁻ | 0.0906 | 0.0977 | 0.10 | – | 0.110 | |
| K ⁺ , Cl ⁻ | –0.0190 | –0.0006 | 0.00 | 0.000 (0.1–4.5) | 0.006 [57] (0.5–5.0) | |
| Na ⁺ , OH ⁻ | 0.0319 | 0.0411 | 0.04 | – | 0.0549, (0.0573 [58], 0.1–5.0) | |
| Li ⁺ , OH ⁻ | –0.0599, –0.06 [58] (0.1–2.0) | –0.0318 | (–0.02) | –0.0248 | – | |
| K ⁺ , OH ⁻ | 0.0814 | 0.0890 | 0.09 | – | 0.0974, (0.0994 [58], 0.1–5.0) | |
| Na ⁺ , SO ₄ ²⁻ | – | (–0.17, 0.3–3.0) | –0.12, –0.11 ² | – | –0.091 (0.3–12.0) | |
| Li ⁺ , SO ₄ ²⁻ | – | (–0.063, 0.3–3.0) | –0.03 | – | –0.017 (0.3–9.0) | |
| K ⁺ , SO ₄ ²⁻ | – | (–0.193, 0.3–3.0) | –0.06 | – | – | |
| Na ⁺ , HSO ₄ ⁻ | – | – | (–0.01 [27]), 0.02 ³ , (0.04 [59]) | – | – | ЭКСВ |
| Li ⁺ , HSO ₄ ⁻ | – | – | (0.05) | – | – | Расчет по [28] |
| K ⁺ , HSO ₄ ⁻ | – | – | (0.04) | – | – | |
| Na ⁺ , ClO ₄ ⁻ | 0.00152 | 0.00757 | 0.01 | | 0.0133 | |
| Li ⁺ , ClO ₄ ⁻ | 0.157 | 0.149 | 0.15 | 0.149 | – | |
| In ³⁺ , ClO ₄ ⁻ | – | – | – | – | 0.50 | [60, 61] |
| In ³⁺ , Cl ⁻ | – | – | – | – | 0.3 | [60] |
| Cl ⁻ , ClO ₄ ⁻ | – | – | – | – | ~ 0.00 | [32] |

где m_{NX} – моляльная концентрация фонового электролита N^+X^- , которая полностью определяет I_m .

Очевидно, что данные по коэффициентам активности должны быть согласующимися, то есть различные КСВ должны быть использованы в тех пределах (диапазонах) ионной силы, в которых они были определены [50, 54].

Сведения о среднеионных коэффициентах активности и осмотических коэффициентах для



где NaX – растворы NaCl, NaClO₄ или NaNO₃ разных концентраций,

¹[44, p. 390, 392] $I_m = 0.1-6$.

² $I = 3 \text{ M}$, Na(ClO₄⁻, 1/2SO₄²⁻) [59].

³Следует из зависимости константы кислотности $pK_{a2}(\text{HSO}_4^-)$ при $\varepsilon(\text{SO}_4^{2-}, \text{ClO}_4^-) \approx \varepsilon(\text{HSO}_4^-, \text{ClO}_4^-) \approx 0.0$ [44, p. 373], $I_m = 0.1-3.5$ (NaClO₄). Диапазон I_m приведен в скобках, если он отличается от указанного в табл. 1. Данные [27, 30] для $I_m = 0.5-3.5$ получены взвешенной регрессией с весом $w = I_m$ [53].

растворов перхлората индия, необходимые для расчета $\varepsilon(\text{In}^{3+}, \text{ClO}_4^-)$, отсутствуют. Тем не менее, по независимым электрохимическим измерениям потенциалов восстановления индия на индиевом и амальгамном электродах в системах с NaClO₄ получено, что КСВ $\varepsilon(\text{In}^{3+}, \text{ClO}_4^-)$ находится в пределах 0.44–0.53 кг/моль [65–67].

Для ячейки с переносом:

Таблица 2. Двухпараметровая модель для некоторых КСВ [54, 55] (моляльная шкала (кг/моль), 25 °С; ошибки указаны при доверительной вероятности 0.95)

| КСВ | $I_m = 0.1-6.0$ |
|--|--|
| $\varepsilon(\text{H}^+, \text{Cl}^-)$ | $0.136 + (0.0839 - 0.136) \cdot (1 + I_m)^{-1} \pm 0.006$ |
| $\varepsilon(\text{Li}^+, \text{Cl}^-)$ | $0.126 + (0.0465 - 0.126) \cdot (1 + I_m)^{-1} \pm 0.014$ |
| $\varepsilon(\text{Na}^+, \text{Cl}^-)$ | $0.0515 + (-0.0170 - 0.0515) \cdot (1 + I_m)^{-1} \pm 0.010$ |
| $\varepsilon(\text{K}^+, \text{Cl}^-)$ | $0.0176 + (-0.0503 - 0.0176) \cdot (1 + I_m)^{-1} \pm 0.002 (I_m = 0.1-4.5)$ |
| $\varepsilon(\text{H}^+, \text{ClO}_4^-)$ | $0.167 + (0.0624 - 0.167) \cdot (1 + I_m)^{-1} \pm 0.016$ |
| $\varepsilon(\text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-})$ | $-0.075 + (-0.390 + 0.075) \cdot (1 + I_m)^{-1} \pm 0.006 (I_m = 0.3-3.0)$ |

расчеты проводили по формуле [67]:

$$E^\circ + \frac{0.059}{3} \cdot \varepsilon(\text{In}^{3+}, \text{ClO}_4^-) \cdot m_{\text{NaClO}_4} = E + E_{\text{SCE}} + \frac{0.059}{3} \cdot 2 + \frac{0.059}{3} \cdot 9 \cdot D(I_m) - E_j, \quad (10)$$

где E° – стандартный потенциал электрода $\text{In}^{3+} \cdot \text{aq} | \text{In}$; потенциал насыщенного каломельного электрода (NaCl);
 E – экспериментальная ЭДС ячейки; $D(I_m)$ – функция Дебая–Хюккеля в уравнении (2);
 $E_{\text{SCE}} = 0.2389$ В отн. стандартного водородного электрода – E_j – диффузионный потенциал.

Для ячейки $\text{In}(\text{Hg}) | \text{In}(\text{ClO}_4)_3, \text{NaClO}_4 | \text{KCl}$ (насыщ.) $| \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$ [65, 66]:

$$E^\circ = E^\circ_a + \frac{0.059}{3} \cdot [-9 \cdot D(I_m) + \varepsilon(\text{In}^{3+}, \text{ClO}_4^-) \cdot I_m] + \frac{0.059}{3} \cdot \lg(\rho \cdot \rho_0), \quad (11)$$

или после преобразования и группировки:

$$E^\circ_a + \frac{0.059}{3} \cdot \varepsilon(\text{In}^{3+}, \text{ClO}_4^-) \cdot I_m = E^\circ + \frac{0.059}{3} \cdot 9 \cdot D(I_m) - \frac{0.059}{3} \cdot \lg(\rho \cdot \rho_0), \quad (12)$$

где E°_a – стандартный потенциал электрода $\text{In}^{3+} \cdot \text{aq} | \text{In}(\text{Hg})$ отн. насыщ. каломельного электрода (KCl);

E° – формальный электродный потенциал (экспериментальная величина);

ρ – отношение моляльной концентрации к молярной;

ρ_0 – плотность воды.

По уравнению (12) определяли КСВ. Расчеты проводили аналогично вычислениям термодинамических параметров ионных взаимодействий индия по уравнению (7), то есть линеаризацией вводимой функции по экспериментальным данным.

По линейной корреляции между КСВ катионов M^{3+} и ионным потенциалом $M^{3+} (Z/R)$, где Z – заряд катиона, R – кристаллохимический радиус негидратированного катиона; использовали катионы Ga^{3+} , Fe^{3+} , Sc^{3+} , La^{3+} , Lu^{3+} , Y^{3+} , Am^{3+} , Bi^{3+} ; коэффициент корреляции 0.96 [44]) получили значение $\varepsilon(\text{In}^{3+}, \text{ClO}_4^-)$, равное 0.53. При этом полагали, что, согласно Шеннону и Прюиту [68], радиус катиона In^{3+} равен 0.94 Å.

Согласно расчетам, оказалось, что КСВ $\varepsilon(M^{3+}, \text{A}^-)$, как правило, увеличиваются с ростом ионного потенциала. Так, по среднеионным КА нами оценен $\varepsilon(\text{Ga}^{3+}, \text{ClO}_4^-) = 0.62$, что хорошо согласуется с данными Г. Бидерманна: 0.65 [69]. Максимальная ошибка воспроизведения экспериментального потенци-

ала электродной системы $M^{Z+} \cdot \text{aq} | M_{(\text{тв.})}$, связанная с непостоянством КСВ в диапазоне 0.1–2.0 моль/кг $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3$, составляет 2 мВ, что соответствует отклонению $\lg y_{\pm}$ 0.1.

На основании вышеприведенной корреляции и обработки некоторых потенциометрических данных высказано предположение, что значение КСВ в литературе для Al^{3+} 0.46 [70] занижен, а для Tl^{3+} 0.66 [69] – завышено. Действительно, по результатам измерения потенциала ячейки $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{HClO}_4, \text{TlClO}_4, \text{Tl}(\text{ClO}_4)_3 | \text{Pt}$ [69] с приложением SIT получили КСВ $\varepsilon(\text{Tl}^{3+}, \text{ClO}_4^-) \leq 0.56$. КСВ, точнее ЭКСВ $\varepsilon(\text{In}^{3+}, \text{Cl}^-)$, подобно другим катионам M^{3+} , но образующим с хлорид-ионами слабые комплексы, например, Al^{3+} , Ln^{3+} , приняли равным 0.3 ± 0.1 кг/моль, что не противоречит данным работы [60]. Значения для этого КСВ 0.43 и 0.7, полученные в [71, 72], связаны с некорректностью расчетов, а именно, с использованием для растворов NaCl и HCl констант устойчивости, полученных для NaClO_4 .

Следует отметить, что КСВ, приведенные в табл. 1 и 2, за исключением $\varepsilon(\text{In}^{3+}, \text{Cl}^-)$, $\varepsilon(\text{H}^+, \text{SO}_4^{2-})$, $\varepsilon(\text{H}^+, \text{OH}^-)$, рассчитаны без учета ассоциации ионов, то есть их использование предполагает пренебрежение равновесиями типа $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{NaCl}^0$, или $\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{NaSO}_4^-$, а нам представляется,

что только в этом случае удастся получить реальную (истинную) активность ионов. Здесь возникает проблема, которая практически игнорируется в большинстве работ – корректность использования «истинных» КСВ (ИКСВ, ε^{true}) и «истинных» констант образования [59] с учетом частичной ассоциации фоновых ионов. Однако принципиальная возможность расчета ИКСВ ограничена методами получения исходных данных (констант образования комплексов индия), которые рассчитаны с использованием формальных концентраций $[Cl^-]$, $[SO_4^{2-}]$, без учета ассоциации ионов фона, и, следовательно, «истинная» I_m в экспериментах отличается от формальной.

В ряде работ утверждается [59], что использование обычных КСВ не приводит к серьезным ошибкам при формальном расчете. Поэтому в настоящей работе мы не использовали ИКСВ при расчете параметров и реализации моделей растворов. Обратим внимание, что вопрос о корректном использовании ИКСВ при эмпирической оценке КСВ и разделении КСВ в соответствии с уравнением (8) остается открытым. Кроме того, окончательно не решен вопрос разделения эффекта комплексообразования (изменение концентрации) и эффектов среды, связанных с изменением коэффициентов активностей, при расчете концентрационных констант равновесий [38, 73]. Основой для расчетов констант служат данные (точки), полученные заменой части ионов фона на анион лиганда, например, $ClO_4^- \rightarrow Cl^-$, или другие корректирующие ионы (протон, катион металла), в

лучшем случае при условии сохранения общей ионной силы раствора. Однако, как следует из SIT, даже в этом случае происходит систематическое изменение коэффициентов активностей, а, следовательно, и констант образования [73, 74].

Большинство методик определения констант ступенчатого комплексообразования основано на изучении зависимости функции закомплексованности катиона металла (Φ_C) в условиях его микроконцентраций от равновесной концентрации лиганда при постоянной ионной силе раствора по уравнению:

$$\frac{C_{M^{Z+}}^{\Sigma}}{[M^{Z+}]} = \Phi_C = 1 + \sum_{n=1}^N \beta_n \cdot [A^-]^n, \quad (13)$$

где $C_{M^{Z+}}^{\Sigma}$ – общая (аналитическая) концентрация катиона металла;

$[M^{Z+}]$ и $[A^-]$ – равновесные концентрации;

β_n – общая (полная) константа образования комплекса MA_n^{Z-n} .

Концентрационные константы β_n считаются постоянными во всем диапазоне изменения $[A^-]$. Однако при большой концентрации A^- по сравнению с общей концентрацией анионов ($[A^-] + [ClO_4^-]$) изменяются ионная среда, все коэффициенты активностей и концентрационные константы. Например, при изучении образования хлорокомплексов индия(III) в условиях постоянной моляльной ионной силы, создаваемой $Na^+(ClO_4^-, Cl^-)$, в соответствии с SIT (см. уравнения (2) и (4)):

$$\lg \gamma_{In^{3+}} - \lg \gamma_{In^{3+}}^{m_{Cl^-} \rightarrow 0} = [\varepsilon(In^{3+}, ClO_4^-) - \varepsilon(In^{3+}, Cl^-)] \cdot m_{Cl^-}, \quad (14)$$

$$\lg \gamma_{InCl_n^{3-n}} - \lg \gamma_{InCl_n^{3-n}}^{m_{Cl^-} \rightarrow 0} = [\varepsilon(InCl_n^{3-n}, ClO_4^-) - \varepsilon(InCl_n^{3-n}, Cl^-)] \cdot m_{Cl^-}, \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \lg \beta_n - \lg \beta_n^{m_{Cl^-} \rightarrow 0} = \\ = [-\varepsilon(InCl_n^{3-n}, ClO_4^-) + \varepsilon(InCl_n^{3-n}, Cl^-) + \varepsilon(In^{3+}, ClO_4^-) - \varepsilon(In^{3+}, Cl^-) + n \cdot \varepsilon(Cl^-, ClO_4^-)] \cdot m_{Cl^-} \end{aligned} \quad (16)$$

Если пренебрегать этим явлением, то при расчете β_n аппроксимацией зависимости Φ_C по уравнению (13) получают неточные значения констант.

Таким образом, необходимо применять приближения SIT уже на стадии обработки исходного экспериментального материала путем корректировки рабочих расчетных формул. Это сложно, но в условиях значительных концентраций лиганда, то есть когда образуются хлорокомплексы индия(III) с координационным числом $n \geq 3$, крайне важно. Примерами учета эффекта среды (изменения КА) при изучении комплексообразования индия(III) являются данные, приведенные в [34, 60]. В общем случае константы, рассчитанные

с учетом и без учета изменения КА, могут отличаться на порядок.

Подчеркнем, что данные по коэффициентам активности (или осмотическим коэффициентам) электролитов заимствованы из обзора Робинсона и Стокса [75], расчеты проводили с помощью математического пакета программ Mathcad 2000 Pro [9, 76], все рисунки представлены в виде, используемом в Mathcad. В связи с незначительной зависимостью КСВ от температуры в интервале 17–33 °С (отклонение КСВ от стандартного (25 °С) < 0.004 для электролитов 1:1 и < 0.01 для электролитов 1:3, то есть $d\varepsilon/dT < \pm 0.002$ кг/(моль·К) [56–58]) и частичной взаимной компенсацией таких изме-

нений при обычных (комнатных) условиях (18–25 °С) влиянием температуры мы обычно пренебрегали. Стандартное квадратичное отклонение оценки КСВ менее 0.01 кг/моль.

3. Результаты и их обсуждение.

Расчет параметров ионных равновесий In(III)

С целью вычисления термодинамических параметров ионных равновесий индия(III) (КО, КСВ, изменение энтальпии реакции комплексообразования) использовали все доступные литературные данные из обзоров [1, 13, 14, 45, 50, 77–83], а также из оригинальных источников [21, 60, 84–87]. Представленная работа не претендует на детальный анализ всех экспериментальных данных, поэтому ссылки на многие оригинальные работы, представленные в обзорной литературе, опущены. В обязательном порядке приведены ссылки на важные источники, результаты которых до настоящего при расчетах и критическом анализе не принимались во внимание.

Остановимся на некоторых закономерностях комплексообразования в водных растворах индия(III) и термодинамики растворов, необходимых для формирования моделей, но недостаточно полно отраженных в литературе.

3.1. Закономерности состояния In(III) в водных растворах

Независимыми методами (денсиметрия, электрофорез, ИК-, КР-, ЯМР-спектроскопия) установлено незначительное комплексообразование индия с перхлорат-анионами [88–91]. Этот вывод подтверждает предположение о том, что комплексообразование In^{3+} с перхлорат-ионами не происходит или пренебрежимо мало вплоть до 6 М ClO_4^- . Однако с помощью EXAFS-спектроскопии (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*, расширенная тонкая структура поглощения рентгеновского излучения) получили среднее число координированных с индием внутрисферных перхлорат-ионов, равное ~ 1 , причем даже в 1 М $HClO_4$ [21]. По нашему мнению, такой результат нельзя считать достоверным, пока он не будет подтвержден другими независимыми методами.

Спектральными методами установлено, что в растворах перхлората индия(III) происходит гидролиз и, вследствие высокой энтальпии гидратации In^{3+} , образуются исключительно сольваторазделенные ионные пары [92]. То есть происходит образование комплексов состава $In^{3+}(H_2O)_x ClO_4^-$, $x = 1-2$, с понижением симметрии иона $ClO_4^- T_d \rightarrow C_{3v} \rightarrow C_{2v}$ по мере увеличения концентрации индия в растворе, подкисленном хлорной кислотой. Достоверно не выявлено внутрисферного комплексообразования, влияющего на активность In^{3+} , до концентрации перхлората натрия 16 моль/кг [67, 89] и > 4 М $In(ClO_4)_3$ [90, 91].

Координационное число (КЧ) In^{3+} в водных растворах при обычных условиях равно шести, что подтверждено многими физико-химическими методами [13, 21, 91, 93]. Поэтому запись, например, $[InCl_n]^{3-n}$ подразумевает $[InCl_n(H_2O)_{6-n}]^{3-n}$, а $In_4(OH)_6^{6+}$ и $In_2(OH)_2^{4+} - [In_4(\mu-OH)_6(H_2O)_{12}]^{6+}$ и $[In_2(\mu-OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$ (т.е. $[(H_2O)_4In(\mu_2-OH)_2In(OH)_4]^{4+}$), соответственно. Существование таких частиц установлено в растворах некоторых индивидуальных соединений индия(III) [78, 94–96]. Тетраэдрический $InCl_4^-$ в водных растворах при умеренных температурах (до 50 °С) не обнаружен, в отличие от InI_4^- и $GaCl_4^-$. Константу $lg\beta_4^{m^o}$ для $InCl_4(H_2O)_2^-$ рассчитывали с помощью реализованной в среде Mathcad модели солянокислых растворов индия(III) по данным о $lg\beta_1^{m^o}$, $lg\beta_2^{m^o}$, $lg\beta_3^{m^o}$, $lg\beta_5^{m^o}$, $lg\beta_6^{m^o}$ хлорокомплексов и функциях образования (Бьеррума) в 1 и 3 М HCl , полученных методом EXAFS [21]. Константы для хлорокомплексов с КЧ $n > 4$ рассчитывали по данным работы [60]. Сообщения о комплексах In(III) с КЧ, равным 7, например, состава $InCl_2(H_2O)_5^+$ в концентрированных растворах $InCl_3$ [97] и $InCl_4^-$ [68] вызывают сомнения, хотя высокое КЧ характерно для некоторых органических и фторидных комплексов индия.

По нашим расчетным данным, накопление частиц состава $In_2Cl_5^+$ при аналитических концентрациях $Cl^- \geq 0.02$ и $In^{3+} \leq 0.01$ моль/кг составляет не более 5% от всего индия и пренебрежимо мало в 0.01–3.0 М HCl . Константа его образования рассчитана, исходя из [84]. $In_2Cl_7^-$ обнаружили в ходе анализа растворов $InCl_3$ методом электро-аэрозольной масс-спектрометрии (ESMS) [98], хотя позднее возможность его образования подвергли сомнению в [99, 100]. Остается открытым вопрос, является ли это артефактом, обусловленным особенностью самого метода ESMS. Количественно комплекс не охарактеризован.

Полимеризация более характерна для гидроксокомплексов и смешанных гидроксохлорокомплексов индия(III), благодаря большой устойчивости оловых мостиков. Согласно классическим работам Д. Ферри [50, 77, 80], из смешанных гидроксохлорокомплексов рассматривают только $In(OH)Cl^+$ и $In_2(OH)Cl_2^{4+}$. Ионы $In_2(OH)_2Cl_2^{2+}$ – гипотетические и надежно не идентифицированы, поэтому в рассмотрение не принимались. Однако возможность накопления $[In_x(OH)_yCl_z]^{3x-y-z}$, где $x, y, z \geq 2$, в сильно концентрированных по индию растворах при повышенных значениях pH не исключена.

Образование $In_2(OH)_2^{4+}$ и $In_4(OH)_6^{6+}$, в структурах которых присутствуют мостиковые OH-группы, доказано различными методами, в частности, методом измерения углов рассеяния рентгеновских лучей, LAXS [95, 101]. В то же время сведения о комплексах состава $In_3(OH)_4^{5+}$, $In_4(OH)_4^{8+}$ и $In_5(OH)_5^{10+}$, а так-

же $\text{In}_2(\text{OH})_3^{3+}$, $\text{In}_2(\text{OH})_4^{2+}$, $\text{In}_{10}(\text{OH})_{18}^{12+}$ и др. получены исключительно математической обработкой потенциометрических данных [8, 50, 102–105]. Сообщают об изоляции в составе соединения фрагмента-кластера $[\text{In}_6(\mu\text{-OH})_{13}(\text{H}_2\text{O})_8]^{5+}$ в особых концентрационных условиях [106].

В общем случае полиядерный гидролиз индия изучен недостаточно. Расчетами установлена возможность его протекания уже при концентрации индия 10^{-5} моль/кг в растворах некомплексообразующих электролитов [50].

Образование сложных полиядерных комплексов, в том числе гидроксоформ, приводит ко многим экспериментальным и теоретическим трудностям при количественном изучении равновесий [5, 107]. Основными факторами, осложняющими исследование, являются:

- возможная инертность полиядерных гидроксокомплексов [81, 85, 101];
- образование в реальных растворах коллоидных и псевдоколлоидных (адсорбция на загрязнении) частиц [107].

Не исключено, что описание эффектов среды для полиядерных частиц осложняется делокализацией и частичной нейтрализацией заряда. Зачастую даже корректное согласованное использование рН-метрического титрования и математического моделирова-

$$\lg \gamma_i = -z_i^2 \cdot D(i, I_m) + \sum_j \varepsilon_1(i, j, I_m) \cdot m_j + \sum_j \varepsilon_2(i, j, I_m) \cdot m_j^2, \quad (17)$$

то есть для точного моделирования таких систем требуется введение дополнительных КСВ ε_2 , которые являются множителями перед квадратами молярных концентраций частиц j . Но использовать это уравнение пока не удалось.

Серная кислота, как известно, является сильной кислотой Бренстеда–Лаури только по первой ступени (соответствующая константа кислотности $\lg K_{a1} \sim 3$). По второй ступени константа кислотности $\lg K_{a2}^\circ =$

$$\lg \left(\frac{a_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HSO}_4^-}} \right) = -1.98 \pm 0.05 \text{ при } 25^\circ \text{C и } -1.92 \text{ при}$$

20°C (диссоциация гидросульфата, или ассоциация сульфат-иона и протона). Здесь a – активности соответствующих частиц в растворе. Указанное обстоятельство усложняет моделирование сульфатных растворов в широких диапазонах концентраций сульфат-иона и протона.

Некоторые исследователи допускают, что в сульфатных комплексах индия сульфат-ион бидентатен, то есть образуются комплексы $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_{6-2n}(\text{SO}_4)_n]^{3-2n}$ [113, 114]. Однако понижение симметрии аниона SO_4^{2-} C_{3v} , свидетельствующее о монодентатном SO_4^{2-} в составе комплекса $\text{InOSO}_3^+ \rightarrow \text{C}_{2v}$ (бидентатный хелатный или мостиковый SO_4^{2-}) [115] для растворов сульфата

индия не решает эти проблемы, и результаты расчетов нельзя считать надежными [5, 108].

При расчете параметров полиядерных гидроксокомплексов индия(III) мы использовали многократно подтвержденные данные работы [85]. Образованием $\text{In}_2\text{OH}^{5+}$ в водных растворах, судя по константе его образования, полученной в [109], можно пренебречь.

Сульфатоконтакты индия(III) и их состояние в растворах слабо изучены, сульфатные растворы имеют наиболее широкое распространение в технологии. При этом очень вероятно образование ионов InHSO_4^{2+} при низких значениях рН, подобно Fe^{3+} , Al^{3+} , Tl^{3+} , и ионов $[\text{In}_x(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z]^{3x-y-2z}$ – при высоких, как у Fe^{3+} и Cr^{3+} [45, 110, 111]. Имеется весьма ограниченная информация о константах устойчивости простых сульфатных комплексов индия $[\text{In}(\text{SO}_4)_n]^{3-2n}$ при $n = 1-3$.

Следует подчеркнуть значительную неидеальность сульфатных систем, то есть возможность более сложных по сравнению с описываемыми уравнениями (2) и (6) нелинейных зависимостей всех КА и концентрационных констант образования от концентрации сульфат-иона и от ионной среды в целом [112]. При этом более адекватна другая форма зависимости КА:

индия(III) с концентрацией до 2–4.1 М не характерно [90, 91]⁴. Тем не менее, в первом приближении нами принято, что в комплексе $\text{In}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ взаимодействие координированного In^{3+} с ионной средой раствора незначительно (он «экранирован»), и K_K для него можно принять равным нулю.

Некоторые экспериментальные данные подтверждают димеризацию комплексов индия и усиление его гидролиза в сульфатных растворах в определенных концентрационных пределах. Показана возможность образования фрагментов структур $\dots\text{In}(\eta_2\text{-SO}_4)_x\text{I}\dots$, в которых ионы индия(III) соединены мостиковыми гидроксо- и сульфатными группами [94]. Однако простое добавление в массив результатов полиядерных, а также гидроксо- и аквасульфатомкомплексов, константы образования которых можно предварительно оценить по аналогии с другими трехзарядными катионами, некорректен, так как константы для обычных сульфатных комплексов рассчитаны без их учета. В этом случае требуется перерасчет всех констант по исходному экспериментальному материалу. С учетом реального рН рассчитанные в оригинальных работах константы образования сульфатоконтактов индия(III) – «кажущиеся» и потому мало надежны.

⁴Это отличает комплексы $\text{In}(\text{III})$ от комплексов $\text{Sc}(\text{III})$ [116].

Существует мнение о возможном образовании в сульфатных системах внутри- и внешнесферных комплексов индия(III) [91, 114], однако эта проблема к настоящему времени изучена недостаточно. Отмечается только [117], что для In(III) данный факт менее типичен, чем для Ga(III) и Al(III). Показано [112], что вклад внешнесферных комплексов снижается по мере увеличения заряда, роста температуры и количества координированных лигандов. В общем случае особенности комплексообразования сказываются на расчетных величинах параметров, в том числе и КСВ.

Рассмотрим более подробно методики расчетов параметров на некоторых конкретных примерах.

3.2. Корректировка логарифма константы образования по температуре

Энтальпия реакции комплексообразования является функцией не только температуры, но и ионной силы раствора [29, 44, 35, 36, 118]. В то же время данные по энтальпиям реакций комплексообразования индия(III) в растворах крайне ограничены. На данном этапе оценить их зависимость от ионной силы растворов не представляется возможным. Тем не менее, нами оценены изменения констант образования некоторых комплексов индия(III) при изменении температуры. В работе использовали следующие данные об изменении энтальпии реакций комплексообразования: для хлорокомплексов (2 М NaClO₄; 25 °C): $\Delta_r H_1 = 5.1 \pm 0.2$; $\Delta_r H_2 = 8.4 \pm 0.8$; $\Delta_r H_3 = 41.8 \pm 9$ кДж/моль; для сульфатоккомплексов ($I_m = 0$; 25 °C): $\Delta_r H_1 = 29.08 \pm 0.4$; $\Delta_r H_2 = 21.8 \pm 0.7$ кДж/моль [13, 77, 82, 87].

Для оценки поправки логарифма константы образования сначала оценивали изменение энтальпии в конкретных условиях (T, I_m), при допущениях $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial I_m}\right)_{p,T} \leq 0,1 \cdot \Delta H_{I=2M}$ и $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_{p,I} \leq 0,05 \cdot \Delta H_{T=25^\circ C}$

в интервалах $T = 20 \div 30$ °C и $I_m = 0.5 \div 5$ М. Для реакций образования сульфатных комплексов оценивали $\Delta_r H$ при ионной силе $I = 1$ М с применением SIT по методике [29, 118]. Неизвестные параметры (аналоги КСВ для энтальпии) в первом упрощении принимали равными нулю.

Используя значения энтальпии реакций комплексообразования, рассчитывали поправки к кон-

$$Y_n = \lg \beta_n^{m \circ} - \Delta \varepsilon_n \cdot I_m = \lg \beta_n^m - \Delta z_n^2 \cdot D(I_m), \quad (18)$$

где $\Delta z_n^2 = (3 - n)^2 - 9 - n$, по значениям $\lg \beta_n^m$ и I_m рассчитывали $\lg \beta_n^{m \circ}$ и $\Delta \varepsilon_n$ для $n = 1 \div 3$.

На основе выражения

$$\Delta \varepsilon_n = -\varepsilon(\text{In}^{3+}, X^-) - n \cdot \varepsilon(N^+, \text{Cl}^-) + \varepsilon(\text{InCl}_n^{3-n}, N^+ + X^-) \quad (20)$$

центрационным константам по упрощенной формуле [119]:

$$\lg \beta_T = \lg \beta_{T_0} + \frac{\Delta H_T}{\ln 10 \cdot R} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right), \quad (18)$$

где T, T_0 – температуры, К;

$R = 8.314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная.

Получаем для хлорокомплексов:

$$\lg \beta_1(25^\circ \text{C}) = \lg \beta_1(20^\circ \text{C}) + 0.015 \pm 0.01,$$

$$\lg \beta_2(25^\circ \text{C}) = \lg \beta_2(20^\circ \text{C}) + 0.025 \pm 0.01,$$

$$\lg \beta_3(25^\circ \text{C}) = \lg \beta_3(20^\circ \text{C}) + 0.125 \pm 0.04,$$

для сульфатоккомплексов:

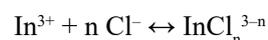
$$\lg \beta_1(25^\circ \text{C}) = \lg \beta_1(20^\circ \text{C}) + 0.065,$$

$$\lg \beta_2(25^\circ \text{C}) = \lg \beta_2(20^\circ \text{C}) + 0.038.$$

3.3. Расчет термодинамических констант образования и параметров неидеальности

В расчетах мы исходили из предположения, что $\lg \beta_n^m$ получены в условиях постоянной ионной среды N^+X^- (точнее, постоянной ионной силы с экстраполяцией к нулевой концентрации аниона лиганда). Считали также, что КСВ постоянны во всем интервале значений ионной силы (в соответствии с данными табл. 1). Так как уравнения (2) и (7) в упрощенной форме содержат один линейный параметр (КСВ), для расчетов применим линейный метод наименьших квадратов (МНК). Регрессионный анализ проводят отдельно для каждого равновесия и отдельно для каждого фонового электролита. Линейная регрессия во всех методических пособиях по SIT [30, 43, 44] аналогична процедуре В.П. Васильева [22], но с отличием: тангенс угла наклона зависимости Y_n от I_m в уравнении (7) рассматривается как КСВ, характерный для каждой конкретной среды. Именно это позволяет, в конечном счете, создать универсальную модель состояния ценного компонента, учитывающую все присутствующие в растворе ионы.

Аппроксимируя зависимость функции Y_n от I_m для соответствующей реакции



по методу наименьших квадратов (невзвешенная регрессия) функцией $y(x) = A + B \cdot x$, где $A \equiv \lg \beta_n^{m \circ}$; $B \equiv -\Delta \varepsilon_n$; $y \equiv Y_n$, $x \equiv I_m$, в соответствии с преобразованным уравнением (7):

для среды N^+X^- и базисных значений $\varepsilon(\dots)$ (табл. 1) рассчитаны коэффициенты специфического взаимодействия комплексных индийсодержащих частиц для NaClO_4 и HClO_4 . Имея значения $\Delta\varepsilon_n$ для двух разных электролитов, легко определить коэффициенты K_K и K_A в соответствии с уравнением (8). Графически процедура определения параметров образования комплекса InCl^{2+} приведена на рис. 2. Получены значения $\varepsilon(\text{InCl}^{2+}, \dots)$ для HClO_4 и для NaClO_4 – 0.369 и 0.356, соответственно.

По рассчитанным параметрам можно получить зависимость концентрационной константы образования от ионной силы раствора (рис. 3):

$$\lg \beta_n^m = \lg \beta_n^{m_0} + \Delta z^2 \cdot D(I_m) - \Delta \varepsilon_n \cdot I_m \quad (21)$$

Все известные значения констант устойчивости пересчитывали на моляльную шкалу по методике [30, р. 22–23; 120] и с помощью программ [31, 121]. В общем случае для частицы InA_n^{3-zn} : $\lg \beta_n^m = \lg \beta_n^M - n \cdot \lg \rho$, где $\rho = m_{NX}/C_{NX}$ – коэффициент перехода от молярной концентрации к моляльной.

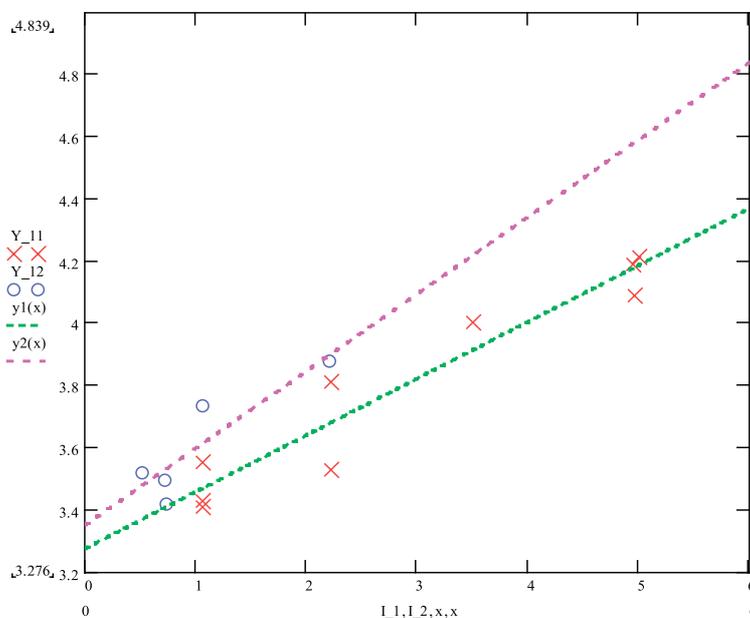


Рис. 2. Экстраполяция функции Y_1 по экспериментальным данным для NaClO_4 (X) и HClO_4 (O). Коэффициенты линейной корреляции: $R = 0.96$ (NaClO_4), 0.89 (HClO_4).

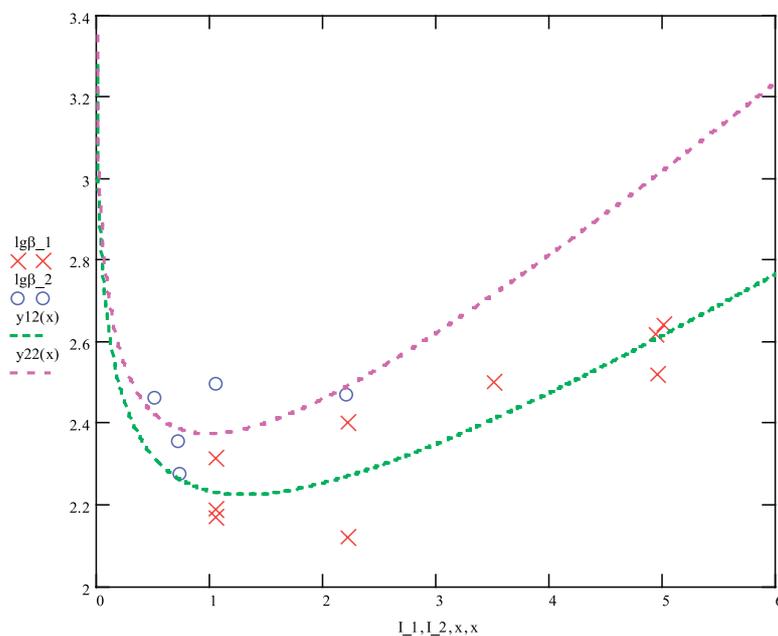


Рис. 3. Зависимость концентрационной константы образования монохлоридного комплекса индия(III) от ионной силы раствора по данным для NaClO_4 (X) и HClO_4 (O). Коэффициенты нелинейной корреляции: $R > 0.8$.

3.4. Независимая оценка коэффициентов специфических взаимодействий

Если КСВ и коэффициенты K_K и K_A не могут быть рассчитаны по экспериментальным данным для различных электролитов, существуют эмпирические правила Чиаватты [28]:

$$\varepsilon(N^+, InCl_6^{3-}) / \varepsilon(N^+, Cl^-) = \{r(InCl_6^{3-}) + r(N^+)\}^3 / \{r(Cl^-) + r(N^+)\}^3, \quad (22)$$

где $r(\dots)$ – соответствующие радиусы частиц (радиус гидратированного катиона N^+ , $InCl_6^{3-}$ считают псевдосферическим).

Для комплексов с более сложной структурой, например, для полиядерных и смешанных комплексов, может быть применено следующее правило [46, 47]: K_K равен отношению общего числа некоординированных (занятых молекулами воды) координационных мест при всех ионах In^{3+} , входящих в комплекс, к числу таких мест для изолированного катиона In^{3+} , то есть к шести. Аналогично K_A равен отношению числа незанятых мест у всех анионов A^- или OH^- к КЧ свободного аниона, т.е. к четырем. Например, с учетом структуры, для $In_4(OH)_6^{6+}$ [101]: $K_K = 4 \cdot 3 / 6 = 12 / 6 = 2$; $K_A = 6 \cdot 2 / 4 = 12 / 4 = 3$.

В ряде случаев долевые коэффициенты разделения КСВ (K_K и K_A) могут быть получены по адекватности полных математических моделей состояния индия(III) в водных растворах (включающих учет ЗДМ для всех равновесий, уравнения для K_A , уравнение электронейтральности, уравнения материального баланса по ионам, выражения для ионной силы, pH и ионного произведения воды), реализованных в любой подходящей программной среде, например, Mathcad [9, 33, 63]. Коэффициенты K_K и K_A уточняли вручную, пошаговыми итерациями. В случае $InCl_3^0$ и $InCl_4^-$ проводили минимизацию невязки, то есть разницы расчетных и экспериментальных значений: функции образования (\bar{n}) в растворах 0.1–3 М HCl [21]; $E_{1/2}$ – потенциалов полувольты восстановления катионов индия на ртутном каплюющем электроде в растворах KCl и HCl (до 15.5 М) [18]; ЭДС ячейки $In|InCl_3, HCl|AgCl, Ag$ [24, 49]. Критерии адекватности: $\beta_4(InCl_4^-) > 0$; $K_A(InCl_5^{2-}) > K_A(InCl_4^-) > K_A(InCl_3^0) > 0$; $\varepsilon(InCl_4^-, HCl) > \varepsilon(InCl_4^-, NaClO_4)$.

Для $In(OH)_3^0$ использовали данные о растворимости гидроксида индия и пошаговыми итерациями (изменение K_K и K_A) находили наиболее оптимальные значения этих коэффициентов.

Для $InOHCl^+$ нами принято следующее приближение:

$$\varepsilon(InOHCl^+, \dots) = 0.5 \cdot (\varepsilon(InCl_2^+, \dots) + \varepsilon(In(OH)_2^+, \dots)),$$

для $InCl_5^{2-}$:

$$\varepsilon(InCl_5^{2-}, \dots) = (1/6) \cdot \varepsilon(In^{3+}, \dots) + (5/6) \cdot \varepsilon(InCl_6^{3-}, \dots).$$

Таким образом, в SIT оценка КСВ в большинстве случаев осуществима на основе элементарных стехиометрических, структурных и термодинамических данных.

- 1) для комплексной частицы InA^{3-2} : $K_K = K_A$ (применено для $InSO_4^+$);
- 2) для комплексной частицы InA_2^{3-2z} : $K_K = 1/2 K_A$ (применено для $In(SO_4)_2^-$ и $In(OH)_2^+$);
- 3) для комплекса с КЧ = 6, например, $[InCl_6]^{3-}$:

Мы приняли при экстраполяции все КСВ однопараметровыми и постоянными в тех диапазонах ионной силы, для которых имеются данные (в соответствии с табл. 1). Зная КСВ и значение $lg\beta_{pm}^m$, при определенной I_m по уравнению (7) легко рассчитать термодинамическую константу $lg\beta_{pm}^{m^0}$. Так рассчитаны термодинамические параметры для $InCl_6^{3-}$, $InCl_5^{2-}$ [60], $In(OH)_2^+$, $InOHCl^+$, $In(SO_4)_2^-$ и всех полиядерных комплексов [84, 85].

3.5. Обобщение результатов расчетов

Результаты расчетов с дискриминацией значений, выпадающих из линейных зависимостей, а также сильно отличающихся от рекомендованных комиссией ИЮПАК (IUPAC) [77, 81] и Национальным институтом стандартов и технологий США (NIST) [82] (отклонение $lg\beta$ от надежных более, чем 0.2), приведены в табл. 3.

Приведем некоторые пояснения и уточнения к табл. 3. Для более удобного представления без дополнительного округления и для легкого пересчета K_K и K_A на $NaClO_4$ эти коэффициенты представлены в виде дробей. В ряде случаев получены альтернативные значения констант – так, $lg\beta_{110}^{m^0}(InCl^{2+}) = 3.35 \pm 0.29$ для $HClO_4$ и 3.28 ± 0.16 для $NaClO_4$, отличие которых находится в пределах реальной ошибки экстраполяции. Для растворов HCl и KCl нами рекомендуется использовать первое значение. В случае $In(OH)_3^0$ константа образования ориентировочная – данные работы [50] без аппроксимации. В литературе приведены значения для этой константы от –11.0 до –13.9 при различающихся экспериментальных условиях. Константы образования смешанных гидроксохлороаквакомплексов получены без учета образования $[In_2(OH)_2Cl_2]^{2+}$. Нами получена величина, завышенная по сравнению с [50]: $lg\beta_{222}^{m^0} = 3.68$ по сравнению с 0.94, так как концентрационная константа была оценена интерпретацией экспериментальных данных без адекватного учета образования негидролизированных хлорокомплексов [122]. Для растворов, содержащих сульфат-ионы, расчеты надежны только при общей концентрации $SO_4^{2-} m_{SO_4}^{\Sigma} < 0.1$ моль/кг по причине неопределенности некоторых КСВ, а именно: $\varepsilon(In^{3+}, SO_4^{2-})$, $\varepsilon(In^{3+}, HSO_4^-)$ и $\varepsilon(SO_4^{2-}, HSO_4^-)$, которые в первом приближении могут быть приняты равными нулю. Все данные для сульфатных комплексов пересчитывали на температуру 20 °С, а для хлоридных – на 25 °С с применением упрощенного подхода по изменениям энтальпии реакции комплексообразования ($\Delta_r H$).

Таблица 3. Термодинамические параметры ионных равновесий индия(III) в водных растворах (моляльная шкала)

| Комплекс $\text{In}_p\text{A}_n(\text{OH})_r^{3p-2n-r}$ | $\lg\beta^{m^\circ}$ | K_K | K_A | | Примечания |
|--|-----------------------------|---------|---|---------------|--|
| | | | A^- | OH^- | |
| InCl_2^{2+} | $3.278^5 \div 3.351^6$ | 35.0/50 | 0.6/3.8 | – | С учетом данных [86] |
| InCl_2^+ | 5.236 | 30.2/50 | 0.0/3.8 | – | |
| InCl_3^0 | 5.488 (NaClO_4) | 16.0/50 | 3.0/3.8 | – | |
| InCl_4^- | 4.42 | 11.6/50 | 7.4/3.8 | – | |
| InCl_5^{2-} | 2.735 | 1/6 | $(5/6) \cdot K_A(\text{InCl}_6^{3-})$ | – | |
| InCl_6^{3-} | 0.706 | 0.00 | 36.2/12.5 (H^+) 11.9/3.8 (Na^+) 36.1/11 (Li^+) 2.959 (K^+) | – | По данным [60] и формуле Чиаватты [28] |
| $\text{In}_2\text{Cl}^{5+}$ | 1.83 | 10/6 | 2/4 | – | По данным [84] |
| InOH^{2+} | –3.447 | 29.0/50 | – | 0.7/4.0 | $\varepsilon(\text{Li}^+ \text{ClO}_4^-, \text{OH}^-) = -0.0248$; $\varepsilon(\text{Na}^+ \text{ClO}_4^-, \text{OH}^-) = 0.040$; $\varepsilon(\text{Li}^+, \text{H}^+) = -0.034$ |
| $\text{In}(\text{OH})_2^+$ | –6.877 (NaClO_4) | 17.2/50 | – | 2.8/4.0 | $\varepsilon(\text{In}(\text{OH})_2^+, \dots)$ подобно $\text{Am}(\text{OH})_2^+$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ [28, 30, 44] |
| $\text{In}(\text{OH})_3^0$ | –12.4 ⁷ | 8/50 | – | 4/4.0 | |
| $\text{In}_2(\text{OH})_2^{4+}$ | –5.172 | 8/6 | – | 4/4 | |
| $\text{In}_4(\text{OH})_6^{6+}$ | –14.921 | 12/6 | – | 12/4 | |
| InOHCl^+ | 0.244 | 23.7/50 | 0.0/3.8 | 1.4/4.0 | |
| $\text{In}_2\text{OHCl}^{4+}$ | 0.116 | 8/6 | 2/4 | 2/4 | |
| $\text{In}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2^{2+}$ | (3.68) | 6/6 | 4/4 | 4/4 | |
| InSO_4^+ | 3.890 | 10.9/50 | 2.6/12 | – | |
| $\text{In}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ | 5.620 | 19.2/50 | 9.2/12 | – | $\varepsilon(\text{Na}^+ \text{ClO}_4^-, \text{SO}_4^{2-}) = -0.12$. $\varepsilon(\text{In}(\text{SO}_4)_2^-, \dots)$ подобно $\text{In}(\text{Cl}_2\text{O}_4)_2^-$ [61] и $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ [110] |
| $\text{In}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ | 4.74 | 0.00 | 49.0/12 (Na^+) 9.9/3 (H^+) | – | |
| InHSO_4^{2+} | (1.70) | 1/2 | 1/2 | – | По аналогии с Fe^{3+} [110] |
| $\text{In}_2\text{OH}^{5+}$ | (–10.85) | 10/6 | – | 2/4 | По данным [109] |

Логарифмы констант образования, приведенные для гидроксокомплексов (в том числе смешанных), рассчитаны как константы кислотности (константы гидролиза) и могут быть легко пересчитаны в логарифмы обычных констант устойчивости комплексов прибавлением $r \cdot pK_{\text{H}^+} = r \cdot 14.00$, где r – коэффициент в уравнении (7), то есть число координированных к индию гидроксо-

групп; $pK_{\text{H}^+}^{m^\circ} = -\lg\left(\frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}\right) = 13.997$ при 25 °С и 14.159 при 20 °С – показатель автопротолиза воды (ионного произведения воды) при нулевой ионной силе раствора. Получаем для гидроксокомплексов индия при 25 °С обычные термодинамические константы устойчивости: $\lg\beta_{101^\circ} = 10.55$; $\lg\beta_{102^\circ} = 21.12$; $\lg\beta_{103^\circ} = 29.6$.

⁵ NaClO_4

⁶ HClO_4

⁷Данные [50], без аппроксимации. Для хлорокомплексов параметры наиболее надежны в пределах $I_m = 0.2 \div 6.0$, для гидроксокомплексов: $I_m = 1.0 \div 4.0$, для сульфатокомплексов: $I_m = 0.5 \div 3.0$ ($T = 20$ °С, NaClO_4). Все коэффициенты K_K и K_A рассчитаны без учета параметров смешения для OH^- -ионов и сульфат-ионов с перхлорат-ионами. Приведенные для сравнения в скобках константы образования при расчетах не используются.

По нашим расчетам (из рН начала образования осадков при 18–27 °С), логарифм произведения растворимости $\text{In}(\text{OH})_3$ равен $-pK_{\text{sp}^\circ} = \lg \text{IP}^\circ(\text{In}(\text{OH})_{3(\text{тверд.})}) = \lg(a_{\text{In}^{3+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^3) = 35.5 \pm 0.4$, где a – активности соответствующих частиц в растворе. Это значение хорошо согласуется с данными Н.В. Кочетковой с сотр. [123] и работ [124, 125], но требует независимого подтверждения. В литературе для $\lg \text{IP}^\circ(\text{In}(\text{OH})_{3(\text{тверд.})})$ приводят значения от –32.5 до –39.8, причем в большинстве случаев эти значения – «кажущиеся» по ряду причин:

– в реальных растворах происходит осаждение не гидроксида, а плохорастворимых основных солей, например $\text{In}_x(\text{CO}_3)_y(\text{OH})_{3x-2y}$, $\text{In}_x(\text{OH})_y\text{Cl}_{3x-y}$ [80, 105, 126],

а также $2\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или более сложных соединений с катионами фона [81];

– в условиях долгой выдержки осадка под слоем маточного раствора происходит «старение» осадка – образование менее реакционноспособных и менее растворимых оксигидроксо-соединений [80, 126];

– точная фиксация pH начала образования нерастворимой фазы часто затруднена и обусловлена режимами осаждения и чистотой реактивов;

– систематические ошибки стандартизации могут быть вызваны затрудненностью точной оценки активности свободных ионов индия и гидроксида в реальных растворах.

Не вызывает сомнений, что для проверки адекватности полученных нами результатов требуется дальнейшее накопление экспериментального материала, однако можно сделать следующие выводы:

1. Существующее мнение о том, что данные, приводимые в работах последних лет, чем в так называемых старых, более надежны, является спорным.

$$\lg \gamma(\text{InCl}_4^-) = -D(I_m) + \frac{11.6}{50} \cdot (0.50 \cdot m_{\text{ClO}_4^-} + 0.3 \cdot m_{\text{Cl}^-}) \lg(a_{\text{In}^{3+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^3) + \frac{7.4}{3.8} \cdot (0.038 \cdot m_{\text{Na}^+} + 0.125 \cdot m_{\text{H}^+} + 0.11 \cdot m_{\text{Li}^+}) \quad (23)$$

Однопараметровые КСВ могут быть заменены на соответствующие двухпараметровые.

Соответственно, по уравнению (7) можно записать выражения для зависимости концентрационных

$$\lg \beta_{101}^m = -3.447 - 4 \cdot D(I_m) + \lg a_w - \left(\frac{29.0 - 50}{50} \cdot (0.50 \cdot m_{\text{ClO}_4^-} + 0.3 \cdot m_{\text{Cl}^-}) + \frac{0.7}{4.0} \cdot (0.040 \cdot m_{\text{Na}^+} + 0.00 \cdot m_{\text{H}^+} - 0.0248 \cdot m_{\text{Li}^+}) + (0.14 \cdot m_{\text{ClO}_4^-} + 0.12 \cdot m_{\text{Cl}^-} + 0.00 \cdot m_{\text{Na}^+} - 0.034 \cdot m_{\text{Li}^+}) \right) \quad (24)$$

низкая общая (аналитическая) концентрация индия при учете комплексообразования In^{3+} приводит к возможности пренебрежения членами типа $\varepsilon(\text{InCl}^{2+}, \text{Cl}^-) \cdot m(\text{InCl}^{2+})$ и $\varepsilon(\text{InCl}^{2+}, \text{InCl}_4^-) \cdot m(\text{InCl}^{2+})$, входящими при строгом подходе в выражения для КА аниона-

$$\begin{aligned} \varepsilon(\text{InCl}^{2+}, \text{NaClO}_4) &< \varepsilon(\text{InCl}^{2+}, \text{LiClO}_4) < \varepsilon(\text{InCl}^{2+}, \text{HClO}_4), \\ \varepsilon(\text{InOH}^{2+}, \text{NaClO}_4) &> \varepsilon(\text{InOH}^{2+}, \text{LiClO}_4), \\ \varepsilon(\text{In}^{3+}, \text{ClO}_4^-) &> \varepsilon(\text{InCl}^{2+}, \text{NaClO}_4) > \varepsilon(\text{InCl}^{2+}, \text{LiClO}_4) > \varepsilon(\text{InCl}_3^0, \text{NaClO}_4), \\ \lg \beta(\text{InCl}^{2+}, \text{NaClO}_4) &< \lg \beta(\text{InCl}^{2+}, \text{LiClO}_4) < \lg \beta(\text{InCl}^{2+}, \text{HClO}_4), \\ \lg \beta(\text{InOH}^{2+}, \text{NaClO}_4) &< \lg \beta(\text{InOH}^{2+}, \text{LiClO}_4), \\ \lg \beta(\text{In}_2(\text{OH})_2^{4+}, \text{NaClO}_4) &< \lg \beta(\text{In}_2(\text{OH})_2^{4+}, \text{LiClO}_4), \\ \lg \beta(\text{InSO}_4^+, \text{NaClO}_4) &< \lg \beta(\text{InSO}_4^+, \text{HClO}_4). \end{aligned}$$

Представленные в табл. 3 параметры являются основным результатом данной работы. Они, в совокупности с КСВ, обобщенными в табл. 1, достаточны для однозначного описания состояния индия(III) в перхлоратных, хлоридных и сульфатных водных растворах, в рамках рассматриваемой модели. Параметры наиболее надежны в случае InCl^{2+} , InOH^{2+} , InSO_4^+ , а в случае $\text{In}(\text{OH})_3^0$, InOHCl^+ , InCl_6^{3-} и $\text{In}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ являются начальными ориентировочными приближениями по причи-

Так, заслуживают внимания результаты, полученные даже 1950–1970-х гг., если они получены на высоком экспериментальном и расчетном уровне. Это, в первую очередь, взаимоподтверждающие работы американских и западноевропейских ученых (Н. Сунден, Л. Хеплер, Д. Ферри, Б. Карлесон и Г. Ирвинг, Г. Бидерманн и др.) [13, 80].

2. К каждому исследованию необходимо подходить индивидуально, но оценивать с единых позиций. Так, например, выявлены систематические ошибки при определении среднего числа связанных с центральным ионом In^{3+} анионов Cl^- методом EXAFS в публикациях 2014–2017 гг. [3, 7]. Наиболее надежными являются данные, полученные потенциометрическим и ионообменным методами.

По уравнениям (2) и (8) на основе приведенных в табл. 3 значений параметров КСВ можно записать выражение для моляльного КА индийсодержащей частицы, например, InCl_4^- в растворах (Na, Li, H)(Cl, ClO₄) в диапазоне $I_m = 0.0 \div 6.0$ М:

констант равновесий от ионной среды, при условии низкой общей концентрации индия (< 0.1 М), например, для образования InOH^{2+} в диапазоне $I_m = 0.0 \div 3.5$ М (Na, Li, H)(Cl, ClO₄):

лиганда и всех индийсодержащих частиц.

Из подобных зависимостей и уравнений (7) и (8) следуют некоторые интересные закономерности в изменении КСВ и констант образования (в одинаковых количественных условиях), подтвержденные экспериментально:

не крайней ограниченности и малой надежности исходных данных. Перспективой исследований является уточнение параметров (КСВ и термодинамических КО) по скорректированным с учетом изменения КА в сериях экспериментов значениям концентрационных КО с использованием исходного экспериментального материала (коэффициентов распределения – при экстракции; потенциалов полуволны восстановления In^{3+} – в полярографии; разности потенциалов – в потенциометрии) в со-

ответствии с особенностями каждого экспериментального метода, часть которых изложена ниже.

Как показывают расчеты, КСВ и константы образования для хлоридных и гидроксо-комплексов могут быть использованы до $I_m \sim 10$ М с осторожностью, так же как для сульфатных комплексов до $I_m = 1$ М (для фоновых электролитов: H_2SO_4 , Na_2SO_4 , или $ZnSO_4$), и при высоких концентрациях индия (> 0.1 М).

3.6. Обзор данных по термодинамическим параметрам

Данные по термодинамическим константам образования многочисленны и противоречивы. В большинстве работ при расчетах используют лишь небольшое число экспериментальных точек [50, 60, 127], учитывают только одно равновесие [128–130] или применяют упрощенные методы экстраполяции [87, 109, 128, 131]. Часто рассчитывают «средние» константы в широких диапазонах концентраций без коррекции, то есть без учета изменения коэффициентов активностей [8, 17–19, 89, 130, 132]. Именно поэтому они рассматриваются нами как «условно термодинамические». В табл. 4–6 приведены значения таких констант для сравнения с результатами настоящей работы. Ряд оригинальных величин пересчитаны на используемый нами способ выражения констант. Например, рассчитывали $\lg\beta^{m^0}$ по данным об изменении энергии Гиббса образования ионов $\Delta_f G^\circ$, реакции комплексообразования $\Delta_r G^\circ$, по ступенчатым константам образования комплексов, или по другим характеристикам. Знаком «?» выделены явно

недостовверные или сомнительные значения, знаком «!» – заслуживающие внимания. Так, в случае [133] учтена неидеальность сульфатных систем [112], а в случае [50] – зависимость КСВ от состава раствора. Для JESS [45] с целью сравнения приведены данные 2006 г. (*), для CHEAQS [131] – только 2005 г.

Различия ряда термодинамических констант обусловлены способом экстраполяции данных при одном или нескольких значениях концентрации фоновых электролитов. Поэтому неадекватность значений параметров может быть доказана зачастую только ошибками при выходе за экспериментальные диапазоны концентраций, если для них имеются надежные данные, подтвержденные комплексом методов. В настоящей работе, по возможности, численно обрабатывали все исходные экспериментальные величины и сравнивали их с имитируемыми по моделям полученными значениями. Максимальное отклонение интерполяций $\lg\beta_{pmr}^{m^0}$ от наиболее достоверных составляет: 0.3 [60]; 0.1–0.3 [50]; ≥ 1.0 [79, 134]; ≥ 0.5 [109]. Следует добавить, что использование ряда приведенных в табл. 4–6 значений $\lg\beta^{m^0}$, наряду с экспериментальными [79, 131, 132, 134–136], приводит к КСВ, сильно отличающимся от КСВ в подобных системах [27, 28, 31, 44], полученных экспериментально или по корреляциям.

Максимальное отклонение наших расчетных значений $\lg\beta^{m^0}$ от надежных экспериментальных в диапазоне $I_m = 0.0\div 6.0$ М составило 0.1 в логарифмической шкале, что соответствует отклонению $\lg\gamma$ индивидуальных частиц $\pm(0.02\text{--}0.09)$.

Таблица 4. Обзор условно термодинамических констант образования хлорокомплексов индия(III) при 20–25 °С

| $\lg\beta_n^{m^0}$ | | | | | | Литература |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------------------------|----------------------------------|---------------|
| $n=1$ | $n=2$ | $n=3$ | $n=4$ | $\ln(\text{OH})\text{Cl}^+$ | $\ln_2(\text{OH})\text{Cl}^{4+}$ | |
| 3.26 | 4.41 ? | 4.94 ? | – | – | – | [60] |
| – | 6.28 ? | – | 7.43 ? | – | – | [132] |
| 1.72 ? | 2.64 ? | – | – | – | – | [136] |
| 3.15 3.23* | 4.90÷5.05 | 5.64÷5.79 | 4.30÷4.45 | –0.58 –0.50* | 0.52 0.60* | [45] ! |
| 2.94 | 4.42 | 5.02 | – | –1.23 ? | 1.18 ? | [131] |
| 3.32 | 5.61 | 6.11 | 4.50 | –0.53 | – | [123] ! |
| 2.75 | 4.37 | 5.0 | – | –0.63 | – | [50] ! |
| 3.26 | 6.38 ? | 5.83 | – | – | – | [127] |
| 3.70 | – | – | – | – | – | [128] |
| 2.35 | – | – | – | – | – | [130] |
| 1.0 ? | 1.5 ? | 1.55 ? | 1.35 ? | – | – | [137] |
| 3.39 | 4.80 | 3.13 | 2.97 | – | – | [17] |
| – | 1.6 ? | – | –1.0 ? | – | – | [18] |
| 2.5 | 2.55 | 3.0 | 1.4 | – | – | [19] |
| 3.3 | 5.24 | 5.49 | 4.42 | 0.24 | 0.12 | Данная работа |

Таблица 5. Обзор условно термодинамических констант гидролиза индия(III) при 17–25 °С

| $\lg\beta_{pr}^{m\circ}$ | | | | | | Литература |
|--------------------------|------------------|--------------------|-------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------|
| $r = 1$ | $r = 2$ | $r = 3$ | $r = 4$ | $\text{In}_2(\text{OH})_2^{4+}$ | $\text{In}_4(\text{OH})_6^{6+}$ | |
| -3.93 | -7.80 | -12.40 | - | -5.34 | -41.71 ? | [131] |
| -4.16 | - | - | - | - | - | [135] |
| -4.22 | - | - | - | -17.24 ? | - | [109] |
| ≥ -3.85 | - | - | - | - | - | [130] |
| -2.70, -3.89* | -6.80, -8.74* | -12.00, -13.80* | -23.28 -22.21* | -4.80 -4.47* | -14.31, -13.01* | [45] |
| -3.66 | -6.06 | - | - | - | - | [138] |
| -3.55 | -7.81 | -12.96 | - | - | - | [134] ? |
| -4.00 | -7.82 | -12.4 | -22.07 | - | - | [50] ! |
| -3.94 | -9.27 | -12.21 | -21.82 | - | - | [123] |
| -3.96 | -9.16 | -15.53 | -22.05 | -5.27 | - | [14] |
| > -3.88 | > -8.52 | > -12.31 | - | - | - | [6] |
| -4.00 | -7.06 | - | -24.3 | - | - | [124] |
| -5.8 ? | -11.7 ? | -17.7 ? | -24.3 | - | - | [8, 105] |
| > -3.63 | - | - | - | - | - | [139] |
| - | - | - | -23.65 | - | - | [5] |
| ≥ -5.0 | - | - | - | - | - | [140] |
| -4.58 | -9.11 | -13.12 | - | - | - | [141] ? |
| -3.45 | -6.88 | -12.4 | - | -5.17 | -14.92 | Данная работа |

Таблица 6. Обзор условно термодинамических констант образования сульфатоккомплексов индия(III) при 20–30 °С

| $\lg\beta_n^{m\circ}$ | | | Литература |
|-----------------------|---------------|---------|---------------|
| $n = 1$ | $n = 2$ | $n = 3$ | |
| 3.02 | 4.18 ? | 4.22 ? | [131] |
| 3.86 | 5.43 | 5.52 | [127] |
| 3.04 | 5.0 | - | [87] |
| 4.01 3.77* | 5.26 6.02* | 5.74 | [45] |
| 3.74 | - | - | [129] |
| 3.07 ! | - | - | [133] |
| 4.02 | 5.91 | - | [142, 143] |
| 3.89 | 5.62 | 4.74 | Данная работа |

Отличия в сторону меньших значений констант, полученных Баэсом и Месмером [50], связано с иным способом экстраполяции: учетом зависимости КСВ $\Delta\epsilon$ (прежде всего $\epsilon(\text{In}^{3+}, X^-)$) от ионной силы. Поэтому, вероятно, эти константы более правильны, особенно в области низких значений I_m (< 1 моль/кг). Однако этот подход требует применения нелинейного МНК, сильно усложняет расчеты и является темой отдельной работы. В ряде исследований ограничиваются применением однопараметрового КСВ $\epsilon(\text{In}^{3+}, X^-)$ [60, 61].

В работе Д. Ферри с сотр. [60] при применении SIT используются неверные КСВ комплексных индийсодержащих частиц. Кроме этого, даже в работах, учитывающих специфические межйонные взаимодействия [50, 60], не отработан перерасчет констант образования на фон, отличный от $(\text{Na})(\text{Cl}, \text{ClO}_4)$.

Ошибки, связанные с особенностями отдельных методов, проявляются при детальном анализе оригинальных работ и сопоставлении с разработанными количественными моделями.

3.7. Особенности электрохимических методов изучения комплексообразования

Описание электрохимических систем в широких диапазонах концентраций компонентов растворов на современном уровне развития вычислительных ресурсов является актуальной, хотя и недостаточно изученной проблемой [1, 2, 6, 8, 18, 49, 60, 65–67, 84–86, 102–105, 107–109, 122, 132, 136, 138, 141–143]. В то же время именно данные потенциометрических и полярографических исследований используются преимущественно для расчета констант образования (устойчивости) комплексов и их термодинамических характеристик в растворах.

Стандартные электродные потенциалы, как и константы образования комплексов в растворах, являются справочным табличным материалом и, как правило, без уточнения берутся в расчетах. Критический анализ и обобщение данных подавляющего большинства работ свидетельствует о неточностях в их определении. При этом зачастую не принимают в рассмотрение влияние ионной среды. Есть публикации [2, 18, 132], в которых вообще не учитывают K_A индийсодержащих частиц в водной фазе и индия в фазе электрода (жидкой ртути) в широких диапазонах концентраций компонентов. Но ошибки опре-

деляются не только этим обстоятельством. Одним из недостатков полярографического метода и причин последующих неточностей в расчетах констант устойчивости комплексов является затрудненность непосредственной оценки потенциала полувольны восстановления простого незакомплексованного катиона потенциалопределяющего металла на каплю ртути (электрод (E_s) , или формального электродного потенциала) в растворах некомплексообразующих электролитов, содержащих недеформирующиеся ионы и недостаток лиганда. Ток здесь определяется не диффузией катионов, а кинетикой реакции его восстановления, и, как следствие, происходит искажение потенциала, его завышение.

В простейшем случае определения констант образования методом полярографии с ртутным каплющим электродом, при постоянной молярной ионной силе, отсутствии гидролиза и при возможности пренебрежения образованием полиядерных комплексов предложены рабочие уравнения для зависимости функции закомплексованности в серии экспериментов при условии обратимости восстановления катионов металла [15, 34, 38]:

$$10^{\Delta_0 \cdot [A^-]} \cdot \Phi_C = 10^{k \cdot Z \cdot (E_s - E_c) + \lg \frac{D_s}{D_c}}, \quad (25)$$

$$\Phi_C = 1 + \sum_{n=1}^N 10^{\lg \beta_n - \Delta_n \cdot [A^-]} \cdot [A^-]^n = 1 + \sum_{n=1}^N \beta_n \cdot 10^{-\Delta_n \cdot [A^-]} \cdot [A^-]^n \quad (26),$$

где k – коэффициент, следующий из уравнения Нернста;

$\Phi_s \approx 1$ и Φ_c – функции закомплексованности катиона M^{Z+} (функции Ледена);

E_s и E_c – потенциалы полувольны восстановления (В);

D_s и D_c – коэффициенты диффузии ионов металла в водном растворе, соответственно, при отсутствии (S) и в присутствии (C) ацидолиганда, например, A^- ;

Δ_n обычно > 0 для замещения $\text{ClO}_4^- \rightarrow A^-$ – поправочные коэффициенты, следующие из приложения теории специфических межйонных взаимодействий (SIT) к описанию равновесных реакций комплексообразования микроэлемента и характерные для каждой частицы MA_n^{Z-n} с учетом среды [60];

$$\Delta_0 - \Delta_n = \varepsilon(\text{InCl}_n^{3-n}, \text{ClO}_4^-) - \varepsilon(\text{InCl}_n^{3-n}, \text{Cl}^-); \Delta_0 = \varepsilon(\text{In}^{3+}, \text{ClO}_4^-) - \varepsilon(\text{In}^{3+}, \text{Cl}^-) \approx 0.2.$$

Уравнения идентичны для молярного выражения концентраций и КСВ.

E_s для среды N^+X^- , например, NaClO_4 , можно оценить по зависимости потенциала полувольны восстановления на амальгамном электроде:

$$E_{1/2} = E_a^\circ - (1/(k \cdot Z)) \lg(\Phi/f) - (1/(2k \cdot Z)) \lg(D/D_a), \quad (27)$$

где E_a° – стандартный потенциал электрода $M^{Z+} \cdot \text{aq} | M(\text{Hg})$, величина которого определена нами для индия(III) при 25 °С и составляет –495.5 мВ относительно насыщенного каломельного электрода [144];

k – коэффициент, следующий из уравнения Нернста;

$[A^-]$ – молярная концентрация свободного лиганда;

β_n – общая концентрационная молярная константа образования комплекса MA_n^{Z-n} при $[A^-] \rightarrow 0$;

$\beta_n^r = \beta_n \cdot 10^{-\Delta_n \cdot [A^-]}$ – реальная концентрационная константа при реальном $[A^-]$. Физический смысл Δ_n – изменение логарифмов отношения коэффициентов активности частиц, участвующих в равновесной реакции, при замещении ионов фона, например, $\text{ClO}_4^- \rightarrow A^-$, при постоянной молярной ионной силе (например, $I_m \approx [\text{Na}^+] \approx [\text{ClO}_4^-] + [A^-] = \text{const}$). Для изучения образования хлорокомплексов индия(III) с фоновым перхлоратом ($A^- \equiv \text{Cl}^-$):

$\Phi \approx 1$ при отсутствии гидролиза и комплексообразования – функция закомплексованности;

f – молярный коэффициент активности свободного катиона M^{Z+} ;

D, D_a – коэффициенты диффузии металла, соответственно, в водном растворе и в жидкой ртути.

В соответствии с уравнениями (25) и (26) учет эффекта среды наименее важен при расчете констант образования монолигандных и смешанных комплексов и мало важен при изучении гидролиза индия(III), по причине незначительного изменения состава раствора. В этих случаях ошибка сопоставима с точностью измерений.

Еще одной особенностью электрохимических методов является возможность возникновения диффузионного потенциала E_j , точно оценить величину которого в большинстве случаев затруднительно. В экспериментах диффузионный потенциал может достигать значений > 10 мВ, что существенно сказывается на расчетах [67]. Существуют методики по учету этого явления и вычислению E_j [38, 108]. Новые возможности дает применение ионоселективных электродов и различных вариантов дифференциальных методов, в частности, дифференциальная пульс-вольтамперометрия [1, 145], но и они требуют корректировки констант образования, пример которой изложен выше (уравнения (25) и (26)).

В конкретных случаях систематическое отклонение констант образования комплексов индия(III) от большинства данных, приведенных в табл. 4, может быть связано либо с загрязненностью растворов (соли индия – ионами Cd^{2+} , Fe^{3+} , или фонового перхлората – хлоридом), либо с отсутствием стандартизации электродов сравнения и неудачным элиминированием диффузионного потенциала [18, 132, 136, 145].

3.8. Особенности экстракционного метода изучения комплексообразования

Жидкостная экстракция является одним из распространенных методов, используемых для изучения комплексообразования в растворах [12, 17, 19, 71, 72]. В случае экстракции катионообменными реагентами (высшие карбоновые кислоты [146], ДЭГФК, фенолы) при следовых концентрациях индия можно допустить постоянство КА в органической фазе в серии экспериментов. Для анионообменной экстракции в широких диапазонах концентраций компонентов требуется учет изменения КА в водной и органической фазах [19]. Это приводит, с нашей точки зрения, к систематическим отклонениям рассчитанных констант образования комплексов в водной фазе по сравнению с другими, приведенными в табл. 4, во многих работах по экстракции [17, 19, 72].

Особняком стоит спектрофотометрический метод. Выявлено несоответствие изменения констант гидролиза индия(III), полученных спектрофотометрически [134], их зависимости от I_m по уравнению (6), которое основано на применении теории Дебая–Хюккеля. Аналогичная неверная тенденция изменения констант гидролиза с ионной силой получена этим методом для Tl^{3+} [69] и Ga^{3+} [79] теми же авторами. Ошибочность этих величин подтвержде-

на многими независимыми данными. Тем более странно, что при $I_m = 0$ первая термодинамическая константа гидролиза близка к полученной в нашей работе (табл. 5).

3.9. Приложение SIT к описанию химического поведения индия

Данные, полученные нами, подтверждают, в частности, что малые коэффициенты распределения при экстракции индия(III) из солянокислых растворов спиртами, эфирами и органическими анионообменными реагентами объясняется в первую очередь не низким содержанием $InCl_4^-$ в аэ при $C_{HCl} = 3 \div 10$ М, то есть не низкой константой образования этого комплекса $lg\beta_4^m$ [147] и накоплением высокозарядных комплексных частиц, а другими причинами, а именно прочным связыванием ионов $[InCl_4(H_2O)_2]^-$ с каркасом воды и большой энергией его дегидратации [78, 148]. Из растворов НВг и НИ экстракция обычно значительно лучше, несмотря на то, что константы устойчивости бромидных и йодидных комплексов индия меньше, чем хлоридных. Тот же самый вывод можно сделать при сравнении экстрагируемости, ионной флотации или сорбции на анионообменнике индия(III), галлия(III) и алюминия(III). Общая концентрационная константа устойчивости тетраэдрического комплекса $GaCl_4^-$, по-видимому, на несколько порядков ниже константы устойчивости гидратированного $InCl_4^-$, тем не менее его извлечение значительно эффективнее [17, 147]. По нашим и литературным данным, образование аниона диакватетрахлороиндата(III) начинается уже при концентрации ионов $Cl^- \leq 1$ М [60, 89], и его доля от всего индия может достигать ≥ 15 % при концентрации HCl 3–5 М.

Разброс констант образования хлорокомплексов индия (для $lg\beta_1$ получены значения при различных концентрационных условиях от 1.0 до 4.3) объясним доказанными методологическими и расчетными ошибками и неточностями, основные из которых описаны выше при анализе особенностей методов. Таким образом, при детальном анализе с критической обработкой экспериментального материала могут быть отброшены и максимальные, и минимальные значения большинства констант. Наиболее достоверные значения констант образования находятся в согласии с рекомендованными ИЮПАК, NIST и JESS [45, 77, 82].

Заметим, что теоретическая оценка некоторых КСВ и накопление ошибок при описании равновесий с большими стехиометрическими коэффициентами (например, $n > 3$ в уравнении образования хлорокомплексов индия) и при больших концентрациях ионов могут приводить к неточностям, что свойственно упрощенному подходу SIT [73]. Это следует учитывать при использовании и дальнейшем развитии данной разработки.

Следует отметить, что методология SIT не исключает использования более сложных выражений для коэффициента специфического взаимодействия, что приближает ее к сложному полуэмпирическому подходу Питцера.

Заключение

С приложением теории специфических взаимодействий (SIT) рассчитаны термодинамические константы образования хлоридных, сульфатных, и гидроксоаквакомплексов индия(III) в водных растворах и оценены параметры неидеальности соответствующих систем. Благодаря этому возможен расчет соответствующих концентрационных констант в широких диапазонах концентраций различных электролитов (в первую очередь, перхлоратов и хлоридов) для количественного описания состояния индия(III). Обобщен опыт изучения комплексообразования индия(III) в водных растворах электрохимическим, экстракционным, спектрофотометрическим, ионообменным, а также физическими спектральными методами, и выделены типичные экспериментальные и расчетные неточности. Предложены скорректированные рабочие формулы для обработки некоторых экспериментальных данных. Проведен обзор альтернативных значений параметров ионных равновесий индия.

Сделаны выводы об основных проблемах и особенностях приложения SIT к изучению комплексообразования

в растворах и о связанных с ними реальных погрешностях. Для адекватного расчета ионного произведения воды и произведений растворимости гидроксидов классическая модель SIT модифицирована введением параметров смешения (коэффициентов специфического взаимодействия ионов одного знака заряда).

Большинство обзорно-исследовательских работ по изучению комплексных соединений индия ограничено структурными [94, 149], квантово-химическими и термическими аспектами комплексообразования либо элементарной систематизацией химических и термодинамических данных [13, 77, 78, 81]. В нашей работе предложено количественное решение такой термодинамической проблемы физической химии комплексообразования индия(III) в растворах, как описание зависимости коэффициентов активностей от состава раствора, что выгодно отличает данную разработку.

Результаты данной работы являются справочным материалом и могут быть использованы для моделирования состояния индия(III) в водных растворах, предсказания его распределения в многофазных системах, а также для изучения комплексообразования и электрохимического или геохимического поведения индия(III).

Благодарности

Работа посвящена памяти моих руководителей, профессоров МИТХТ им. М.В. Ломоносова В.И. Букина и В.А. Михайлова.

Список литературы / References:

- Ashworth C., Frisch G. Complexation equilibria of indium in aqueous chloride, sulfate and nitrate solutions: an electrochemical investigation. *J. Solut. Chem.* 2017; 46(9-10):1928-1940. <https://doi.org/10.1007/s10953-017-0675-y>
- Tehrani M.H., Companys E., Dago A., Puy J., Galceran J. Free indium concentration determined with AGNES. *Science of the Total Environment.* 2018; 612:269-275. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.200>
- Deferm C., Onghena B., Vander Hoogerstraete T., Banerjee D., Luyten J., Oosterhof H., Fransaeer J., Binnemans K. Speciation of indium(III) chloro complexes in the solvent extraction process from chloride aqueous solutions to ionic liquids. *Dalton Trans.* 2017; 46(13):4412-4421. <https://doi.org/10.1039/C7DT00618G>
- Тимофеев К.Л., Мальцев Г.И., Усольцев А.В., Набойченко С.С. Сорбционная технология извлечения индия из растворов цинкового производства // Известия вузов. Цветная металлургия. 2017. № 2. С. 43–50. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2017-2-43-50>
- Timofeev K.L., Maltsev G.I., Usol'tsev A.V., Naboichenko S.S. Sorption technology of recovery of Indium from solutions of zinc production. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Tsvetnaya metallurgiya (Russ. J. Non-Ferrous Metals)*. 2017; 58(3):225-230.
- Иванова В.Ю., Чевела В.В., Безрядин С.Г. Комплексообразование индия(III) с лимонной кислотой в водном растворе // Известия Академии наук. Серия химическая. 2015. № 8. С. 1842–1849.

Ivanova V.Yu., Chevela V.V., Bezryadin S.G. Complex formation of indium(III) with citric acid in aqueous solution. *Russian Chemical Bulletin.* 2015; 64(8):1842-1849. <https://doi.org/10.1007/s11172-015-1082-4>

6. Алексеев В.Г., Мясникова Е.Н., Никольский В.М. Константы гидролиза ионов Al^{3+} , Ga^{3+} и In^{3+} в 0.1 М растворе KNO_3 // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. № 1. С. 95–98. <https://doi.org/10.7868/S0044457X14010036>

Alekseev V.G., Myasnikova E.N., Nikol'skii V.M. Hydrolysis constants of Al^{3+} , Ga^{3+} , and In^{3+} ions in 0.1 M KNO_3 solution. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013; 58(12):1593-1596. <https://doi.org/10.1134/S0036023614010033>

7. Narita H., Tanaka M., Shiwaku H., Okamoto Y., Suzuki S., Ikeda-Ohno A., Yaita T. Structural properties of the inner coordination sphere of indium chloride complexes in organic and aqueous solutions. *Dalton Trans.* 2014; 43(4):1630-1635. <https://doi.org/10.1039/C3DT52474D>

8. Туленин С.С., Бахтеев С.А., Юсупов Р.А., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф. Диаграммы образования пленок In_2S_3 и In_2Se_3 на ситалле в реакциях осаждения по данным потенциометрического титрования // Журн. физич. химии. 2013. Т. 87. № 10. С. 1791–1797. <https://doi.org/10.7868/S004445713100257>

Tulenin S.S., Bakhteev S.A., Yusupov R.A., Maskaeva L.N., Markov V.F., Diagrams of the formation of In_2S_3 and In_2Se_3 films on vitroceraic upon precipitation, according to potentiometric titration. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2013; 87(10):1771-1777. <https://doi.org/10.1134/S003602441310018X>

9. Сергеева А.В., Наумов А.В., Семенов В.Н. Влияние

комплексообразования в растворах InCl_3 – тиокарбамид на осаждение пиролитических слоев сульфида индия // Вестник ВГУ. Серия: химия, биология, фармация. 2008. № 1. С. 41–46.

[Sergeeva A.V., Naumov A.V., Semenov V.N. Influence of complexation in InCl_3 – thiocarbamide solutions on precipitation of indium sulfide pyrolytic layers. *Vestnik VGU. Seriya: khimiya, biologiya, farmatsiya.* (Proceedings of Voronezh State University. Series: Chemistry, Biology, Pharmacy.) 2008; (1):41-46. (in Russ.)]

10. Kebede T., Sailaja B.B.V., Rao G.N., Rao M.S.P. Chemical speciation of oxalato complexes of indium(III). *Chem. Spec. Bioavail.* 2010; 22(4):241-246. <https://doi.org/10.3184/095422910X12893270562562>

11. Lee Man-Seung, Oh Young-Joo. Analysis of ionic equilibria and electrowinning of indium from chloride solution. *Scand. J. Metall.* 2004; 33(5):279-285. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0692.2004.00693.x>

12. Fan Shujuan, Jia Qiong, Song Naizhong, Su Riyan, Liao Wuping. Synergistic extraction study of indium from chloride medium by mixtures of sec-nonylphenoxy acetic acid and trialkyl amine. *Separat. Purificat. Technology.* 2010; 75(1):76-80. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.07.015>

13. Радионов Б., Мальцев Г. Индий в водных растворах. Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2014. 352 с.

[Radionov B., Maltsev G. Indium in aqueous solutions. Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co. KG. 2014, 352 p. (in Russ.)]

14. Brown P.L., Ekberg C. Hydrolysis of Metal Ions. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016. 917 p.

15. Миронов В.Е., Федоров В.А., Исаев И.Д. Образование слабых комплексов ионами металлов в водных растворах // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 6. С. 1128–1154.

Mironov V.E., Fedorov V.A., Isaev I.D. The formation of weak complexes by metal ions in aqueous solutions. *Russ. Chem. Rev.* 1991; 60(6):568-583. <https://doi.org/10.1070/RC1991v060n06ABEH001095>

16. Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. / Отв ред. В.Н. Шараров. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2010. 287 с.

[Chudnenko K.V. Thermodynamic Modeling in Geochemistry: Theory, Algorithms, Software, Application. Ed. V.N. Sharapov. Novosibirsk: "Geo" Academic Publ., 2010. 287 p. (in Russ.)]

17. Sato T. Liquid-liquid extraction of trivalent gallium, indium and thallium from hydrochloric acid solutions by trioctyl phosphine oxide. *Shigen-to-Sozai.* 1996; 112(2):123-128. <https://doi.org/10.2473/shigentosoza.112.123>

18. Schuffe J.A., Stubbs M.F., Witman R.E. A study of indium(III) chloride complexes by polarographic methods. *J. Amer. Chem. Soc.* 1951; 73(3):1013-1015. <https://doi.org/10.1021/ja01147a038>

19. Maydan D., Marcus Y. Anion exchange of metal complexes. X. The indium-chloride system. Comparison of resin and liquid anion exchange. *J. Phys. Chem.* 1963; 67(5):987-990. <https://doi.org/10.1021/j100799a010>

20. Popov K., Pletnev I., Wanner H., Vendilo A. Stability constants data sources. Reliability. Algorithms and a software for the data verification. Proceed. of the First Int. Proficiency Testing Conf. 1st PT-CONF. 11-13 October 2007, Sinaia, Romania. P. 324-334.

21. Seward T.M., Henderson C.M.B., Charnock J.M.

Indium(III) chloride complexing and solvation in hydrothermal solutions to 350°C: an EXAFS study. *Chem. Geol.* 2000; 167(1-2):117-127. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00204-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00204-1)

22. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов: Учеб. пособие. М.: Высшая школа, 1982. 320 с.

[Vasilyev V.P. Thermodynamic properties of electrolyte solutions. Moscow: Vysshaya Shkola Publ., 1982. 320 p. (in Russ.)]

23. Питцер К.С. Термодинамическая модель плотных водных растворов // В кн.: Термодинамическое моделирование в геологии: минералы, флюиды и расплавы / Под ред. И Кармайкла и Х. Ойгстера. Пер. с англ. М.: Мир, 1992. С. 110–153.

Pitzer K.S. Thermodynamic model for aqueous solutions of liquid-like density. In: Thermodynamic Modeling of Geological Materials: Minerals, Fluids and Melts. Reviews in Mineralogy, V. 17. (Eds. I.S.E. Carmichael and H.P. Eugster.) Washington: Mineralogical Society of America, 1987. P. 97-142.

24. Pitzer K.S., Roy R.N., Wang P. Thermodynamics of the system $\text{InCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ at 25 °C. *J. Phys. Chem. B.* 1997; 101(20):4120-4126. <https://doi.org/10.1021/jp964026h>

25. Gonzalez-Davila M., Santana-Casiano J.M., Millero F.J. Use of Pitzer equations to examine the formation of mercury(II) hydroxide and chloride complexes in NaClO_4 media. *Aquat. Geochem.* 2007; 13(4):339-355. <https://doi.org/10.1007/s10498-007-9023-y>

26. Belaustegi Y., Olazabal M.A., Madariaga J.M. Development of a modified Bromley's methodology for the estimation of ionic media effects on solution equilibria. Part 4. The chemical model of Fe(III) with the halide ligands in aqueous solution at 25 °C. *Fluid Phase Equilibria.* 1999; 155(1):21-31. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(98\)00459-2](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(98)00459-2)

27. Ciavatta L. The specific interaction theory in evaluating ionic equilibria. *Ann. Chim. (Rome).* 1980; 70(11-12):551-567.

28. Ciavatta L. The specific interaction theory in equilibrium analysis. Some empirical rules for estimating interaction coefficients of metal ion complexes. *Ann. Chim. (Rome).* 1990; 80(5-6):255-263.

29. Wang M., Zhang Y., Muhammed M. Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions. I. A description of evaluation methods. *Hydrometallurgy.* 1997; 45(1-2):21-36. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(96\)00072-2](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(96)00072-2)

30. Grenthe I., Fuger J., Konings R.J.M., Lemire R.J., Muller A.B., Nguyen-Trung C., Wanner H. Chemical thermodynamics of uranium. Eds. H. Wanner, I. Forest; 1. Chemical thermodynamics. OECD NEA. Amsterdam: Elsevier Science Publ., 1992. 715 p.

31. Sukhno I.V., Buzko V.Yu., Pettit L.D. Ionic Strength Corrections using Specific Interaction Theory (SIT). Version 2.0. (2004). / Academic Software, UK. Copyright © IUPAC. <http://www.acadsoft.co.uk/>

32. Pivovarov S. Modeling of ionic equilibria of trace metals (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) in concentrated aqueous electrolyte solutions at 25 °C. *J. Colloid Interface Sci.* 2005; 291(2):421-432. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.05.019>

33. Ухов С.А., Букин В.И. Моделирование состояния индия(III) в водных растворах // Научная сессия МИФИ – 2006. (23-27 января 2006 г., Москва). Сб. науч. трудов в 16-ти томах. Т. 9. Физическая химия растворов. М.: МИФИ, 2006. С. 185–186.

[Ukhov S.A., Bukin V.I. Modeling of indium(III) state in aqueous solutions. MEFPh Scientific Session 2006. (23-27 January 2006, Moscow). Collection of the scientific works in

16 volumes. V. 9. Physical chemistry of solutions. Moscow: MEPhI Publ., 2006. P. 185-186. (in Russ.)]

34. Ухов С.А., Букин В.И. Корректировка и расчет констант образования комплексов микроэлементов // Материалы Междунар. объединенной конф. (V конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». 16–20 сентября 2013 г., г. Плещ, Ивановская обл. Иваново: Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 2013. С. 53.

[Ukhov S.A., Bukin V.I. Adjustment and evaluation of formation constants of trace elements complexes. Proceed. of the Int. United Conf. (V Conference «Modern methods in theoretical and experimental electrochemistry». 16–20 September 2013, Plyos, Ivanovo Region, Russia. Ivanovo: G.A. Krestov Institute of Solutions Chemistry RAN, 2013. P. 53. (in Russ.)]

35. Powell K.J., Brown P.L., Byrne R.H., Gajda T., Hefter G., Leuz A.-K., Sjöberg S., Wanner H. Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 4: The $\text{Cd}^{2+} + \text{OH}^-$, Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} systems (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2011; 83(5):1163-1214. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-10-08-09>

36. Powell K.J., Brown P.L., Byrne R.H., Gajda T., Hefter G., Leuz A.-K., Sjöberg S., Wanner H. Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 5: The $\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^-$, Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} systems (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2013; 85(12):2249-2311. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-13-06-03>

37. Бузько В.Ю., Сухно И.В., Климова В.А., Дубровин С.В. Модификация теории специфических межионных взаимодействий Бренстеда – Гуггенгейма – Скетчарда (SIT) для прогнозирования констант ионных равновесий в многокомпонентных электролитных системах // IV Всерос. конф. молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». Тезисы докладов. 23–25 июня 2003 г., Саратов. 2003. С. 12.

[Buzko V.Yu., Sukhno I.V., Klimova V.A., Dubrovin S.V. Modification of Brønsted–Guggenheim–Scatchard's Specific Ion Interaction Theory (SIT) for prediction of ionic equilibrium constants in multicomponent electrolyte systems. IV All-Russian Young Scientists Conference «Modern Problems of Theoretical and Experimental Chemistry». Book of Abstracts. 23-25 June 2003, Saratov, Russia. 2003. P. 12. (in Russ.)]

38. Миронов И.В. Влияние среды и комплексообразование в растворах электролитов. / Отв. ред. В.И. Белеванцев. Новосибирск: ИХХ СО РАН, 2003. 239 с.

[Mironov I.V. Medium effects and complexation in electrolyte solutions. Ed. V.I. Belevantsev. Novosibirsk: SB RAS, Institute of Inorganic Chemistry Publ., 2003. 239 p. (in Russ.)]

39. Рабинович В.А. Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов. Л.: Химия, 1985. 176 с.

[Rabinovich V.A. Thermodynamic ions activity in electrolyte solutions. Leningrad: Khimiya Publ., 1985. 176 p. (in Russ.)]

40. Zarubin D.P. The nature of single-ion activity coefficients calculated from potentiometric measurements on cells with liquid junctions. *J. Chem. Thermodynamics.* 2011; 43(8):1135-1152. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.02.022>

41. Ионов В.П. Коэффициенты активности электролитов в водных растворах и гидратация ионных ассоциатов // В кн.: Теория и практика экстракционных методов. / Отв. ред. И.П. Алимарин, В.В. Багреев. М.: Наука, 1985. С. 40–62.

[Ionov V.P. Electrolyte activity coefficients in aqueous

solutions and ionic associates hydration. In.: Theory and Practice of Extraction Methods. Eds. I.P. Alimarin, V.V. Bagreev. Moscow: Nauka Publ., 1985. P. 40-62. (in Russ.)]

42. Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами / Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 413 с.

Beck M.T., Nagypal I. Chemistry of complex equilibria. Chichester: Ellis Horwood; New York: Halsted, 1990. X, 402 p.

43. Grenthe I., Mompean F., Spahiu K., Wanner H. TDB-2. Guidelines for the extrapolation to zero ionic strength. Version of 18 June 2013. Issy-les-Moulineaux, France: OECD NEA, 2013. 78 p.

44. Grenthe I., Plyasunov A.V., Spahiu K. Estimations of medium effects on thermodynamic data. In: Modelling in aquatic chemistry. Eds. I. Grenthe and I. Puigdomenech. Paris: OECD NEA Publications, 1997. P. 325-426.

45. May P.M., Rowland D., Murray K. JESS (Joint Expert Speciation System) Parent Database. Version 8.6. Murdoch University, Australia. JESS copyright © 1985-2017. <http://jess.murdoch.edu.au/>

46. Ciavatta L., De Tommaso G., Iuliano M. On the formation of iron(III) hydroxo acetate complexes. *Ann. Chim. (Rome)*. 2001; 91(5-6):245-254.

47. Ciavatta L., De Tommaso G., Iuliano M. On the hydrolysis of the dioxouranium(VI) ion in sulfate solutions. *Ann. Chim. (Rome)*. 2003; 93(3):281-290.

48. Pitzer K.S., Silvester L.F. Thermodynamics of electrolytes. 11. Properties of 3:2, 4:2 and other high-valence types. *J. Phys. Chem.* 1978; 82(11):1239-1242. <https://esholarship.org/uc/item/1667v8j6>

49. Roy R.N., Roy L.N., Gregory D., Kuhler K., Ashkenazy S., Kiefer S., Pitzer K.S. Thermodynamics of the $\text{In}|\text{In}^{3+}$ electrode in $\text{HCl} + \text{InCl}_3$ solutions. *J. Solut. Chem.* 2007; 36(11-12):1669-1677. <https://doi.org/10.1007/s10953-007-9210-x>

50. Baes C.F. Jr., Mesmer R.E. The hydrolysis of cations. New York: John Wiley and Sons, 1976. 489 p.

51. Néher-Neumann E. The liquid junction potential in potentiometric titrations. VII. On emf titrations proposed for the determination of some interaction coefficients. *J. Solut. Chem.* 2003; 32(7):645-662. <https://doi.org/10.1023/A:1026348523861>

52. Lemire R.J., Berner U., Musikas C., Palmer D.A., Taylor P., Tochiyama O. Chemical Thermodynamics of Iron. Part 1. V. 13a of Chemical thermodynamics. Paris: OECD Publ., 2013. 1082 p.

53. Bretti C., Foti C., Sammartano S. A new approach in the use of SIT in determining the dependence on ionic strength of activity coefficients. Application to some chloride salts of interest in the speciation of natural fluids. *Chem. Spec. Bioavail.* 2004; 16(3):105-110. <https://doi.org/10.3184/095422904782775036>

54. Bretti C., Foti C., Porcino N., Sammartano S. SIT parameters for 1:1 electrolytes and correlation with Pitzer coefficients. *J. Solut. Chem.* 2006; 35(10):1401-1415. <https://doi.org/10.1007/s10953-006-9068-3>

55. Crea F., Foti C., De Stefano C., Sammartano S. SIT parameters for 1:2 electrolytes and correlation with Pitzer coefficients. *Ann. Chim. (Rome)*. 2007; 97(1-2):85-95. <https://doi.org/10.1002/adic.200690088>

56. Giffaut E., Vitorge P., Capdevila H. Adjustment of activity coefficients as a function of changes in temperature, using the specific interaction theory. *J. Alloys Comp.* 1994; 213/214:278-285. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90916-4](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90916-4)

57. Plyasunov A.V., Popova E.S. Temperature dependence of the parameter of the SIT model for activity coefficients of 1:1 electrolytes. *J. Solut. Chem.* 2013; 42(6):1320-1335. <https://doi.org/10.1007/s10953-013-0029-3>
58. Xiong Yongliang. Estimation of medium effects on equilibrium constants in moderate and high ionic strength solutions at elevated temperatures by using specific interaction theory (SIT): Interaction coefficients involving Cl⁻, OH⁻ and Ac⁻ up to 200°C and 400 bars. *Geochem. Trans.* 2006; 7(4):19 p. <https://doi.org/10.1186/1467-4866-7-4>
59. Ciavatta L., De Tommaso G., Iuliano M. Stability constants of iron(II) sulfate complexes. *Ann. Chim. (Rome)*. 2002; 92(5-6):513-520.
60. Ferri D., Salvatore F., Vasca E., Miranda R. Complex formation equilibria at high ligand concentration: indium(III) – chloride complexes. *Ann. Chim. (Rome)*. 1994; 84(3/4):141-148.
61. Vasca E., Ferri D., Manfredi C., Torello L., Fontanella C., Caruso T., Orrù S. Complex formation equilibria in the binary Zn²⁺ – oxalate and In³⁺ – oxalate systems. *Dalton Trans.* 2003(13): 2698-2703. <https://doi.org/10.1039/B303202G>
62. Очков В.Ф. Mathcad PLUS 6.0 для студентов и инженеров. М.: КомпьютерПресс, 1996. 238 с.
[Ochkov V.F. Mathcad PLUS 6.0 for students and engineers. Moscow: Computer Press Publ., 1996. 238 p. (in Russ.)]
63. Нарышкин Д.Г., Осина М.А., Очков В.Ф. Равновесия в растворах электролитов. Расчеты с Mathcad: Учебное пособие. СПб.: Лань, 2018. 180 с.
[Naryshkin D.G., Osina M.A., Ochkov V.F. Equilibria in electrolyte solutions. Calculations using Mathcad: Study manual. St. Petersburg: Lan' Publ., 2018. 180 p. (in Russ.)]
64. Sipos P. Application of the Specific Ion Interaction Theory (SIT) for the ionic products of aqueous electrolyte solutions of very high concentrations. *J. Molecular Liquids*. 2008; 143(1):13-16. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2008.04.003>
65. Турьян Я.И., Тихонова И.А., Стрижов Н.К. Стандартный и формальные потенциалы системы акваионы индия(III)–амальгама индия // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. № 8. С. 1710–1717.
Tur'yan Ya.I., Tikhonova I.A., Strizhov N.K. Standard and formal potentials of indium(III) aqua ions - indium amalgam system. *Russ. J. Gen. Chem.* 1982; 52:1512-1519.
66. Tokoro R., Bertotti M., Angnes L. Polarographic studies of indium(III) in aqueous medium of sodium azide. *Can. J. Chem.* 1995; 73(2):232-240. <https://doi.org/10.1139/v95-032>
67. Schnoor R. The influence of liquid junction potentials on potentiometric determination of the activity coefficient of In³⁺ ion in concentrated aqueous perchlorate solutions. *Z. Phys. Chemie.* 1989; 270(1):1169-1176. <https://doi.org/10.1515/zpch-1989-270146>
68. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. / Пер. с англ. Под ред. Б.Д. Степина, Р.А. Лидина. М.: Химия, 1987. 696 с.
Huheey J.E., Keiter E.A., Keiter R.L. Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity. 4th ed. HarperCollins College Publ., 1993. 1049 p.
69. Biedermann G., Glasser J. Calculation of equilibrium constants for some thallium(III) species in aqueous solutions containing different ionic media. *Acta Chem. Scand.* 1986; A40:331-334. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.40a-0331>
70. Ciavatta L., Iuliano M. A potentiometric study of aluminum(III) phosphate complexes. *Ann. Chim. (Rome)* 1996; 86(1-2):1-17. URL: <https://www.researchgate.net/publication/286593156>
71. Aguilar M., de Pablo J., Valiente M., Högfeltd E. On the extraction with long-chain amines. XXXV. Recalculation of the system In(III)-Cl⁻-TOAH⁺. Estimates of the thermodynamic equilibrium constant for the extraction reaction and the ionic interaction coefficient between In³⁺ and Cl⁻. *Chemica Scripta*. 1986; 26(4):635-637.
72. Rodriguez de San Miguel E., Aguilar J.C., Rodriguez M.T.J., de Gyves J. Solvent extraction of Ga(III), Cd(II), Fe(III), Zn(II), Cu(II), and Pb(II) with ADOGEN 364 dissolved in kerosene from 1–4 mol dm⁻³ HCl media. *Hydrometallurgy*. 2000; 57(2):151-165. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00111-0](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00111-0)
73. Головнев Н.Н. Образование фторидных комплексов Si(IV) и Ge(IV) в разбавленных водных растворах // Вестник Красноярского ГУ. 2003. Серия «Естеств. науки». № 2. С. 88–95. URL: <http://old.lib.sfu-kras.ru/socvest/2003-2/0061268.pdf>
[Golovnev N.N. Formation of fluoride Si(IV) and Ge(IV) complexes in diluted aqueous solutions. *Vestnik Krasnoyarskogo GU. Seriya: Estestvennye nauki* (Bulletin of Krasnoyarsk State University. Series: Natural Sciences.) 2003; 2:88-95. (in Russ.)]
74. Grenthe I. Equilibrium analysis, the ionic medium method and activity factors. In: Chemistry of Marine Water and Sediments. Eds. A. Gianguzza, E. Pelizzetti, S. Sammartano. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2002. P.: 263-282.
75. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов / Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. 646 с.
Robinson R.A., Stokes R.H. Electrolyte Solutions. 2nd ed. London: Butterworth and Company, 1959. 574 p.
76. Макаров Е.Г. Mathcad: Учебный курс. СПб.: Питер, 2009. 384 с.
[Makarov E.G. Mathcad: Study course. St. Petersburg: Piter Publ., 2009. 384 p. (in Russ.)]
77. Tuck D.G. Critical evaluation of equilibrium constants in solution. Part A: Stability constants of metal complexes. Critical survey of stability constants of complexes of indium. *Pure Appl. Chem.* 1983; 55(9):1477-1528. <https://doi.org/10.1351/pac198355091477>
78. Шека И.А., Шека З.А. Галогениды индия и их координационные соединения / Отв. ред. Н.А. Костромина. Киев: Наукова думка, 1981. 300 с.
[Sheka I.A., Sheka Z.A. Indium halides and their coordination compounds. Ed. N.A. Kostromina. Kiev: Naukova dumka Publ., 1981. 300 p. (in Russ.)]
79. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
[Nazarenko V.A., Antonovich V.P., Nevskaya E.M. Hydrolysis of Metal Ions in Diluted Solutions. Moscow: Atomizdat Publ., 1979. 192 p. (in Russ.)]
80. Wood S.A., Samson I.M. The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium. *Ore Geol. Rev.* 2006; 28(1):57-102. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2003.06.002>
81. Федоров П.И., Акчурин Р.Х. Индий. М.: Наука, МАИК «Наука/Интерпериодика», 2000. 276 с.
[Fedorov P.I., Akchurin R.Kh. Indium. Moscow: Nauka, MAIK Nauka/Interperiodika Publ., 2000. 276 p. (in Russ.)]
82. Smith R.M., Martell A.E., Motekaitis R.J. NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes. NIST Standard Reference Database 46. Version 8.0 for Windows (2004). National Institute of Standards and Technology, US Department of Commerce. Gaithersburg, MD.

<https://www.nist.gov/srd/nist46>

83. Golinski M. Chemistry of aqueous solutions of indium. *Wiad. Chem.* 1973; 27(10):713-725. (in Polish)

84. Стрижов Н.К., Тихонова И.А. Анализ экстремальных зависимостей предельного каталитического тока от концентрации ионов индия(III) и хлорида // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. № 6. С. 1221–1226.

[Strizhov N.K., Tikhonova I.A. Analysis of extreme dependences of limiting catalytic current on concentration of indium (III) and chloride ions. *Zhurnal obshchej khimii* (Russ. J. Gen. Chem.). 1989; 59(6):1221-1226. (in Russ.)]

85. Biedermann G., Ferri D. On the polynuclear hydrolysis of the indium ion; In^{3+} . *Acta Chem. Scand.* 1982; A36(7):611-622.

86. De Poorter J., Thun H.P. Potentiometric study of some chloride complexes of Al^{3+} , Ga^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Gd^{3+} and In^{3+} in aqueous sodium perchlorate solutions of unit ionic strength. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1997; 106(12):737-748.

87. Izatt R.M., Eatough D., Christensen J.J., Bartholomew C.H. Calorimetrically determined $\log K$, ΔH° , and ΔS° values for the interaction of sulphate ion with several bi- and trivalent metal ions. *J. Chem. Soc. A.* 1969(1):47-53. <https://doi.org/10.1039/J19690000047>

88. Celeda J., Tuck D.G. A densimetric study of indium(III) species in mineral acid solutions. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1974; 36(2):373-378. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(74\)80026-6](https://doi.org/10.1016/0022-1902(74)80026-6)

89. Šmirous F., Čeleda J., Palek M. Contributions to the chemistry of highly concentrated aqueous electrolyte solutions. XXV. Ionophoretic investigation of the association of Al^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} and In^{3+} ions in concentrated solutions of NaClO_4 and LiCl . *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1971; 36(12):3891-3899. <https://doi.org/10.1135/cccc19713891>

90. Hester R.E., Plane R.A., Walrafen G.E. Raman spectra of aqueous solutions of indium sulfate, nitrate, and perchlorate. *J. Chem. Phys.* 1963; 38(1):249-250. <https://doi.org/10.1063/1.1733470>

91. Rudolph W.W., Fischer D., Tomney M.R. and Pye C.C. Indium(III) hydration in aqueous solutions of perchlorate, nitrate and sulfate. Raman and infrared spectroscopic studies and ab-initio molecular orbital calculations of indium(III)-water clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004; 6(22):5145-5155. <https://doi.org/10.1002/chin.200507014>

92. Давидьян А.Г., Кудрев А.Г., Мюнд Л.А., Хрипун М.К. Строение водных растворов перхлоратов металлов III группы по данным БИК-спектроскопии // Журн. общей химии. 2013. Т. 83. № 3. С. 359–367.

David'yan A.G., Kudrev A.G., Myund L.A., Khripun M.K. Structure of aqueous solutions of group IIIA metals perchlorates by Near Infrared Spectroscopy. *Russ. J. Gen. Chem.* 2013; 83(3):415-422. <https://doi.org/10.1134/S107036321303002X>

93. Шапник М.С., Зинкичева Т.Т., Назмутдинов Р.Р., Малючева О.И. Квантово-химическое изучение хлоро-комплексов индия(III) // Журн. неорганической химии. 1999. Т. 44. № 1. С. 83-89.

Shapnik M.S., Zinkicheva T.T., Nazmutdinov R.R., Malyucheva O.I. Quantum-chemical study of indium(III) chloro complexes. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1999; 44(1):78-84.

94. Petrosyants S.P., Plyukhin A.B. Indium(III) coordination compounds. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011; 56(13):2047-2069. <https://doi.org/10.1134/S0036023611130055>

95. Майничева Е.А., Герасько О.А., Федин В.П. Полиядерные аквакомплексы галлия (III) и индия (III) – супрамолекулярные аддукты с органическим макроциклическим кавитандом кукурбит[6]урилом // Вестник МИТХТ.

2006. Т. 1. № 6. С. 53–59.

[Mainicheva E.A., Geras'ko O.A., Fedin V.P. Polynuclear gallium (III) and indium (III) aquacomplexes – supramolecular adducts with organic macrocycle cavitand cucurbit[6]uril. *Vestnik MITHT* (Fine Chemical Technologies). 2006; 1(6):53-59. (in Russ.)]

96. Samsonenko D.G., Sokolov M.N., Virovets A.V., Pervukhina N.V., Fedin V.P. Isolation and structural characterization of new indium(III) aqua complexes: $\text{trans-[InCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ and $\text{trans-[InCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ as supramolecular adducts with cucurbituril and related studies. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001(1):167-172. [https://doi.org/10.1002/1099-0682\(20011\)2001:1<167::AID-EJIC167>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/1099-0682(20011)2001:1<167::AID-EJIC167>3.0.CO;2-2)

97. Cabaco M.I., Gaspar A.M., de Moraes C.M., Alves Marques M. Structure of concentrated aqueous solutions of indium chloride and bromide. Modelling of the structure of electrolyte solutions. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2000; 12(12):2623-2635. URL:<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/12/12/305>

98. Henderson W., Taylor M.J. An electrospray mass spectrometric investigation of gallium trihalide and indium trihalide solutions. *Inorg. Chim. Acta.* 1998; 277(1):26-30. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(97\)06091-X](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(97)06091-X)

99. Hardacre C., Murphy R.W., Seddon K.R., Srinivasan G., Swadzba-Kwasny M. Speciation of chlorometallate ionic liquids based on gallium(III) and indium(III). *Aust. J. Chem.* 2010; 63(5):845-848. <https://doi.org/10.1071/CH10014>

100. Apperley D.C., Hardacre C., Licence P., Murphy R.W., Plechkova N.V., Seddon K.R., Srinivasan G., Swadzba-Kwasny M., Villar-Garcia I.J. Speciation of chloroindate(III) ionic liquids. *Dalton Trans.* 2010; 39(37):8679-8687. <http://dx.doi.org/10.1039/c0dt00497a>

101. Caminiti R., Johansson G., Tóth I. On the structures of polynuclear hydrolysis complexes of indium(III) in aqueous solution. *Acta Chem. Scand.* 1986; A40(7):435-440. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.40a-0435>

102. Brown P.L., Ellis J., Sylva R.N. The hydrolysis of metal ions. Part 4. Indium(III). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1982; (10):1911-1914. <https://doi.org/10.1039/DT9820001911>

103. Гордиенко В.И. pH-потенциометрическое определение состава гидроксокомплексов и констант гидролиза солей слабых оснований при высоких ионных силах. II. Продукты первой ступени гидролиза // Журн. общ. хим. 1974. Т. 44. № 4. С. 885–892.

Gordienko V.I. pH-potentiometric determination of the composition of hydroxo complexes and of the hydrolysis constants of salts of weak bases at high ionic strengths: II. Products of first stage of hydrolysis. *J. General Chemistry of the USSR.* 1974; 44:853-859.

104. Sillen L.G. Some recent results on hydrolytic equilibria. *Pure Appl. Chem.* 1968; 17(1):55-78. <https://doi.org/10.1351/pac196817010055>.

105. Туленин С., Маскаева Л., Марков В. Исследование химически осажденных тонких пленок CuInOxS(Se)1-x . Состав и структура. Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing, 2013. 142 с.

[Tulenin S., Maskaeva L., Markov V. Investigation of chemical precipitated thin films of CuInOxS(Se)1-x . The composition and structure. Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing, 2013. 142 p. (in Russ.)]

106. Matsunaga S., Otaki T., Inoue Y., Mihara K., Nomiya K. Synthesis, structure, and characterization of In10 -containing open-Wells-Dawson polyoxometalate. *Inorganics.* 2016; 4(2(16)): 10 p. <https://doi.org/10.3390/inorganics4020016>

107. Давыдов Ю.П., Давыдов Д.Ю. Формы находже-

ния металл-ионов (радионуклидов) в растворе. Минск: Беларуская навукa, 2011. 302 с.

[Davydov Yu.P., Davydov D.Yu. Forms of the finding metal-ions (radionuclides) in solution. Minsk: Belaruskaya navuka Publ., 2011. 302 p. (in Russ.)]

108. Néher-Neumann E. Advanced Potentiometry. Potentiometric Titrations and Their Systematic Errors. Heidelberg: Springer, 2009. 252 p.

109. Звонов А.А., Кошечей Е.В., Лазарев Д.А., Кленина Т.И., Колесников А.А. Термодинамические характеристики реакций гидролиза ионов индия(III) // Материалы XVII Междунар. конф. по химической термодинамике в России RCCT-2009. 29 июня – 3 июля 2009 г., г. Казань. <http://conf.kstu.ru/servlet/confcontent?id=8159>

[Zvonov A.A., Koshchey E.V., Lazarev D.A., Klenina T.I., Kolesnikov A.A. Thermodynamic characteristics of hydrolysis reactions of indium(III) ions. Proceed of the XVII Int. Conf. on Chemical Thermodynamics in Russia RCCT 2009. 29 June – 3 July 2009, Kazan, Russia. <http://conf.kstu.ru/servlet/confcontent?id=8160>]

110. Ciavatta L., De Tommaso G., Iuliano M. On the complex formation equilibria between iron(III) and sulfate ions. *Ann. Chim. (Rome)*. 2002; 92(7-8):661-668. <https://www.pubfacts.com/detail/12185748/On-the-complex-formation-equilibria-between-iron-III-and-sulfate-ions>

111. Ciavatta L., De Tommaso G., Iuliano M. Hydroxo sulfate complexes of iron(III) in solution. *Ann. Chim. (Rome)*. 2002; 92(7-8):669-675. <https://www.pubfacts.com/detail/12185749/Hydroxo-sulfate-complexes-of-iron-III-in-solution>

112. Федоров В.А., Пашков Г.Л., Миронов В.Е. Термодинамика реакций образования сульфатных комплексов металлов в растворах // Тезисы докл. XIII Всесоюзной конференции по химической термодинамике и калориметрии / СТИ. Красноярск, 1991. Т. 1. С. 7–9.

[Fedorov V.A., Pashkov G.L., Mironov V.E. Thermodynamics of sulfate metal complexes formation reaction in solutions. Abstracts of the XIII All-Union Conference on Chemical Thermodynamics and Calorimetry. STI. Krasnoyarsk, 1991. V. 1. P. 7-9. (in Russ.)]

113. Кочетков П.П., Егорова В.В., Глубоков Ю.М., Крылов А.В. Исследование отдельных стадий процесса экстракции In^{3+} методом квантово-химического моделирования. Стадия иницирования // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 4. С. 66–71.

[Kochetkov P.P., Egorova V.V., Glubokov Yu.M., Krylov A.V. Study of separate In^{3+} extraction process stages by quantum-chemical modeling method. Initiation stage. *Vestnik MITHT* (Fine Chemical Technologies). 2011; 6(4):66-71. (in Russ.)]

114. Ricciu A., Secco F., Venturini M., García B., Leal J.M. Kinetics of the interaction of indium(III) with 8-quinolinol-5-sulfonic acid and with sulfate. *Chem. Eur. J.* 2001; 7(21):4613-4620. [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20011105\)7:21<4613::AID-CHEM4613>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20011105)7:21<4613::AID-CHEM4613>3.0.CO;2-2)

115. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. / Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 536 с.

Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Fourth Edition. New York: John Wiley & Sons. 1986. 484 p.

116. Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия. М.: Эдиториал УРСС, 2006. 512 с.

[Komissarova L.N. Inorganic and analytical chemistry of scandium. Moscow: Editorial URSS Publ., 2006. 512 p.

(in Russ.)]

117. Макашев Ю.А., Миронов В.Е. Внешнесферные взаимодействия в растворах лабильных комплексных соединений // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 7. С. 1188–1213.

Makashev Yu.A., Mironov V.E. Outer-sphere interactions in solutions of labile complexes. *Russ. Chem. Rev.* 1980; 49(7):631-644. <https://doi.org/10.1070/RC1980v049n07ABEH002493>

118. Plyasunov A.V., Grenthe I. Extrapolation of enthalpies of reaction in electrolyte systems to infinite dilution. *Acta Chem. Scand.* 1996; 50(7):571-579. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.50-0571>

119. Puigdomenech I., Rard J.A., Plyasunov A.V., Grenthe I. TDB-4. Temperature corrections to thermodynamic data and enthalpy calculations. Version of 8th October 1999. Issy-les-Moulineaux, France: OECD Nuclear Energy Agency, 1999. 97 p.

120. Grenthe I., Puigdomenech I. Symbols, standards, and conventions. In: Modelling in aquatic chemistry. Eds. I. Grenthe and I. Puigdomenech. Paris: OECD NEA Publications, 1997. P. 35-67.

121. Pettit L.D. Aqueous Solutions of Common Background Electrolytes (pK and solubility). Version 1.1. / © L.D. Pettit, Academic Software.

122. Biedermann G., Li N.C., Yu J. Studies on the hydrolysis of metal ions. Part 34. The hydrolysis of the indium (III), In^{3+} , in 3 M (Na^+) Cl^- medium. *Acta Chem. Scand.* 1961; 15(3):555-564. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.15-0555>

123. Кочеткова Н.В., Дергачева Н.П., Васильев В.С., Топтыгина Г.М., Крнев В.А. Взаимодействие в водных системах, включающих трихлорид индия, сероводород и хлороводородную кислоту // Журн. неорганической химии. 2001. Т. 46. № 9. С. 1577–1583.

Kochetkova N.V., Dergacheva N.P., Vasil'ev V.S., Toptygina G.M., Krenev V.A. Interaction in aqueous systems containing indium trichloride, hydrogen sulfide, and hydrochloric acid. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2001; 46(9):1428-1434.

124. Zhernosekov K.P., Korolev N.A., Filossofov D.V., Novgorodov A.F., Rösch F. Quantitative determination of indium (111In) hydrolysis by a $\gamma\gamma$ -perturbed angular correlation one detector method (1-PAC). Jahresbericht, Institut für Kernchemie, Universität Mainz. 2002. P. A28. www.kernchemie.uni-mainz.de/downloads/jb2002/a28.pdf

125. Campbell A.N. The ionic free energy and enthalpy of In^{3+} ion, and some other properties of indium trichloride. *Can. J. Chem.* 1976; 54(5):703-705. <https://doi.org/10.1139/v76-101>

126. Аксельруд Н.В., Спиваковский В.Б. Основные хлориды и гидроокись индия // Журн. неорганической химии. 1959. Т. 4. № 5. С. 989-996.

Aksel'rud N.V., Spivakovskii V.B. Basic chlorides and hydroxide of indium. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1959; 4(5):449-453.

127. Turner D.R., Whitfield M., Dickson A.G. The equilibrium speciation of dissolved components in fresh water and sea water at 25 °C and 1 atm pressure. *Geoch. Cosmochim. Acta.* 1981; 45(6):855-881. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90115-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90115-0)

128. Утарбаев С.С., Супоницкий Ю.Л., Соловьёв С.Н. Термодинамические характеристики ионной ассоциации в водных растворах хлоридов, нитратов и селенатов некоторых РЗЭ, Y, Sc, In и Cu // Журн. неорганической химии. 2001. Т. 46. № 12. С. 2104–2107.

Utarbaev S.S., Suponitskii Yu.L., Solov'ev S.N. Thermodynamic parameters of ion association in aqueous

solutions of chlorides, nitrates, and selenates of some rare-earth elements, Y, Sc, In, and Cu. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2001; 46(12):1924-1927.

129. Nanda R.K., Aditya S. Studies on ion association equilibria. Spectrophotometric determination of the thermodynamic instability constants AlSO_4^+ , GaSO_4^+ and InSO_4^+ . *Z. Phys. Chemie.* 1962; 35(1/3):139-145. https://doi.org/10.1524/zpch.1962.35.1_3.139

130. Hepler L.G., Hugus Z.Z. Jr. Hydrolysis and halide complexing of indium(III). *J. Amer. Chem. Soc.* 1952; 74(23):6115-6116. <https://doi.org/10.1021/ja01143a514>

131. Verweij W. CHEAQS Next (a program for calculating Chemical Equilibria in AQuatic Systems), version 2016.3. / Copyright © 1999-2016. <http://www.cheaqs.eu/>

132. Зелянская А.И., Баусова Н.В., Кукало Л.Я. Изучение полярографических свойств галлия и индия // Труды Института металлургии. АН СССР, Уральский филиал. 1958. № 2. С. 263–274.

[Zelyanskaya A.I., Bausova N.V., Kukalo L.Ya. A study of polarographic properties of gallium and indium. *Trudy Instituta Metallurgii, Academia Nauk SSSR, Ural. Filial.* (Proceedings of the Institute of Metallurgy. Academy of Sciences of the USSR, Ural Branch). 1958; (2):263-274. (in Russ.)]

133. Миронов В.Е., Пашков Г.Л., Федоров В.А., Яковлев Ю.Б., Ступко Т.В., Новиков Л.К. Термодинамика реакций образования сульфатных комплексов алюминия(III), галлия(III), индия(III) и таллия(III) в водных растворах // Тезисы докладов XIII Всесоюзной конференции по химической термодинамике и калориметрии / СТИ. Красноярск, 1991. Т. 2. С. 278.

[Mironov V.E., Pashkov G.L., Fedorov V.A., Yakovlev Yu.B., Stupko T.V., Novikov L.K. Thermodynamics of aluminium(III), gallium(III), indium(III) and thallium(III) sulfate complexes formation reaction in aqueous solutions. Abstracts of the XIII All-Union Conference on Chemical Thermodynamics and Calorimetry. STI. Krasnoyarsk, 1991. V. 2. P. 278. (in Russ.)]

134. Бирюк Е.А., Назаренко В.А., Равицкая Р.В. Спектрофотометрическое определение констант гидролиза ионов индия // Журн. неорганической химии. 1969. Т. 14. № 4. С. 965–970.

Biryuk E.A., Nazarenko V.A., Ravitskaya R.V. Spectrophotometric determination of the hydrolysis constants of indium ions. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1969; 14(4):503-506.

135. Сидоренко В.И., Журавлев Е.Ф., Гордиенко В.И. О применимости уравнения Васильева для интерполяции первых стехиометрических констант гидролиза катионов // Тезисы докладов II Всесоюзного совещания «Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах». Л.: Наука, 1975. С. 5-6.

[Sidorenko V.I., Zhuravlev E.F., Gordienko V.I. About of applicability of the Vasil'ev equation for extrapolation of first stoichiometric cations hydrolysis constants. Abstracts of the II All-Union Meeting «Thermodynamics and structure of hydroxocomplexes in solutions». Leningrad: Nauka Publ., 1975. P. 5-6. (in Russ.)]

136. Алтынов В.И., Птицын Б.В. Теория хлорсеребряного электрода и определение констант нестойкости комплексов хлоридов // Журн. неорганической химии. 1962. Т. 7. № 9. С. 2103–2109.

Altynov V.I., Ptitsyn B.V. Theory of the silver chloride electrode and determination of the instability constants of complex chlorides. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1962; 7:1088-1091.

137. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии: Справ. изд. М.: Химия, 1989. 448 с.

[Lur'ye Yu.Yu. Handbook of Analytic Chemistry. Moscow: Khimiya Publ., 1989. 448 p. (in Russ.)]

138. Яковлев Ю.Б., Равленко Л.И., Барсукова О.В. Гидролитические равновесия индия(III) в водно-диметилсульфоксидных растворах // Журн. неорганической химии. 1981. Т. 26. № 6. С. 1516-1520.

Yakovlev Yu.B., Ravlenko L.I., Barsukova O.V. Hydrolytic equilibria for indium(III) in aqueous dimethyl sulphoxide solutions. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1981; 26:817-820.

139. Kojima N., Sugiura Y., Tanaka H. Indium (III) complexes of DL-penicillamine in aqueous solution. Evidence for the formation of protonated and hydrolysed complexes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1976; 49(5):1294-1300. <https://doi.org/10.1246/bcsj.49.1294>

140. Hemmes P., Rich L.D., Cole D.L., Eyring E.M. Kinetics of the hydrolysis of aqueous indium(III) and gallium(III) perchlorates. *J. Phys. Chem.* 1970; 74(15):2859-2862. <https://doi.org/10.1021/j100709a001>

141. Толкачева Л.Н., Никольский В.М. Определение констант устойчивости гидроксокомплексов индия // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2012. № 13. С. 29–32.

[Tolkacheva L.N., Nikol'skii V.M. Determination of indium hydroxocomplexes stability constants. *Vestnik TvGU. Seriya: Khimiya.* (Bulletin of the Tver State University. Series: Chemistry). 2012(13):29-32. (in Russ.)]

142. Mahaseth A., Jha S.K., Jha S.N. A recalculation of the first dissociation constant of $\text{In}(\text{SO}_4)_2^-$ and the corresponding thermodynamic functions. *Asian J. Chem.* 1995; 7(1):55-61.

143. Mahaseth A., Jha S.K., Jha S.N. A recalculation of the dissociation constants of InSO_4^+ and the corresponding thermodynamic functions. *Asian J. Chem.* 1995; 7(2):405-412.

144. Ухов С.А., Букин В.И. Проблемы расчета электродных потенциалов и реальные коэффициенты активности в растворах // IX Всероссийская (с международным участием) научная конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». Тезисы докладов. 4-8 сентября 2017 г., г. Плещ, Ивановская обл. Иваново: Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 2017. С. 136.

[Ukhov S.A., Bukin V.I. Problems of electrode potentials evaluation and real activity coefficients in solutions. IX All-Russian Scientific Conference (with International Participation) «Modern methods in theoretical and experimental electrochemistry». Book of Abstracts. 4–8 September 2017, Plyos, Ivanovo Region. Ivanovo: G.A. Krestov Institute of Solutions Chemistry RAS, 2017. P. 136. (in Russ.)]

145. Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии / Пер. с англ. М.: Химия, 1983. 328 с.

Bond A.M. Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry. New York: Marcel Dekker, 1980. XIII, 518 p.

146. Preston J.S. Solvent extraction of metals by carboxylic acids. *Hydrometallurgy.* 1985; 14(2):171-188. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(85\)90032-5](https://doi.org/10.1016/0304-386X(85)90032-5)

147. Мальцев Г.И., Вершинин С.В. Концентрирование и выделение галогенидных комплексов металлов подгруппы алюминия ионной флотацией // Теоретические основы химической технологии. 2012. Т. 46. № 1. С. 69–77.

Mal'tsev G.I., Vershinin S.V. Concentration and recovery of halide complexes of aluminum subgroup metals by ionic flotation. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering.* 2012; 46(1):63-71.

148. Спиваков Б.Я., Петрухин О.М. Экстракция галогенидных комплексов металлов с позиций координационной химии // Журн. неорганической химии. 1980. Т. 25. № 1. С. 245–259.

[Spivakov B.Ya., Petrukhin O.M. Extraction of halide-complexes of metals from the point of view of coordination chemistry. *Zhurnal neorganicheskoi khimii* (Journal of Inorganic Chemistry of the USSR.) 1980; 25(1):245–259. (in Russ.)]

149. Davidovich R.L., Fedorov P.P., Popov A.I. Structural chemistry of anionic fluoride and mixed-ligand fluoride complexes of indium(III). *Rev. Inorg. Chem.* 2016; 36(3):105-133. <https://doi.org/10.1515/revic-2016-0009>

Об авторе:

Ухов Станислав Анатольевич, инженер физико-химик, внештатный сотрудник АО «Восход» – КРЛЗ (Калужский радиоламповый завод) (248009, Россия, Калуга, Грабцевское шоссе, д. 43).

About the author:

Stanislav A. Ukhov, Engineer Physico-Chemist, Freelance Worker of JSC “Voskhod” – KRLZ (43, Grabtsevskoe shosse, Kaluga 248009, Russia).

Для цитирования: Ухов С.А. Химическая термодинамика и расчет параметров ионных равновесий индия(III) в перхлоратных, хлоридных и сульфатных водных растворах // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14. № 3. С. 5–32. DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-3-5-32

For citation: Ukhov S.A. Chemical thermodynamics and calculation of parameters of ionic equilibria of indium(III) in perchlorate, chloride and sulphate aqueous solutions. *Tonkie Khim. Tekhnol. = Fine Chemical Technologies.* 2019; 14(3):5-32. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-3-5-32