

Е. С. СТОЯНОВ, И. И. АНТИПОВА-КАРАТАЕВА, Б. Я. СПИВАКОВ,
Л. А. ГРИБОВ, член-корреспондент АН СССР Ю. А. ЗОЛОТОВ

**МЕТОД ПОСТРОЕНИЯ КРИВЫХ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И ЭКСТРАКТАХ
И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ОПИСАНИЯ СИСТЕМЫ
ВИСМУТ — СОЛЯНАЯ КИСЛОТА — ТРИБУТИЛФОСФАТ**

Для полного описания экстракционной системы необходимо знать состав комплексов экстрагирующегося металла в обеих фазах при различном составе водной фазы. Изменение соотношения комплексов, имеющих различное число лигандов, с изменением концентрации лигандов в растворе обычно характеризуют кривыми образования, которые можно построить по константам устойчивости комплексов. Однако константы устойчивости большинства галогенидных комплексов определены с недостаточной точностью или неизвестны; для органических растворителей, и тем более для экстрактов, такие данные вообще отсутствуют (¹). Для описания сложных экстракционных систем, в которых обе фазы содержат комплексы различного состава, можно использовать данные физических методов, позволяющих получить характеристики комплексов как в водной, так и в органической фазе. Одним из наиболее эффективных методов для этой цели является лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния.

В данной работе предлагается метод построения кривых образования комплексов металла в органической и водной фазах по и.к.-спектрам соответствующих растворов. Ниже построена диаграмма, описывающая экстракционную систему висмут — соляная кислота — трибутилфосфат (ТБФ) по данным спектроскопии к.р. и экстракционным данным; в этой системе висмут образует три различных комплекса как в водной, так и в органической фазе (^{2, 3}) (рис. 1).

Кривые образования комплексов строят на основе данных о спектрах, составляющих систему компонентов, используя метод наименьших квадратов. Идея способа состоит в следующем. Предположим, что известны спектры системы для каждого значения меняющегося параметра (например, концентрации лигандов при постоянной концентрации металла), а также набор спектров, характеризующих каждый из комплексов. Тогда спектры системы можно представить в виде

$$I(\lambda) = \sum_{i=1}^n A_i I_i(\lambda), \quad (1)$$

где $I(\lambda)$ — спектр i -го индивидуального комплекса, A_i — коэффициент, с которым он входит в рассматриваемый спектр; суммирование производится по числу комплексов n .

Число комплексов и коэффициенты A_i можно определить, минимизируя разность между измеренным и вычисленным по уравнению (1) спектрами путем вариаций A_i и числа суммируемых спектров. Поскольку эта процедура связана с большим количеством расчетов, была написана программа для ЭВМ М-220, с помощью которой можно найти сумму спектров комплексов, наиболее близкую к экспериментальной кривой в смысле наименьших квадратов. Для оценки полученного приближения использован

параметр

$$\varphi = \sum_{j=1}^m (I_{j,\text{эксп}} - I_{j,\text{выч}})^2, \quad (2)$$

где m — число экспериментальных точек на кривой. Сходимость вычислений обеспечивается применением метода затухающих наименьших квадратов (4). Каждый экспериментальный спектр должен быть проанализирован несколько раз с вариациями числа суммируемых спектров (числа комплексов). Это число должно быть выбрано из независимых соображений, связанных со свойствами системы.

Из набора полученных решений нужно выбрать наилучшее по параметру φ . Значения A_i , соответствующие этому решению, дадут относительные концентрации комплексов. Если в качестве $I_i(\lambda)$ использованы спектры комплексов для известных концентраций, то по значениям A_i можно вычислить истинные концентрации комплексов для каждой исследованной точки системы и построить кривые образования.

Кривые образования комплексов в каждой из фаз и кривая зависимости экстракции от концентрации HCl позволяют подробно описать экстракционную систему. На рис. 1а приведена зависимость коэффициента распределения (D) висмута от равновесной концентрации HCl в водной фазе; концентрация BiCl_3 для 2–10 M растворов HCl (исходная концентрация) была постоянной и равнялась 0,25 M , а для 0,5 и 1 M растворов HCl была уменьшена соответственно до 0,1 и 0,16 M . Значения равновесных концентраций HCl для построения кривой экстракции (а) взяты из данных работы (5).

Теперь рассмотрим ход построения кривых распределения комплексов висмута в системе $\text{Bi} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при изменяющемся параметре — концентрации HCl.

Сняты спектры к.р. серии растворов BiCl_3 в HCl при тех же концентрациях висмута и HCl, что и при получении экстракционной кривой. Авторами показано (2), что спектры исследуемой системы состоят из налагающихся спектров комплексов $[\text{BiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^-$, $[\text{BiCl}_5]^{2-}$ и $[\text{BiCl}_6]^{3-}$, существующих в солянокислых растворах висмута. Спектры комплексов $[\text{BiCl}_5]^{2-}$ и $[\text{BiCl}_6]^{3-}$ известны (найжены условия, при которых эти комплексы существуют в единственном числе) (2, 3). Спектр комплекса $[\text{BiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^-$ получен следующим образом.

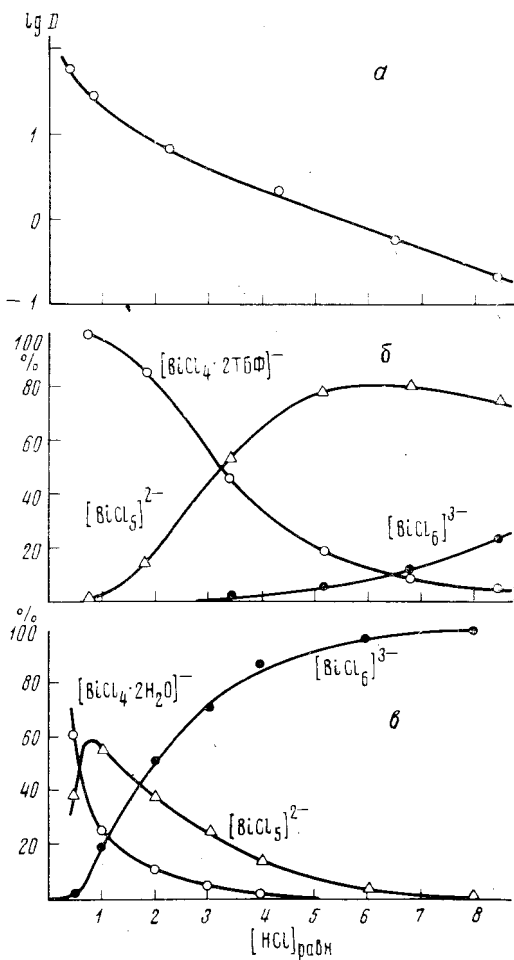


Рис. 1. Экстракция и кривые образования комплексов висмута(III): а — зависимость коэффициента распределения висмута от равновесной концентрации HCl в водной фазе; б — кривые образования комплексов висмута в органической фазе; в — кривые образования в водной фазе

Записан спектр 2,4 *M* раствора BiCl_3 в 5 *M* HCl (в этом растворе висмут находится главным образом в виде аниона $[\text{BiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^-$). Так как рассматриваемый спектр состоит из спектров не более чем трех комплексов, то по составленной для ЭВМ программе проводили поиск суммы спектров этих комплексов, наиболее близкой к экспериментальному спектру. Для нахождения спектра комплекса $[\text{BiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^-$ в качестве исходной модели использовали спектр комплекса $[\text{BiCl}_4 \cdot 2\text{ТБФ}]^-$, разделенный на отдельные полосы, причем положение всех полос варьировали. (Такой прием правомерен, поскольку комплексы $[\text{BiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^-$ и $[\text{BiCl}_4 \cdot 2\text{ТБФ}]^-$ имеют одинаковую симметрию ⁽²⁾). Из результатов решения задачи для наилучшего приближения следует, что полосы в спектре комплекса $[\text{BiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^-$ находятся при 294, 283, 260, 233 и 212 см^{-1} , при этом соотношение интенсивностей полос мало отличается от соотношения интенсивностей полос в спектре комплекса $[\text{BiCl}_4 \cdot 2\text{ТБФ}]^-$.

Имея спектры всех трех комплексов, легко определить коэффициенты A_i в уравнении (1) для спектра каждого комплекса. Эта задача решена для всей серии спектров растворов BiCl_3 в HCl . Спектры, взятые в качестве исходных для решения задачи, ограничены интервалом от 295 до 330 см^{-1} , определенным положением полос полностью симметричных колебаний трех комплексов. Выбор этого интервала позволяет повысить точность решения для полос полностью симметричных колебаний, по которым строят кривые распределения. Полученные результаты приведены в табл. 1, в которой для каждой концентрации HCl представлены значения коэффициентов A_i в относительных единицах (сумма A_i постоянна и равна 1).

Чтобы перейти от условных интенсивностей A_i к концентрациям, требуется определить соотношение молярных интенсивностей всех трех комплексов.

Спектры к.р. водных растворов, содержащих преимущественно анионы $[\text{BiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^-$ и $[\text{BiCl}_5]^{2-}$, показывают, что молярные интенсивности ($I_{\text{BiCl}_5^{2-}}$) этих комплексов весьма близки между собой; это затрудняет определение их значений с достаточной точностью. Поэтому за величину отношения $I_{\text{BiCl}_5^{2-}}/I_{\text{BiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^-}$ принято отношение молярных интенсивностей комплексов $[\text{BiCl}_5]^{2-}$ и $[\text{BiCl}_4 \cdot 2\text{ТБФ}]^-$. Вводимая при этом ошибка мала (спектры и структуры комплексов $[\text{BiCl}_4 \cdot 2\text{ТБФ}]^-$ и $[\text{BiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^-$ очень близки ⁽²⁾) и ею можно пренебречь.

Отношение $I_{\text{BiCl}_5^{2-}}/I_{\text{BiCl}_4 \cdot 2\text{ТБФ}^-}$ определено следующим образом.

Получен экстракт висмута в 1 *M* растворе Аликвата-336 (хлорид четвертичного аммониевого основания) в бензоле из насыщенного раствора BiCl_3 в 5 *M* HCl . В экстракте висмут находится в виде комплекса $[\text{BiCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]^-$; спектр его приведен в работе ⁽²⁾. Из экстракта отобраны две аликвотные части: первая из них разбавлена в три раза трибутилфосфатом (ТБФ); вторая — также в три раза 1 *M* раствором Аликвата-336 в бензоле. В обе аликвотные части введено одинаковое количество CCl_4 в качестве внутреннего стандарта. В спектре первого раствора наблюдается только спектр комплекса $[\text{BiCl}_4 \cdot 2\text{ТБФ}]^-$, в спектре второго раствора — только спектр комплекса $[\text{BiCl}_5]^{2-}$. Отношение интенсивности полосы ν_1 спектра $[\text{BiCl}_5]^{2-}$ к интенсивности полосы ν_1 спектра $[\text{BiCl}_4 \cdot 2\text{ТБФ}]^-$ (оба спектра нормализованы по полосе 460 см^{-1} CCl_4) равно 1,05.

Отношение $I_{\text{BiCl}_5^{2-}}/I_{\text{BiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^-}$ легко найти по данным табл. 1. В растворе BiCl_3 в 8 *M* HCl наблюдается только спектр комплекса $[\text{BiCl}_6]^{3-}$, поэтому можно определить величину интенсивности спектра, нормированной по концентрации висмута, $I_{\text{BiCl}_6^{3-}}/C_{\text{BiCl}_6^{3-}}$.

Рассмотрим в качестве примера результат разделения суммарного спектра раствора висмута в 3 *M* HCl на спектры отдельных комплексов (табл. 1). Зная величину $I_{\text{BiCl}_6^{3-}}/C_{\text{BiCl}_6^{3-}}$, можно определить концентрацию комплекса $[\text{BiCl}_6]^{3-}$ в этом растворе, а зная общую концентрацию висмута — сумму концентраций $[\text{BiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^-$ и $[\text{BiCl}_5]^{2-}$. Так как интенсив-

Коэффициенты A_i спектров комплексов $[\text{BiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^-$, $[\text{BiCl}_5]^{2-}$ и $[\text{BiCl}_6]^{3-}$ в водном растворе

Комплекс	Концентрация HCl, M						
	0,5	1	2	3	4	6	8
$[\text{BiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^-$	0,610	0,205	0,080	0,0437	—	—	—
$[\text{BiCl}_5]^{2-}$	0,390	0,535	0,347	0,212	0,122	0,0275	—
$[\text{BiCl}_6]^{3-}$	—	0,264	0,573	0,744	0,880	0,972	1,00

ности спектров комплексов известны (таблица) и известно отношение $I_{[\text{BiCl}_5]^{2-}}/I_{[\text{BiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^-}$, то при помощи несложного расчета находим, что $I_{[\text{BiCl}_6]^{3-}}/I_{[\text{BiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^-} = 1,29$.

Имея соотношение молярных интенсивностей всех трех комплексов, можно по данным таблицы построить кривые распределения комплексов висмута в водном растворе HCl (рис. 1а). Аналогичным образом построены кривые образования хлоридных комплексов висмута в экстрактах на основе ТБФ (рис. 1б). Для этого были записаны спектры серии экстрактов висмута в ТБФ, полученных из водных растворов HCl. Как было показано (3), ТБФ извлекает висмут из растворов HCl в виде комплексных кислот, анионная часть которых представляет собой комплексы $[\text{BiCl}_4 \cdot 2\text{ТБФ}]^-$, $[\text{BiCl}_5]^{2-}$ и $[\text{BiCl}_6]^{3-}$; спектры комплексов и соотношение их молярных интенсивностей известны.

Кривые образования комплексов висмута в экстрактах на основе ТБФ (рис. 1б) позволяют оценить соотношение комплексов в органической фазе при различной равновесной концентрации HCl в водной фазе.

Данные о составе и соотношении комплексов в каждой из фаз и данные о их суммарном распределении между фазами (кривая экстракции (рис. 1а)) дают возможность детально описать процесс экстракции висмута.

Предлагаемый метод можно использовать для описания экстракции металлгалогенидных комплексов в системах с различными металлами и экстрагентами.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
13 I 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Я. Спиваков, О. М. Петрухин, Ю. А. Золотов, ЖАХ, т. 27, № 8, 1584 (1972).
² Е. С. Стоянов, Б. Я. Спиваков и др., Коорд. химия, т. 1, № 1, 59 (1975). ³ Е. С. Стоянов, Б. Я. Спиваков и др., Коорд. химия, т. 1, № 2, 228 (1975). ⁴ K. Levenberg, Quart. Appl. Mathematics, v. 2, 164 (1944). ⁵ A. S. Kertes, J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 14, № 1/2, 104 (1960).