

УДК 541.49:546.492:546.732

А. Е. Соколовский, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);**Е. В. Радион**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ)**ГИДРОКСОКОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $Al^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$**

Методами потенциометрического титрования и диализа изучен процесс гидролиза в системе $Al^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$. Рассчитано распределение различных форм Al (III) и Co (II). Установлено, что Al (III) и Co (II) не образуют гетерополиядерных гидроксокомплексов.

The hydrolysis processes in the system $Al^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$ have been investigated by potentiometric titration and dialysis methods. The distribution of different Al (III) and Co (II) forms has been calculated upon experimental data. It has been established that Al (III) and Co (II) not form heteronuclear hydroxocomplexes.

Введение. При гидролизе ионов Al^{3+} происходит образование полиядерных гидроксокомплексов [1, 2], а в системе $Fe^{3+} - Al^{3+} - NO_3^- - H_2O$ – гетерополиядерного гидроксокомплекса [3]. Ион алюминия (III) образует гетерополиядерный гидроксокомплекс с ионом ртути (II) и цинка (II) и не вступает во взаимодействие с ионом кадмия (II) [4, 5]. Изучение гидролитического взаимодействия ионов Al^{3+} с ионами Co^{2+} проводилось только методом потенциометрического титрования [6]. На основании того, что гидроксид алюминия (III) защищает гидроксид кобальта (II) от окисления, был сделан вывод о возможности существования в данной системе гетерополиядерных гидроксокомплексов. Однако полученные результаты позволяли сделать только предположение, а не окончательное заключение. Поэтому целью настоящей работы является исследование гидролиза катионов в системе $Al^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$. Для проведения исследований выбраны методы потенциометрического титрования и диализа. Последний позволяет определить долю моноядерных и полиядерных гидроксокомплексов металлов в растворе. Содержание аквакомплексов и моноядерных форм может быть рассчитано с использованием литературных данных по константам гидролиза.

Основная часть. В работе использовали растворы нитратов алюминия (III) и кобальта (II), полученные растворением нитратов алюминия (II) и кобальта (II) в азотной кислоте. Все реактивы имели квалификацию «х.ч.».

Измерения pH в процессе гидролиза проведены на иономере И-150 с термостатируемой pH-метрической ячейкой. Диализ и обработку его результатов осуществляли по методике, изложенной в источнике [3]. Время выдерживания растворов в диализаторе составляло 7 сут.

Определение содержания ионов алюминия (III) и кобальта (II) в секциях диализатора выполнялось следующим образом: вначале определялась сумма ионов методом обратного комплексонометрического титрования солью меди (II) в присутствии индикатора ПАН. Затем к раство-

ру добавляли кристаллический фторид натрия для маскировки иона Al^{3+} и титровали выделенный Трилон-Б солью меди (II) в присутствии того же индикатора [7]. По результатам титрования определяли концентрацию Al^{3+} . Концентрацию иона Co^{2+} рассчитывали по разности результатов титрования.

Растворы для исследований с различным мольным отношением $OH / \Sigma Me$ готовили из исходных растворов нитратов алюминия (III) и кобальта (II), в которых определяли концентрации ионов металлов. На основании полученных результатов рассчитывали количество KOH, необходимое для нейтрализации свободной кислоты и установления определенного отношения $OH / \Sigma Me$, и количество $NaNO_3$, требуемое для поддержания постоянной ионной силы. Затем проводили смешение расчетных количеств исходных растворов нитратов металлов, 0,2 М раствора KOH и 1 М раствора $NaNO_3$. При частичной нейтрализации свободной кислоты мольное отношение $OH / \Sigma Me$ обозначали знаком «минус», если количество основания превышало суммарное количество металлов, знаком «плюс». После термостатирования при температуре $25^\circ C$ к растворам добавляли дистиллированную воду до необходимого объема. Приготовленные растворы выдерживали в термостате при температуре $25^\circ C$ в течение 7 сут для установления равновесия.

Поддерживались следующие условия проведения эксперимента: концентрация ионов металлов – 0,01 моль/л; мольное отношение $Al^{3+} : Co^{2+} = 1 : 1$; ионная сила – 0,3 моль/л ($NaNO_3$); температура $(25 \pm 0,1)^\circ C$ с помощью воздушно-го термостата. Определение pH растворов проводили через 7 сут после приготовления. При отношении $OH / \Sigma Me > 1,25$ в растворах наблюдалась опалесценция, а при еще больших значениях происходило образование осадка.

Кривая титрования раствора $Al^{3+} - Co^{2+}$ (рис. 1) содержит две области. Первая область в интервале pH 1,0–3,5 отвечает титрованию азотной кислоты. В связи с тем, что она не представляет интереса с точки зрения анализа

состояния ионов алюминия (III) и кобальта (II), эта часть кривой не анализировалась. Вторая область кривой титрования отвечает титрованию кислотных форм алюминия (III) кобальта (II) и характеризуется наличием двух скачков. Первый из них при отношении $\text{OH} / \Sigma\text{Me} = 1,5$ соответствует нейтрализации алюминия (III). Следующий происходит при отношении $\text{OH} / \Sigma\text{Me} = 2,5$. Судя по величине pH, его можно отнести к нейтрализации ионов кобальта (II). Скачков, отвечающих нейтрализации каких-либо других гидроксоформ, не обнаружено.

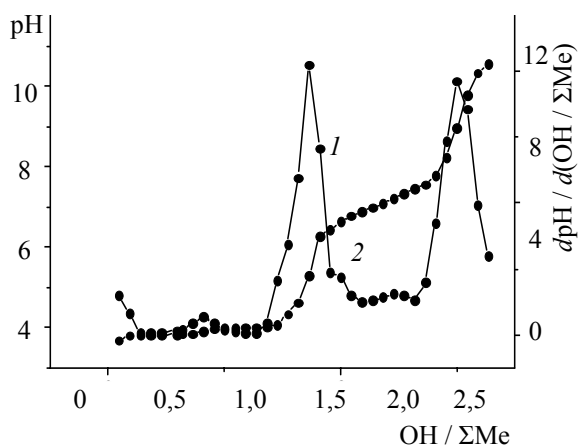


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования системы $\text{Al}^{3+} - \text{Co}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$:
1 – интегральная; 2 – дифференциальная

Таким образом, результаты потенциометрического титрования не позволяют однозначно установить возможность гетерополиядерного гидроксокомплексобразования.

Результаты исследований методом диализа представлены в таблице. Здесь приведены равновесные pH растворов и коэффициенты диализа, которые были рассчитаны по формуле

$$d = \frac{c_{\text{ф}}}{c_{\text{р}}},$$

где $c_{\text{ф}}$ и $c_{\text{р}}$ – концентрации иона металла в фоновой и рабочей ячейках соответственно.

**Коэффициенты диализа
алюминия (III) и кобальта (II)
в системах $\text{Al}^{3+} - \text{Co}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$**

OH / ΣMe	pH	$d(\text{Al}^{3+})$	$d(\text{Co}^{2+})$
-1,0	1,72	1,0	1,0
-0,5	2,04	1,0	1,0
0	3,48	0,77	1,0
0,25	3,57	0,68	1,0
0,5	3,64	0,49	1,0
0,75	3,70	0,33	1,0
1,0	3,81	0,17	1,0
1,25	4,00	0,16	1,0

Как следует из приведенных данных, коэффициенты диализа алюминия (III) при отношении $\text{OH} / \Sigma\text{Me} > 0$ начинают уменьшаться, что указывает на присутствие в растворе полиядерных комплексов алюминия (III). Коэффициенты диализа кобальта (II) в этих условиях равны 1. По литературным данным образование полиядерных комплексов алюминия (III) начинается при $\text{pH} > 4,2$ [8]. По полученным результатам в системе $\text{Al}^{3+} - \text{Co}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ полиядерные комплексы алюминия (III) образуются уже при $\text{pH} > 3,2$. Кобальт (II) при данном pH не образует полиядерных гидроксокомплексов. Таким образом, можно сделать вывод об отсутствии в растворе системы $\text{Al}^{3+} - \text{Co}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ гетерополиядерного гидроксокомплексобразования. Одновременно необходимо отметить усиление гидролиза иона алюминия (III). Образование осадка в приготовленных растворах не происходило.

Концентрацию моноядерных ($c_{\text{м}}$) и полиядерных ($c_{\text{п}}$) форм рассчитывали по уравнению [3]

$$d = \frac{0,5c_{\text{м}}}{c_{\text{п}} + 0,5c_{\text{м}}},$$

где d – коэффициент диализа.

Разделив числитель и знаменатель в этом уравнении на общую концентрацию металла в системе, можно найти долю данной формы в растворе ω . Поскольку $\omega_{\text{м}} + \omega_{\text{п}} = 1$, то доля полиядерных форм в растворе равна

$$\omega_{\text{п}} = \frac{1-d}{1+d}.$$

Посредством данного уравнения на основании полученных данных была рассчитана молярная доля ($\omega_{\text{п}}$) полиядерных гидроксокомплексов алюминия (III) и кобальта (II).

На основании уравнений материального баланса был проведен расчет содержания моноядерных комплексов алюминия (III) и кобальта (II), для которого использовались константы гидролиза [8, 9]: $\text{p}K_1 = 4,0$; $\text{p}K_2 = 5,7$ для алюминия (III) и $\text{p}K_1 = 9,65$; $\text{p}K_2 = 9,15$ для кобальта (II). Расчеты показали, что в условиях эксперимента доля моноядерных комплексов кобальта (II) пренебрежительно мала в сравнении с долей аквакомплексов, поэтому на рис. 2 приведены только результаты расчетов форм алюминия (III). При увеличении отношения $\text{OH} / \Sigma\text{Me}$ происходит постепенное снижение доли аквакомплексов алюминия (III). Доля моноядерных гидроксоформ вначале возрастает, а затем снижается. Доля полиядерных форм быстро возрастает и доходит до 70%, что совпадает с результатами работ [4, 5].

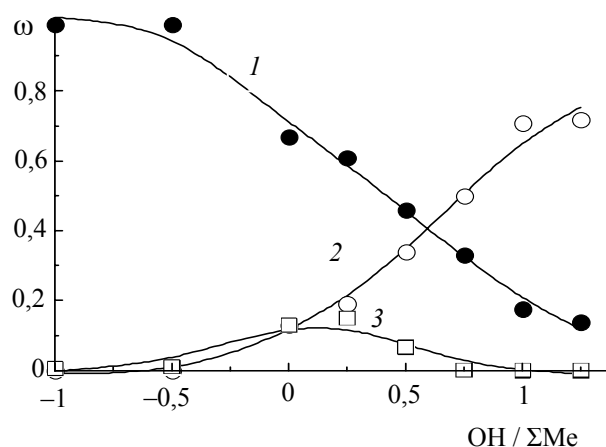


Рис. 2. Распределение комплексных форм в системе $\text{Al}^{3+} - \text{Co}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$:
 1 – $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; 2 – полиядерные комплексы Al^{3+} ;
 3 – $\text{AlOH}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод о том, что в системе $\text{Al}^{3+} - \text{Co}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ при гидролизе образуются только полиядерные комплексы алюминия (III), а ионы Co^{2+} в реакцию с полиядерными комплексами алюминия (III) не вступают и гетерополиядерных гидроксокомплексов не образуют. С другой стороны, известно [6], что при совместном осаждении гидроксидов алюминия (III) и кобальта (II) образуется осадок, в котором гидроксид кобальта (II) стабилен на воздухе, в то время как индивидуальный осадок окисляется кислородом воздуха. Это явно указывает на взаимодействие гидроксидов. Однако полученные данные говорят о том, что этот процесс протекает не в растворе, а уже после образования осадка гидроксида алюминия (III). Аналогичный процесс наблюдается при совместном осаждении гидроксидов алюминия (III) и магния (II) [10]. В этой системе не наблюдается образования гетерополиядерных гидроксокомплексов, однако гидроксид магния (II) образуется при значительно более низком pH, чем из индивидуального раствора.

Таким образом в рамках одной методики изучено пять систем, включающих ионы алюминия (III) с двухзарядными катионами. Это системы $\text{Al}^{3+} - \text{Pb}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ [11], $\text{Al}^{3+} - \text{Hg}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}^{3+} - \text{Cd}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ [4], $\text{Al}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ [5] и система $\text{Al}^{3+} - \text{Co}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$, описанная в данной работе. В двух из них: $\text{Al}^{3+} - \text{Hg}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$, установлено образование гетерополиядерных гидроксокомплексов. В трех других, напротив, в процессе гидролиза образовывались только полиядерные формы алюминия (III).

Заключение. Методами диализа и потенциометрического титрования установлено, что

в системе $\text{Al}^{3+} - \text{Co}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ образуются полиядерные гидроксокомплексы алюминия (III), а гетерополиядерные гидроксокомплексы не образуются.

Литература

1. Радион, Е. В. Гетероядерное гидроксильное комплексообразование алюминия (III) с железом (III) / Е. В. Радион, Т. Л. Залевская, А. К. Баев // Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 1994. – № 3. – С. 9–14.
2. Радион, Е. В. Гетероядерное гидроксильное комплексообразование в системе $\text{Al}(\text{III}) - \text{Cr}(\text{III}) - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ / Е. В. Радион, Т. Л. Залевская, А. К. Баев // Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 1994. – № 4. – С. 5–8.
3. Копылович, М. Н. Схема процесса гетероядерного гидроксокомплексообразования в системах $\text{Al}(\text{III}) - \text{Cr}(\text{III}) - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}(\text{III}) - \text{Fe}(\text{III}) - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ / М. Н. Копылович, Е. В. Радион, А. К. Баев // ЖНХ. – 1995. – Т. 40, вып. 6. – С. 1037–1041.
4. Соколовский, А. Е. Исследование процесса гидроксокомплексообразования в системах $\text{Al}^{3+} - \text{Hg}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}^{3+} - \text{Cd}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ / А. Е. Соколовский, Е. В. Радион // ЖПХ. – 2009. – Т. 82, вып. 1. – С. 165–167.
5. Соколовский, А. Е. Гидроксокомплексообразование в системе $\text{Al}^{2+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ / А. Е. Соколовский, Е. В. Радион // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 115–117.
6. Радион, Е. В. Гетероядерные гидроксокомплексы алюминия (III) и 3d-металлов: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Е. В. Радион, Институт химии неводных растворов. – Иваново, 1990. – 20 с.
7. Шварценбах, Г. Комплексометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970. – 264 с.
8. Давыдов, Ю. П. Состояние радионуклидов в растворах / Ю. П. Давыдов. – Минск: Наука и техника, 1978. – 223 с.
9. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
10. Соколовский, А. Е. Исследование условий синтеза исходных веществ при химическом осаждении из растворов для получения шпинелей / А. Е. Соколовский, Н. М. Бобкова, Е. В. Радион // ЖПХ. – 2003. – Т. 76, вып. 3. – С. 360–364.
11. Соколовский, А. Е. Гидроксокомплексообразование в системах $\text{Al}^{2+} - \text{Pb}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}^{3+} - \text{Pb}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ / А. Е. Соколовский, Е. В. Радион // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 14–16.

Поступила 02.03.2011