

541
к-6

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

УДК 541.572.52:546.623:546.3

КОПЫЛОВИЧ МАКСИМИЛИАН НИКОЛАЕВИЧ

**КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ГОМОПОЛИ- И ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ
ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ АЛЮМИНИЯ(III) С ТРЕХ- И
ДВУХЗАРЯДНЫМИ ИОНАМИ
Зd-МЕТАЛЛОВ**

02.00.01 - Неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Минск 1998

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Белорусского государственного технологического университета.

Научный руководитель: доктор химических наук,
Соросовский профессор,
член-корр. РАЕН Баев А.К.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор Давыдов Ю.П.,

доктор химических наук,
Соросовский профессор Навицкий Г.И.

Оппонирующая организация: Институт химии растворов РАН

Защита диссертации состоится "5" ноября 1998г. в 14.00 часов на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.03 при Белорусском государственном технологическом университете (220630, Минск, ул.Свердлова, 13а, ауд.240, корп.4, тел.:227-43-08, e-mail: root@bgtu.minsk.by).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БГТУ.

Автореферат разослан "2" *окт* 1998г.

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций,
кандидат химических наук

Гайлевич С.А. Гайлевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Вопросы образования и химических превращений гидроксокомплексов катионов металлов составляют содержание одного из важных разделов химии водных растворов, поскольку формы существования катионов металлов определяют их поведение в процессах ионного обмена, экстракции, образования сложных гидроксидных форм, миграции ионов, сорбции природными объектами, накопления цветных и тяжелых металлов в донных отложениях неорганического и органического происхождения. Разработанная ранее концепция гидролитической полимеризации катионов металлов требует своего дальнейшего развития в связи с получением новых экспериментальных данных в результате применения наряду с традиционно используемыми новыми методов исследования.

До последнего времени основное внимание исследователей сосредотачивалось на изучении моноядерного и гомополиядерного гидроксильного комплексообразования. При сравнительно высоком уровне изученности гетероядерных комплексов с ацидо-лигандами исследование гетероядерного гидроксильного комплексообразования в растворах не носило систематического характера и ограничивалось представленными в литературе отдельными сведениями. В связи с этим возникла необходимость в проведении исследований по изучению влияния различных факторов на гетероядерное гидроксильное комплексообразование с целью получения сведений о распределении катионных форм, установления закономерностей стабильного существования гомополи- и гетероядерных гидроксокомплексов в растворе, кинетических схем процессов их образования и определения энергий активации этих процессов.

Связь с крупными научными программами, темами. Настоящая работа представляет собой часть исследований, проводимых на кафедре аналитической химии БГТУ по изучению гетероядерного гидроксильного комплексообразования, установлению закономерностей и кинетических свойств этого процесса. Работа финансируется в рамках Государственной программы фундаментальных исследований на 1997-2000 годы по теме «Кинетика и механизм формирования гидроксокомплексов алюминия, железа и хрома с некоторыми 3d-металлами».

Цель и задачи исследования. Целью настоящего исследования является установление диаграмм распределения различных форм гидролизующихся ионов металлов, обоснование механизма гомо- и гетероядерного гидроксильного комплексообразования ионов алюминия(III) и некоторых 3d-металлов, получение кинетических параметров гидролитической полимеризации на основе разработанных методических подходов.

Из поставленной цели вытекает необходимость решения следующих задач:

1. Разработать методические подходы изучения кинетики и механизма гидролитической полимеризации.
2. Установить распределение ионов в растворах, содержащих ионы одного и двух гидролизующихся металлов.
3. Установить механизм гомополиядерного гидролиза $Al(III)$ и Zn -металлов.
4. Обосновать гетероядерное гидроксокомплексобразование $Al(III)$ с некоторыми Zn -металлами.
5. Установить механизм гетероядерного гидроксильного комплексобразования алюминия(III) с двух- и трехзарядными ионами Zn -металлов.
6. Основываясь на предложенной схеме образования полиядерных гидроксокомплексов, определить некоторые физико-химические параметры процесса полиядерного гидролиза изучаемых ионов металлов.

Научная новизна. В работе впервые получены данные по распределению различных форм в процессе гомополи- и гетероядерного гидроксильного комплексобразования алюминия(III) и катионов Zn -металлов. На основе разработанной методики изучения кинетики гидролиза изучаемых ионов металлов получены кинетические характеристики этих процессов. На основании массива экспериментальных данных, полученного различными методами, предложены усовершенствованные кинетические модели гомополиядерного и гетероядерного гидроксильного комплексобразования алюминия(III) с катионами Zn -металлов.

Практическая значимость полученных результатов. Результаты диссертации могут быть использованы при разработке новых технологий очистки сточных вод, при получении катализаторов и т.д. Полученные значения энергий активации процесса полиядерного гидролиза являются достоверными, научно обоснованными и пополняют банк данных.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту.

1. Методология исследования полиядерного и гетероядерного гидроксильного комплексобразования катионов металлов в водных растворах на основе кинетического подхода.
2. Диаграммы распределения различных комплексных форм трех- и двухзарядных катионов Zn -металлов и алюминия(III) в водных растворах.
3. Кинетические схемы (модели) полиядерного гидроксильного комплексобразования алюминия(III), трех- и двухзарядных катионов Zn -металлов.

4. Закономерности полиядерного гидроксильного комплексообразования трехвалентных 3d-металлов и алюминия(III).

5. Кинетические параметры гомополи- и гетероядерного гидроксильного комплексообразования.

6. Явление образования термодинамически нестабильного гетероядерного гидроксокомплекса в системах меди(II) с двухвалентными катионами ряда 3d-металлов.

Личный вклад соискателя. Личный вклад автора состоит в выполнении эксперимента, проведении расчетов, обсуждении и анализе полученных результатов и формулировании итогов работы.

Апробация работы и публикации. Результаты диссертационной работы докладывались на Международной научной конференции "Проблемы промышленной экологии и комплексная утилизация отходов производства" (3-4 октября 1995 г., Витебск), VI Международной конференции "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах" (10-12 октября 1995 г., Иваново, Россия), XVIII Чугаевском совещании по химии координационных соединений (25-27 июня 1996г., Москва), Второй научно-технической конференции "Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии" (8-9 октября 1996 г., Гродно), на ежегодных научно-технических конференциях БГТУ (Минск, 1994, 1995, 1996, 1997, 1998 г.г.), ACS National Meeting, the International Symposium on Advances in Catalysis and Processes for Heavy Oil Conversion (San Francisco, April 13-17, 1997). По материалам диссертации опубликовано пятнадцать печатных работ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав с краткими выводами по каждой главе, заключения, списка использованной литературы и приложения. Общий объем диссертации составляет 226 страниц, в том числе 50 рисунков, 19 таблиц, а также три приложения, включающие 10 страниц. Список использованных источников состоит из 160 наименований.

ДИАГРАММЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ ФОРМ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ПО ДАННЫМ ДИАЛИЗА

Для определения характера распределения различных форм ионов металлов с учетом образования полиядерных гидроксокомплексов в зависимости от отношения $[OH^-]/[M^{n+}]$ и соответствующих значений pH нами предложена методика расчета данных диализа, основывающаяся на уравнении материального баланса. Выражая коэффициент диализа K_d через концентрации моно- (C_1) и полимерных (C_n) форм

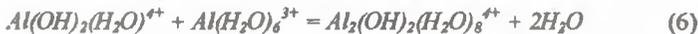
$$K_0 = \frac{0,5 \cdot C_m}{C_n + 0,5 \cdot C_m} \quad (1)$$

и переходя к долям этих форм в растворе (ω) с учетом того, что $\omega_m + \omega_n = 1$ выразим долю полиядерных форм в растворе (ω_n) в виде:

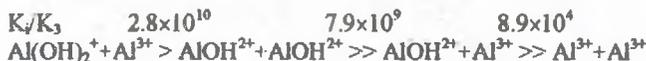
$$\omega_n = \frac{1 - K_0}{1 + K_0} \quad (2)$$

Далее, выразив ступенчатые константы моноядерного гидролиза через доли гидроксоформ в растворе, и учитывая, что сумма долей всех форм данного металла в растворе равна 1, находим доли различных форм иона металла в растворе в зависимости от равновесного значения pH. Экспериментальная проверка этого метода для системы с участием Fe(III) показала его адекватность.

Результаты обработки данных диализа по распределению различных форм Al^{3+} описаны зависимостью от pH и $[OH^-]/[M^{3+}]$ (рис.1). До pH=3.3 и $[OH^-]/[M^{3+}] = -0.25$ Al(III) в растворе находится в виде акваионов (кривая 1), в интервале pH 3.3-4.2 и $[OH^-]/[M^{3+}] = -0.25-0.5$ происходит только моноядерное гидроксокомплексообразование (кривая 2), и при pH = 4.2 ($[OH^-]/[M^{3+}] = 0.5$) начинается полиядерный гидролиз. В интервале pH 4.2-4.7 при $[OH^-]/[M^{3+}] = 0.5-2.0$ доля комплекса $Al(OH(H_2O)_5)^{2+}$ (кривая 2) мало зависит от pH и составляет около 15%, в то время, как доля полиядерных форм (кривая 4) резко возрастает. Процесс димеризации алюминия(III) можно выразить уравнениями вида:



На основе равновесных значений долей различных форм при pH=4.25, соотношения между константами димеризации для реакций (3)-(6) следующие: $K_3:K_4=8.9 \cdot 10^4$, $K_3:K_4=8.9 \cdot 10^4$, $K_4:K_5=3.6$. Тогда ряд устойчивости гидроксодимера алюминия(III) при его образовании из акватированных и гидродисперсных форм ионов Al(III) в растворе следующий:



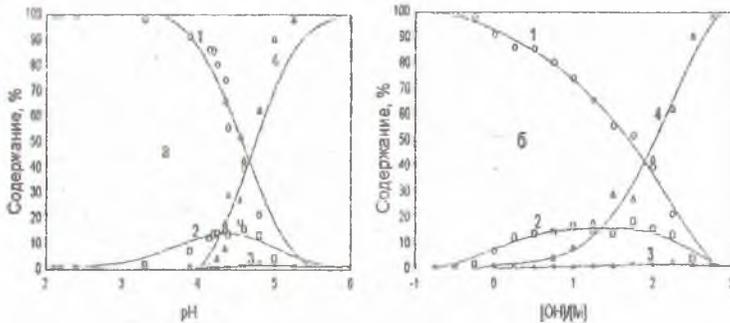
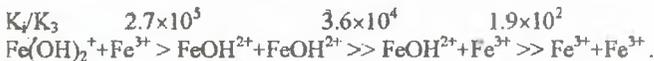
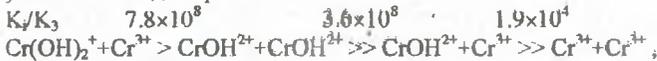


Рис.1. Распределение различных форм алюминия(III) в зависимости от рН (а) и от $[OH^-]/[M^{3+}]$ (б): $Al(H_2O)_6^{3+}$ (1); $AlOH(H_2O)_5^{2+}$ (2); $Al(OH)_2(H_2O)_4^+$ (3); полиядерные формы (4).

Аналогичным образом получены диаграммы распределения различных форм ионов для индивидуальных систем на основе хрома(III) и железа(III). Их анализ обосновал отсутствие принципиального отличия при полиядерном гидролизе алюминия(III), хрома(III) и железа(III). При полиядерном гидролизе Cr(III) доля ионов $CrOH^{2+}$ также достигает $\approx 15\%$ и мало изменяется в интервале рН 3.3-4.2 при увеличении доли полиядерных форм. Полученные спектрофотометрически и потенциометрически данные показали, что в интервале рН 3.3-3.5 при $[OH^-]/[M^{3+}] = 0.75-1.25$ образуются устойчивые димеры состава $Cr_2(OH)_2^{4+}$. По диаграммам распределения форм хрома(III) при рН=3.3 и железа(III) при рН=2.2 получены следующие ряды термодинамической устойчивости димеров:

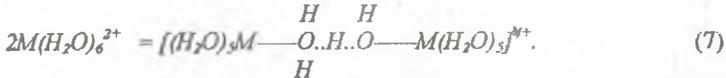


Совокупность данных приводит к единому ряду устойчивости гидроксодимеров трехзарядных ионов металлов:



в котором суммарный заряд взаимодействующих ионов увеличивается слева направо. Термодинамическая вероятность объединения моноядерных форм гидролизующихся ионов металлов в гидроксодимеры связана непосредственно с их электростатическим отталкиванием. В случае одинакового суммарного заряда взаимодействующих ионов определяющим является вероятность пространственной ориентации ионов для образования двух гидроксильных мостиков.

Анализ полученного распределения различных форм меди (рис.2) свидетельствует о том, что до значения $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}] = 0.0$ (рН=4.1) медь(II) находится в виде акваионов (кривая 1). При этих значениях $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}]$ и рН начинают образовываться полиядерные частицы меди(II) (кривая 2) с одновременным снижением доли акваионов меди(II).Mono- и дигидроксоформы меди(II) практически не образуются до полного ее осаждения. Диаграммы распределения различных форм никеля(II) оказались аналогичными диаграммам распределения ионов меди(II). Полученные диаграммы распределения в совокупности с кинетическими исследованиями показывают, что полиядерные частицы двухзарядных катионов 3d-металлов образуются непосредственно из акваионов вследствие меньших электростатических и пространственных затруднений. Первоначальным актом является образование комплексов с водородными мостиками:



Образующаяся структура с водородными связями является несимметричной, а протоны, принимающие участие в образовании мостика, испытывают электростатическое отталкивание от двух ионов металлов. При увеличении рН один из этих протонов легко отщепляется от промежуточного комплекса, а затем отщепляется и молекула воды. В результате образуется полиядерный гидроксокомплекс. С появлением новой фазы процесс образования полиядерных частиц смещается вправо и при небольших значениях $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{n+}]$ образуется осадок.

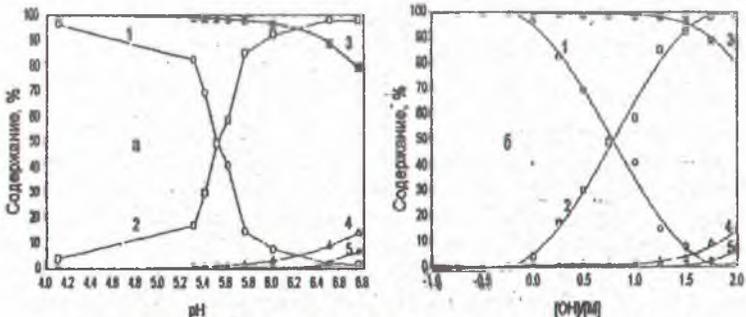


Рис.2. Распределение комплексных форм в системе $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ в зависимости от рН (а) и $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}]$ (б): $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (1,3), $\text{CuOH}(\text{H}_2\text{O})_5^+$ (4), $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (5), полиядерные формы (2) с учетом (1) и без учета полиядерного комплексобразования (3,4,5).

Сравнение полученных на основании диализа диаграмм распределения форм алюминия(III) и меди(II) в системе $Al(III)-Cu(II)-NO_3^- - H_2O$ (рис.3) с диаграммами распределения их в индивидуальных растворах (рис.1 и рис.2) показало, что для алюминия значения pH начала образования полиядерных гидроксокомплексов практически совпадают, причем комплекс $Al(OH)(H_2O)_4^{2+}$ в обоих случаях играет решающую роль на начальном этапе полимеризации. Дигидроксокомплекс алюминия(III) выполняет определяющую роль при включении ионов Cu^{2+} в состав гидроксополимеров.

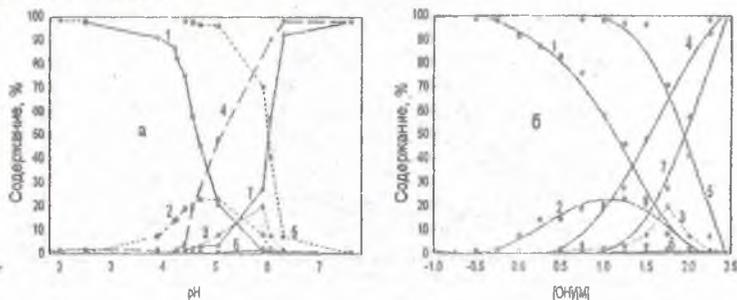
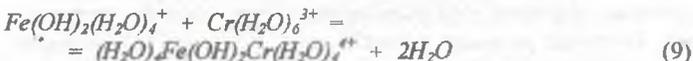
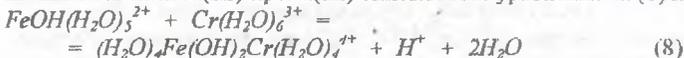


Рис.3. Распределение различных форм алюминия(III) и меди(II) в зависимости от pH (а) и $[OH^-]/[M^{n+}]$ (б): Al^{3+} (1); $Al(OH)^{2+}$ (2); $Al(OH)_2^+$ (3); полиядерные формы алюминия(III) (4); Cu^{2+} (5); $CuOH^+$ (6); полиядерные формы меди(II) (7).

Из приведенной на рис.4 диаграммы распределения различных форм ионов Cr(III) и Fe(III) в зависимости от pH при их совместном присутствии следует, что при $pH=2.2$ образование гетероядерных гидроксокомплексов железа(III)-хрома(III) описывается уравнениями (8) и (9):



Используя равновесные значения концентраций указанных форм ионов металлов при $pH = 2.2$ было получено, что $K_9 = 2.4 \cdot 10^3 K_8$. Вероятность объединения моноядерных форм в гетероядерные гидроксополимеры в рассматриваемой системе уменьшается в ряду:



Данный ряд полностью соответствует ряду вероятности объединения форм ионов металлов при образовании гомогидроксополимеров. На основе диаграммы 4 при указанном выше значении pH рассчитаны константы равновесия реакций образования гомо- ($K_{гн}$) и гетероядерных ($K_{гг}$) димеров ($K_{гн} = 3.33$; $K_{гг} = 6.53$), свидетельствующие о повышенной

стабильности гетероядерных гидроксодимеров железа(III)-хрома(III) по сравнению с их гомоядерными аналогами.

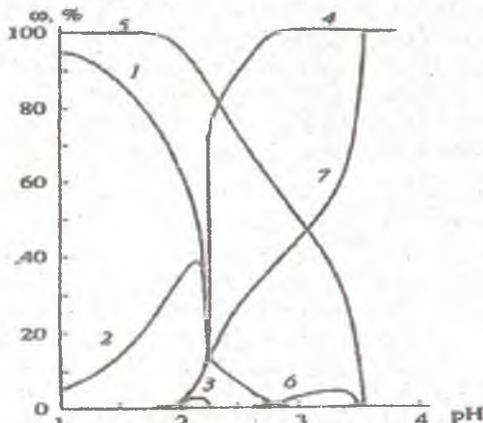


Рис. 4. Распределение различных форм железа(III) и хрома(III) в системе Fe^{3+} - Cr^{3+} - NO_3^- - H_2O зависимости от pH: Fe^{3+} (1); FeOH^{2+} (2); $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ (3); $\text{Fe}(\text{III})$ в составе полиядерных форм (4); Cr^{3+} (5); CrOH^{2+} (6); $\text{Cr}(\text{III})$ в составе полиядерных форм (7).

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПРОЦЕССА ПОЛИАДЕРНОГО ГИДРОЛИЗА

Потенциометрическое изучение кинетики процесса гидролиза в нитратных растворах Al^{3+} , Cr^{3+} и Al^{3+} - Cr^{3+} с отношением $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{3+}]=1.0$ (рис.5) показало, что величина pH в один и тот же момент времени в системе Al^{3+} - Cr^{3+} - NO_3^- - H_2O меньше значения pH в соответствующих индивидуальных растворах. Это свидетельствует об ускорении процесса гидролиза при образовании гетероядерного гидроксокомплекса. В случае раствора хрома(III) при $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{3+}]>2$ выпадает осадок, т.е. кривая 5 на рис.6 характеризует раствор, насыщенный по отношению к полиядерным частицам хрома(III). В растворе с $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{3+}]=1$ в первые минуты после добавления щелочи оптическая плотность намного больше, чем в растворе с максимальным содержанием полиядерных частиц (кривая 5), что связано с образованием при добавлении в раствор NaOH промежуточных комплексов с водородными связями. Зависимость оптической плотности от времени для систем $\text{Cr}(\text{III})$ и $\text{Al}(\text{III})$ - $\text{Cr}(\text{III})$ показывает, что время разрушения этих частиц значительно уменьшается в случае гетероядерных комплексов.

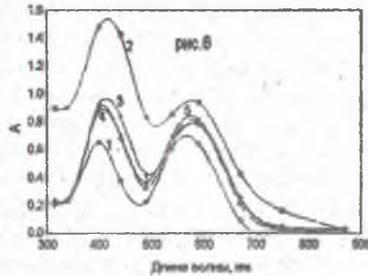
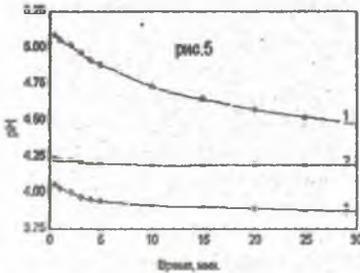
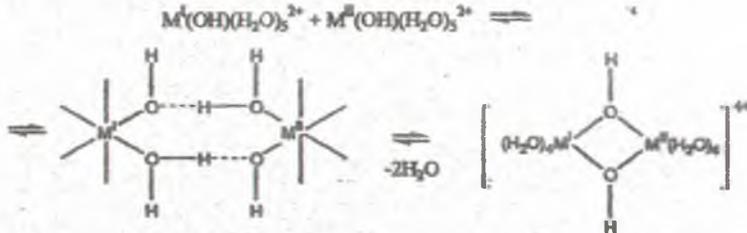


Рис.5. Зависимость pH от времени для нитратных систем: Cr^{3+} (1), Al^{3+} (2), $\text{Al}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ (3) ($[\text{OH}^-]/[\text{M}^{3+}]=1.0$).

Рис.6. Спектры нитратных растворов хрома(III) при $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{3+}]=1$ через 7 сут. (1); $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{3+}]=1$ через 10мин. (2), 1час (3), 7сут.(4); $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{3+}]=2$ через 7сут.(5).

Анализ полученных по данным диализа диаграмм распределения и кинетических зависимостей по гетероядерному гидролизу $\text{Al}(\text{III})$ с трехзарядными ионами 3d-металлов указал на то, что при небольшом различии в способности к моноядерному гидролизу образовавшиеся гидрокоформы более гидролизующегося иона M^I присоединяют аква-ионы менее гидролизующегося металла M^{II} с образованием в итоге гетероядерных димеров. При этом по аналогии с механизмом образования гомополиядерных гидроксокомплексов также формируются промежуточные комплексы с водородными связями, т.е.



За счет различия в кислотно-основных свойствах взаимодействующих ионов металлов и лабильности их комплексов указанные промежуточные частицы разрушаются с образованием гидроксополимера значительно быстрее своего гомоядерного аналога (рис.5). Обратный процесс загорможен вследствие стабилизации образовавшейся циклической структуры гидроксильными мостиками. При значительном различии в способности ионов металлов к гидролизу, как в случае железа(III)-алюминия(III), на первом этапе процесса образуются гомополиядерные формы более гидролизующегося иона металла M^I . После достижения определенного значения pH в состав полимеров начинают включаться также менее гидролизующиеся ионы M^{II} .

НЕСТАБИЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС В СИСТЕМЕ Cu^{2+} - Ni^{2+} - NO_3^- - H_2O

Кинетическая кривая для системы Cu^{2+} - Ni^{2+} - NO_3^- - H_2O (рис.7) не является аддитивной по отношению к кинетическим кривым в индивидуальных растворах, что свидетельствует о взаимном влиянии ионов меди и никеля на процесс совместного гидролиза их в растворе. В равновесии с полиядерными формами Cu^{2+} и Ni^{2+} находятся практически только акваионы (рис.2). По изменению оптической плотности при длине волны, характерной для определенного акваиона, можно судить о переходе $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ в состав полиядерных форм и обратно. При длине волны $\lambda=400$ нм в растворе никеля наблюдается максимум оптической плотности, которого нет в растворе меди. Зависимость оптической плотности раствора над осадком от времени после добавления щелочи ($[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}]=0.5$) в системе Cu^{2+} - Ni^{2+} - NO_3^- - H_2O при $\lambda=400$ нм представлена на рис.8.

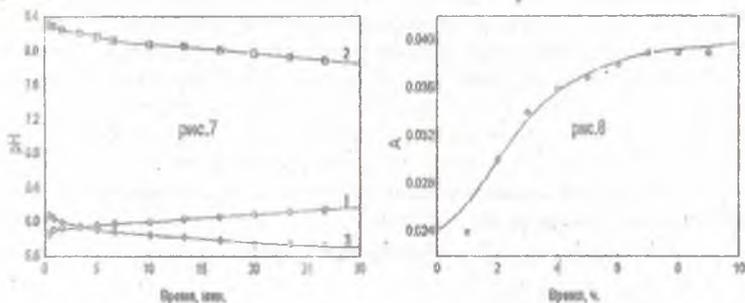


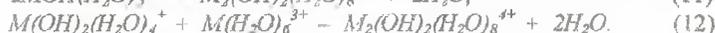
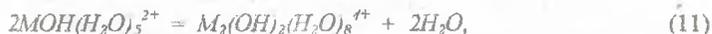
Рис.7. Зависимость pH от τ при мольном отношении $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}]=0.5$ для систем Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O (1), Ni^{2+} - NO_3^- - H_2O (2) и Cu^{2+} - Ni^{2+} - NO_3^- - H_2O (3).

Рис.8. Зависимость оптической плотности при $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}]=0.5$ от времени для системы Cu^{2+} - Ni^{2+} - NO_3^- - H_2O ($\lambda=400$ нм).

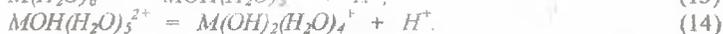
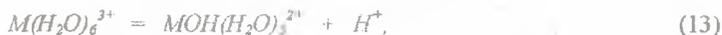
Увеличение оптической плотности с течением времени свидетельствует о вытеснении ионов $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ из образовавшегося на начальной стадии гидролиза осадка. Анализ полученных по данным диализа диаграмм распределения различных ионных форм $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$ показал, что в рассматриваемой системе в состоянии равновесия присутствуют две фракции гомополимеров. Тогда из рис.7 и 8 следует, что на начальной стадии гидролиза ионы никеля объединяются с ионами меди с образованием гетероядерных гидроксополимеров, которые разрушаются с течением времени. Этот вывод подтвержден потенциометрическим титрованием и вольтамперометрическими исследованиями.

ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ПОЛИЯДЕРНОГО ГИДРОЛИЗА АК(III) И НЕКОТОРЫХ 3d-МЕТАЛЛОВ

При образовании гомополи- и особенно гетероядерных гидроксокомплексов определить конкретную схему процесса сложно, а часто и невозможно из-за многообразия протекающих в растворе процессов. В этой связи для нахождения энергий активации указанных выше процессов мы модернизировали методику расчета с использованием коэффициентов трансформации. Моноядерные гидроксокомплексы объединяются между собой с образованием димеров в соответствии с уравнениями:



Поскольку в реакциях (11) и (12) потребляются ионы $M(OH)(H_2O)_5^{2+}$ и $M(OH)_2(H_2O)_4^{3+}$, то равновесия депротонирования соответствующих форм M^{3+} сдвигаются вправо:



Это приводит к уменьшению значения pH. Образованию одного гидроксолинейного мостика в гидроксополимере соответствует отщепление одного протона, что позволяет использовать зависимости $pH=f(\tau)$ для изучения кинетики процесса полиядерного гидроксокомплексообразования гидролизующихся ионов металлов.

По данным измерения pH во времени при различных температурах (рис. 9) определены коэффициенты трансформации для индивидуальных растворов Fe(III), Cr(III) и для двойной системы Fe(III)-Cr(III). Энергия активации процесса гидролиза Cr³⁺ составила 138.1±3.4 кДж/моль, в системе Fe³⁺-NO₃⁻-H₂O 205.7±4.2 кДж/моль, в системе Fe³⁺-Cr³⁺-NO₃⁻-H₂O E_a=135.1±2.5 кДж/моль. Сравнение E_a процесса образования гидроксополимеров в трех рассматриваемых системах показывает, что в нитратном растворе железа(III)-хрома(III) экспериментально полученное значение энергии активации образования полиядерных частиц на 36.7 кДж/моль меньше по сравнению с ее аддитивной величиной (171.8 кДж/моль) (рис. 10). Этот факт указывает на образование стабильного гетероядерного гидроксокомплекса.

* Эмигуэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. - М.: Высшая школа, 1969. - С. 51.

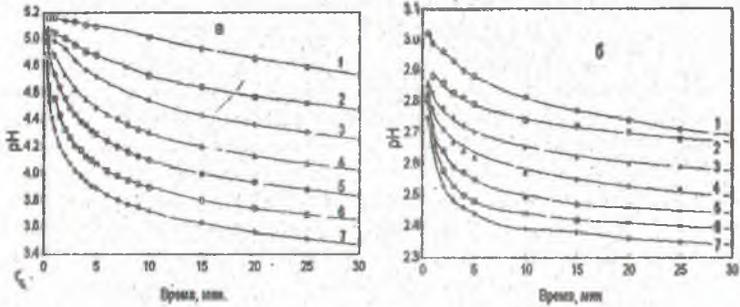


Рис.9. Зависимость pH от времени для системы $\text{Cr}^{3+}\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$ (а) и $\text{Cr}^{3+}\text{-Fe}^{3+}\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$ (б) при температуре 20°C (1), 25°C (2), 30°C (3), 35°C (4), 40°C (5), 45°C (6), 50°C (7).

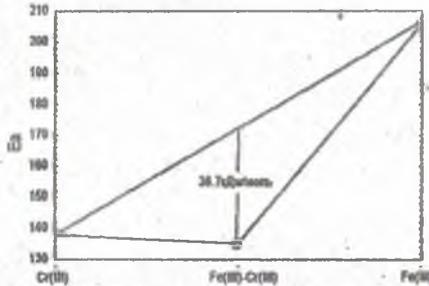


Рис.10. Зависимость энергии активации от состава раствора.

Полученные аналогично энергии активации процесса полядерного гидролиза ионов Co(II) , Ni(II) , Cu(II) и Zn(II) составили: 152.2 ± 2.4 кДж/моль для системы $\text{Co}^{2+}\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$, 146.5 ± 8.2 кДж/моль - для $\text{Ni}^{2+}\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$, 80.9 ± 5.4 кДж/моль для нитратного раствора меди(II) и 264.4 ± 28.9 кДж/моль для системы $\text{Zn}^{2+}\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$. По величине энергий активации рассматриваемые ионы металлов располагаются в ряду: $\text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ (рис.11), который согласуется с известным положением, что наличие у атома меди электронной конфигурации $3d^{10}4s^1$ вносит существенное изменение в его свойства. Зависимости радиуса ионов и теплот образования гидратированных ионов 3d-металлов от их порядкового номера (рис.12) указывают на их пропорциональную зависимость, причем наличие монотонность в изменении этих величин при переходе от Fe(II) к Ni(II) и Co(II) . Это послужило основанием для перехода от зависимости энергии активации полядерного гидролиза двухвалентных ионов 3d-металлов к оценке энергии активации того же процесса для ионов Fe(II) и Mn(II) , которые составили около 160 кДж/моль и

190 кДж/моль соответственно. При этом величина энергии активации гомоядерного гидролиза цинка(II) выступит тем предельным значением, которое обеспечивает образование стабильных гетероядерных гидроксокомплексов алюминия с трех- и двухзарядными ионами 3d-металлов, в то время как соответствующая величина гомоядерного гидролиза меди(II) выступает нижним критерием образования нестабильных гетероядерных гидроксокомплексов в растворах двухвалентных ионов 3d-металлов.

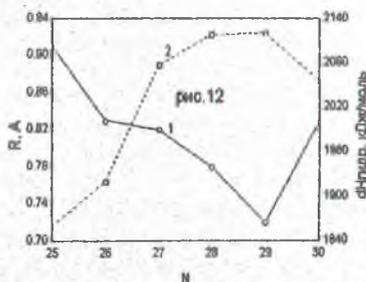
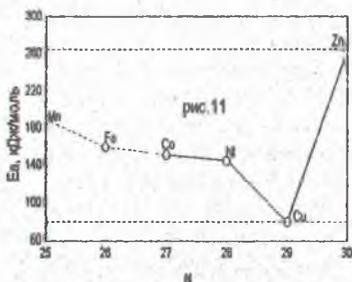


Рис.11. Зависимость энергии активации процесса полиядерного гидролиза двухзарядных ионов 3d-металлов от их порядкового номера.

Рис.12. Зависимость радиуса ионов (1) и теплот гидратации при 25°C (2) двухзарядных ионов 3d-металлов от их порядкового номера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны методические подходы стандартизации приготовления растворов, обработки данных метода диализа для получения диаграмм распределения комплексных ионов в различных растворах. Усовершенствован метод потенциометрии, обосновано применение вольт-амперометрии и обработки кинетических зависимостей при помощи коэффициентов трансформации для изучения гомополиядерного и гетероядерного гидроксильного комплексообразования в индивидуальных и бинарных растворах ионов различных металлов на основе измерения pH и оптической плотности. Сочетание этих методов впервые обеспечило возможность установления широкого спектра экспериментальных данных по гомополиядерному и гетероядерному гидроксильному комплексообразованию алюминия, трех- и двухвалентных ионов 3d-металлов и последних в бинарных растворах с алюминием(III), на основе которых решены задачи диссертации и достигнута поставленная цель [2-5,10].

2. На основе полученных и имеющихся литературных данных по коэффициентам диализа построены диаграммы распределения ионов в индивидуальных растворах алюминия(III), хрома(III), железа(III), никеля(II), меди(II) и в нитратных растворах двойных систем желе-

зо(III)-хром(III), алюминий(III)-железо(III), алюминий(III)-медь(II), никель(II)-медь(II) [1,3,4,9].

3. Разработаны кинетические модели гомоядерного гидроксильного комплексообразования в растворах трехвалентных ионов алюминия(III), скандия(III), хрома(III), железа(III) и двухвалентных ионов кобальта(II), никеля(II), меди(II) и цинка(II). Показано, что образование полиядерных частиц проходит через стадию образования промежуточного комплекса с водородными связями. Разработаны кинетические схемы гетероядерного гидроксильного комплексообразования в растворах двойных систем алюминия(III) с трехвалентными катионами скандия(III), хрома(III), железа(III), с двухвалентными катионами кобальта(II), никеля(II), меди(II), цинка(II) и в системе двухзарядных катионов медь(II)-никель(II). Обосновано, что за счет несимметричности промежуточного комплекса с водородными связями образование гетероядерных полимеров имеет кинетическое преимущество перед образованием их гомополиядерных аналогов [3-9,11-15].

4. Установлены ряды закономерного устойчивого образования гидроксодимеров алюминия(III), хрома(III), железа(III) и устойчивого образования димерных гетероядерных форм из моноядерных ионов. Все закономерности описываются единым рядом устойчивого образования димерных форм из моноядерных ионов. [4]

5. Потенциометрическим, спектральным и вольтамперометрическим методами впервые обнаружено и обосновано образование термодинамически нестабильных гетероядерных гидроксокомплексов в системе медь(II)-никель(II), образующихся в процессе гидролиза и разлагающихся во времени [9].

6. Получены энергии активации гомоядерного гидролиза в нитратных растворах хрома(III), железа(III), кобальта(II), никеля(II), меди(II), цинка(II) и гетероядерного гидроксокомплексообразования в системе железо(III)-хром(III), на основе которых оценены энергии активации гомополиядерного гидролиза железа(II) и марганца(II). Показано, что величина энергии активации гомоядерного гидролиза цинка(II) выступает предельным значением, обеспечивающим образование стабильных гетероядерных гидроксокомплексов алюминия с трех- и двухзарядными ионами 3d-металлов, а соответствующая величина энергии активации гомоядерного гидролиза меди(II) выступает нижним пределом при образовании нестабильных гетероядерных гидроксокомплексов в растворах двухвалентных ионов 3d-металлов. В результате показана перспектива к проведению дальнейших исследований кинетики процесса гидролиза катионов d-металлов с катионами 3d-металлов с образованием стабильных и нестабильных гетероядерных гидроксокомплексов [13].

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. M.N.Kopylovich, A.K.Baev, and A.A.Chernik. Reception of Ceramic Colors from Jointly Precipitated Hydroxides. // Processing and Handling of Powders and Dusts; Edited by T.P.Battle and H.Henein. - The Minerals, Metals & Materials Society, 1997.
2. M.N.Kopylovich, A.K.Baev, A.A.Chernik. Heteronuclear hydroxo complexes of Al(III), REM and some 3d-metals. // Catalysis today; Edited by Ch. Song. - Elsevier, 1998.
3. Копылович М.И., Радион Е.В., Баев А.К. Распределение различных форм алюминия(III) и меди(II) в растворах и схема процесса гетерополиядерного гидроксокомплексобразования. - Коорд. химия. 1995. Т.21. №1. с.66-71.
4. Копылович М.Н., Радион Е.В., Баев А.К. Схема процесса гетероядерного гидроксокомплексобразования в системах Fe(III)-Cr(III)-NO₃⁻-H₂O и Fe(III)-Al(III)-NO₃⁻-H₂O. - Журн. неорган. химии. 1995. Т.40. №6. с.1037-1041.
5. Копылович М.Н., Радион Е.В., Баев А.К. Механизм реакции гетерополиядерного гидроксокомплексобразования в системе Al³⁺-Cr³⁺-NO₃⁻-H₂O. - Коорд. химия. 1995. Т.21. №6. с.458-460.
6. Копылович М.Н., Баев А.К. Полиядерное гидроксокомплексобразование в системе Al(III)-Ce(III)-NO₃⁻-H₂O. - Журн. неорган. химии. 1995. Т.40. №10. с.1757-1760.
7. Копылович М.Н., Баев А.К. Полиядерное гидроксокомплексобразование ионов Al³⁺ и двухзарядных ионов 3d-металлов. - Коорд. химия. 1996. Т.22. №2. с.114-118.
8. Копылович М.Н., Баев А.К. Полиядерное гидроксокомплексобразование в системах Al³⁺-Sc³⁺-NO₃⁻-H₂O и Al³⁺-Fe³⁺-NO₃⁻-H₂O. - Коорд. химия. 1996. Т.22. №6. с.443-446.
9. Копылович М.Н., Баев А.К., Черник А.А. Совместный гидролиз солей Cu²⁺ и Ni²⁺ в нитратных растворах. - Журн. неорган. химии. 1996. Т.41. №10. с.1751-1756.
10. Копылович М.Н., Баев А.К., Чудновская О.Н. Полиядерные гидроксокомплексы редкоземельных элементов с алюминием(III). - Материалы, технологии, инструменты. 1997. №1. с.72-75.
11. Копылович М.Н., Баев А.К. Механизм реакции образования полиядерных гидроксокомплексов в системах Cr³⁺-NO₃⁻-H₂O и Al³⁺-Cr³⁺-NO₃⁻-H₂O. - Коорд. химия. 1997. Т.23. №3. с.197-200.
12. Копылович М.Н., Баев А.К. Полиядерное гидроксокомплексобразование алюминия(III) и двухзарядных ионов 3d-металлов. - Тез. докл. междунаrod. науч. конф. "Проблемы промышл. экологии и комплекс. утилизация отходов производства" 3-4 октября 1995г., Витебск. с.44-45.

13. Копылович М.Н., Баев А.К. Полиядерное гидроксокомплексообразование двухзарядных ионов 3d-металлов. - Тез. докл. VI Международ. конф. "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах" 10-12 октября 1995г., Иваново. с.8-35.
14. Копылович М.Н., Баев А.К. Схема процесса полиядерного гидроксокомплексообразования ионов алюминия(III) и некоторых 3d-металлов в нитратных средах. - Сборник тезисов докладов XVIII Чугаевского совещания по химии координационных соединений. 25-27 июня 1996г., Москва. с.68-69.
15. Копылович М.Н., Баев А.К. Полиядерные гидроксокомплексы редкоземельных элементов с железом (III) и алюминием(III). Тез. докл. Международ. симпозиума «Техника и технология экологически чистых химических производств», 21-23 октября 1996 г., Москва. С.37.

РЭЗЮМЕ

Капыловіч Максіміліян Мікаласвіч

«Кінетыка ўтварэння гомапол- і гетэраядзерных гідраксакомплексаў
алюмінію(III) з трох- і двухзаряднымі іонамі
3d-металаў»

Ключавыя словы: гідраксакомплексы, гідроліз, кінетыка, механізм.

Мэта работы: распрацоўка метадычнага падыходу да вывучэння кінетыкі гідралітычнай палімерызацыі і размеркавання розных формаў гідролізуемых іонаў металаў, выяўленне умоў існавання і схемы ўтварэння гетэраядзерных гідраксакомплексаў і абгрунтаванне механізма гома- і гетэраядзернага гідраксільнага комплексаўтварэння іонаў алюмінію(III) і некаторых 3d-металаў.

Распрацаваны метадыкі апрацоўкі вынікаў дзялізу і пабудаваны дыяграмы размеркавання комплексных іонаў вывучаемых металаў у індывідуальных растворах і двайных сістэмах. Выяўлены шэрагі тэрмадынамічнай верагоднасці ўтварэння гідраксадымераў алюмінію(III), хрома(III), жалеза(III) і ўстойлівага ўтварэння дымерных гетэраядзерных форм з монаядзерных іонаў. Распрацаваны і прапанаваны кінетычныя мадэлі гома- і гетэраядзернага гідраксільнага комплексаўтварэння ў растворах трохвалентных і двухвалентных іонаў

Выяўлена і абгрунтавана ўтварэнне тэрмадынамічна нестабільных гетэраядзерных гідраксакомплексаў у сістэме медзь(II)-нікель(II), утвараючыся ў працэсе гідролізу і разлагаючыся з цягам часу.

Атрыманы энергіі актывацыі гомаядзернага гідролізу ў нітратных растворах хрома(III), жалеза(III), кобальту(II), нікелю(II), медзі(II), цынку(II) і гетэраядзернага гідроксакомплексаўтварэння ў сістэме жалеза(III)-хром(III), на падставе якіх ацэнены энергіі актывацыі гомаполядзернага гідролізу жалеза(II) і марганцу(II).

РЕЗЮМЕ

Копылов Ич Максимилиан Николаевич

«Кинетика образования гомополи- и гетероядерных гидроксокомплексов алюминия(III) с трех- и двухзарядными ионами 3d-металлов»

Ключевые слова: гидроксокомплексы, гидролиз, кинетика, механизм.

Цель работы: разработка методического подхода изучения кинетики гидролитической полимеризации и распределения различных форм гидролизующихся ионов металлов, установление условий существования и схемы образования гетероядерных гидроксокомплексов и обоснование механизма гомо- и гетероядерного гидроксильного комплексобразования ионов алюминия(III) и некоторых 3d-металлов.

Разработаны новые методики обработки результатов диализа и установлены диаграммы распределения комплексных ионов изучаемых металлов в индивидуальных растворах и в нитратных растворах двойных систем. Установлены ряды термодинамической устойчивости образования гидроксодимеров алюминия(III), хрома(III), железа(III) и вероятности образования димерных гетероядерных форм из моноядерных ионов. Разработаны и предложены кинетические модели гомо- и гетероядерного гидроксильного комплексобразования в растворах трехвалентных и двухвалентных ионов.

Обнаружено и обосновано образование термодинамически нестабильных гетероядерных гидроксокомплексов в системе медь(II)-никель(II), образующихся в процессе гидролиза и разлагающихся во времени.

Получены энергии активации гомоядерного гидролиза в нитратных растворах хрома(III), железа(III), кобальта(II), никеля(II), меди(II), цинка(II) и гетероядерного гидроксокомплексобразования в системе железо(III)-хром(III), на основе которых оценены энергии активации гомополиядерного гидролиза железа(II) и марганца(II).

SUMMARY

Kopylovich Maximilian Nikolaevich

«Kinetics of homopoly- and heteronuclear hydroxo complex formation of aluminium(III) with three and two-charged ions of 3d-metals»

Key words: hydroxo complexes, hydrolysis, kinetics, mechanism.

Purpose of work: development of the methodical approach to study of kinetics of hydrolytic polymerization and distributions of the various forms of hydrolysed metal ions, establishment of the scheme of formation and conditions of existence of heteronuclear hydroxo complexes and substantiation of the mechanism of homo- and heteronuclear hydroxyl complexation of aluminium(III) and some 3d-metal ions.

Techniques of dialysis data processing method to obtain the distribution diagrams of complex ions and processing of kinetic dependences are developed for study of homopolynuclear and heteronuclear hydroxyl complexation. The distribution diagrams of complex ions of investigated metals are received. Numbers of regular steady formation of hydroxo dimers of aluminium(III), chromium(III), iron(III) and steady formation of the heteronuclear forms from mononuclear ions are established. Kinetic models of homo and heteronuclear hydroxo complexation in solutions of three-valent and two-valent ions are developed.

It is found out the formation of astable heteronuclear hydroxo complexes in Cu(II)-Ni(II) system which are formed during hydrolysis and decomposed in time. Activation energies of homonuclear hydrolysis in nitrate solutions of chromium(III), iron(III), cobalt(II), nickel(II), copper(II), zinc(II) and heteronuclear hydroxo complexation in iron(III)-chromium(III) system are received.



Копылович Максимиллан Николаевич

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ГОМОПОЛИ- И ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ
ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ АЛЮМИНИЯ(III) С ТРЕХ- И
ДВУХЗАРЯДНЫМИ ИОНАМИ 3d-МЕТАЛЛОВ

Подписано в печать 25.09.98. Формат 60x84 1/16. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,3. Усл. кр.-от. 1,3. Уч. изд. л. 1,1.

Тираж 100 экз. Заказ 386.

Белорусский государственный технологический университет
220630, Минск, ул.Свердлова, 13а

Отпечатано на ротапринте Белорусского государственного
технологического университета.
220630, Минск, ул.Свердлова, 13