

УДК 541.49:546.492:546.711

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

Методами потенциометрического титрования и диализа изучен процесс гидролиза в системе $Al^{3+} - Mn^{2+} - NO_3^- - H_2O$ при концентрациях ионов металлов 0,01 моль/л, мольном отношении $Al^{3+} : Mn^{2+} = 1 : 1$, ионной силе 0,3 моль/л ($NaNO_3$), температуре $(25 \pm 0,1)^\circ C$ в интервале значений pH от 1,7 до 4,0. Рассчитано распределение различных аква- и гидроксокомплексов Al (III) и Mn (II) в зависимости от значения pH раствора в области, предшествующей выпадению гидроксидных осадков. Установлено, что ионы Al (III) образуют гомополиядерные гидроксокомплексы, а гетерополиядерных гидроксокомплексов Al (III) и Mn (II) не обнаружено.

The hydrolysis processes in the system $Al^{3+} - Mn^{2+} - NO_3^- - H_2O$ have been investigated by potentiometric titration and dialysis methods. The experimental data have been obtained under following conditions: metal ions concentration – 0,01 mol/l, molar ratio $Al^{3+} : Mn^{2+} = 1 : 1$, ionic strength – 0,3 mol/l ($NaNO_3$), temperature – $(25 \pm 0,1)^\circ C$, pH-range – 1,7–4,0. The distribution of different Al (III) and Mn (II) forms upon pH value has been calculated upon experimental data. It has been established that Al (III) and Mn (II) not form heteronuclear hydroxocomplexes.

Введение. При гидролизе ионов Al^{3+} происходит образование полиядерных гидроксокомплексов, а в системах $Fe^{3+} - Al^{3+} - NO_3^- - H_2O$ и $Cr^{3+} - Al^{3+} - NO_3^- - H_2O$ образуются гетерополиядерные гидроксокомплексы [1–3]. Ион алюминия (III) образует гетерополиядерные гидроксокомплексы с ионами ртути (II) и цинка (II) [4, 5] и не вступает во взаимодействие с ионами кадмия (II) и кобальта (II) [4, 6]. Изучение гидролитического взаимодействия ионов Al^{3+} с ионами Mn^{2+} проводилось только методом потенциометрического титрования [7], поэтому целью настоящей работы является исследование гидролиза катионов в системе $Al^{3+} - Mn^{2+} - NO_3^- - H_2O$.

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 марганца (II), полученные растворением нитратов алюминия (II) и марганца (II) с добавлением азотной кислоты. Все реактивы имели квалификацию «х.ч.».

Измерения pH в процессе гидролиза проводили 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 марганца (II) в секциях диализатора выполня-

лось следующим образом: вначале определялась сумма ионов методом обратного комплексонометрического титрования солью меди (II) в присутствии индикатора ПАН. Затем к раствору добавляли кристаллический фторид натрия для маскировки иона Al^{3+} и титровали выделившийся трилон Б солью меди (II) в присутствии того же индикатора [8]. По результатам титрования определяли концентрацию Al^{3+} . Концентрацию иона Mn^{2+} рассчитывали по разности результатов титрования.

Растворы для исследований с различным мольным отношением $OH^- / \Sigma Me$ готовили из исходных растворов нитратов алюминия (III) и марганца (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 «–», если количество основания превышало суммарное количество металлов, – знаком «+». 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. Этого времени достаточно для установления равновесия [1, 2].

Поддерживались следующие условия проведения эксперимента: концентрация ионов металлов – 0,01 моль/л; мольное отношение

$Al^{3+} : Mn^{2+} = 1 : 1$; ионная сила – 0,3 моль/л ($NaNO_3$); температура – $(25 \pm 0,1)^\circ C$ с помощью воздушного 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 $Al^{3+} - Mn^{2+}$ (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, эта часть кривой не рассматривается. Вторая область кривой титрования отвечает титрованию кислотных форм алюминия (III) и марганца (II) и характеризуется наличием двух скачков. Первый из них при отношении $OH / \Sigma Me = 1,5$ соответствует нейтрализации алюминия (III). Следующий происходит при отношении $OH / \Sigma Me = 2,5$. Судя по величине pH, его можно отнести к нейтрализации ионов марганца (II). Скачков, отвечающих нейтрализации каких-либо других гидроксоформ, не обнаружено.

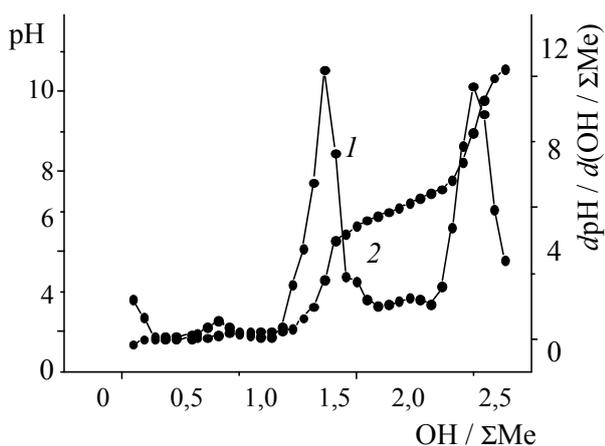


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования системы $Al^{3+} - Mn^{2+} - NO_3^- - H_2O$:

1 – интегральная; 2 – дифференциальная

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

Результаты исследований, проведенных с использованием метода диализа, представлены в таблице, где приведены равновесные значения pH растворов и коэффициенты диализа (d), которые были рассчитаны по формуле

$$d = \frac{c_{\phi}}{c_p},$$

где c_{ϕ} и c_p – концентрации иона металла в фоновой и рабочей ячейках соответственно.

Как следует из приведенных данных, коэффициенты диализа алюминия (III) при отношении $OH / \Sigma Me \geq 0$ начинают уменьшаться, что указывает на присутствие в растворе полиядерных комплексов алюминия (III).

Коэффициенты диализа Al (III) и Mn (II) в системе $Al^{3+} - Mn^{2+} - NO_3^- - H_2O$

OH / ΣMe	pH	$d(Al^{3+})$	$d(Mn^{2+})$
-1,0	1,72	1,00	1,00
-0,5	2,04	1,00	1,00
0	3,48	0,95	1,00
0,25	3,57	0,79	1,00
0,5	3,64	0,64	1,00
0,75	3,70	0,45	1,00
1,0	3,81	0,30	1,00
1,25	4,00	0,10	1,00

Коэффициенты диализа марганца (II) в этих условиях равны 1. По литературным данным образование полиядерных комплексов алюминия (III) начинается при $pH > 4,2$ [9]. По результатам, полученным в настоящей работе, полиядерные комплексы алюминия (III) в системе $Al^{3+} - Mn^{2+} - NO_3^- - H_2O$ образуются уже при $pH \geq 3,5$. Марганец (II) при данном значении pH не образует полиядерных гидроксокомплексов. Таким образом, можно сделать вывод об отсутствии гетерополиядерного гидроксокомплексобразования в системе $Al^{3+} - Mn^{2+} - NO_3^- - H_2O$. Вместе с тем необходимо отметить усиление гидролиза иона алюминия (III). Образование осадка в приготовленных растворах не происходило.

Молярные концентрации моноядерных (c_m) и полиядерных (c_n) форм рассчитывали по уравнению [3]:

$$d = \frac{0,5c_m}{c_n + 0,5c_m},$$

где d – коэффициент диализа; $c_m + c_n = 0,01$ моль/л.

Разделив числитель и знаменатель в этой формуле на общую концентрацию металла в системе, можно найти молярную долю данной формы в растворе ω . Поскольку $\omega_m + \omega_n = 1$, то доля полиядерных форм в растворе равна

$$\omega_n = \frac{1-d}{1+d}.$$

Посредством данного уравнения на основании полученных данных была вычислена молярная доля полиядерных гидроксокомплексов (ω_n) алюминия (III) и марганца (II).

На основании уравнений материального баланса был проведен расчет содержания моноядерных

комплексов алюминия (III) и марганца (II), для которого использовались константы гидролиза [9, 10]: $pK_1 = 4,0$; $pK_2 = 5,7$ для алюминия (III) и $pK_1 = 9,4$; $pK_2 = 9,6$ для марганца (II). Расчеты показали, что в условиях эксперимента доля моноядерных комплексов марганца (II) пренебрежимо мала по сравнению с долей аквакомплексов, поэтому на рис. 2 приведены только результаты расчетов для форм алюминия (III). При увеличении отношения $OH / \Sigma Me$ происходит постепенное снижение доли аквакомплексов алюминия (III). Доля моноядерных гидроксоформ вначале возрастает, а затем уменьшается. Доля полиядерных форм быстро увеличивается и доходит до 70%, что совпадает с результатами работ [4, 5].

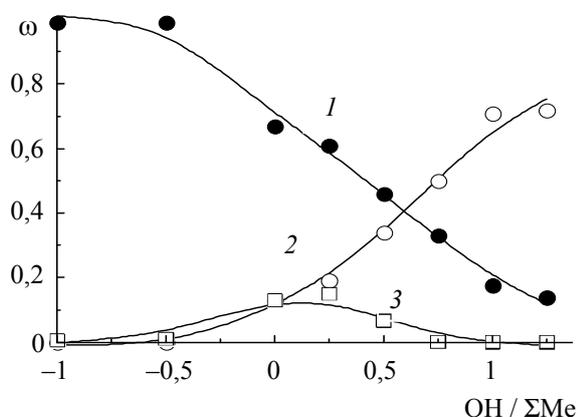


Рис. 2. Распределение комплексных форм в системе $Al^{3+} - Mn^{2+} - NO_3^- - H_2O$:
1 – $Al(H_2O)_6^{3+}$; 2 – полиядерные комплексы Al^{3+} ;
3 – $AlOH(H_2O)_5^{2+}$

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что в системе $Al^{3+} - Mn^{2+} - NO_3^- - H_2O$ при гидролизе образуются только полиядерные комплексы алюминия (III), а ионы Mn^{2+} в реакцию с полиядерными комплексами алюминия (III) не вступают и гетерополиядерных гидроксокомплексов не образуют.

Таким образом, в рамках одной методики изучено шесть систем, включающих ионы алюминия (III) с двухзарядными катионами. Это системы $Al^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$ [11], $Al^{3+} - Hg^{2+} - NO_3^- - H_2O$, $Al^{3+} - Cd^{2+} - NO_3^- - H_2O$ [4], $Al^{3+} - Zn^{2+} - NO_3^- - H_2O$ [5], $Al^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$ [6] и система $Al^{3+} - Mn^{2+} - NO_3^- - H_2O$, описанная в данной работе. В двух из них: $Al^{3+} - Hg^{2+} - NO_3^- - H_2O$ и $Al^{3+} - Zn^{2+} - NO_3^- - H_2O$ установлено образование гетерополиядерных гидроксокомплексов. В четырех других, напротив, в процессе гидролиза образовывались только полиядерные формы алюминия (III).

Заключение. Методами диализа и потенциометрического титрования установлено, что

в системе $Al^{3+} - Mn^{2+} - NO_3^- - H_2O$ 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 // Вест. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 1994. – № 3. – С. 9–14.
2. Радион, Е. В. Гетероядерное гидроксильное комплексообразование в системе $Al(III) - Cr(III) - NO_3^- - H_2O$ / Е. В. Радион, Т. Л. Залевская, А. К. Баев // Вест. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 1994. – № 4. – С. 5–8.
3. Копылович, М. Н. Схема процесса гетероядерного гидроксокомплексообразования в системах $Al(III) - Cr(III) - NO_3^- - H_2O$ и $Al(III) - Fe(III) - NO_3^- - H_2O$ / 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 $Al^{3+} - Hg^{2+} - NO_3^- - H_2O$ и $Al^{3+} - Cd^{2+} - NO_3^- - H_2O$ / А. Е. Соколовский, Е. В. Радион // ЖПХ. – 2009. – Т. 82, вып. 1. – С. 165–167.
5. Соколовский, А. Е. Гидроксокомплексообразование в системе $Al^{3+} - Zn^{2+} - NO_3^- - H_2O$ / А. Е. Соколовский, Е. В. Радион // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 115–117.
6. Соколовский, А. Е. Гидроксокомплексообразование в системе $Al^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$ / А. Е. Соколовский, Е. В. Радион // Труды БГТУ. – 2011. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 34–36.
7. Радион, Е. В. Гетероядерные гидроксокомплексы алюминия (III) и 3d-металлов: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Е. В. Радион; Институт химии неорганических растворов. – Иваново, 1990. – 20 с.
8. Шварценбах, Г. Комплексометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970. – 264 с.
9. Давыдов, Ю. П. Состояние радионуклидов в растворах / Ю. П. Давыдов. – Минск: Наука і тэхніка, 1978. – 223 с.
10. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
11. Соколовский, А. Е. Гидроксокомплексообразование в системах $Al^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$ и $Fe^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$ / А. Е. Соколовский, Е. В. Радион // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 14–16.

Поступила 03.03.2012