

УДК 541.49:546.492:546.47

А. Е. Соколовский, доцент (БГТУ); Е. В. Радион, доцент (БГТУ)

ГИДРОКСОКОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ

Методами потенциометрического титрования и диализа изучен процесс гидролиза в системе $\text{Al}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$. Рассчитано распределение различных форм Al (III) и Zn (II). Установлено, что Al (III) и Zn (II) образуют гетероядерный гидроксокомплекс.

The hydrolysis processes in the system $\text{Al}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ have been investigated by potentiometric titration and dialysis methods. The distribution of different Al (III) and Zn (II) forms has been calculated upon experimental data. It has been established that Al (III) and Zn (II) form heteronuclear hydroxocomplexes.

Введение. Известно, что при гидролизе ионов Al^{3+} происходит образование полиядерных гидроксокомплексов [1, 2], а в системах $\text{Fe}^{3+} - \text{Al}^{3+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ – гетерополиядерного гидроксокомплекса [3]. Ион алюминия (III) образует гетерополиядерный гидроксокомплекс с ионом ртути (II) и не вступает во взаимодействие с ионом кадмия (II) [4]. Изучение гидролитического взаимодействия ионов Al^{3+} с ионами Zn^{2+} проводилось только методом потенциометрического титрования [5] и был сделан вывод о возможности существования в данной системе гетерополиядерных гидроксокомплексов, однако одних результатов потенциометрического титрования недостаточно для полного заключения. Поэтому целью настоящей работы является исследование гидролиза катионов в системе $\text{Al}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$. 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 цинка (II), полученные растворением нитратов алюминия (II) и цинка (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 цинка (II) в секциях диализатора выполнялось следующим образом: вначале титровалась 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 определяли концентрацию Al^{3+} методом обратного комплексонометрического титрования солью меди (II) в присутствии того же индикатора [6]. Концентрацию иона Zn^{2+} рассчитывали по разности результатов титрования.

Растворы для исследований с различным мольным отношением $\text{OH}^- / \Sigma\text{Me}$ готовили из исходных растворов нитратов алюминия (III) и цинка (II), в которых определяли концентрации ионов металлов. На основании полученных результатов рассчитывали количество KOH, необходимое для нейтрализации свободной кислоты и установления определенного отношения $\text{OH}^- / \Sigma\text{Me}$, 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 $\text{OH}^- / \Sigma\text{Me}$ обозначали знаком «минус». После термостатирования при температуре 25°C к растворам добавляли дистиллированную воду до необходимого объема. Приготовленные растворы выдерживали в термостате при температуре 25°C в течение 7 сут для установления равновесия.

Поддерживались следующие условия проведения эксперимента: концентрация ионов металлов – 0,01 моль/л; мольное отношение $\text{Al}^{3+} : \text{Zn}^{2+} = 1 : 1$; ионная сила – 0,3 моль/л (NaNO_3); температура $(25 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ с помощью воздушного термостата. Определение pH растворов проводили через 7 сут после приготовления. При отношении $\text{OH}^- / \Sigma\text{Me} > 1,0$ в растворах наблюдалась опалесценция, а при еще больших значениях происходило образование осадка. Поэтому перед заполнением диализатора растворы фильтровали и определяли в них остаточные концентрации ионов, а также долю ионов, перешедших в гидроксидный осадок.

Кривая титрования раствора $\text{Al}^{3+} - \text{Zn}^{2+}$ (рис. 1) содержит две области. Первая область в

интервале рН 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) – цинка (II), эта часть кривой была отброшена. Вторая область кривой титрования отвечает титрованию кислотных форм алюминия (III) – цинка (II) и характеризуются наличием двух скачков. Первый скачок при отношении $\text{OH} / \Sigma\text{Me} = 1,5$ соответствует нейтрализации алюминия (III). При отношении $\text{OH} / \Sigma\text{Me} = 2,5$ происходит второй скачок. Судя по величине рН, его можно отнести к нейтрализации ионов цинка (II). В отличие от данных работы [5] скачков, отвечающих нейтрализации каких-либо других гидроксоформ, не обнаружено.

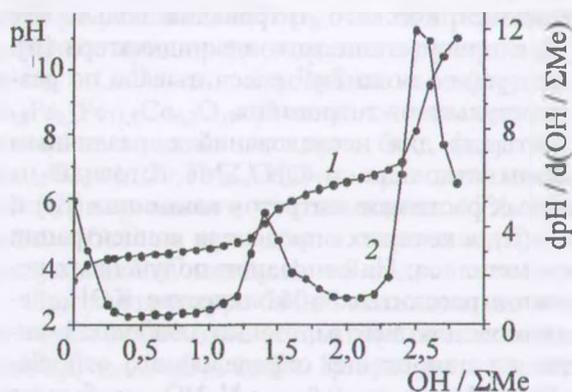


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования системы $\text{Al}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$:
1 – интегральная; 2 – дифференциальная

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

Результаты исследований методом диализа представлены в таблице. Здесь приведены равновесные рН 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.

В таблице указаны коэффициенты диализа алюминия (III) и цинка (II) и равновесные рН растворов.

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 цинка (II) в этих условиях равны нулю. Однако при отношении $\text{OH} / \Sigma\text{Me} > 0,5$ они начинают уменьшаться, что указывает на образо-

вание полиядерных комплексов. По литературным данным, образование полиядерных комплексов алюминия (III) начинается при $\text{pH} > 4,2$ [7, 9]. По полученным результатам, в системе $\text{Al}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ полиядерные комплексы алюминия (III) образуются уже при $\text{pH} > 3$. С другой стороны, цинк (II) в индивидуальных растворах при данной концентрации не образует полиядерных гидроксокомплексов. Таким образом, можно сделать вывод об образовании в растворе системы $\text{Al}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ гетерополиядерных гидроксокомплексов. Одновременно необходимо отметить усиление гидролиза иона алюминия (III). Образование осадка в приготовленных растворах не происходило.

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

$\text{OH} / \Sigma\text{Me}$	рН	$d(\text{Al}^{3+})$	$d(\text{Zn}^{2+})$
-1,0	1,67	1,0	1,0
-0,5	1,76	1,0	1,0
0	3,01	0,96	1,0
0,25	3,51	0,85	1,0
0,5	3,61	0,755	0,98
0,75	3,67	0,52	0,88
1,0	4,08	0,20	0,54

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

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

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 цинка (II).

На основании уравнений материального баланса был проведен расчет содержания моноядерных комплексов алюминия (III) и цинка (II), для которого использовались константы гидролиза [7, 8]: $\text{p}K_1 = 4,0$; $\text{p}K_2 = 5,7$ для алюминия (III) и $\text{p}K_1 = 7,96$; $\text{p}K_2 = 8,94$ для цинка (II). Результаты расчетов приведены на рис. 2.

Из рис. 2 следует, что при образовании гетерополиядерных комплексов алюминия (III) и

цинка (II) доля ионов алюминия (III) в составе полиядерных образований существенно выше, чем цинка (II). При этом доля мооядерных комплексов алюминия (III) значительно меньше, чем аквакомплексов и полиядерных форм. Доля мооядерных комплексов цинка (II) пренебрежительно мала в сравнении с аквакомплексами и полиядерными формами. Это подтверждает предположение о взаимном усилении гидролиза при образовании полиядерных форм амфотерных металлов, сделанное в [5].

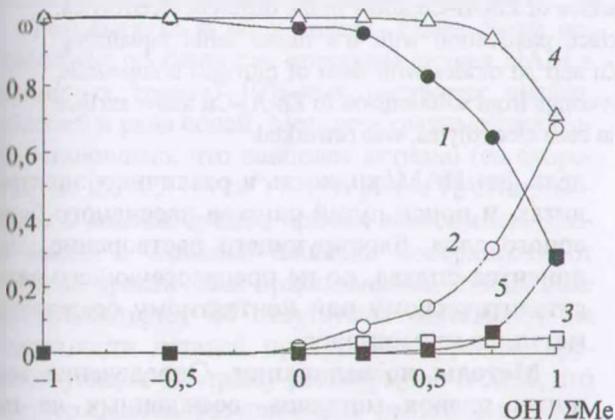


Рис. 2. Распределение комплексных форм в системе $Al^{3+} - Zn^{2+} - NO_3^- - H_2O$
 1 — $Al(H_2O)_6^{3+}$; 2 — полиядерные комплексы Al^{3+} ;
 3 — $AlOH(H_2O)_5^{2+}$; 4 — $Zn(H_2O)_6^{2+}$; 5 — полиядерные комплексы Zn^{2+}

С другой стороны, образование значительных количеств гетерополиядерных гидроксокомплексов должно было сказаться на кривой титрования, если бы процесс их образования протекал с участием протонов. Взаимодействие между полиядерными комплексами алюминия и аквакомплексами цинка, возможно, протекает с образованием гетерополиядерного комплекса со структурой, в которой продукты гидролиза ионов цинка (II) просто хаотично включаются в состав полиядерных гидроксокомплексов алюминия (III). Однако более вероятно, что при взаимодействии протекает образование связей $Al - O - Zn$ в составе гетероядерных гидроксокомплексов, которые являются прекурсорами образования осадка алюмината цинка (II).

В последние годы нами было изучено четыре системы, включающие ион алюминия (III) с двухзарядными катионами. Это системы $Al^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$ [9], $Al^{3+} - Hg^{2+} - NO_3^- - H_2O$, $Al^{3+} - Cd^{2+} - NO_3^- - H_2O$ [4] и система $Al^{3+} - Zn^{2+} - NO_3^- - H_2O$, 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 гетеро-полиядерных гидроксокомплексов. В двух других, напротив, в процессе гидролиза образовывались только полиядерные формы алюминия (III). Полученных результатов недостаточно для создания теоретических представлений. Поэтому целесообразны дальнейшие исследования систем, включающих алюминий (III) и 2d-металлы.

Заключение. Методами диализа и потенциометрического титрования установлено, что в системе $Al^{3+} - Zn^{2+} - NO_3^- - H_2O$ образуются гетерополиядерные гидроксокомплексы.

В системе наблюдается взаимное усиление гидролиза, что, вероятно, связано с амфотерностью обоих металлов.

Литература

1. Радион, Е. В. Гетероядерное гидроксильное комплексообразование алюминия (III) с железом (III) / Е. В. Радион, Т. Л. Залевская, А. К. Баев // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. — 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 // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. — 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. Радион, Е. В. Гетероядерные гидроксокомплексы алюминия (III) и 3d-металлов: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Е. В. Радион; ИХНР АН СССР. — Иваново. 1990. — 20 с.
6. Шварценбах, Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. — М.: Химия, 1970. — 264 с.
7. Давыдов, Ю. П. Состояние радионуклидов в растворах / Ю. П. Давыдов. — Минск: Наука и техника, 1978. — 223 с.
8. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. — М.: Химия, 1989. — 370 с.
9. Соколовский, А. Е. Гидроксокомплексообразование в системах $Al^{2+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$ и $Fe^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$ / А. Е. Соколовский, Е. В. Радион // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. — 2008. — Вып. XVI. — С. 14–16.

Поступила 31.03.2010