

УДК 541.124+541.49+542.938+546.62+546.76

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНОГО ГИДРОКСОКОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $Al^{3+}-Cr^{3+}-NO_3^- - H_2O$

© 1995 г. М. Н. Копылович, Е. В. Радион, А. К. Баев

Белорусский государственный технологический университет

Поступила в редакцию 25.07.94 г.

Методом потенциометрии исследован механизм процесса гидролиза в системах $Al^{3+}-NO_3^- - H_2O$, $Cr^{3+}-NO_3^- - H_2O$ и $Al^{3+}-Cr^{3+}-NO_3^- - H_2O$. Предложена схема реакции гетерополиядерного гидроксокомплексобразования.

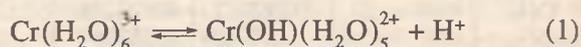
Сведения о кинетике процесса гетерополиядерного гидроксокомплексобразования малочисленны и отрывочны. Для комплекса, содержащего алюминий(III) и медь(II), показано [1], что его время жизни составляет несколько миллисекунд. Исследована кинетика гидролитического взаимодействия ионов железа(III) и ртути(II) [2]. В настоящей работе изучен механизм процесса гидролиза в системах $Al^{3+}-NO_3^- - H_2O$, $Cr^{3+}-NO_3^- - H_2O$ и $Al^{3+}-Cr^{3+}-NO_3^- - H_2O$.

Исследования проводили методом потенциометрии при помощи иономера ЭВ-74, соединенного с графопостроителем Н306; точность измерения составляла 0.01 ед. рН. В качестве измерительного электрода использовали стеклянный, в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный. В системе $Al^{3+}-Cr^{3+}-NO_3^- - H_2O$ мольное отношение $Al^{3+} : Cr^{3+}$ было равно 1 : 1, суммарная концентрация ионов металлов составляла 0.01 моль/л. Ионную силу поддерживали равной 0.5 ($NaNO_3$), температуру – $(16 \pm 1)^\circ C$.

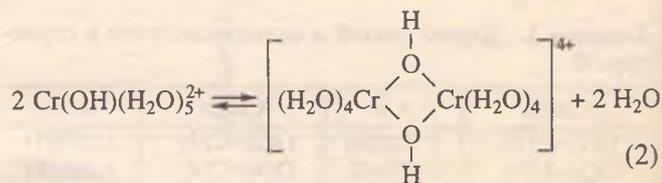
Растворы готовили следующим образом. При постоянном перемешивании в исходный 0.1 М раствор $M(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ в 0.1 М HNO_3 добавляли 1 М раствор $NaNO_3$ и воду в количестве, необходимом для поддержания постоянной ионной силы. Затем вводили определенное количество 0.2 М раствора $NaOH$ ¹. Одновременно с прибавлением щелочи измеряли рН; эксперимент проводили в течение 120 мин. Наибольшие изменения рН происходили на протяжении первых 30 мин, поэтому для обсуждения был выбран именно этот временной интервал.

¹ При частичной нейтрализации свободных протонов отношение $OH^- : M$ обозначали знаком “минус”.

В нитратных растворах хрома(III) при отношении $OH^- : Cr^{3+} = 1.0, 1.5, 2.0$ (рис. 1а) с течением времени происходит понижение рН, причем подкисление раствора усиливается с ростом отношения $OH^- : Cr^{3+}$. Это явление можно объяснить следующим образом. Депротонирование $Cr(H_2O)_6^{3+}$ при добавлении $NaOH$, приводящее к образованию моноядерных гидроксокомплексов, протекает практически мгновенно, как и любая реакция нейтрализации:



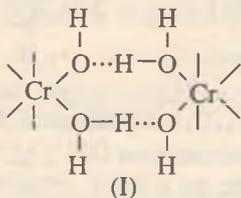
Процесс гидролитической поликонденсации связан с ориентацией моноядерных гидроксоформ в пространстве и удалением лигандов – молекул воды – из координационной сферы. Поскольку комплексы хрома(III) инертны, процесс отщепления координированной H_2O протекает достаточно медленно. Так как в реакции образования гидроксодимеров:



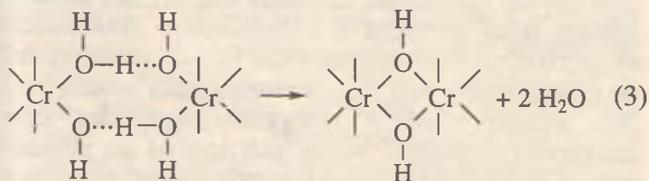
участвуют ионы $Cr(OH)(H_2O)_5^{2+}$, равновесие реакции (1) сдвигается вправо, что приводит к уменьшению рН. Следовательно, процесс полиядерного гидроксокомплексобразования связан с изменением рН во времени, что позволяет использовать зависимость $pH = f(\tau)$ для изучения кинетики гидролиза ионов металлов в растворах.

Для образования гидроксомостиков между ионами Cr^{3+} необходимо осуществление трех процессов: ориентации моноядерных гидроксокомплексов

отщепления воды из внутренней координационной сферы и образования донорно-акцепторной связи М-ОН. Согласованное во времени и пространстве протекание этих процессов предполагает существование промежуточного соединения. Им может быть комплекс с водородными связями:



Образование подобного комплекса железа(III) было показано в [3]. Затем, вероятно, происходит отщепление двух молекул воды и образуется устойчивая циклическая структура:



Изменение pH во времени для нитратных растворов алюминия(III) представлено на рис. 16. Для всех кривых, независимо от $\text{OH}^- : \text{Al}^{3+}$, характерно незначительное изменение pH во времени, что свидетельствует о быстром протекании гидролитических процессов и является следствием лабильности комплексных соединений алюминия(III).

В случае системы $\text{Al}^{3+} - \text{Cr}^{3+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ при отношении $\text{OH}^- : \text{M}^{3+} = -1.0$ и -0.5 кривые зависимости $\text{pH} = f(\tau)$ параллельны оси абсцисс (рис. 2, кривые 1, 2). При $\text{OH}^- : \text{M}^{3+} = 0$ (кривая 3) pH увеличивается во времени, что связано с протонированием депротонированных форм акваионов металлов [4]. При более высоких значениях $\text{OH}^- : \text{M}^{3+}$ происходит понижение pH растворов во времени (кривые 4 - 9).

Известно, что в растворах, содержащих алюминий(III) и хром(III), образуются гетерополиядерные гидроксокомплексы [5, 6]. Высказывается предположение [7], что реакция моногидроксокомплексов Al(III) с гидроксокомплексами хрома(III) энергетически более выгодна, чем реакция $2\text{Al}(\text{OH})^{2+} \rightarrow \text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$.

Рассмотрение гетерополиядерного гидроксокомплексобразования с большой степенью полимеризации представляет сложную задачу, поэтому ограничимся областью, где степень полимеризации минимальна. В нашем случае это система с отношением $\text{OH}^- : \text{M}^{3+} = 0.5$ (рис. 2, кривая 4). При pH, соответствующем данному отношению, во всех рассматриваемых системах уже образуются полиядерные гидроксокомплексы [6].

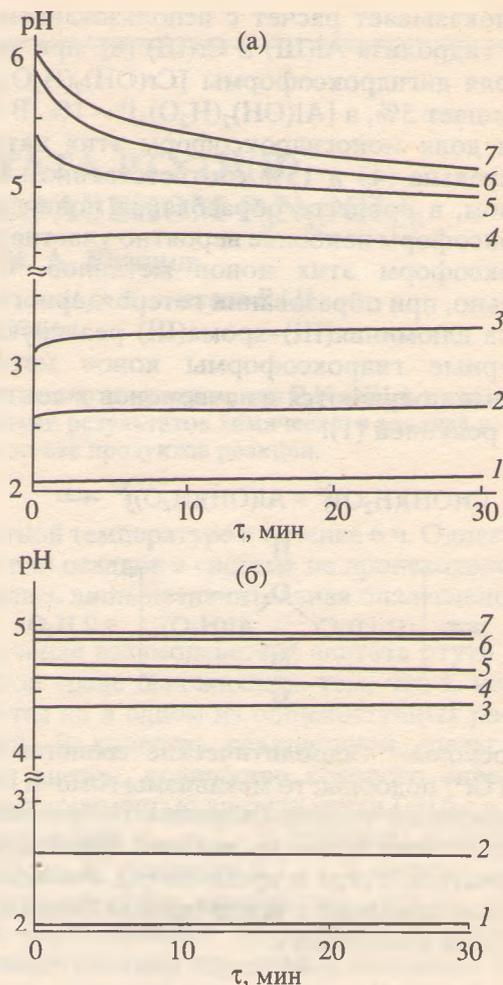


Рис. 1. Зависимость pH от τ для систем $\text{Cr}^{3+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{Al}^{3+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ (б) при мольном отношении $\text{OH}^- : \text{M}^{3+} = -1.0$ (1), -0.5 (2), 0 (3), 0.5 (4), 1.0 (5), 1.5 (6), 2.0 (7).

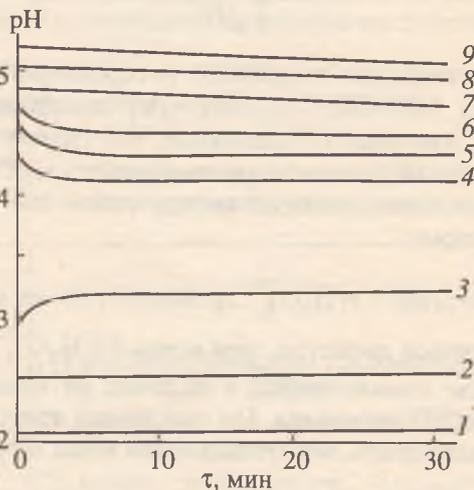
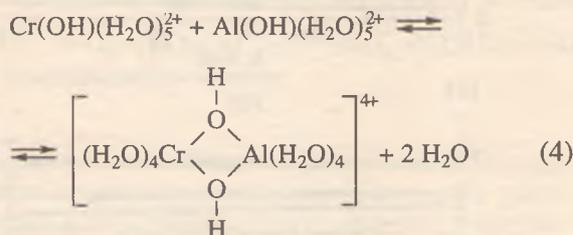
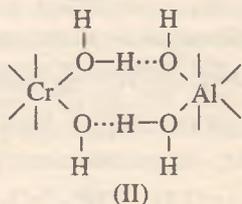


Рис. 2. Зависимость pH от τ для системы $\text{Al}^{3+} - \text{Cr}^{3+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ при мольном отношении $\text{OH}^- : \text{M}^{3+} = -1.0$ (1), -0.5 (2), 0 (3), 0.5 (4), 1.0 (5), 1.5 (6), 2.0 (7), 2.5 (8), 3.0 (9).

Как показывает расчет с использованием констант гидролиза Al(III) и Cr(III) [8], при данном pH доля дигидроксоформы $[\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ не превышает 3%, а $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ – 1%. В то же время доля моногидроксоформ этих катионов значительна (43 и 15% соответственно). Таким образом, в процессе образования полиядерных гидроксоформ наиболее вероятно участие моногидроксоформ этих ионов металлов. Следовательно, при образовании гетероядерного комплекса алюминия(III)–хрома(III) реагируют моноядерные гидроксоформы ионов металлов, которые получают из акваионов в соответствии с реакцией (1):



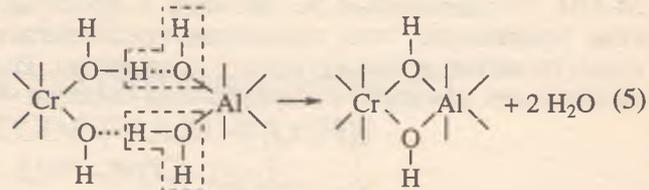
Поскольку гидролитические свойства ионов Al^{3+} и Cr^{3+} подобны, то механизмы гомо- и гетерополиядерного гидроксокомплексобразования с участием этих ионов не должны принципиально различаться. Тогда в процессе (4), очевидно, образуется комплекс с водородными связями, аналогичный комплексу I:



Существование подобного гетероядерного комплекса $\text{M}^{n+} \dots \text{OH} \dots \text{H}^+ \dots \text{OH} \dots \text{Fe}^{3+}$ предполагалось в [9]. Авторы [10] показали, что группу атомов $(\text{HO} \dots \text{H} \dots \text{OH})^-$ можно рассматривать как лиганд-мостик, связывающий между собой два различных атома.

Катионы $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ проявляют более сильные кислотные свойства, чем ионы $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, а комплексы алюминия(III) в отличие от комплексов хрома(III) лабильны. На основании этого можно предположить, что отщепление воды и образова-

ние гетероядерного комплекса происходит следующим образом:



Если сравнить pH растворов, содержащих алюминий(III), хром(III) и алюминий(III)–хром(III), при одинаковых отношениях $\text{OH}^- : \text{M}^{3+}$ в один и тот же момент времени, то можно отметить, что во всех случаях pH в системе $\text{Al}^{3+} - \text{Cr}^{3+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ меньше pH в индивидуальных растворах. Это свидетельствует об усилении процесса гидролиза при образовании гетероядерного гидроксокомплекса. В данном случае сочетание сильных кислотных свойств одного иона металла и лабильности комплексов второго облегчает отщепление H_2O от комплекса II по сравнению с его гомополиядерным аналогом I. Это делает процесс гетерополиядерного комплексообразования более выгодным по сравнению с гомополиядерным и объясняет усиление гидролиза в системе $\text{Al}^{3+} - \text{Cr}^{3+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ по сравнению с индивидуальными растворами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федотов М.А., Криворучко О.П., Головин А.В., Буянов Р.А. // Материалы III Всесоюз. совещ. "Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах". Л., 1983. С. 165.
2. Бакеев Т.Б. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Караганда: Ин-т органического синтеза и углекислотной химии, 1993. 24 с.
3. Якубов Х.М., Оффенгенден Е.Я., Исмаилова М.А. // Тез. докл. V Всесоюз. Менделеевской дискуссии. Л., 1978. С. 65.
4. Радион Е.В., Залевская Т.Л., Баев А.К. // Вестн АНБ. Сер. хим. наук. 1994. № 3. С. 9.
5. Санников Ю.И., Крылов Е.И., Виноградов В.М. // Журн. неорганической химии. 1967. Т. 12. № 10. С. 2651.
6. Радион Е.В., Залевская Т.Л., Баев А.К. // Вестн АНБ. Сер. хим. наук. 1994. № 4. С. 5.
7. Федотов М.А. // Журн. неорганической химии. 1993. Т. 38. № 11. С. 1849.
8. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
9. Давыдов Ю.П., Забродский В.Н., Торопов Н.Г., Иванова И.Н. // Вестн АН БССР. Сер. хим. наук. 1986. № 4. С. 3.
10. Monsted L., Monsted O., Springborg J. // Inorg. Chem. 1985. V. 24. No. 21. P. 3496.