

# ГИДРОКСОКОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ ХРОМА(III) С ИОНАМИ КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II), МЕДИ(II) И ЦИНКА(II) ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Шапорова Елена Анатольевна

кандидат химических наук, заведующий лабораторией  
ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований –  
Сосны» НАН Беларуси

# Цель работы

Определение механизма и условий формирования полиядерных гидроксокомплексов хрома(III), кобальта(II), никеля(II), меди(II) и цинка(II) при их совместном присутствии в водных растворах

## Объект исследования

Нитратные водные растворы  $\text{Cr}^{3+}-\text{M}^{2+}$  (где  $\text{M}^{2+} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ )

## Предмет исследования

Гомо- и гетеро- полиядерное гидроксильное комплексообразование в указанных системах

# Методы исследования

- ▶ Потенциометрия;
- ▶ Диализ;
- ▶ Потенциометрическое титрование.

Концентрации ионов металлов – 0,01 моль/л, ионная сила раствора  $I=0,5$ .

Соотношение катионов металлов в двойных системах соблюдалось 1:1.

Измерение pH осуществляли при термостатировании ( $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ) при  $T = 25^\circ\text{C}$  или в интервале температур 20–50°C с шагом 5°C на pH-метре-милливольтметре «pH-150» (точность измерений составляла 0.05 ед. pH). В качестве измерительного электрода использовали стеклянный марки ЭСЛ-15-11, в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный марки ЭВЛ-1М4, погрешность измерений pH составляла  $\pm 0.02$  единицы.

Диализ проводили с использованием мембранны ( $d_{\text{пор}}=2-4$  мкм), после установления равновесия (через 7 сут.)

# Зависимость pH от времени для нитратных водных растворов $\text{Cr}^{3+}$ (1), $\text{Co}^{2+}$ (2), $\text{Cr}^{3+}-\text{Co}^{2+}$ (3), аддитивная кривая (4)

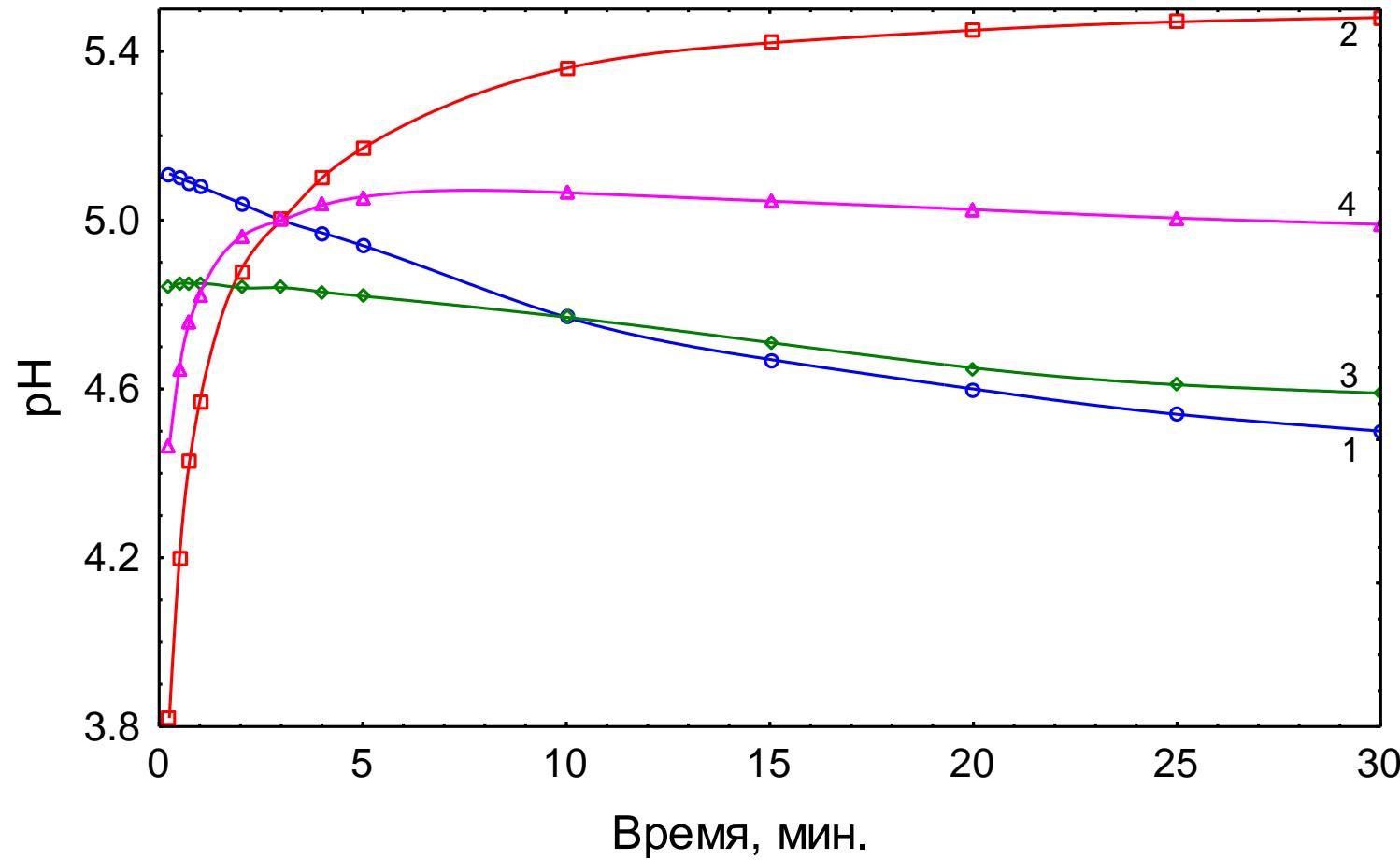
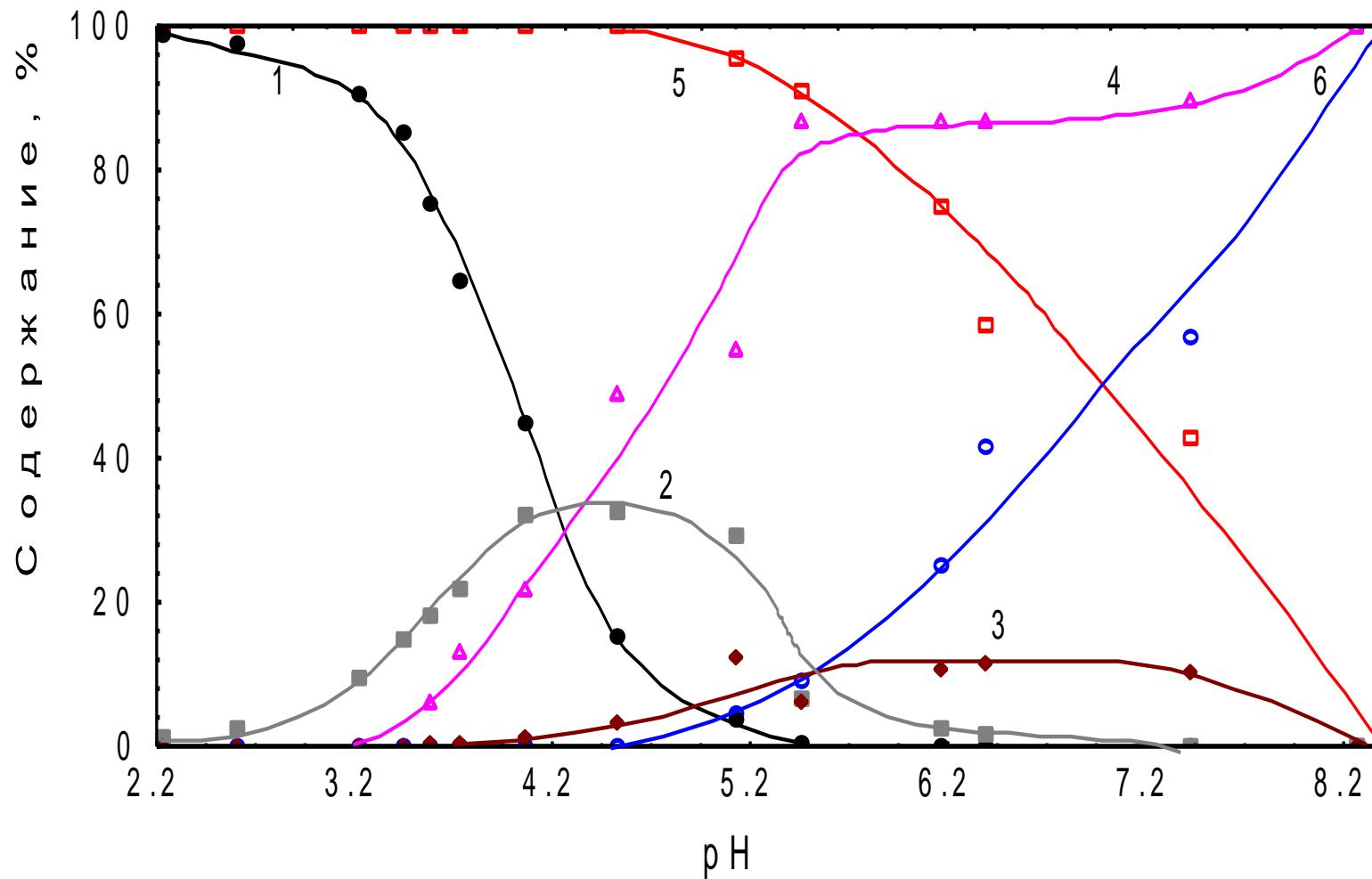
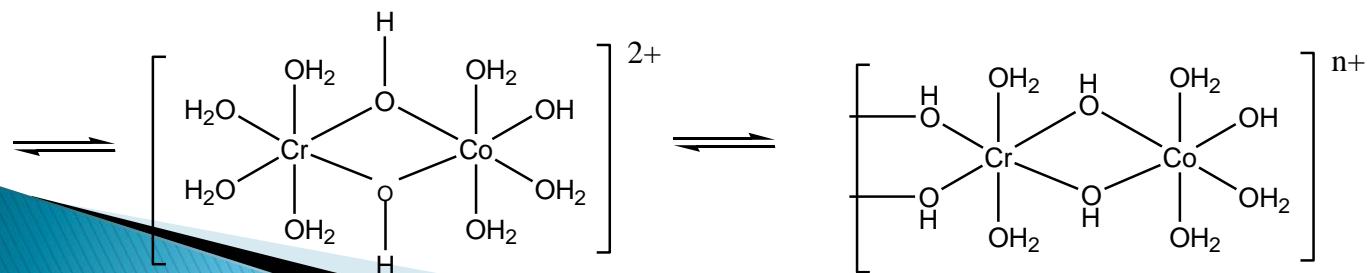
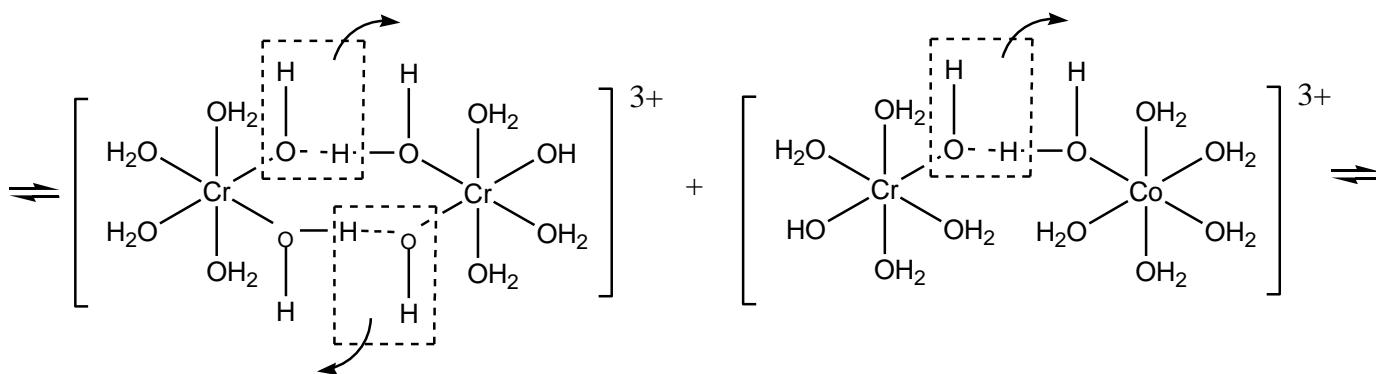
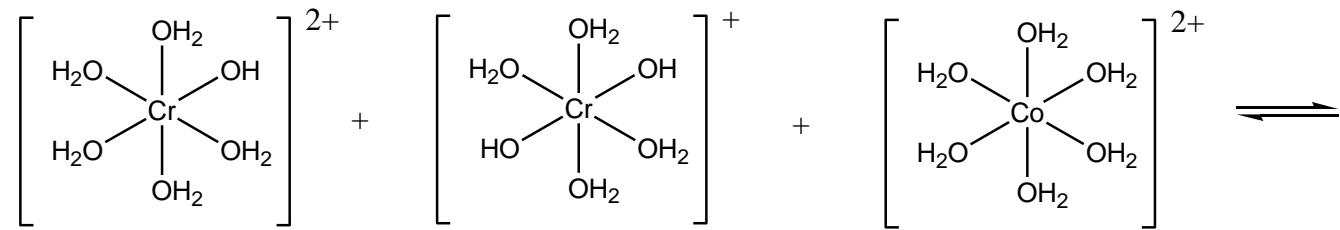
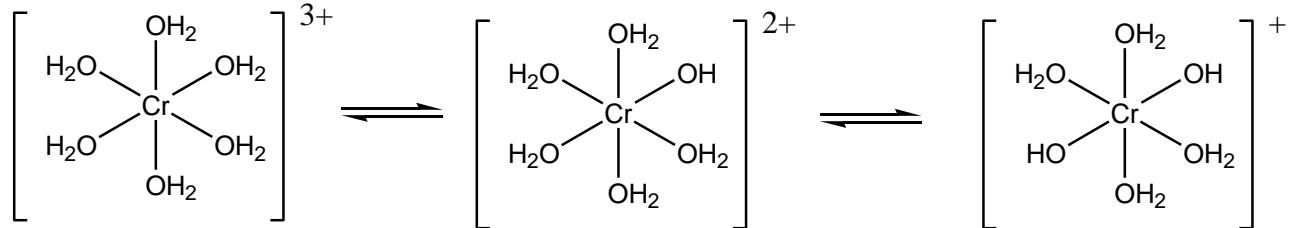


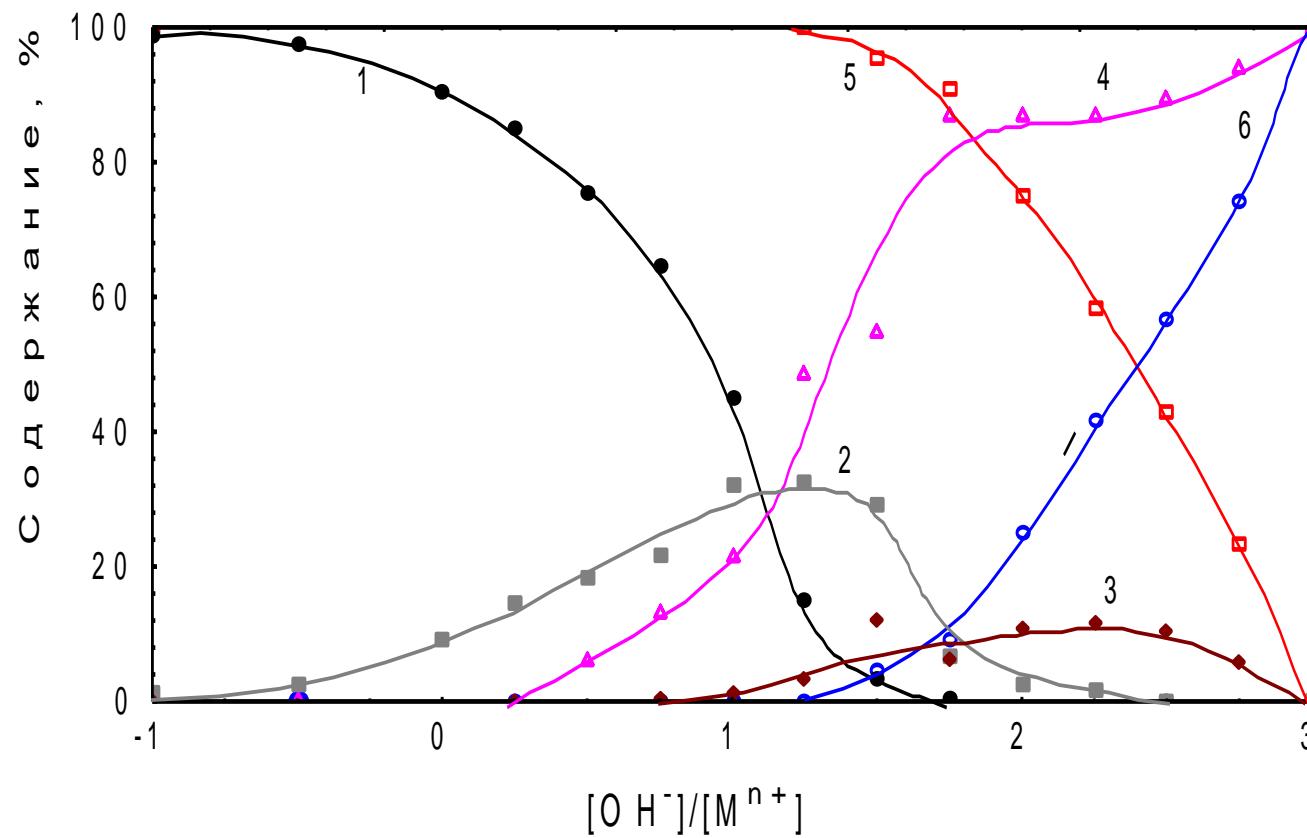
Диаграмма распределения катионных гидроксокомплексов в системе  $\text{Cr}^{3+}-\text{Co}^{2+}$  в зависимости от рН:  
 акваионы Cr (1); моногидроксокомплексы Cr (2);  
 дигидроксокомплексы Cr (3); полиядерные формы  
 Cr (4); акваионы Co (5); полиядерные формы Co (6)



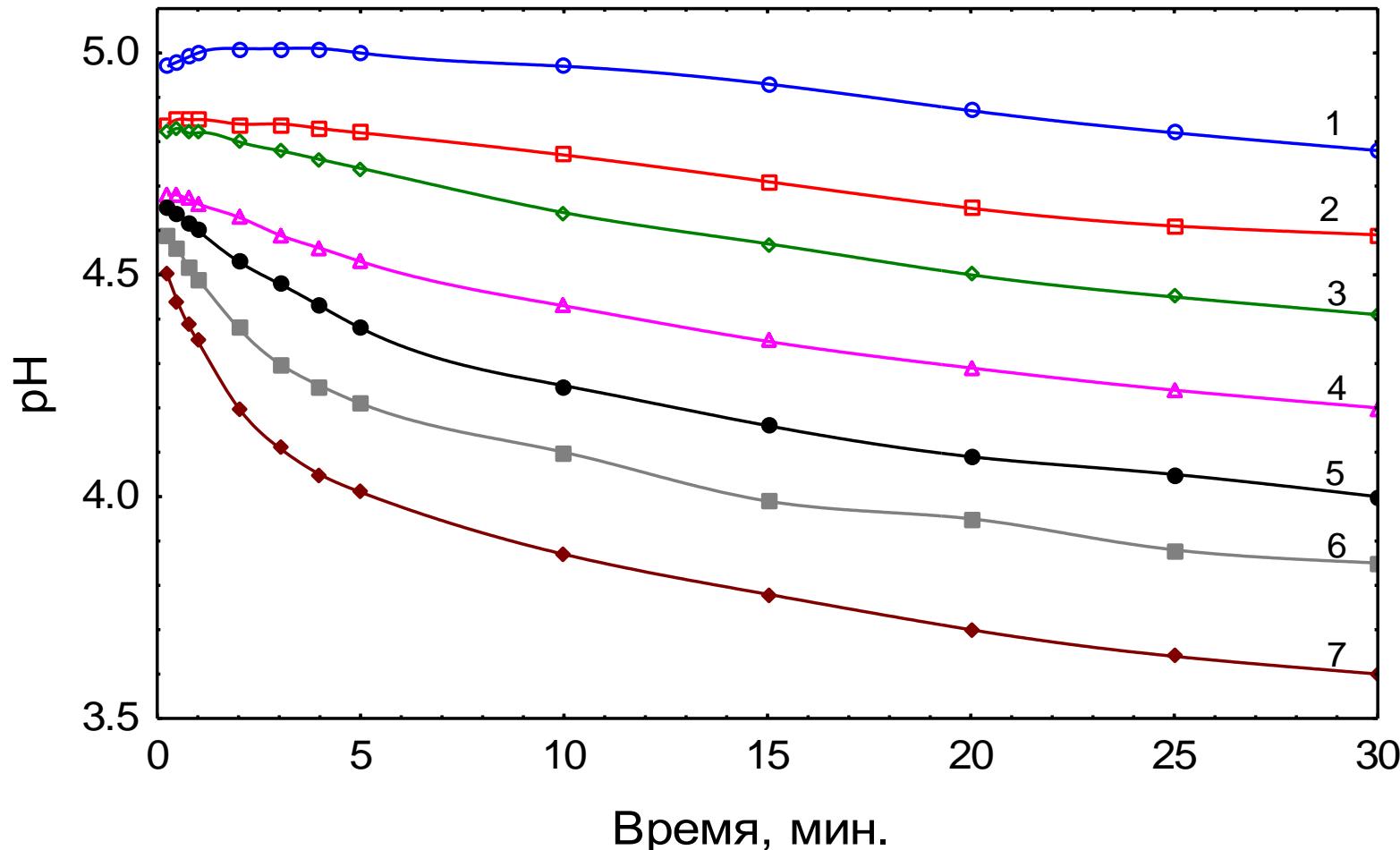


**Механизм  
гидроксо-  
комплексо-  
образования  
в системе  
 $\text{Cr}^{3+}-\text{Co}^{2+}$**

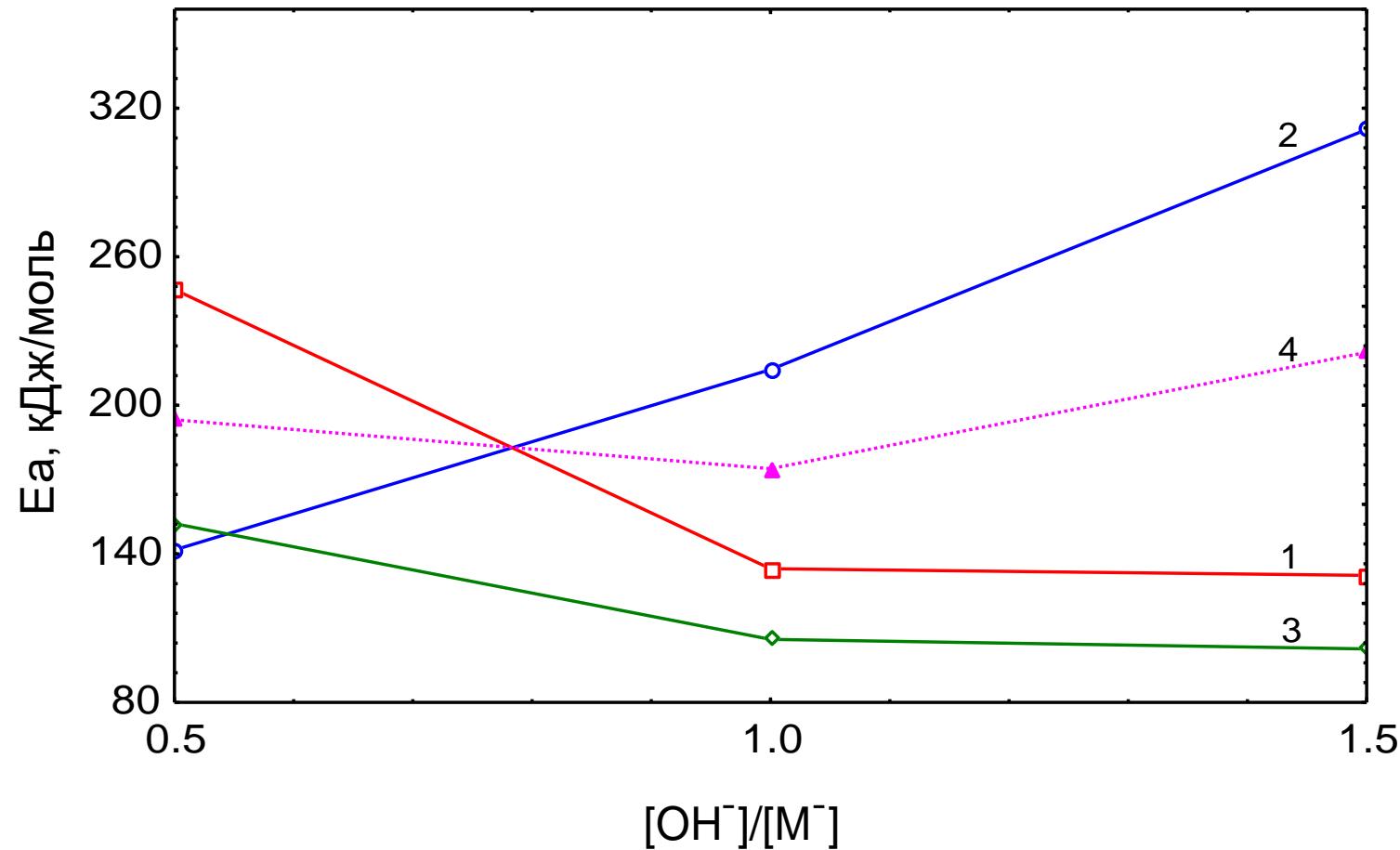
Диаграмма распределения катионных гидроксоформ в системе  $\text{Cr}^{3+}-\text{Co}^{2+}$  в зависимости от  $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{n+}]$ :  
акваионы Cr (1); моногидроксокомплексы Cr (2);  
дигидроксокомплексы Cr (3); полиядерные формы Cr (4);  
акваионы Co (5); полиядерные формы Co (6)



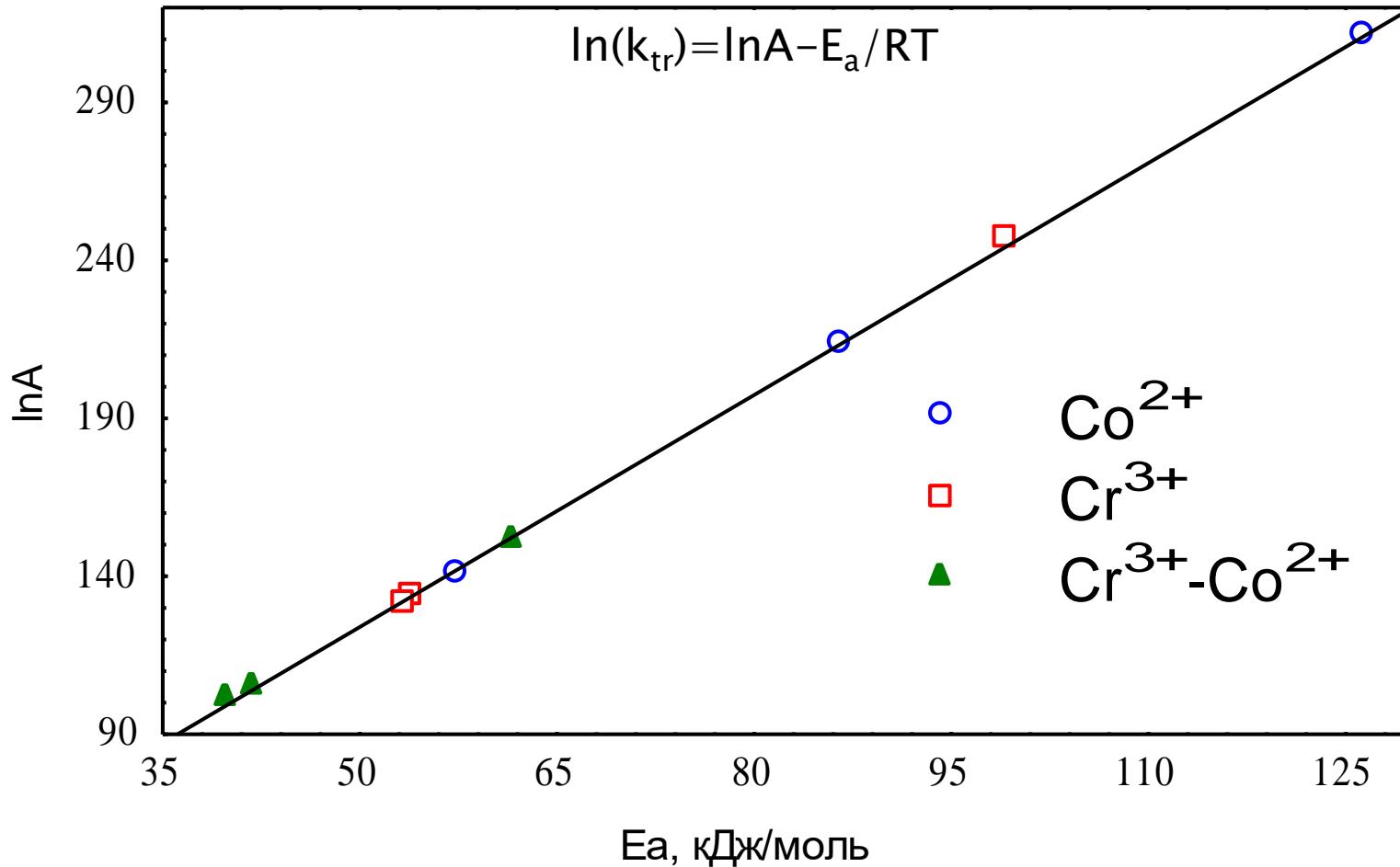
# Зависимость pH=f( $\tau$ ) в системе Cr<sup>3+</sup>-Co<sup>2+</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O в зависимости от температуры (1) 20°C, (2) 25°C, (3) 30°C, (4) 35°C, (5) 40°C, (6) 45°C, (7) 50°C



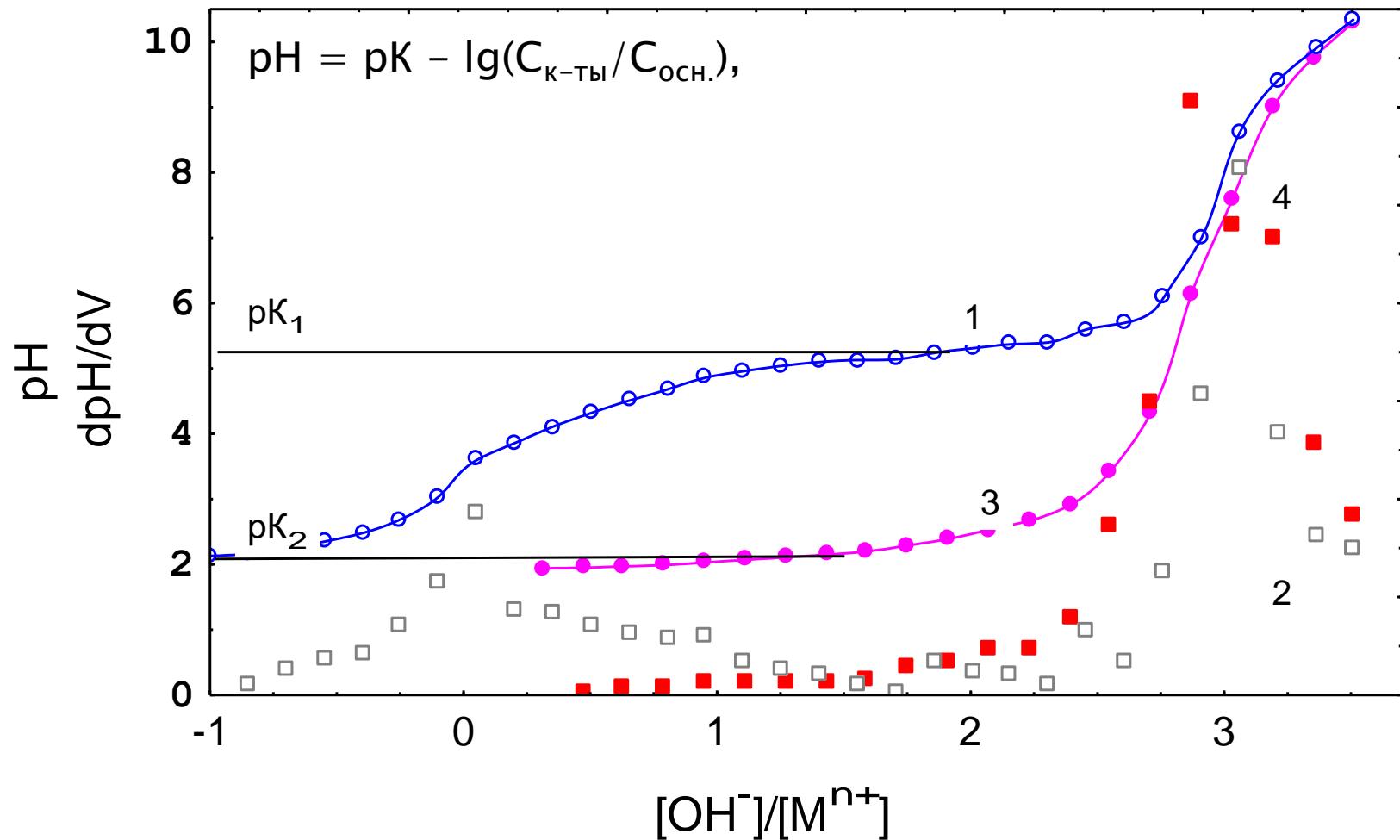
# Зависимость эффективной энергии активации суммарного процесса гидролиза от величины мольного отношения $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{n+}]$ в нитратных водных растворах $\text{Cr}^{3+}$ (1), $\text{Co}^{2+}$ (2), $\text{Cr}^{3+}-\text{Co}^{2+}$ (3) и аддитивная кривая(4)



# Зависимость $\ln A = f(E_a)$ для процесса полиядерного гидролиза ионов $\text{Cr}^{3+}$ и $\text{Co}^{2+}$ в двойной и индивидуальных нитратных водных растворах



# Кривые прямого титрования щелочью (1,2) и обратного – кислотой (3,4) для системы 50%Cr<sup>3+</sup>–50%Co<sup>2+</sup>



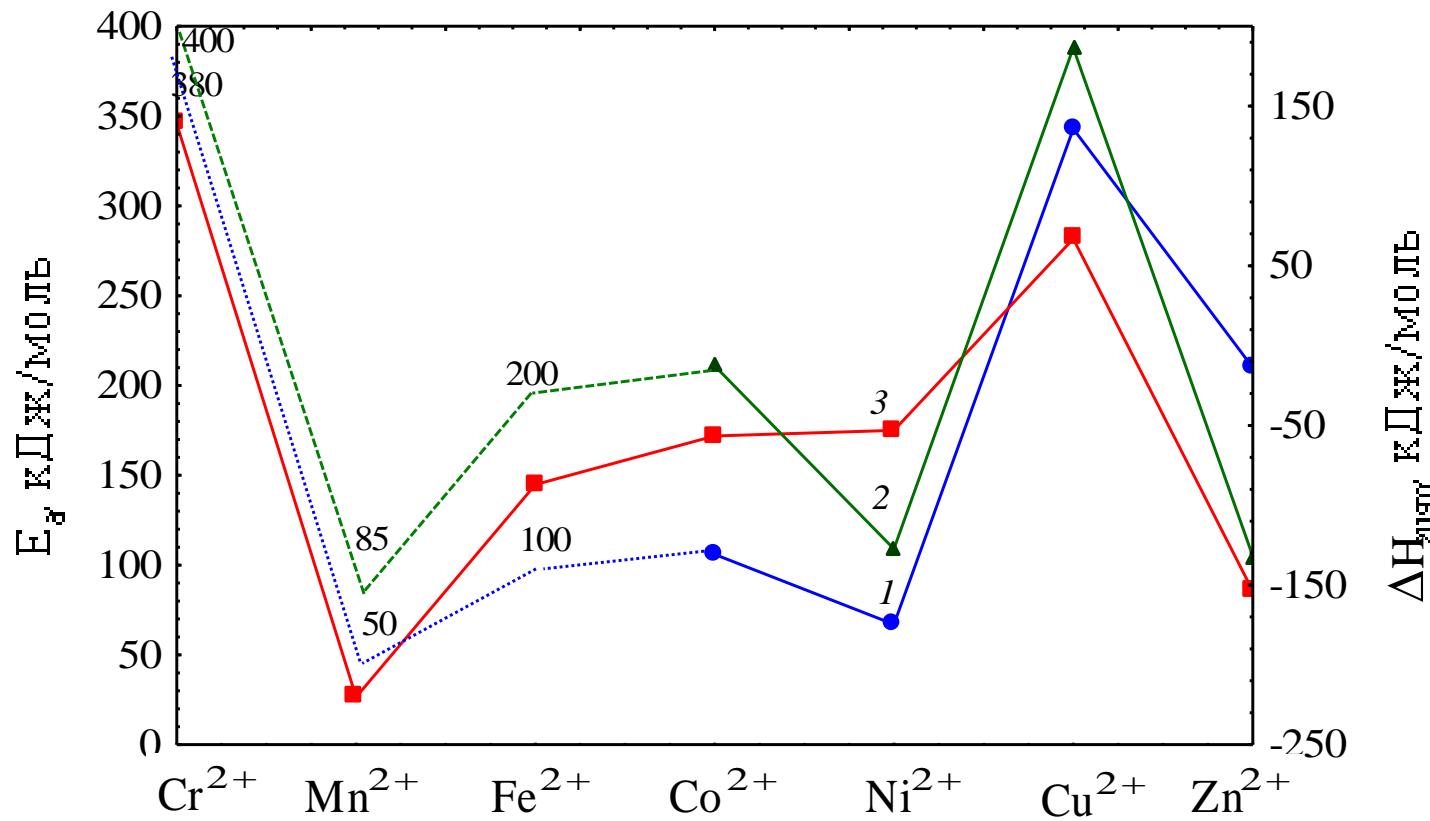
$$\Delta G = 2.3RT \cdot \Delta \text{pK}$$

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ УСТОЙЧИВОСТИ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ В СИСТЕМАХ $\text{Cr}^{3+}$ И $\text{M}^{2+}$ ( $\text{M}^{2+} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ )



Состав, мол. %	Cr <sup>3+</sup> -Co <sup>2+</sup>		Cr <sup>3+</sup> -Ni <sup>2+</sup>		Cr <sup>3+</sup> -Cu <sup>2+</sup>		Cr <sup>3+</sup> -Zn <sup>2+</sup>	
	$\Delta G^0_{298}$ , кДж моль	$\Delta G^0_{298}'$ , кДж моль						
100 $\text{M}^{2+}$		-10.8		-7.9		-4.3		-7.1
90 $\text{M}^{2+}$ -10Cr <sup>3+</sup>	-6.5	-14.8	-10.0	-5.9	-0.6	-5.7	-1.9	-5.0
80 $\text{M}^{2+}$ -20Cr <sup>3+</sup>	-1.8	-3.7	-13.3	-4.1	-0.5	-8.0	-2.1	-3.0
70 $\text{M}^{2+}$ -30Cr <sup>3+</sup>	-3.2	-1.7	-12.7	-5.1	0	-6.6	0	-4.0
60 $\text{M}^{2+}$ -40Cr <sup>3+</sup>	-8.7		-14.6		-3.6		-1.5	
50 $\text{M}^{2+}$ -50Cr <sup>3+</sup>	-9.5		-13.9		-5.6		-8.8	
40 $\text{M}^{2+}$ -60Cr <sup>3+</sup>	-11.9		-16.2		-4.5		-6.2	
30 $\text{M}^{2+}$ -70Cr <sup>3+</sup>	-14.7		-16.0		-6.6		-9.0	
20 $\text{M}^{2+}$ -80Cr <sup>3+</sup>	-14.4		-16.3		-11.4		-14.3	
10 $\text{M}^{2+}$ -90Cr <sup>3+</sup>	-13.8		-16.4		-11.6		-14.4	
100Cr <sup>3+</sup>	-16.2		-16.2		-16.2		-16.2	

# Зависимость эффективной энергии активации суммарного процесса гидролиза в системах $\text{Cr}^{3+}-\text{M}^{2+}$ (1) и $\text{Al}^{3+}-\text{M}^{2+}$ (2), а также энергии гидратации (3) ионов $\text{M}^{2+}$ от их порядкового номера



Устойчивость гидроксополимеров в  
бинарных системах  $\text{Cr}^{3+}$ – $\text{M}^{2+}$  изменяется в  
ряду:



# Заключение



Определены области pH доминирующего существования различных гидроксоформ в системе  $\text{Cr}^{3+}-\text{M}^{2+}$ .

Обоснован механизм их образования и реакционной динамики при изменении pH и мольного отношения  $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{n+}]$ : акваионы хрома последовательно преобразуются в моно- и дигидроксокомплексы, димерные и формы с большей степенью ядерности с терминальными  $\text{OH}^-$ -группами, обеспечивая формирование последующих гетерополиядерных гидроксокомплексных форм при участии акваионов M(II).

Установлено преимущественное образование гетерополиядерных гидроксоформ в двойных системах, что подтверждается меньшим потенциальным барьером процесса.

Обоснована кинетическая и термодинамическая устойчивость гетерополиядерных гидроксоформ в двойных системах.



**Благодарю за внимание!**