

# ГИДРОКСОКОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ ХРОМА(III) С ИОНАМИ КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II), МЕДИ(II) И ЦИНКА(II) ПРИ ИХ СОВМЕСТИМ 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  $20-50^\circ\text{C}$  с шагом  $5^\circ\text{C}$  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 мембраны ( $d_{\text{пор}} = 2-4$  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)

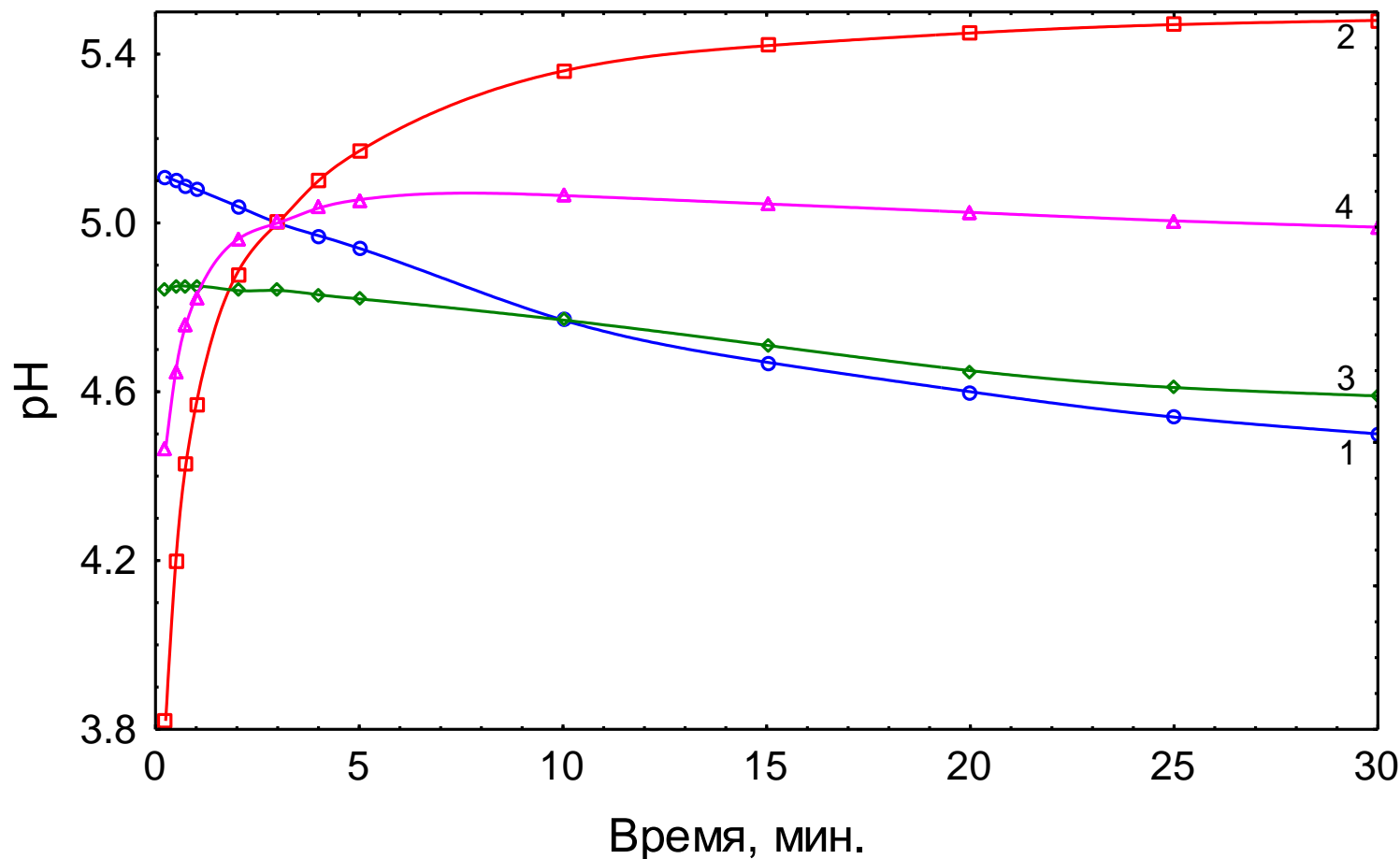
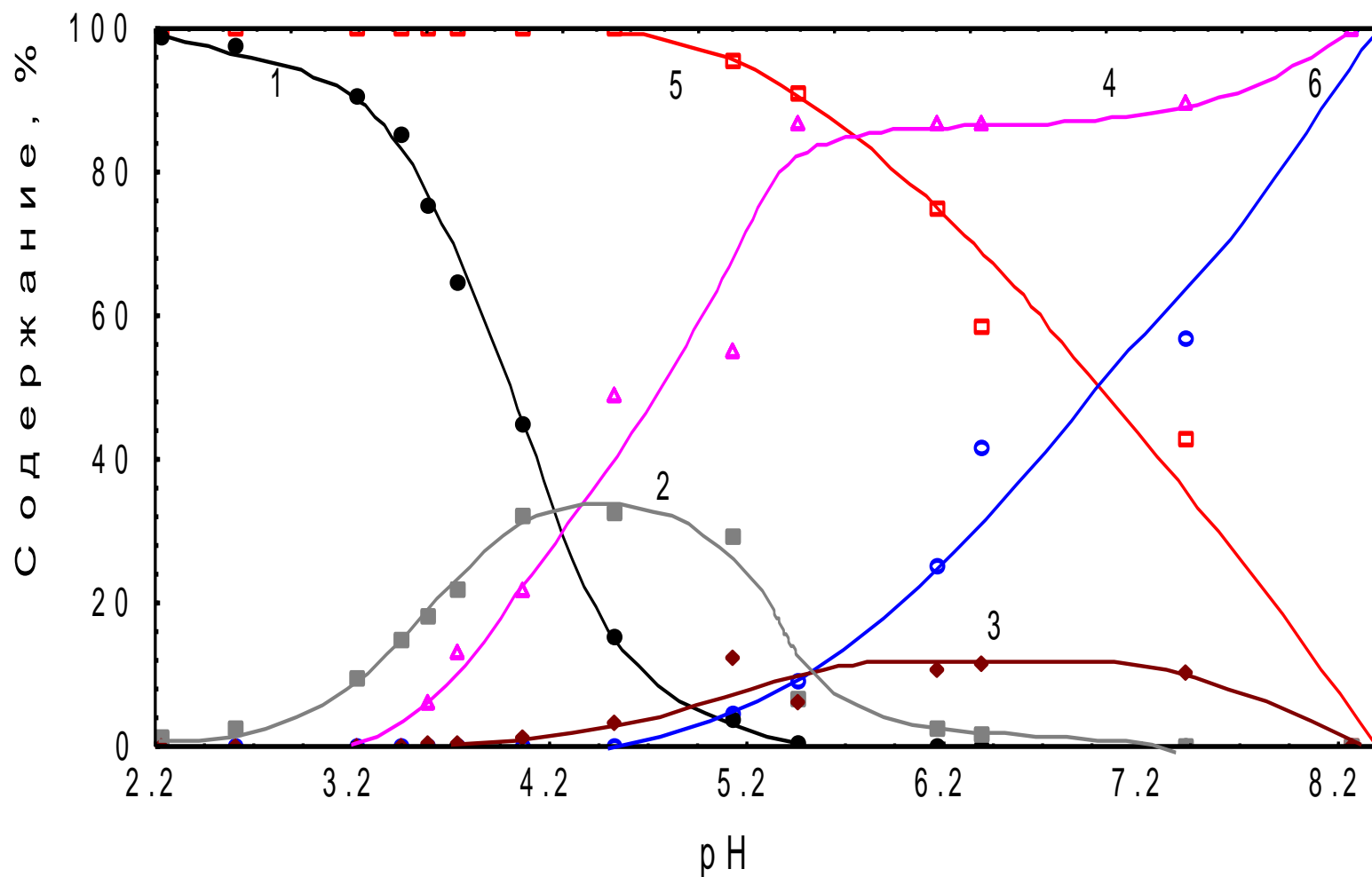
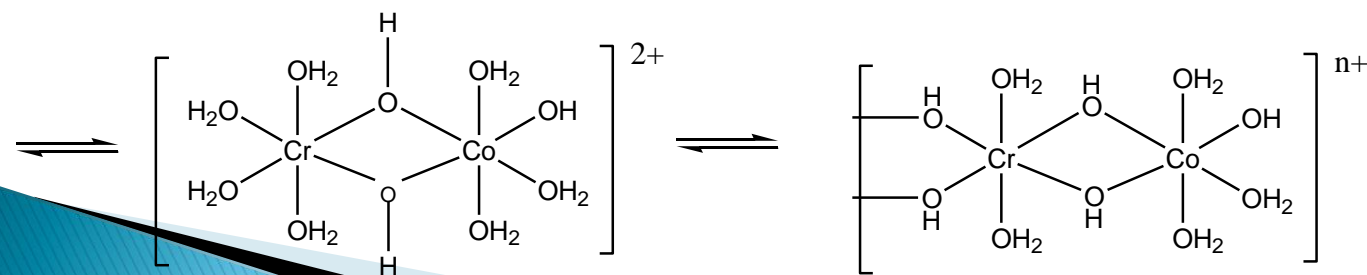
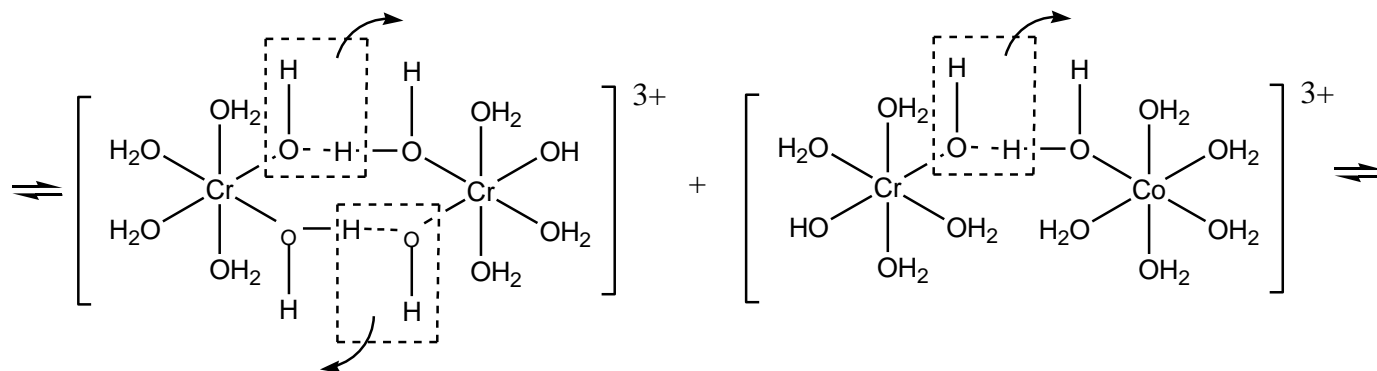
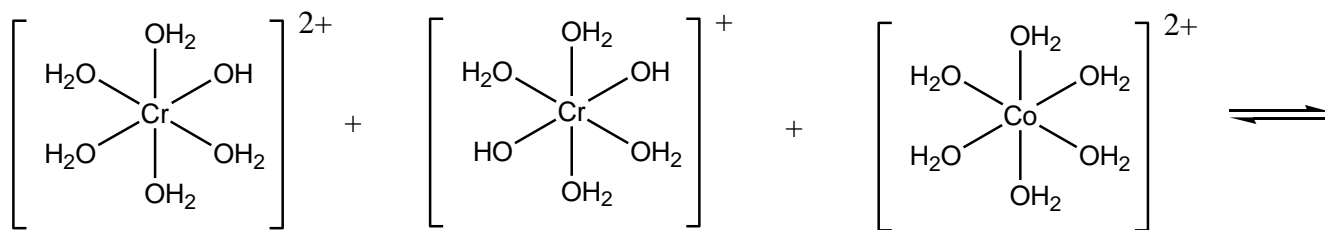
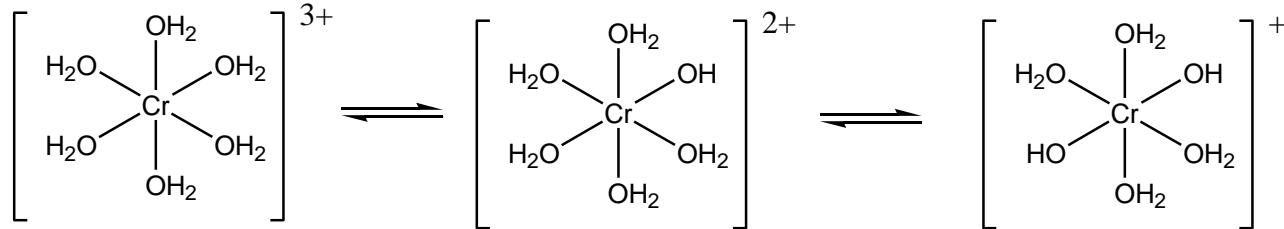


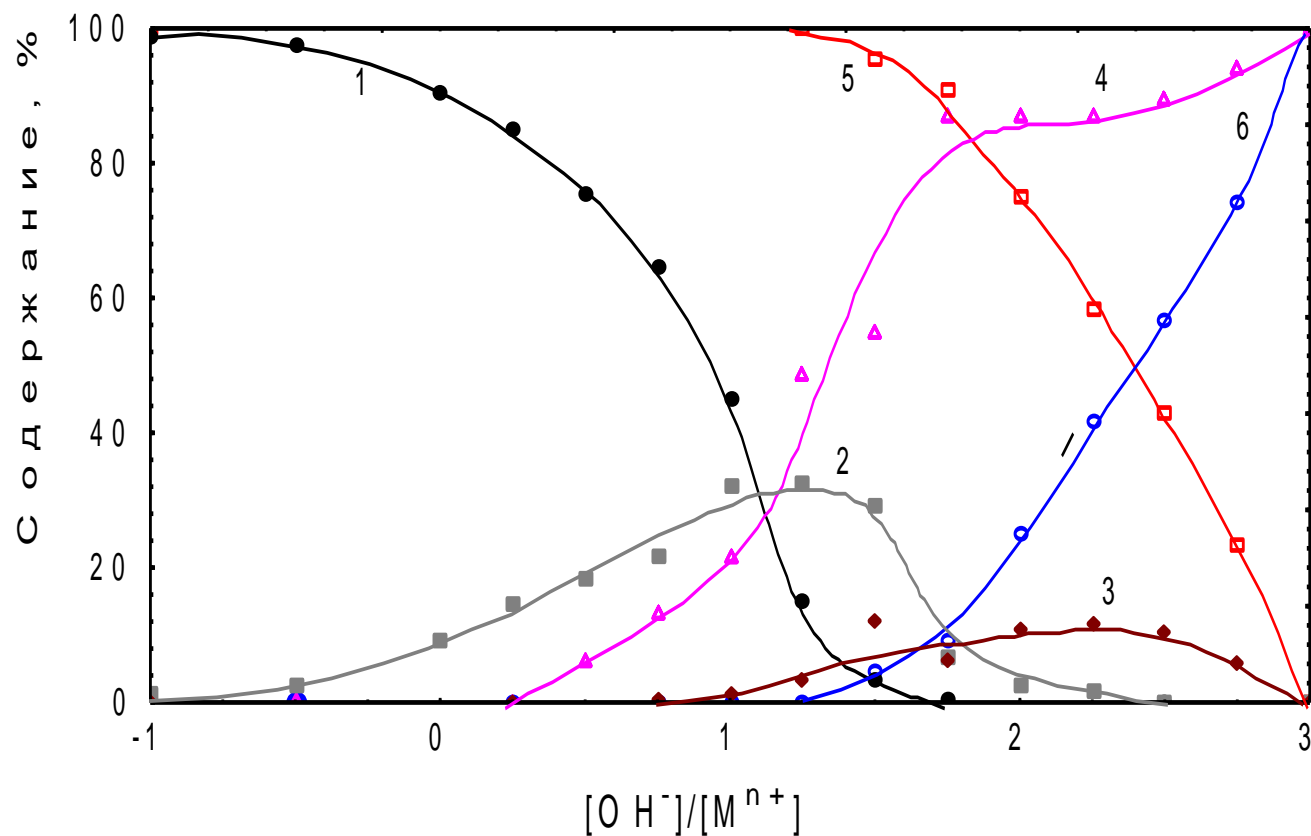
Диаграмма распределения катионных гидроксо-  
форм в системе  $\text{Cr}^{3+}$ – $\text{Co}^{2+}$  в зависимости от pH:  
акваионы Cr (1); моногидроксокомплексы Cr (2);  
дигидроксокомплексы Cr (3); полиядерные формы  
Cr (4); акваионы Co (5); полиядерные формы Co (6)





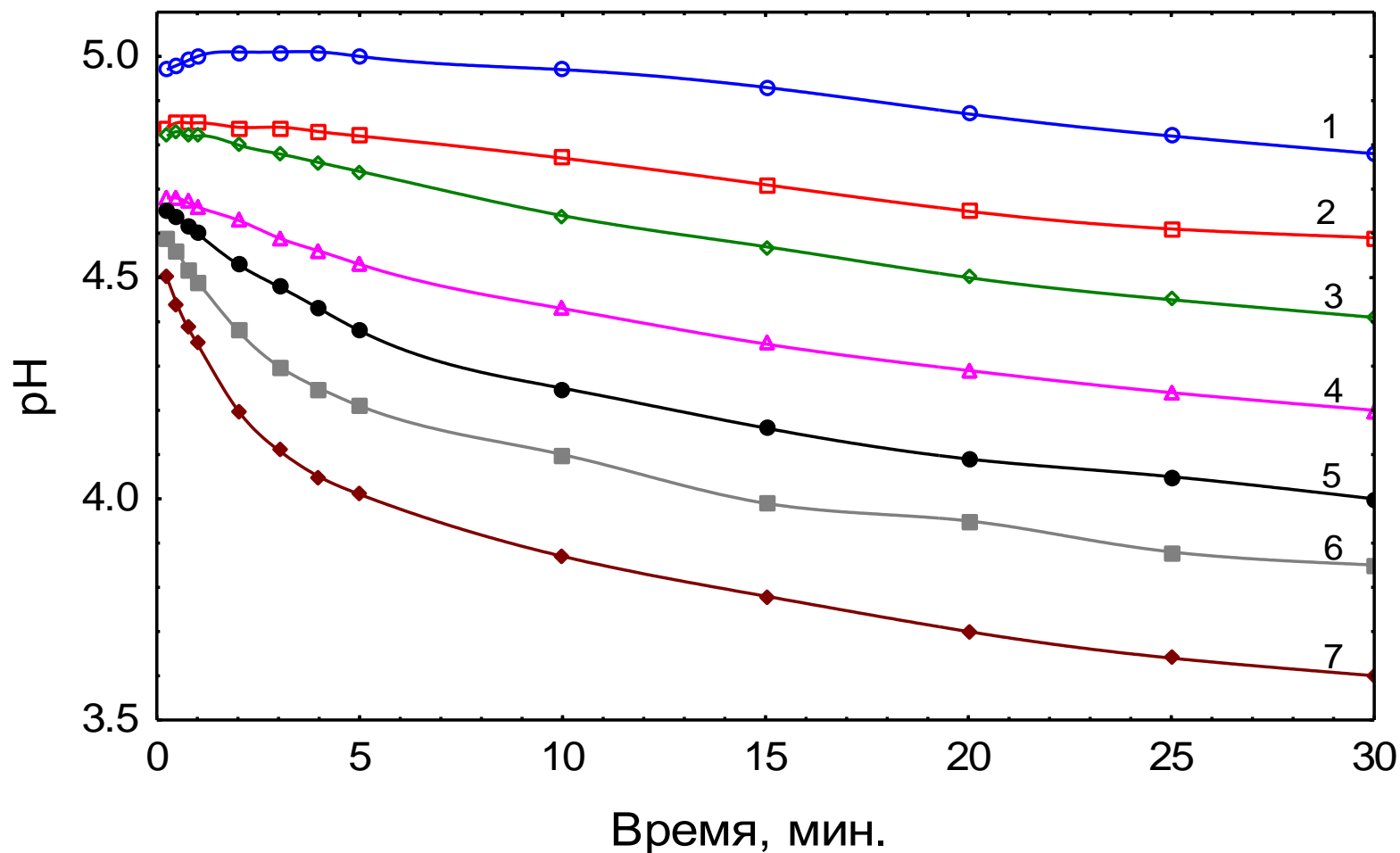
Механизм  
гидроксо-  
комплекс-  
образования  
в системе  
 $\text{Cr}^{3+} - \text{Co}^{2+}$

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)



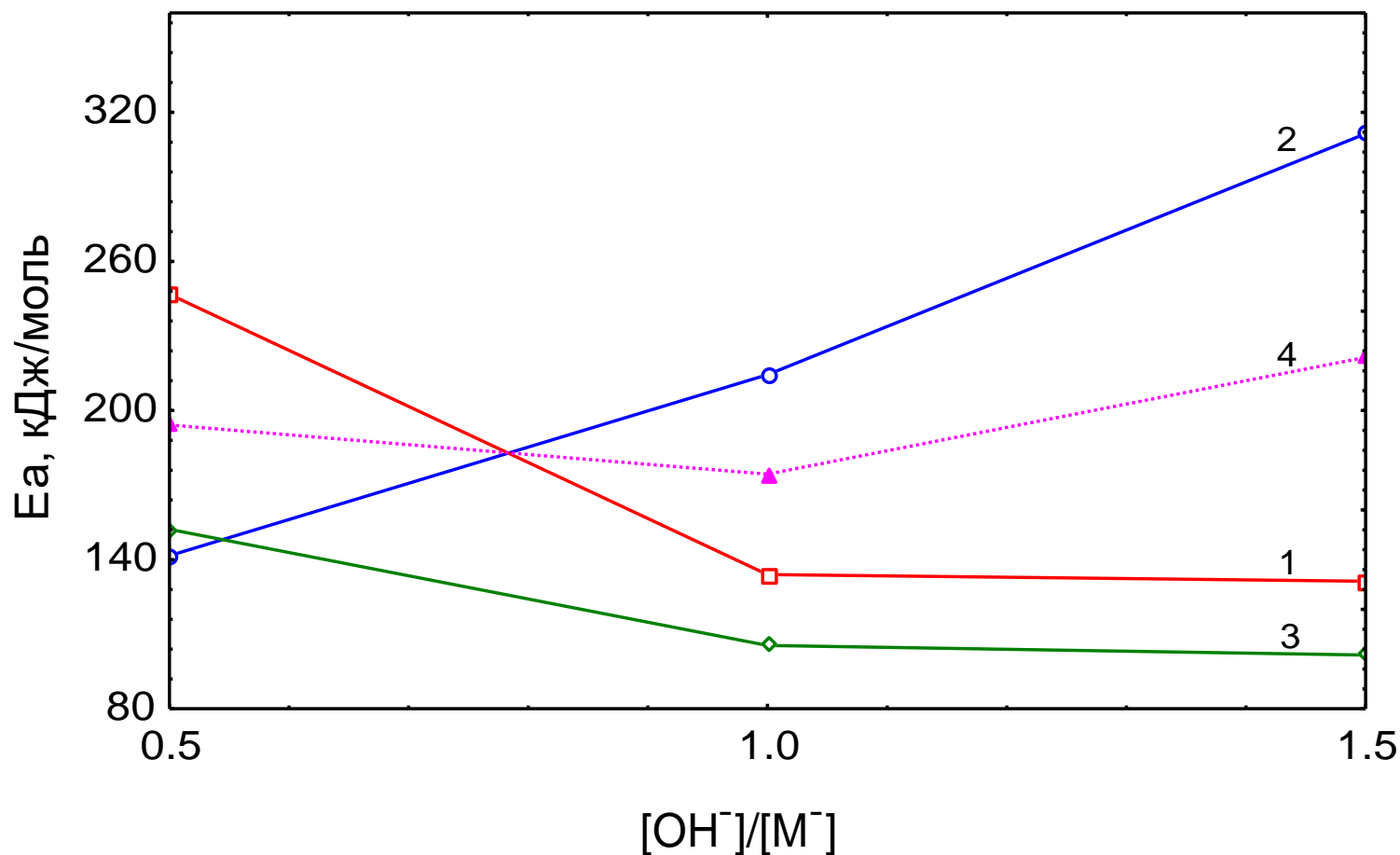


Зависимость  $\text{pH}=f(\tau)$  в системе  $\text{Cr}^{3+}-\text{Co}^{2+}-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$  в зависимости от температуры (1)  $20^\circ\text{C}$ , (2)  $25^\circ\text{C}$ , (3)  $30^\circ\text{C}$ , (4)  $35^\circ\text{C}$ , (5)  $40^\circ\text{C}$ , (6)  $45^\circ\text{C}$ , (7)  $50^\circ\text{C}$

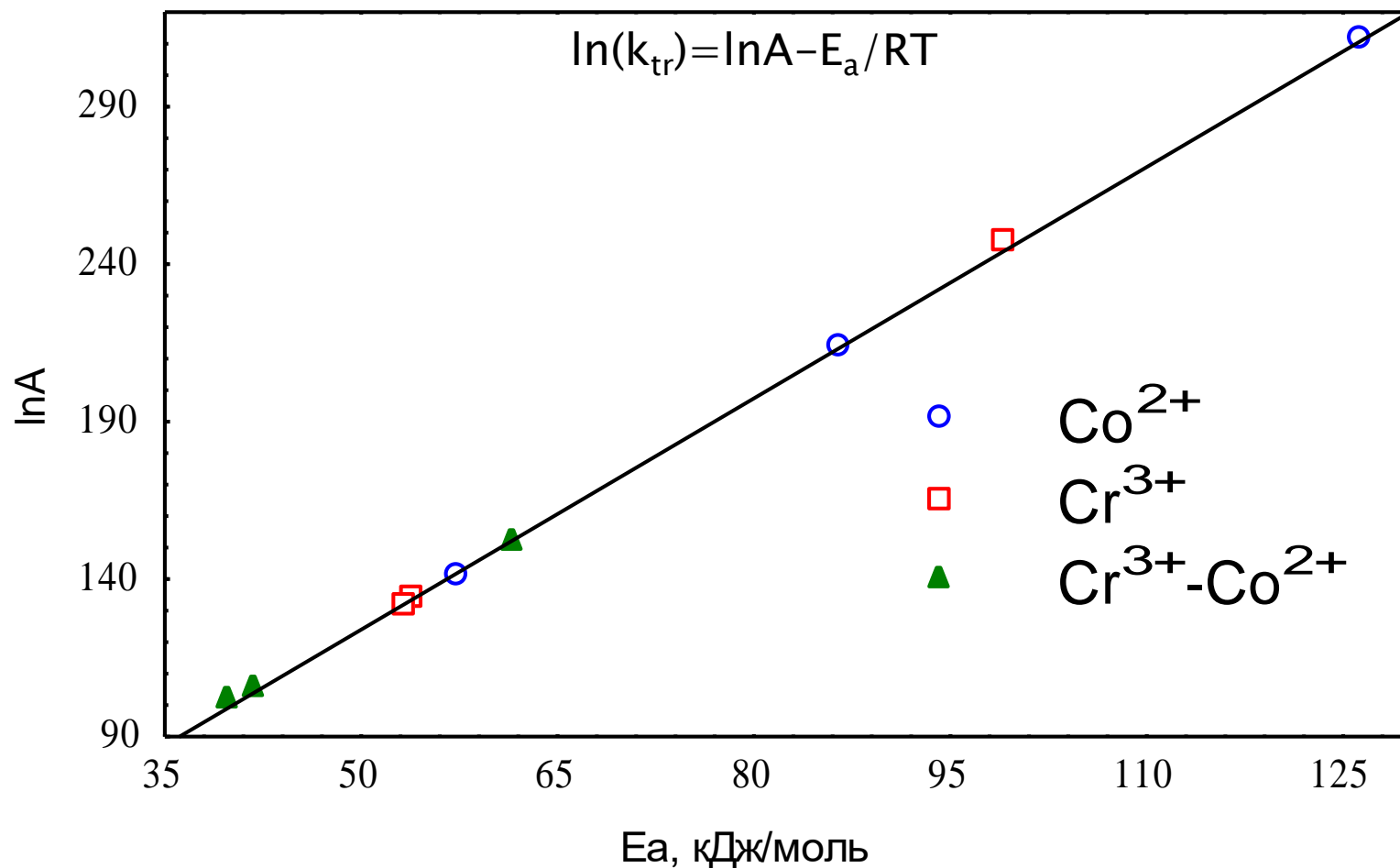




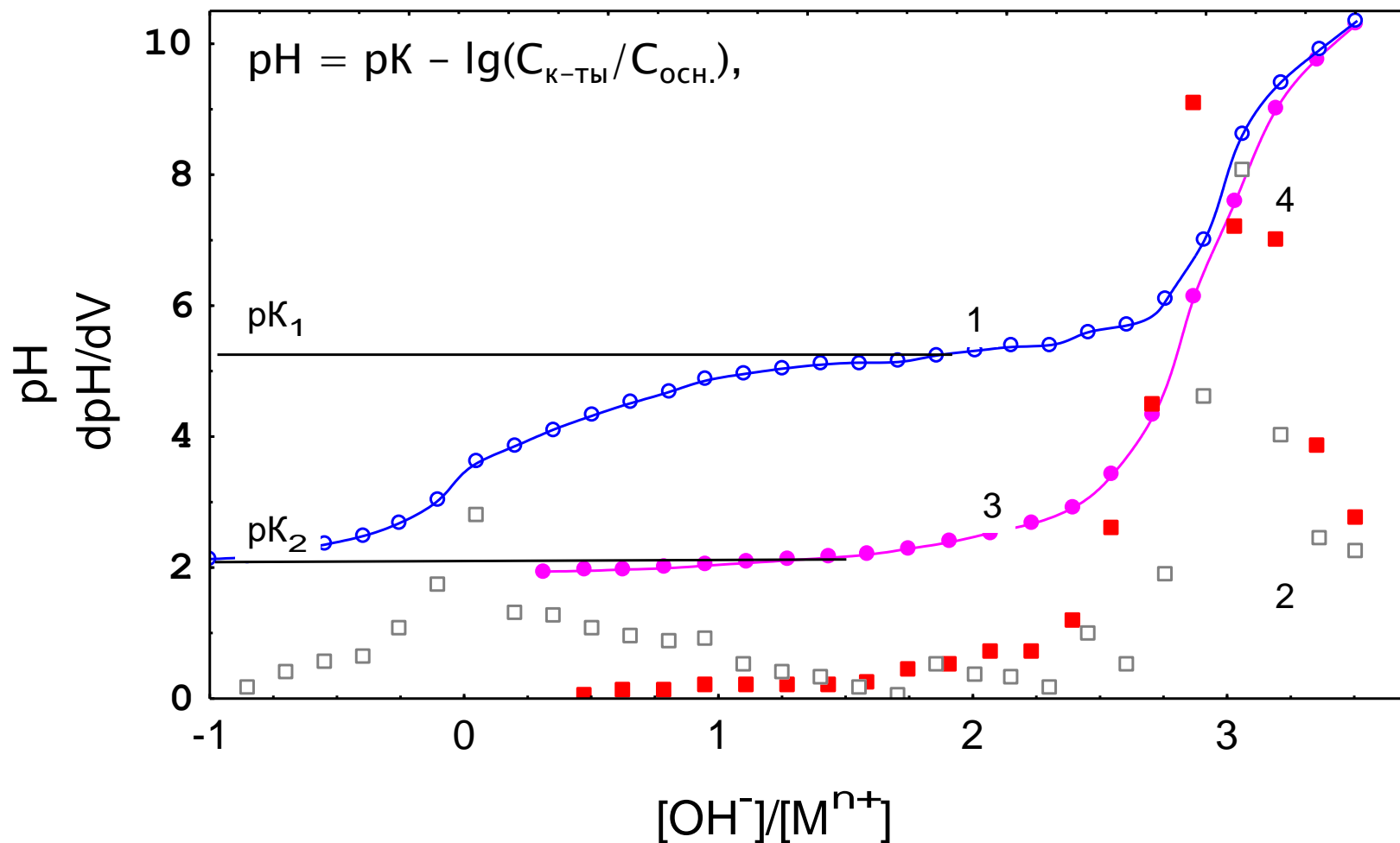
Зависимость эффективной энергии активации суммарного процесса гидролиза от величины мольного отношения  $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{n+}]$  в нитратных водных растворах  $\text{Cr}^{3+}$  (1),  $\text{Co}^{2+}$  (2),  $\text{Cr}^{3+}-\text{Co}^{2+}$  (3) и аддитивная кривая(4)



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 $50\%Cr^{3+}-50\%Co^{2+}$



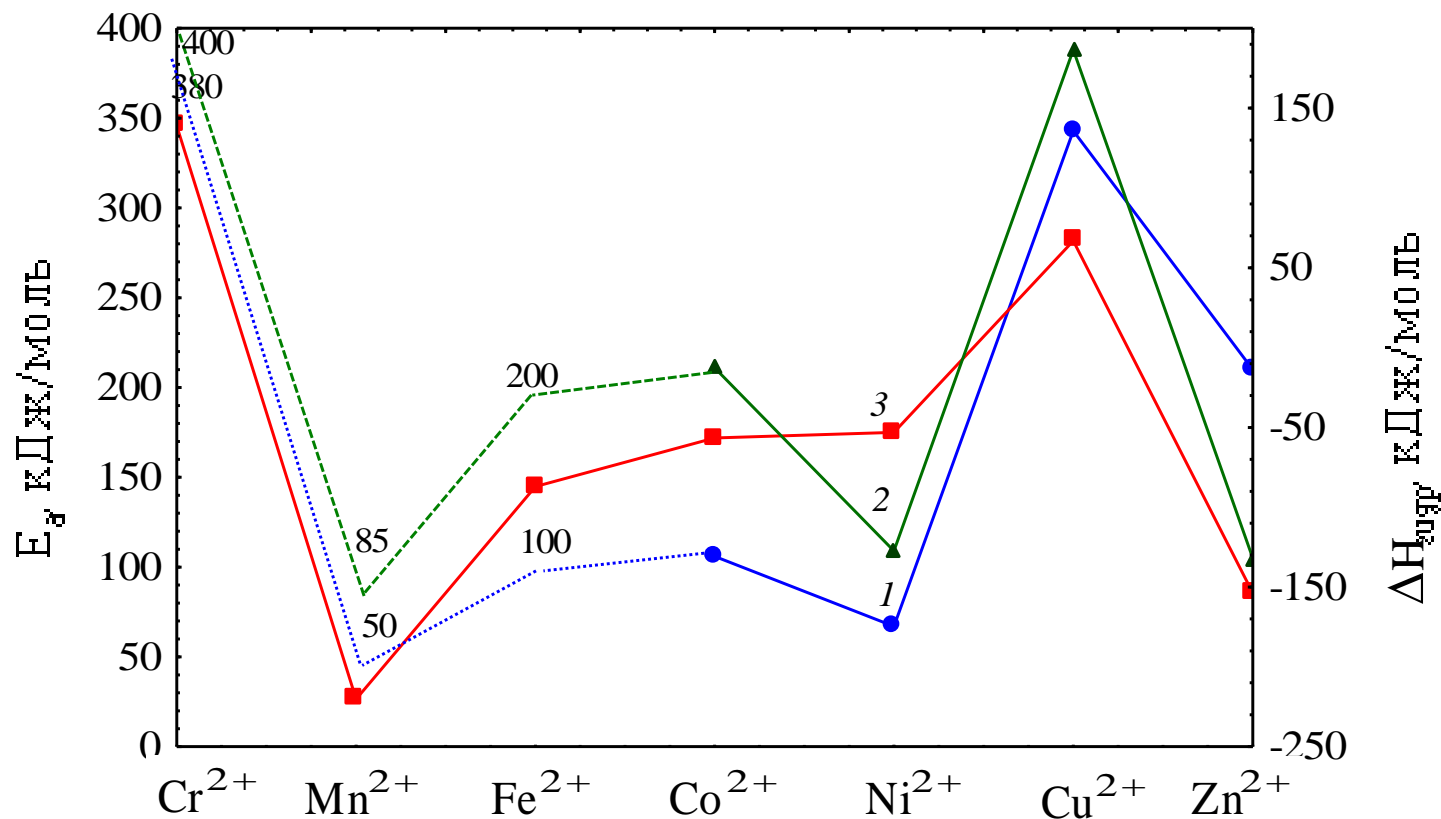
$$\Delta G = 2.3RT \cdot \Delta pK$$

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

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!