

УДК 541.123.21:546(74+56+664)

ГИДРОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТРАТОВ Ni(II), Cu(II), Dy(III)

Ф.В. Девятов, А.В. Рубанов

Аннотация

Методами ЯМРелаксации и рН-потенциометрии в сочетании с методом математического моделирования изучены гидролитические равновесия для нитратов Ni(II), Cu(II) и Dy(III). Установлены стехиометрия гидрокомплексов и константы их образования.

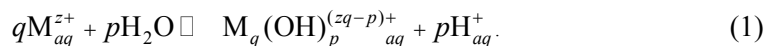
Введение

Для количественного описания целого ряда технологических процессов, а также комплексообразования необходимы данные по гидролитическим равновесиям, в которые вступают катионы металлов.

На данный момент достаточно полно изучены гидролитические равновесия только в гомогенных растворах – известны основные формы гидрокомплексов, термодинамические характеристики, однако в большинстве работ получены значения лишь с учетом мономерного гидролиза. Кроме того, необходимо констатировать, что для многих ионов металлов константы равновесия, определенные для одного и того же процесса разными авторами, значительно расходятся и в некоторых случаях трудно указать причину расхождения.

1. Гидролиз катионов – краткий обзор

1.1. Общие представления о гидролизе. Гидролиз многовалентных катионов протекает ступенчато с последовательным образованием гидролитических продуктов, вплоть до труднорастворимой гидроокиси, и возможной их полимеризацией на любой ступени реакции. Суммарное уравнение гидролиза в общем виде запишется [1] как:



Иными словами, гидролиз представляет собой типичную протолитическую реакцию. Аквакомплекс металла обладает всеми свойствами многоосновной кислоты. Протоногенными группами служат координированные молекулы воды.

Полимеризационные процессы весьма распространены и характерны для большинства аквагидрокомплексов металлов, но каждый из них имеет свои особенности, обусловленные концентрационными интервалами для ионов металла и ионов водорода, природой иона металла и аниона среды [2]. Количественные характеристики полимерных гидрокомплексов определить трудно, а

применить для расчетов равновесных концентраций можно только в таких же условиях, в которых эти константы были рассчитаны.

Гидроксокомплексы отличаются многообразием полиядерных форм, первой ступенью которых являются обычно двуядерные гидроксокомплексы $M_2(OH)_p^{2z-p}$. В растворах их можно представить как октаэдры, тетраэдры, соединенные с помощью ОН-групп по вершине, ребру или грани. Полимеры имеют цепочечную или циклическую структуру [3]. Кроме того, в зависимости от заряда иона металла характерно образование определенной гидроксоформы с величиной $p = 1-3$. Так, двухзарядные ионы металлов образуют, как правило, димер с общей формой $M_2(OH)^{2z-1}$, например, Zn_2OH^{3+} , Ni_2OH^{3+} и т. д.; для трехзарядных ионов характерно образование димера с общей формой $M_2(OH)_2^{4+}$, например, $Al_2(OH)_2^{4+}$ и т. д., а четырехзарядным ионам металлов соответствует обычно общая форма $M_2(OH)_3^{5+}$ [4].

Для всех изученных к настоящему времени ионов металлов характерна прямолинейная зависимость констант гидролиза (с образованием как простых, так и сложных комплексов) от температуры (0–150°C). Это позволяет путем экстраполяции, интерполяции получать сведения о константах гидролиза ионов в растворах при температурах, которые еще не изучены [5].

1.2. Гидролитические свойства Ni(II), Cu(II), Dy(III). К сожалению, в литературе отсутствуют работы, в которых был бы систематизирован материал по константам гидролиза ионов металлов. В большинстве опубликованных работ фигурируют лишь данные о «мономерном» гидролизе, причем значения приводимых констант значительно отличаются (табл. 1), по всей видимости, сказывается различия в методологических подходах к исследованию данного вопроса.

Табл. 1

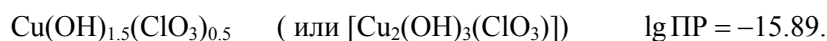
Гидролитические свойства Ni(II), Cu(II), Dy(III) [2, 6–11]

	Ni(II)	Cu(II)	Dy(III)
pK ₁	8.94 – 10.64	7.34 – 8.0	5.6 – 8.1
pK ₂	19.3	6.82 – 7.13	16.2
pK ₃	30	12.72	24.7
pK ₄	> 40	13.86	33.5

Для ионов меди (II) обращает на себя внимание необычное соотношение, по которому $pK_{1r} > pK_{2r}$. Значение $pK_{2r} \approx 7.0$ вполне реально, так как pH полного осаждения $Cu(OH)_2$ равно 8–10 [2]. Однако pH начала осаждения $Cu(OH)_2$ равно 5.5 поэтому $pK_{1r} = 7.5$, очевидно, завышено.

Необходимо также отметить, что данные по константам полимерных форм весьма скудны и в большинстве своем не выдерживают критической оценки. Приведем лишь некоторые из них. Так, для ионов никеля: $p\beta_{21} = 10.7$, $p\beta_{44} = 27.74$ [9]. Кроме того, необходимо рассмотреть и возможность образования основных солей катионов. Однако во многих работах по исследованию гидролиза данный аспект не учитывается. В монографии [12] приведены значе-

ние $\lg K = -13.0$ для основной соли $\text{Ni}(\text{OH})_{1.5}(\text{SO}_4)_{0.25}$ (или $\text{Ni}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$), а также для меди (II):



По-видимому, возможны и другие варианты для состава основных солей.

2. Экспериментальная часть

2.1. Методика эксперимента. В работе использовали нитраты никеля (II), меди (II), диспрозия (III), гидроксид калия марки «ч.д.а». Концентрацию катионов определяли трилонометрически. Все измерения проводили при постоянной температуре $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$. От карбонатов избавлялись продуванием через ячейку аргона.

Активность протонов определяли на высокоомном потенциометре «рН-673» с точностью 0.03 ед. рН. рН-метр настраивался по стандартизованным водным буферным растворам.

Измерение времен спин-решеточной (T_1) релаксации проводили на автоматизированном малогабаритном протонном релаксметре ядерного магнитного резонанса ЯМР-09 РС/БК, собранном сотрудниками Казанского государственного технологического университета и описанном в работе [13].

Отделение осадка производили на центрифуге с последующей декантацией и высушиванием при комнатной температуре.

Для определения количественного содержания катионов металлов в полученных осадках образцы растворяли в азотной кислоте.

2.2. Математическое моделирование экспериментальных данных в сложных равновесных системах. Обработку экспериментальных зависимостей тех или иных физико-химических свойств от состава растворов проводили по программе CPESPP (Complex formation Parameters of Equilibria in Solutions with Solid Phases) [14]. Программа реализована на IBM PC AT и позволяет обрабатывать данные различных методов исследования, характеристический параметр которых подчиняется правилу аддитивности (ЯМР, рН-метрия, потенциометрия, поляриметрия, спектрофотометрия и т. д.).

Функцией образования в методе рН-метрии являлась функция Бьеррума

$$c = \left\{ C_{\text{щ}} V_{\text{щ}} + [\text{H}^+](V_{\text{к}} + V_{\text{щ}}) - K_{\text{w}} / [\text{H}^+](V_{\text{к}} + V_{\text{щ}}) \right\} \cdot C_{\text{щ}}^{-1} \cdot V_{\text{к}}^{-1}, \quad (2)$$

где $C_{\text{к}}$, $V_{\text{к}}$, $C_{\text{щ}}$, $V_{\text{щ}}$ – концентрация и объем кислоты и щелочи соответственно, K_{w} – ионное произведение воды. При этом роль «кислоты» может играть любая из двух базисных частиц (ион-комплексообразователь или лиганд), выбираемая в качестве первой в матрице стехиометрии при математическом моделировании рН-метрических данных.

Программа CPESSP позволяет в случае многокомпонентных систем определять константы образования и физико-химические параметры комплексов. Основной шаг программы состоит в нахождении с помощью итерационной процедуры минимума функционала F :

$$F = \sum_{k=1}^N \left[(Q_{k, \text{эксп}} - Q_{k, \text{теор}}) \cdot w_k^{-1} \right]^2, \quad (3)$$

где $Q_{k, \text{эксп}}$ и $Q_{k, \text{теор}}$ – экспериментально измеряемое свойство раствора в k -ом эксперименте и его теоретический аналог, N – число экспериментов, w_k – среднеквадратичная ошибка.

Подробно этапы моделирования многокомпонентных систем по данным различных физических и физико-химических методов приведены в монографии [14].

3. Результаты и их обсуждение

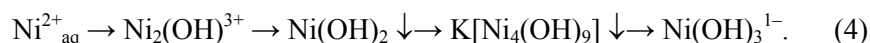
На рис. 1–3 представлены изменения коэффициента спин-решеточной релаксационной эффективности ($KРЭ_{(1)}$) в широком интервале рН для каждой из систем. Во всех случаях наблюдается отчетливый резкий спад $KРЭ_{(1)}$ с ростом рН. Сопоставив эти графики с ходом кривых изменений значений функции Бьеррума (2) для каждого катиона (рис. 1–3), видим, что диапазон рН скачка одинаков в обоих случаях.

Поскольку рН-потенциометрия остается по-прежнему одним из самых достоверных методов исследования гидролитических процессов, и, так как, согласно уравнению (1), происходит последовательная депротонизация аквакатионов, то данный факт может служить доказательством надежности метода ядерной магнитной релаксации и в сложных гетерогенных системах. Поскольку скорость релаксации напрямую зависит от концентрации парамагнетика в массе раствора, то резкий спад значений коэффициента релаксационной эффективности обусловлен, прежде всего, образованием труднорастворимых гидроксоформ.

Следует заметить, что моделирование рН-потенциометрических данных и данных, полученных в ходе измерения времен спин-решеточной релаксации, проводилось с учетом всех приводимых в литературе [2, 6–11], а также теоретически возможных гидроксоформ. Итогом являются матрицы (табл. 2), соответствующие минимальному значению критерия Фишера [14].

Математическое моделирование экспериментальных данных позволило рассчитать доли накоплений различных гидроксоформ по мере увеличения рН среды, которые представлены на рис. 4–6.

Таким образом, для иона никеля (II) (рис. 4) можно предложить следующую схему взаимопревращений:



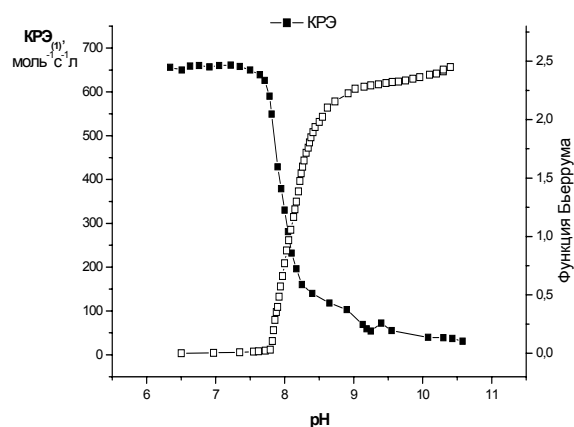


Рис. 1. Зависимость $KPE_{(1)}$ и функции Бьеррума от рН в системе $Ni(NO_3)_2 - H_2O$.
 $C^0(Ni^{2+}) = 1.83 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $V^0 = 25$ мл, $C^0(KOH) = 1.98 \cdot 10^{-2}$ моль/л

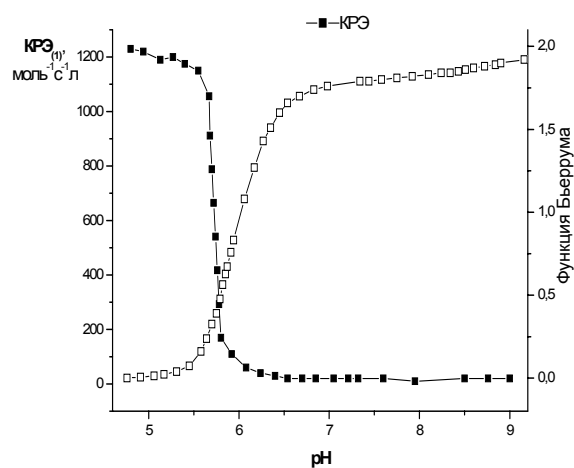


Рис. 2. Зависимость $KPE_{(1)}$ и функции Бьеррума от рН в системе $Cu(NO_3)_2 - H_2O$.
 $C^0(Cu^{2+}) = 1.08 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $V^0 = 25$ мл, $C^0(KOH) = 1.17 \cdot 10^{-2}$ моль/л

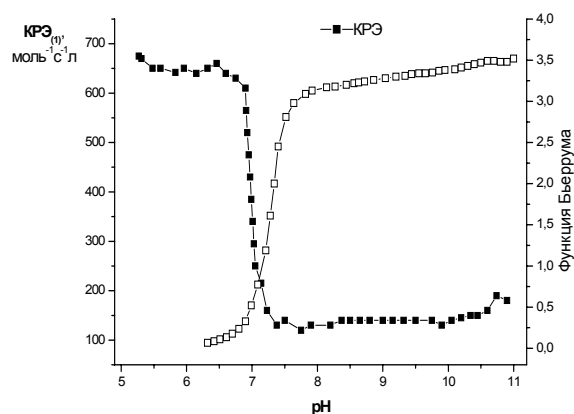


Рис. 3. Зависимость $KPE_{(1)}$ и функции Бьеррума от рН в системе $Dy(NO_3)_3 - H_2O$.
 $C^0(Dy^{3+}) = 9.4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $V^0 = 25$ мл, $C^0(KOH) = 1.98 \cdot 10^{-2}$ моль/л

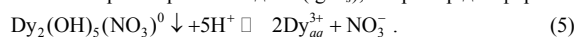
Табл. 2.

Гидролитические свойства катионов Ni²⁺, Cu²⁺, Dy³⁺

№	Формы гидроксокомплексов	с *	КРЭ ₍₁₎ , моль ⁻¹ с ⁻¹ л	lg K ± (0.03÷0.10)		α _{max} ***, %
				ЯМРелаксация	рН-метрия	
1	Ni ₂ (OH) ³⁺	0.5	142	-7.68	-7.72	3.7
2	Ni(OH) ₃ ⁻	3.0	120	-25.96	-26.43	31.2
3	K[Ni ₄ (OH) ₉]↓	2.25	47	62.94**	61.49**	96.7
4	Ni(OH) ₂ ↓	2.0	104	14.12**	13.80**	70.6
5	Cu ₂ (OH) ³⁺	0.5	345	-5.03	-5.24	7.2
6	Cu ₃ (OH) ₅ ⁺	1.66	518	-26.5	-27.2	44.5
7	Cu ₄ (OH) ₉ ⁻	2.25	470	-55.1	-56.4	23.7
8	Cu ₈ (NO ₃)(OH) ₁₅ ↓	1.87	14	74.8**	73.1**	97.8
9	Cu(OH) ₂ ↓	2.0	51	11.2**	10.5**	96.7
10	Dy ₂ (OH) ⁵⁺	0.5	504	-5.38	-5.53	16.5
11	Dy(OH) ²⁺	1.0	391	-7.99	-8.06	4.7
12	Dy ₂ (OH) ₃ ³⁺	1.5	273	-19.3	-19.4	21.6
13	Dy ₂ (OH) ₇ ⁻	3.5	422	-49.4	-49.8	99.8
14	Dy(NO ₃)(OH) ₂ ↓	2.0	120	10.5**	9.9**	20.3
15	Dy ₂ (NO ₃)(OH) ₅ ↓	2.5	96	29.2**	28.9**	22.5
16	K[Dy ₄ (OH) ₁₃]↓	3.25	75	80.8**	81.6**	94.5
17	Dy(OH) ₃ ↓	3.0	64	20.1**	18.9**	83.7

Примечания.

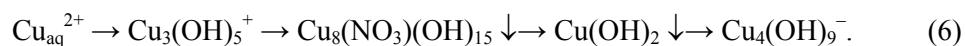
* с – функция Бьеррума.

** Приведены константы растворения осадков (lg K_s), например для формы 15:

*** Максимальная доля накопления в условиях эксперимента.

Отсюда следует, что зона гетерогенных равновесий описывается двумя формами – «классической» Ni(OH)₂ и K[Ni₄(OH)₉]. Весьма интересным представляется тот факт, что интервал рН существования каждой из этих форм довольно широк и при значении рН = 8.2–8.3 имеет четкую границу взаимного перехода. Кроме того, из рис. 4 следует, что в диапазоне рН ~ 7.8–8.2 при данных концентрационных условиях осажается только гидроксид никеля, а начиная от 8.3 – только наногидроксотетраникелат(II) калия.

Как и в предыдущем случае, опираясь на изменения хода кривых долей накоплений различных гидроксоформ меди (II) и области их существования (рис. 5), справедливо предложить следующую схему взаимопревращений:



Кроме того, зону гетерогенных равновесий можно явным образом (рис. 5) разделить на две области – область существования в твердой фазе только Cu₈(NO₃)(OH)₁₅ (рН ~ 6.5–9.6) и область гидроксида меди (от рН ~ 9.6).

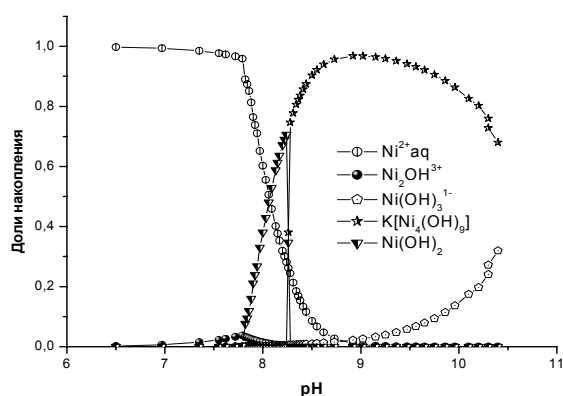


Рис. 4. Доли различных гидроксоформ в системе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$. Концентрационные условия см. рис. 1

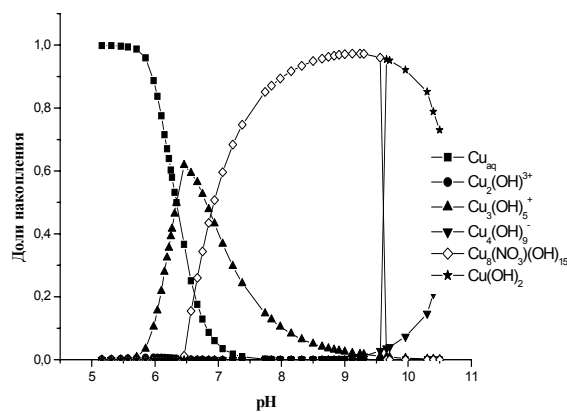


Рис. 5. Доли накопления различных гидроксоформ в системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$. Концентрационные условия см. рис. 2

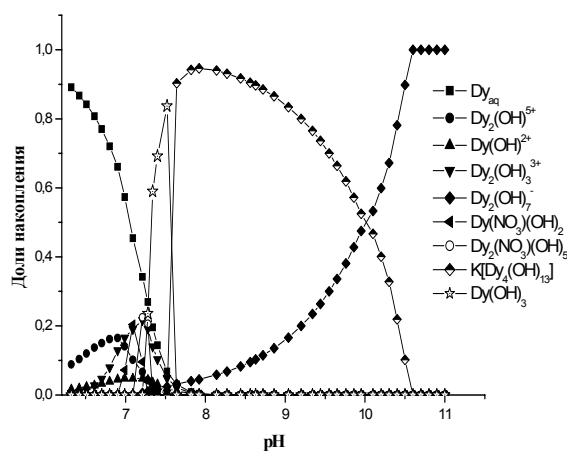
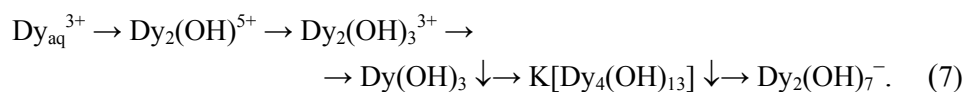
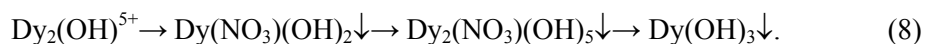


Рис. 6. Доли накопления различных гидроксоформ в системе $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$. Концентрационные условия см. рис. 3

Данные по распределению гидроксоформ ионов диспрозия (рис. 6) свидетельствуют о следующей схеме изменения качественного состава исследуемой системы:



Необходимо отметить, что образованию гидроокиси (рис. 6) предшествует накопление в очень узком диапазоне pH ~ 6.9–7.1 основных солей диспрозия:

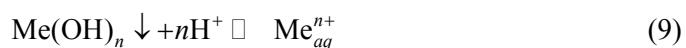


Так, сначала формируется мономерный гидроксокомплекс $\text{Dy}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2 \downarrow$, последующая депротонизация приводит к димеру, который практически сразу распадается (рис. 6).

В целом распределение долей осадковых форм диспрозия внешне сходно с картиной распределения для ионов никеля (рис. 4): здесь также существует область образования только гидроксида, а затем резкий переход к малорастворимому гидроксокомплексу.

Поскольку для всех выбранных систем характерным является наличие диапазонов pH (рис. 4–6), в которых существует только одна твердофазная гидроксоформа катиона, то представилось возможным выделить осадки в этих областях pH и произвести количественный анализ содержания катиона в образце. Результаты данного анализа, приведенные в табл. 3, свидетельствуют о достоверности предложенных математических моделей.

Были рассчитаны произведения растворимости хорошо известных осадковых форм $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Dy}(\text{OH})_3$ (см. табл. 3), исходя из следующих соображений. Для равновесия растворения гидроксида



справедливо

$$K_s = \frac{[\text{Me}^{n+}] \cdot [\text{OH}^-]^n}{[\text{H}^+]^n \cdot [\text{OH}^-]^n} = \frac{\text{ПР}}{K_w^n} \quad (10)$$

откуда

$$\text{ПР} = K_s K_w^n \quad (11)$$

или

$$\lg \text{ПР} = \lg K_s - n\text{p}K_w \quad (12)$$

Судя по относительному отклонению полученных данных от предполагаемых, значение которого не превышает 5%, можно с определенной уверенностью сказать, что математические модели вполне адекватно описывают гидролитические процессы в выбранных системах.

В дальнейшем предполагается продолжить исследования гидролитических равновесий в расширенном диапазоне концентраций катионов металлов (10^{-3} – $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

Табл. 3

Свойства выделенных осадковых форм Ni(II), Cu(II), Dy(III)

pH	Доминирующая форма осадка	lg ПР		содержание Me*, %			Относительное отклонение, %
		теор.	лит.	теор.	найденное	среднее	
7.82 8.01 8.20	Ni(OH) ₂	-14.4	-14.9 [12.15]	63.3	61.5 61.8 63.1	62.1	-1.9
8.52 8.95 9.56	K[Ni ₄ (OH) ₉]	- 16.35	-	55.0	51.7 52.8 52.4	52.3	-4.9
9.20 9.28 9.36 9.44	Cu ₈ NO ₃ (OH) ₁₅	-17.29	-	61.5	63.5 64.4 63.7 64.2	64.0	3.9
9.65 9.83 10.01	Cu(OH) ₂	-17.7	-19.3 [12.15]	65.1	65.4 66.2 66.8	66.1	1.5
7.35 7.44 7.52	Dy(OH) ₃	-23.4	-24.7 [9]	76.1	77.1 77.9 75.6	76.9	1.1
7.85 8.10 9.10 9.85	K[Dy ₄ (OH) ₁₃]	-25.4	-	71.4	66.2 67.8 67.1 65.8	66.7	-6.5

Примечание.

* Без калия.

Summary

F.V. Devyatov, A.V. Rubanov. Hydrolytic properties of nitrates Ni(II), Cu(II), Dy(III).

The hydrolytic equilibriums for nitrates Ni(II), Cu(II), Dy(III) have been investigated with NMR-relaxation and pH-potentiometry methods continued with the mathematical modeling. Hydroxocomplexes stoichiometry and formation constants were obtained.

Литература

1. *Крестов Г.А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. – Л.: Химия, 1984. – 298 с.
2. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
3. *Бурков К.А.* Гидролитическая полимеризация ионов металлов в растворах // Материалы III Всесоюз. совещ. по термодинамике и структуре гидроксокомплексов в растворах. – Л., 1983. – С. 18–35.
4. *Антонович В.П., Назаренко В.А.* О связи между положением элемента в периодической системе и гидролизом его ионов // Материалы III Всесоюз. совещ. по термодинамике и структуре гидроксокомплексов в растворах. – Л., 1983. – С. 3–10.

5. *Лиллич Л.С.* Состояние, задачи и перспективы исследования гидролитических явлений в водных растворах электролитов // Материалы III Всесоюз. совещ. по термодинамике и структуре гидроксокомплексов в растворах. – Л., 1983. – С. 76–84.
6. *Зиневич Н.И.* Исследование гидролиза ионов никеля (II) и кобальта (II) при различных температурах. – Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1971. – 15 с.
7. *Перельман Ф.М., Зворыкин А.Я.* Кобальт и никель. – М.: Наука, 1975. – 315 с.
8. *Sille L.G., Martell A.E.* Stability constants of metal-ion complexes. – L., 1964. – 385 p.
9. *Charles F., Baes Jr., Mesmer R.E.* The hydrolysis of cations // Oakridg National Laboratory, Oak Ridg, Tennessee. – 1976. – P. 247–254.
10. *Фролова У.К., Кумок В.Н., Серебрянников В.В.* Гидролиз ионов редкоземельных элементов в водных растворах // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1966. – Т. 9. – С. 176–179.
11. *Золин В.Ф., Коренева Л.Г.* Редкоземельный зонд в химии и биологии. – М.: Наука, 1980. – 350 с.
12. *Кумо В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А.* Произведения растворимости. – Новосибирск: Наука, 1983. – 267 с.
13. *Кашаев Р.С., Тарасов В.Ф., Идиятуллин З.Ш.* Малогабаритные автоматизированные релаксометры ЯМР-002РС и ЯМР-3Z80 // ПТЭ. – 1993. – № 1. – С. 242–243.
14. *Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятков Ф.В.* Полиядерные комплексы в растворах. – Казань.: Изд-во Казан. ун-та, 1989. – 288 с.
15. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник по химии. – Киев.: Изд-во Наукова думка, 1974. – 991 с.

Поступила в редакцию
07.12.05

Девятков Федор Владимирович – доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: Fedor.Devyatov@ksu.ru

Рубанов Алексей Владимирович – старший лаборант кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: arubanov@rambler.ru