

УДК 544.344.9

З. Т. Динь, С. А. Бахтеев, Р. А. Юсупов

МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ $AlCl_3 - H_2O - OH^-$ *Ключевые слова: равновесия, водные растворы, потенциометрическое титрование, соединения $Al(III)$.**На основе данных полученных потенциометрическим титрованием предложена модель, описывающая равновесия в системе $AlCl_3 - H_2O - OH^-$. Рассчитаны и оценены константы равновесий гидроксокомплексов и полиядерных соединений.**Keywords: equilibriums, aqueous solution, potentiometric titration, lead. $Al(III)$.**It has been proposed the method for predicting the chemical composition of the compounds formed in the $AlCl_3 - H_2O - OH^-$ system.***Введение**

Целью работы является моделирование системы $Al(III) - H_2O - OH^- - Cl^-$, установление существования гетероядерных соединений, состава соединений, и значений констант равновесий. Теоретические основы моделирования равновесий в водных растворах солей металлов в условиях образования большого числа осадков с перекрывающимися областями существования изложены в работах [1 – 5].

Экспериментальная часть

Реактивы: $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ «ч» (ГОСТ 3759-75); NaOH "чда" ГОСТ 4328-77.

Рабочие растворы: $AlCl_3$ 0,100 моль/л. В 1,00 л мерной колбе растворено 24,15 г $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ и доведено до метки дистиллированной водой. NaOH 0,100 моль/л. В 1,00 л мерной колбе растворена 1 ампула фиксанала.

Оборудование: потенциометр «рН -150». Для перемешивания раствора использована магнитная мешалка «ММ1», стальной стержень в полимерной оболочке в качестве мешалки; стеклянные стаканчики 100 мл, мерные колбы 100,0 мл и 1,00 л, пипетки 10,0 мл и 1,0 мл, бюретка для титрования 25,0 мл.

Приготовление растворов:

а) Приготовление 0,0100 М раствора $AlCl_3$. В 100,0 мл мерную колбу добавляется 10,0 мл реагента 1 и доводится до метки дистиллированной водой. б) Концентрация раствора NaOH должна быть десятикратно большей, чем раствора $AlCl_3$.

В стеклянный стакан объемом 100 мл добавляется 30,0 мл раствора а). Скорость вращения мешалки устанавливается с помощью регулятора так, чтобы на поверхности перемешиваемого раствора наблюдалась заметная воронка, указывающая на интенсивное его перемешивание по всему объему, но раствор не выплескивался из стаканчика. В раствор погружается стеклянный электрод. При установленной скорости перемешивания к титруемому раствору по каплям добавляется из бюретки раствор NaOH 0,100 моль/л. В конце каждого интервала между каплями – от 30 до 180 секунд – фиксируется оттитрованный объем NaOH и соответствующее ему значение рН. В процессе титрования отмечается значение рН, соответствующие образованию осадков (данные

представлены в таблицах 1 и 2). Граница начала образования, области интенсивного образования и постепенного исчезновения осадков определяются визуально (см. таблицу 1). После появления в растворе осадка выдерживается наибольший интервал времени между каплями (до 3 минут), так как гетерогенный процесс требует большего периода времени для приближения к состоянию равновесия. Примеры зависимости рН раствора от объема титранта представлены на рисунке 1.

Таблица 1 – Визуальная оценка образования осадков в системе $AlCl_3 - H_2O - OH^-$ в ходе потенциометрического титрования. Все осадки и муть (твердая фаза в виде взвеси) белого цвета

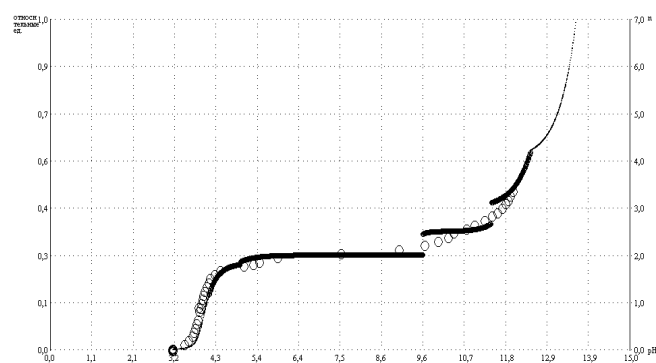
Сос-тав	С, моль/л	Наблюдения
$AlCl_3$	0,000480	Нет осадка
$AlCl_3$	0,000850	Нет осадка
$AlCl_3$	0,00195	Нет осадка
$AlCl_3$	0,00420	5,1 – 10,2 помутнение
$AlCl_3$	0,00631	5,3 – 6,5 помутнение 6,5 - 10,3 осадок 10,3 – 11,0 осадок исчезает
$AlCl_3$	0,0100	5,2 – 6,5 помутнение 6,5 - 10,3 осадок 10,3 – 12,0 осадок исчезает
$AlCl_3$	0,0105	4,7 – 12,1 осадок
$AlCl_3$	0,0115	4,9 – 9,9 помутнение 9,9 - 11,4 осадок
$AlCl_3$	0,0213	4,5 – 4,8 помутнение 4,8 - 10,5 осадок 10,5 – 12,0 осадок исчезает
$AlCl_3$	0,0225	4,93 – 6,1 помутнение 6,1 – 12,0 осадок
$AlCl_3$	0,0578	4,3 – 10,4 осадок 10,5 – 12,0 осадок исчезает
$AlCl_3$	0,0645	4,2 – 13,0 осадок

В таблице 2 представлены рассчитанные значения констант устойчивости и растворимости гидроксокомплексов и полиядерных соединений. Индексация констант полиядерных соединений предложена нами [1 - 3], например, индекс константы $K_{PB1X4B2S}$ подразумевает следующее: р –

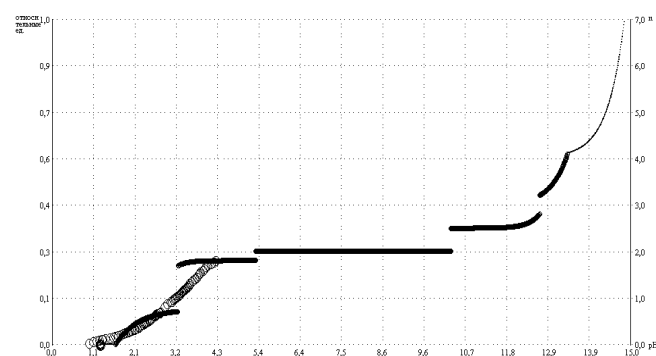
полиядерное соединение, $\text{B1} - \text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{X} -$ присоединение, $4\text{B2} -$ четыре $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{s} -$ твердая фаза и соответствует осадку $\text{Al}_5(\text{OH})_9\text{Cl}_6\text{S}$.

Таблица 2 - Состав соединений и значения констант равновесий в системе $\text{AlCl}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$

Состав соединений. M (Al(III)), L (OH ⁻)		Константы	lgK	n_{OH^-}
Базисный ряд соединений	ML	K_1	7.9 ± 0.1	1.00
	ML_2	K_2	7.8 ± 0.1	2.00
	ML_3	K_3	5.7 ± 0.3	3.00
	ML_3S	$K_{3\text{S}}$	-3.2 ± 0.1	3.00
	ML_4	K_4	3.9 ± 0.3	4.00
Полиядерные соединения	M_4L_3	$K_{\text{P2B0XB1XB2}}$	8.5 ± 0.1	0.75
	M_5L_9	K_{PB1X4B2}	23.1 ± 0.2	1.80
	$\text{M}_5\text{L}_9\text{S}$	K_{PB1X4B2S}	-2.1 ± 0.2	1.80
	M_6L_{12}	K_{P6B2}	29.0 ± 1.0	2.00
	$\text{M}_6\text{L}_{12}\text{S}$	K_{P6B2S}	-3.5 ± 0.1	2.00
	M_2L_5	K_{PB2XB3}	6.3 ± 0.2	2.50
	$\text{M}_2\text{L}_5\text{S}$	K_{PB2XB3S}	-3.4 ± 0.4	2.50



а



б

Рис. 1 – Экспериментальные (большие круги), расчетные при отсутствии осадков (мелкие круги) и в присутствии осадков (средние круги) кривые потенциометрического титрования растворов AlCl_3 : а - $C_{\text{AlCl}_3} = 0,137$; б - $C_{\text{AlCl}_3} = 2,31$ моль/л

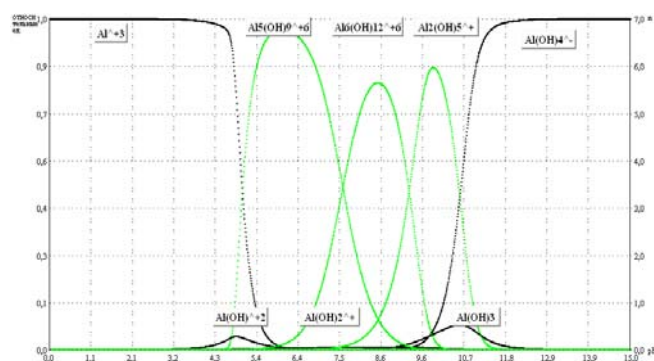


Рис. 2 - Расчетные кривые молярных долей соединений при $C_{\text{AlCl}_3} = 0,00100$ моль/л. Расчетный состав соединений (при молярных долях более 0,1) слева направо по шкале pH: Al^{3+} , $\text{Al}_5(\text{OH})_9\text{Cl}_5^+$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{12}\text{Cl}_5^+$, $\text{Al}_2(\text{OH})_5^+$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$

Заключение

На основе представленных в работах [1 – 5] теоретических положений о моделировании равновесий в водных растворах солей металлов в условиях образования большого числа осадков с перекрывающимися областями существования создана программа, позволяющая на основе данных эксперимента рассчитывать в равновесных системах состав соединений и значения констант устойчивости и растворимости этих соединений. Результаты расчетов представлены в таблице 2. Из расчетов следует, что в области pH растворов 2 ÷ 12 и $pC_{\text{Al(III)}} < 8$ имеет место большая молярная доля полиядерных соединений

Литература

1. Yusupov R.A., Bakhteev S.A. Calculation of the Regions of Solid Phase Precipitations in the Metal Ion–Water–Complexing Agent Systems// Russ. J. of Phys. Chem. A. 2009. vol.83. №12. P.2188-2190.
2. Yusupov R.A., Bakhteev S.A., Smerdova S.G. Calculation of Sediment Existence Regions in Metal Ion–H₂O–Complex Forming Agent Systems Taking Intermediate Solubilities into Account // Russ. J. of Phys. Chem. A. 2010. Vol.84. №7. P.1263-1265.
3. Динь З.Т., Бахтеев С.А., Юсупов Р.А. Моделирование равновесий в системе $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{OH}^-$ при малых концентрациях CuSO_4 на основе эксперимента по остаточной концентрации, потенциометрического титрования и измерения pH гидролиза (сообщение 1) // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 9. С. 40-42.
4. Динь З.Т., Бахтеев С.А., Юсупов Р.А. Расчет констант равновесий в системе $\text{Sn(II)} - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$ с учетом образования осадков // Журн. физ. хим., 2014, Т 88, № 6, С. 1–6.
5. Динь З.Т., Бахтеев С.А., Юсупов Р.А. Моделирование равновесий в системе $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{OH}^-$ при высоких концентрациях CuSO_4 на основе эксперимента по остаточной концентрации, потенциометрического титрования и измерения pH гидролиза (сообщение 2) // Вестник Казанского

- технологического университета. 2013. Т. 16. № 9. С. 43-44.
6. Динь Т.З., Юсупов Р.А., Бахтеев С.А. Оптимизация синтеза целевых соединений и тонких пленок оксида олова в системе Sn(II)-H₂O-OH- // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 15. С. 49-52.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки

Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы по госконтракту 16.552.11.7012 и при финансовой поддержке гранта ГОЗ 03-53; по госконтракту 16.552.11.7060; в рамках ПНИЛ 96.12; в рамках утвержденного задания № 4.1584.2014/К конкурсной части государственного задания на 2014- 2016. Измерения проведены на оборудовании ЦКП КНИТУ в лаборатории спектральных методов анализа.

© **З. Т. Динь** - асп. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, gnudktvn@gmail.com; **С. А. Бахтеев** – к.х.н., асс. той же кафедры, said-bah@yandex.ru; **Р. А. Юсупов** - д.х.н., проф. той же кафедры, yusupovraf@yandex.ru.

© **Z. T. Dinh** – graduate of Department of Analytical Chemistry, Certification and Quality Management of KNRTU, gnudktvn@gmail.com; **S. A. Bakhteev** - Ph.D, ass. of the same department, said-bah@yandex.ru; **R. A. Yusupov** – Dr. Sci. (Chem.), prof. of the same department, yusupovraf@yandex.ru.