

УДК 621.039.35:543.183.12

## ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ БАРИЯ И МЕДИ В АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Пимнева Л.А., Нестерова Е.Л.

*Тюменский государственный архитектурно-строительный университет, Тюмень*

Подробная информация об авторах размещена на сайте

«Ученые России» - <http://www.famous-scientists.ru>

**Изучено состояние ионного равновесия ионов меди и бария в азотнокислых растворах. На основании констант устойчивости нитратных и гидроксокомплексов рассчитаны доли комплексных ионов в растворах в зависимости от концентрации нитрат ионов.**

Карбоксильные катиониты обладают комплексобразующими свойствами и большим сродством к ионам тяжелых металлов. В зависимости от условий сорбции функциональные группы ионитов образуют прочные координационные соединения различного строения. Значительное влияние на структуру координационных соединений оказывают процессы комплексобразования в растворе. В связи с этим представляет теоретический и практический интерес изучение влияния процессов комплексобразования в растворах, содержащих в качестве лигандов нитрат-ион.

Настоящая работа посвящена рассмотрению вопросов ионного равновесия в азотнокислых растворах для двухзарядных

ионов металлов. Ионы металлов с различными комплексобразующими лигандами образуют комплексы разного состава, структуры и устойчивости. Для рассмотрения механизма сорбции на катионитах важно знать, какого типа комплекс образуется в растворе в тех или иных условиях и насколько этот комплекс будет устойчивым.

Для большинства двухвалентных элементов характерно образование довольно устойчивых комплексных соединений с нитрат-ионами. Константы устойчивости азотнокислых комплексных соединений по данным [1, 2] представлены в табл. 1.

**Таблица 1.** Константы устойчивости нитратных комплексов двухвалентных элементов

Элемент	Значения $\lg K_{уст}$ для комплекса			
	$MeNO_3^+$	$Me(NO_3)_2$	$Me(NO_3)_3^-$	$MeOH^+$
Барий	0,92	-	-	6
Медь	-	-	-3,33	0,7

В водных растворах свободные катионы металлов практически не существуют вследствие сильной гидратации. Растворы солей данных ионов имеют кислую реакцию, что объясняется гидролизом этих металлов. Присутствие нитрат ионов способствует замещению гидроксильных

групп в координационной сфере гидратированных форм на нитрат-ионы с образованием нитратных комплексных ионов. На ионное равновесие влияет рН и концентрация азотной кислоты.

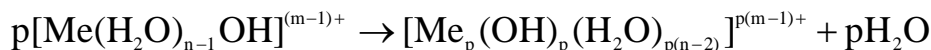
Схема ионного равновесия включает следующие процессы:

1. Процесс гидратации.



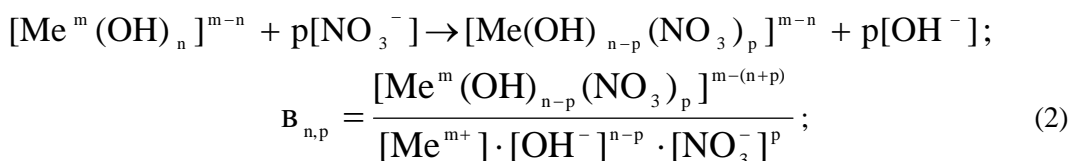
$$B_n = \frac{[Me^m(OH)_n]^{m-n}}{[Me^{m+}] \cdot [OH^-]^n} \quad (1)$$

В большинстве случаев, когда в растворе находятся ионы металлов с зарядом  $>2$ , процесс осложнен образованием полиядерных комплексов.



Доля полиядерных комплексов повышается при увеличении концентрации ионов металла, времени гидролиза и температуры.

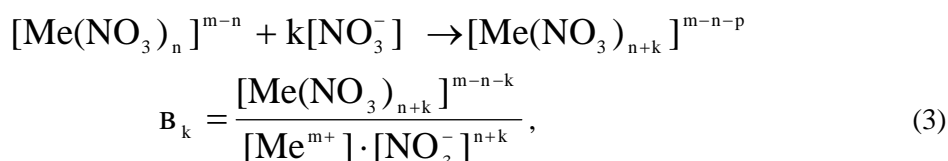
2. Процесс замещения гидроксид ионов во внутренней координационной сфере на нитрат-ион с образованием смешанных гидроксонитратных комплексных ионов:



3. Процесс дальнейшего замещения гидроксид ионов с образованием чисто нитратных ионов.



4. Процесс образования более высококоординированных нитратных комплексных ионов.



где  $B_k$  - константа устойчивости соответствующего комплексного иона.

Исходя из выражений (1) – (3) концентрации комплексных ионов металлов в растворе будут следующими:

$$[Me^m(OH)_n]^{m-n} = B_n \cdot [Me^{m+}] \cdot [OH^-]^n; \quad (4)$$

$$[Me^m(OH)_k(NO_3)_d]^{m-(k+d)} = B_{k,d} \cdot [Me^{m+}] \cdot [OH^-]^k \cdot [NO_3^-]^d; \quad (5)$$

$$[Me^m(NO_3)_p]^{m-p} = B_p \cdot [Me^{m+}] \cdot [NO_3^-]^p. \quad (6)$$

Содержание того или иного комплексного иона в растворе (доля) зависит от нескольких факторов: pH, концентрации нитрат-ионов, констант устойчивости образующихся ионов. При заданных концентрациях гидроксид- и нитрат-ионов можно рассчитать мольную долю каждого

конкретного иона  $\varphi_m = [MeA_m]/C_{Me}$ . В растворе будут находиться в равновесии концентрации всех форм металла: несвязанного в комплекс металла  $[Me^m]$ , гидролизированных ионов, смешанных гидроксонитратных и нитратных ионов металла:

$$\sum_{n=1}^{N_1} B_n \cdot [Me^{m+}] \cdot [OH^-]^n ; \quad (7)$$

$$\sum_{k=1}^{N_2} \sum_{d=1}^{N_3} B_{k,d} \cdot [Me^{m+}] \cdot [OH^-]^k \cdot [NO_3^-]^d ; \quad (8)$$

$$\sum_{p=1}^{N_4} B_p \cdot [Me^{m+}] \cdot [NO_3^-]^p , \quad (9)$$

Таким образом, общая концентрация металла в растворе ( $C_{Me}$ ) будет выражаться уравнением:

$$C_{Me} = [Me^{m+}] \cdot \left( 1 + \sum_{n=1}^{N_1} \beta_n \cdot [OH^-]^n + \sum_{k=1}^{N_2} \sum_{d=1}^{N_3} \beta_{k,d} \cdot [OH^-]^k \cdot [NO_3^-]^d + \sum_{p=1}^{N_4} \beta_p \cdot [NO_3^-]^p \right) \quad (10)$$

Равновесие в растворе будет определяться в соответствии с мольными долями существующих комплексных ионов:

$$\varphi_{[Me^{m+}]} = \frac{1}{1 + \sum_{n=1}^{N_1} B_n [OH^-]^n + \sum_{k=1}^{N_2} \sum_{d=1}^{N_3} B_{k,d} \cdot [OH^-]^k \cdot [NO_3^-]^d + \sum_{p=1}^{N_4} B_p \cdot [NO_3^-]^p} ; \quad (11)$$

$$\varphi_{[Me^{m+} (OH)_n]^{m-n}} = \frac{B_n [OH^-]^n}{1 + \sum_{n=1}^{N_1} B_n [OH^-]^n + \sum_{k=1}^{N_2} \sum_{d=1}^{N_3} B_{k,d} \cdot [OH^-]^k \cdot [NO_3^-]^d + \sum_{p=1}^{N_4} B_p \cdot [NO_3^-]^p} ; \quad (12)$$

$$\varphi_{[Me^{m+} (OH)_k (NO_3)_d]^{m-(k+d)}} = \frac{B_{k,d} [OH^-]^k \cdot [NO_3^-]^d}{1 + \sum_{n=1}^{N_1} B_n [OH^-]^n + \sum_{k=1}^{N_2} \sum_{d=1}^{N_3} B_{k,d} \cdot [OH^-]^k \cdot [NO_3^-]^d + \sum_{p=1}^{N_4} B_p [NO_3^-]^p} \quad (13)$$

$$\varphi_{[Me^{m+} (NO_3)_p]^{m-p}} = \frac{B_p \cdot [NO_3^-]^p}{1 + \sum_{n=1}^{N_1} B_n [OH^-]^n + \sum_{k=1}^{N_2} \sum_{d=1}^{N_3} B_{k,d} \cdot [OH^-]^k \cdot [NO_3^-]^d + \sum_{p=1}^{N_4} B_p \cdot [NO_3^-]^p} ; \quad (14)$$

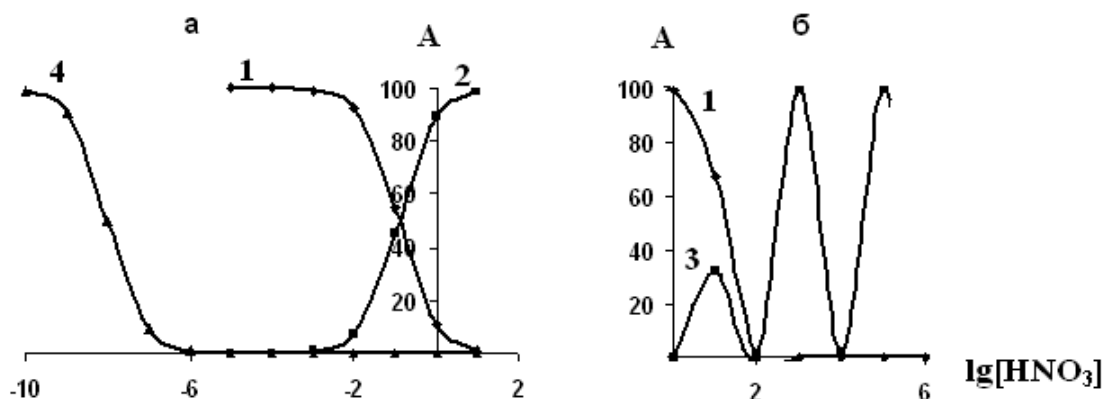
Общая концентрация лиганда ( $C_{NO_3^-}$ ) для систем, содержащих  $HNO_3$ , будет определяться соответственно уравнением:

$$C_{NO_3^-} = [NO_3^-] \left( 1 + \sum_{k=1}^{N_2} \sum_{d=1}^{N_3} B_{k,d} [OH^-]^k \cdot [NO_3^-]^d + \sum_{p=1}^{N_4} B_p [NO_3^-]^p \right) \quad (15)$$

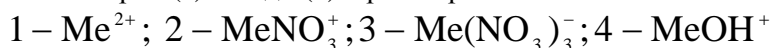
Из приведенных уравнений следует, что мольные доли свободного металла и различных комплексов при заданных общих константах устойчивости зависят только от концентрации свободного лиганда. При известных константах устойчивости эти уравнения позволяют рассчитать процентное соотношение различных соединений (иона металла и комплексов) в

растворе, содержащем любые концентрации комплексообразующего реагента.

Распределение ионов рассчитывали с использованием констант устойчивости нитратных и гидроксокомплексов, приведенных в табл. 1. Диаграммы распределения форм ионов металлов от логарифма равновесной концентрации нитратных - и гидроксид- ионов представлены на рис. 1.



**Рис. 1.** Диаграмма равновесного распределения нитратных комплексных ионов и гидросокомплексов бария (а) и меди (б) в растворах азотной кислоты.



Распределение ионов двухвалентных ионов металлов в растворах  $Me(NO_3)_2 - HNO_3 - H_2O$ , рассчитанное по приведенным зависимостям с использованием ЭВМ, представлены в табл. 2.

**Таблица 2.** Распределение ионов двухвалентных металлов в  $Me(NO_3)_2 - HNO_3 - H_2O$  в растворах

Ион	Доля ионов (%), при концентрации $HNO_3$ , моль/дм <sup>3</sup>				
	0	0,1	0,3	0,5	1,0
$Ba^{2+}$	99,99	54.59	28.61	19,38	10.73
$BaNO_3^+$	0	45.41	71.39	80,62	89.27
$BaOH^+$	0	0	0	0	0
$Cu^{2+}$	1	1	99.99	99.98	99.95
$CuNO_3^+$	0,05	8,89	20,97	28,29	37,81
$Cu(NO_3)_3^-$	0	0	0.001	0.006	0.047
$CuOH^+$	0	0	0	0	0

Как видно из полученных результатов двухзарядные ионы металлов в растворе находятся в виде свободных катионов и мононитратных комплексов. С увеличением концентрации  $HNO_3$  в растворе доля ионов  $Me^{2+}$  постепенно уменьшается, а доля нитратных комплексов повышается.

У катионов меди в растворе присутствуют как положительно, так и отрицательно заряженные комплексные ионы. С увеличением концентрации азотной кислоты в растворе увеличивается доля отрицательно заряженных ионов.

Ионное состояние металлов меди и бария в растворе позволяет определить условия сорбции того или иного элемента катионитом, а также предположить состав комплексных ионов в фазе последнего.

**Выводы**

1. На основании имеющихся литературных данных рассмотрены основные свойства простых и комплексных нитратных соединений элементов и их поведение в водных растворах. Предложены зависимости доли существующих ионов ( $\varphi$ ) от ряда факторов.

2. С использованием зависимостей  $\varphi$  и значений равновесных концентраций рассчитаны диаграммы равновесного распределения комплексных ионов металлов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480с.

2. Ракитская Т.Л., Редько Т.Д., Волкова В.Я. // Вестник ОНУ, 2008. Т. 9, Вып. 3, с 98-106.

#### **ION BALANCE OF BARIUM AND CUPRUM IN NITRIC ACID SOLUTIONS**

Pimneva L.A., Nesterova Ye.L.

*Tyumen state architectural university, Tyumen*

Ion balance of copper, barium and yttrium ions on the nitric acid solution was researched. Relying on the stability constants of nitric acid and hydrogen complex a part of complex ions in the solution against concentration of nitric ion was calculated.