

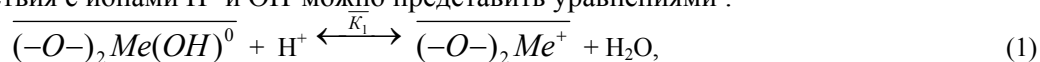
М.Л. ДАВТЯН, В.Н. ВОЛКОВ

СОСТАВ И УСТОЙЧИВОСТЬ ОКСОГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ ХРОМА(III), ЖЕЛЕЗА(III) И КОБАЛЬТА(III)

Методом рН- и рF-метрического титрования водных суспензий оксидов хрома(III), железа(III) и кобальта(III) установлен состав поверхностных оксогидроксиокомплексов и рассчитаны константы кислотно-основных равновесий и присоединения фторид-иона; наиболее сильно кислотные свойства выражены у оксида хрома(III), основные свойства – у оксида железа(III); в ряду Cr_2O_3 , Fe_2O_3 и Co_2O_3 устойчивость монофторидных комплексов уменьшается.

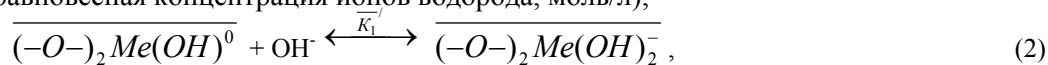
Ионы металлов, находящиеся на поверхности малорастворимых амфотерных оксидов, при условии ненасыщенности их внутренней координационной сферы способны хемосорбировать из кислых водных растворов ионы водорода H^+ , а из щелочных – ионы гидроксила OH^- . Хемосорбция происходит за счёт остаточных валентных, ионных или координационных сил поверхности и протекает обычно до монослоя [1]. Носителем кислотно-основных свойств оксида является его поверхность, а точнее, поверхностные кислотно-основные (активные) центры. Природа активных центров (химический состав и строение) определяет адсорбционные, ионообменные, каталитические и другие свойства вещества. Таким образом, изучение природы активных центров имеет важное теоретическое и практическое значение.

В настоящей работе мы исследовали кислотно-основные свойства оксидов хрома(III), железа(III) и кобальта(III) и образование комплексов на их поверхности методом рН-метрического гетерогенного титрования. Методика эксперимента состояла в рН-метрическом титровании суспензий образцов оксидов Me_2O_3 азотной и фтороводородной кислотами и гидроксидом натрия. Обработку экспериментальных данных титрования проводили расчётно-графическим методом, как в работе [2]. При условии электронейтральности поверхности оксидов Me_2O_3 , где Me^{3+} – ионы Cr^{3+} , Fe^{3+} и Co^{3+} , процесс взаимодействия с ионами H^+ и OH^- можно представить уравнениями:



где $\overline{K}_1 = \frac{[\overline{(-O-)_2 Me^+}]}{[\overline{(-O-)_2 Me(OH)^0}][H^+]} = \frac{C_{\overline{H}}}{(C_{\overline{Me}} - C_{\overline{H}})[H^+]}$ ($C_{\overline{Me}}$ – концентрация ионов Me^{3+} на

поверхности образца Me_2O_3 ; $C_{\overline{H}}$ – количество кислоты, израсходованное на реакцию (1); $[H^+]$ – равновесная концентрация ионов водорода, моль/л);



где $\overline{K}'_1 = \frac{[\overline{(-O-)_2 Me(OH)_2^-}]}{[\overline{(-O-)_2 Me(OH)^0}][OH^-]} = \frac{C_{\overline{OH}}}{(C_{\overline{Me}} - C_{\overline{OH}})[OH^-]}$ ($C_{\overline{OH}}$ – количество щелочи,

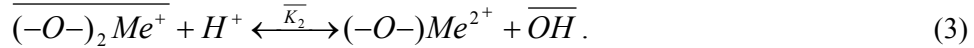
израсходованное на реакцию (2); $[OH^-]$ – равновесная концентрация гидроксид-ионов, моль/л).

Выражения для констант равновесий реакции (1) и (2) преобразовывали в уравнения прямой. Решая эти уравнения графически в координатах $\frac{[H^+]}{C_{\overline{H}}} - [H^+]$ и

$\frac{[OH^-]}{C_{\overline{OH}}} - [OH^-]$, находили постоянные: константы равновесия \overline{K}_1 , \overline{K}'_1 и поверхностные концентрации ионов $Me^{3+} C_{\overline{Me}}$ (в моль/л или моль/г).

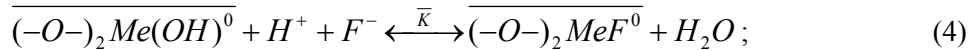
График зависимости $\frac{[H^+]}{C_{\overline{H}}} - [H^+]$ для образца Cr_2O_3 оказался линейным во всём

интервале рН титрования от 7 до 5. Это означает, что кривая титрования описывается одной реакцией (1). Для других оксидов наблюдается два линейных участка, что свидетельствует о протекании реакции с кислотой в две стадии. Вторая стадия предшествует переходу ионов металла в раствор и описывается следующим уравнением:



Значение $\overline{K_2}$ рассчитывали на основе уравнений материального баланса по кислоте.

Взаимодействие оксидов металлов с фтороводородной кислотой представляет собой реакцию кислотно-основного взаимодействия с одновременным присоединением фторид-ионов:

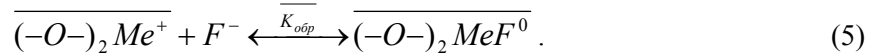


$$\text{где } \overline{K} = \frac{[\overline{(-O-)_2 MeF^0}]}{[\overline{(-O-)_2 Me(OH)^0}][H^+][F^-]} = \frac{C_{\overline{HF}}}{(C_{\overline{Me}} - C_{\overline{HF}})[H^+][F^-]} .$$

Поэтому в этом случае методика эксперимента заключалась в проведении рН- и рF-метрического титрования и нахождения константы равновесия из графика зависимости

$\frac{[H^+][F^-]}{C_{\overline{HF}}} - [H^+][F^-]$. Используя полученные значения констант равновесия реакций (1) и (4), рассчитывали константы образования монофторидных комплексов

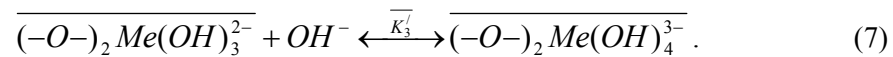
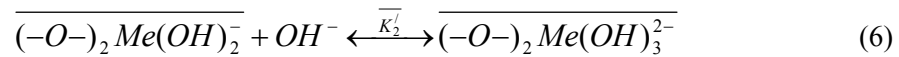
$\overline{(-O-)_2 MeF^0}$, соответствующие уравнению:



Известно, что в гомогенном растворе ионы Cr^{3+} , Fe^{3+} и Co^{3+} имеют координационное число (КЧ), равное шести. Поэтому можно ожидать, что при титровании образцов оксидов щелочью присоединение гидроксид-ионов будет происходить до насыщения КЧ.

Из графиков в координатах $\frac{[OH^-]}{C_{\overline{OH}}} - [OH^-]$ находили значения $C_{\overline{Me}}$, которые использо-

вали для расчета среднего числа гидроксид-ионов ($n_{\overline{OH}}$), приходящихся на один поверхностный ион Me^{3+} , т. е. среднего координационного числа (функция Бьеррума). Расчет показал, что максимальное значение $n_{\overline{OH}}$ больше двух. Следовательно, взаимодействие не ограничивается реакцией (2), а за ней происходит присоединение второго и затем третьего гидроксид-ионов:



Значения $\overline{K_2'}$ и $\overline{K_3'}$ вычисляли из уравнений материального баланса по щёлочи. Полученные значения констант кислотно-основных равновесий и образования монофторидных комплексов на поверхности оксидов (в виде $\lg \overline{K}$) приведены в таблице 1.

Таблица 1

Логарифмы констант кислотно-основных равновесий и образования монофторидного комплекса на поверхности оксидов

| № п/п | Реакция | Cr ³⁺ | Fe ³⁺ | Co ³⁺ |
|-------|---|------------------|------------------|------------------|
| 1 | $\overline{(-O-)_2 Me(OH)^0} + H^+ \xleftarrow{\overline{K_1}} \overline{(-O-)_2 Me^+} + H_2O$ | 4,94 | 5,80 | 5,11 |
| 2 | $\overline{(-O-)_2 Me^+} + H^+ \xleftarrow{\overline{K_2}} \overline{(-O-)Me^{2+}} + \overline{OH}$ | – | 4,50 | 3,35 |
| 3 | $\overline{(-O-)_2 Me(OH)^0} + OH^- \xleftarrow{\overline{K'_1}} \overline{(-O-)_2 Me(OH)_2^-}$ | 7,18 | 6,45 | 7,63 |
| 4 | $\overline{(-O-)_2 Me(OH)_2^-} + OH^- \xleftarrow{\overline{K'_2}} \overline{(-O-)_2 Me(OH)_3^{2-}}$ | 6,05 | 4,70 | 5,15 |
| 5 | $\overline{(-O-)_2 Me(OH)_3^{2-}} + OH^- \xleftarrow{\overline{K'_3}} \overline{(-O-)_2 Me(OH)_4^{3-}}$ | 5,42 | 3,60 | 3,46 |
| 6 | $\overline{(-O-)_2 Me^+} + F^- \xleftarrow{\overline{K_{обп}}} \overline{(-O-)_2 MeF^0}$ | 5,01 | 4,04 | 3,67 |

Сравнение констант кислотно-основных равновесий показывает, что наиболее сильно кислотные свойства выражены у оксида хрома(III), а основные свойства – у оксида железа(III). В ряду Cr₂O₃, Fe₂O₃ и Co₂O₃ устойчивость монофторидных комплексов уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Краткая химическая энциклопедия. – Т. 5. – М. : 1967.
2. М.Л. Давтян, В.Н. Волков, Б.И. Лобов // Координационная химия. – Т. 23. – № 2, 1997.

Т.Н. МИХАЙЛУСОВА, Т.А. ВЯТКИНА

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ТЕСТИРОВАНИЯ ПО СТРОИТЕЛЬНОЙ ФИЗИКЕ

Проведен анализ тестовых заданий по дисциплине «Строительная физика», используемых в качестве контроля знаний. Обобщены результаты тестирования за трехлетний период.

Тестирование, как один из инструментов проверки знаний студентов, в настоящее время уже не нуждается в доказательствах правомерности его использования. Речь сейчас идет лишь о том, как наиболее эффективно, полно, всеобъемлюще сформулировать вопросы теста. Чтобы ответы на них свидетельствовали о хорошем уровне полученных знаний, а не о случайном выборе правильного ответа.

На кафедре физики с 2007 года проводится работа по подготовке тестовых заданий по строительной физике, а также их апробация на студентах второго курса строительного факультета [1]. Приобретенный опыт позволил проанализировать, насколько успешно студенты справляются с тестами, какие вопросы отличаются наибольшей сложностью, что требует замены или дополнения.

Об общем уровне подготовки к зачету можно судить по результатам тестирования, сведенным в таблицу 1, охвачен период с 2007 по 2009 год.