

Рассчитанный таким путем фактор магнитооптической аномалии является *интенсивной* величиной. Можно ввести *экстенсивную* величину, перемножив выражения (22) и (23). Тогда фактор магнитооптической аномалии можно определить как

$$\gamma = B(\nu_{01}/\nu_{02})^2. \quad (24)$$

Пятьдесят лет тому назад Я.Г. Дорфман попытался «сдвинуть с мертвой точки магнетохимию диамагнетиков». Мы предприняли аналогичную попытку в магнитооптике диамагнетиков, преодолевая упомянутые выше трудности структурной интерпретации результатов магнитооптического эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

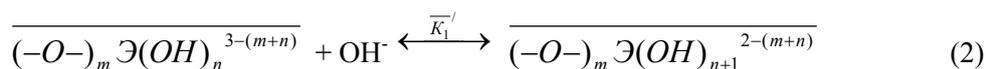
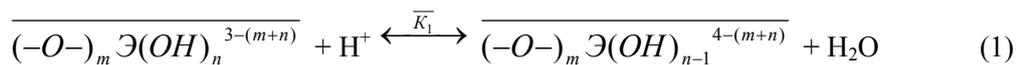
1. Верхозин А.Н. Магнитооптика слабомагнитных молекулярных систем. – СПб. : Изд-во СПбГПУ, 2006. – 286 с.

М.Л. ДАВТЯН, В.Н. ВОЛКОВ

СОСТАВ И УСТОЙЧИВОСТЬ ОКСОГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ, ГАЛЛИЯ И ИНДИЯ

По данным рН-метрического гетерогенного титрования водных суспензий оксидов алюминия, галлия и индия азотной кислотой и гидроксидом натрия определены константы кислотно-основных равновесий и установлено, что основность оксидов уменьшается в ряду: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Ga}_2\text{O}_3 > \text{In}_2\text{O}_3$, их кислотные свойства нивелированы между собой; полученные константы сопоставлены с константами для соответствующих реакций в гомогенном водном растворе.

Малорастворимые твёрдые оксиды галлия и индия, также как и оксид алюминия, обладают амфотерными свойствами. Существующие на их поверхности активные центры можно представить в виде оксогидроксикомплексов общей формулой $\overline{(-O-)}_m \text{Э}(\text{OH})_n^{3-(m+n)}$, где Э – Al, Ga и In; $(m+n) \leq 6$; противоионы и молекулы воды опущены [1]. Амфотерность этих оксидов проявляется в том, что поверхностные комплексы способны взаимодействовать с сильными кислотами и щелочами по реакциям:



Представляет интерес определение количественных характеристик реакций (1) и (2) в виде констант равновесия для указанных оксидов и сравнение их с аналогичными константами в гомогенных растворах.

Методика эксперимента состояла в рН-метрическом титровании суспензий образцов оксидов $\text{Э}_2\text{O}_3$ азотной кислотой и гидроксидом натрия. Исходные значения рН суспензий были близки к семи. Поэтому нейтральной форме поверхностного оксогидроксикомплекса будет соответствовать формула $\overline{(-O-)}_m \text{Э}(\text{OH})_n^0$ и сумма коэффициентов должна равняться трём. Если n равно 1, то исходный комплекс будет иметь формулу $\overline{(-O-)}_2 \text{Э}(\text{OH})^0$ и взаимодействие оксида с кислотой происходит по одной реакции.

Обработку экспериментальных данных титрования проводили расчётно-графическим методом, как в работе [1]. Выражение константы равновесия реакции (1) преобразовывали в уравнение прямой в координатах $\frac{[\text{H}^+]}{C_{\overline{H}}}$ – $[\text{H}^+]$ и находили постоянные:

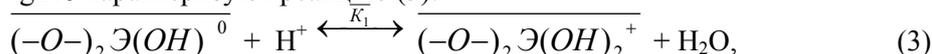
\overline{K}_1 и $C_{\overline{Э}}$ ($C_{\overline{Э}}$ – поверхностная концентрация иона Э^{3+} , моль/л или моль/г, опреде-

ляемая только графически). Графики зависимости $\frac{[H^+]}{C_{\overline{H}}} - [H^+]$ для всех образцов оксидов оказались линейными во всём интервале рН титрования от 7 до 5. Это означает, что кривая титрования описывается одной реакцией (1) и значение коэффициента n действительно равно единице, тогда значение коэффициента m равно 2.

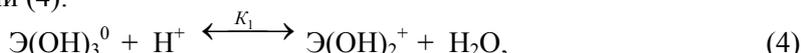
По результатам титрования оксидов кислотой получены следующие значения $\lg \overline{K}_1$ и $C_{\overline{3}}$: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 6,4 и $1,6 \cdot 10^{-5}$ моль/г; Ga_2O_3 – 6,0 и $7,6 \cdot 10^{-6}$ моль/г; In_2O_3 – 5,6 и $7,6 \cdot 10^{-6}$ моль/г. Отсюда следует, что основные свойства оксидов уменьшаются по ряду:



Значения $\lg \overline{K}_1$ характеризуют реакцию (3):

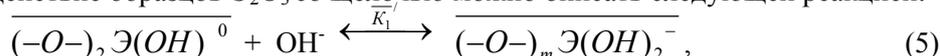


которая аналогична реакции (4):



протекающей в гомогенном растворе. Значение $\lg K_1$ для реакции (4) равны (по литературным данным [2]): $\sim 5,0$ для Al; $\sim 4,4$ для Ga и $\sim 2,7$ для In. Это свидетельствует, что основные свойства гидроксидов $\text{Э}(\text{OH})_3$ по третьей ступени координации уменьшаются по ряду $\text{Al}(\text{OH})_3 > \text{Ga}(\text{OH})_3 > \text{In}(\text{OH})_3$, совпадающему с рядом для оксидов $\text{Э}_2\text{O}_3$. Следует также отметить большие значения $\lg \overline{K}_1$ по сравнению со значениями $\lg K_1$, что указывает на большую основность $\text{Э}_2\text{O}_3$ по сравнению с $\text{Э}(\text{OH})_3$.

Взаимодействие образцов $\text{Э}_2\text{O}_3$ со щёлочью можно описать следующей реакцией:



где:

$$\overline{K}'_1 = \frac{[\overline{(-O-)}_m \overline{\text{Э}(\text{OH})}_2^-]}{[\overline{(-O-)}_2 \overline{\text{Э}(\text{OH})}^0][\text{OH}^-]} = \frac{C_{\overline{\text{OH}}}}{(C_{\overline{3}} - C_{\overline{\text{OH}}})[\text{OH}^-]}, \quad (6)$$

($C_{\overline{3}}$ – концентрация ионов Э^{3+} на поверхности образца $\text{Э}_2\text{O}_3$; $C_{\overline{\text{OH}}}$ – количество щелочи, израсходованное на реакцию (3); $[\text{OH}^-]$ – равновесная концентрация гидроксид-ионов, моль/л). Выражение (6) можно преобразовать в линейную форму:

$$\frac{[\text{OH}^-]}{C_{\overline{\text{OH}}}} = \frac{1}{C_{\overline{\text{Co}}} \cdot \overline{K}'_1} + \frac{1}{C_{\overline{3}}} [\text{OH}^-] \quad (7)$$

и из графика в координатах $\frac{[\text{OH}^-]}{C_{\overline{\text{OH}}}} - [\text{OH}^-]$ найти значения $C_{\overline{3}}$ и \overline{K}'_1 .

По результатам титрования оксидов щёлочью получены следующие значения $\lg \overline{K}'_1$ и $C_{\overline{3}}$: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 5,6 и $1,6 \cdot 10^{-5}$ моль/г; Ga_2O_3 – 6,0 и $7,6 \cdot 10^{-6}$ моль/г; In_2O_3 – 5,6 и $7,6 \cdot 10^{-6}$ моль/г.

Кислотные свойства оксидов $\text{Э}_2\text{O}_3$ характеризуются константами присоединения гидроксогрупп по реакции (5), которая аналогична реакции в гомогенном растворе:



Для реакции (8) известны значения $\lg K'_1$: $\sim 6,0$ для Al; $\sim 2,5$ для Ga и $\sim 0,4$ для In [2]. Сравнение $\lg K'_1$ с $\lg \overline{K}'_1$ свидетельствует, что кислотные свойства твёрдых оксидов нивелированы между собой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Давтян М.Л., Волков В.Н. Состав и устойчивость оксогидрокси- и фторидных комплексов на поверхности оксида алюминия. Труды ППИ. – №12.1. – Псков, 2008.
2. Sillen L.G., Martell A.E. Stability Constants of Metall-Ion Complexes. – London: McGraw-Hill, 1971.