

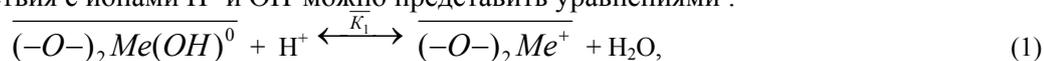
М.Л. ДАВТЯН, В.Н. ВОЛКОВ

## 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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co}_2\text{O}_3$  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  $\text{H}^+$ , а из щелочных – ионы гидроксила  $\text{OH}^-$ . 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.

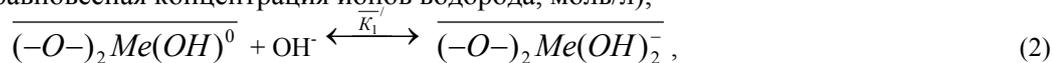
В настоящей работе мы исследовали кислотно-основные свойства оксидов хрома(III), железа(III) и кобальта(III) и образование комплексов на их поверхности методом рН-метрического гетерогенного титрования. Методика эксперимента состояла в рН-метрическом титровании суспензий образцов оксидов  $\text{Me}_2\text{O}_3$  азотной и фтороводородной кислотами и гидроксидом натрия. Обработку экспериментальных данных титрования проводили расчётно-графическим методом, как в работе [2]. При условии электронейтральности поверхности оксидов  $\text{Me}_2\text{O}_3$ , где  $\text{Me}^{3+}$  – ионы  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Co}^{3+}$ , процесс взаимодействия с ионами  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  можно представить уравнениями:



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

поверхности образца  $\text{Me}_2\text{O}_3$ ;  $C_{\overline{\text{H}}}$  – количество кислоты, израсходованное на реакцию (1);

$[\text{H}^+]$  – равновесная концентрация ионов водорода, моль/л);



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

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

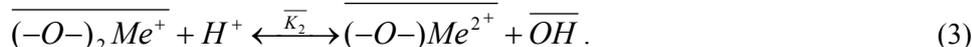
Выражения для констант равновесий реакции (1) и (2) преобразовывали в уравнения прямой. Решая эти уравнения графически в координатах  $\frac{[\text{H}^+]}{C_{\overline{\text{H}}}} - [\text{H}^+]$  и

$\frac{[\text{OH}^-]}{C_{\overline{\text{OH}}}} - [\text{OH}^-]$ , находили постоянные: константы равновесия  $\overline{K}_1$ ,  $\overline{K}'_1$  и поверхностные

концентрации ионов  $\text{Me}^{3+} C_{\overline{\text{Me}}}$  (в моль/л или моль/г).

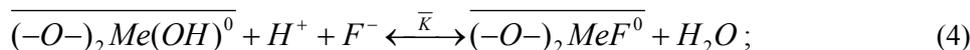
График зависимости  $\frac{[H^+]}{C_{\overline{H}}} - [H^+]$  для образца  $Cr_2O_3$  оказался линейным во всём

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:

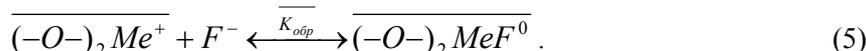


$$\text{где } \overline{K} = \frac{[\overline{(-O-)_2 MeF^0}]}{[\overline{(-O-)_2 Me(OH)^0}] [H^+] [F^-]} = \frac{C_{\overline{HF}}}{(C_{\overline{Me}} - C_{\overline{HF}}) [H^+] [F^-]} .$$

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

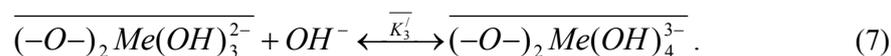
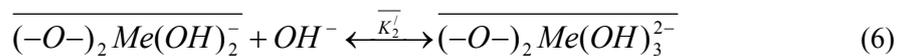
$\overline{(-O-)_2 MeF^0}$ , соответствующие уравнению:



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 <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>3+</sup>
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 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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.