УДК 546-36;66.065.2

РАСЧЕТ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ДОЛИ ИОНОВ МЕТАЛЛА, ПЕРЕШЕДШИХ В НЕРАСТВОРИМЫЙ ГИДРОКСИД, В ЗАВИСИМОСТИ ОТ pH РАСТВОРА

Перелыгин Ю.П., Рашевская И.В.
Пензенский государственный университет, Пенза

На основании материального баланса получено уравнение, которое позволяет определять относительную долю гидроксида металла α = [m/($C_м$VM)]100% и ионов металла (100 - α) в растворе в зависимости от pH раствора.

$$a = \left(1 - \frac{ПР \cdot [H^+]^z}{C_м \cdot (K_w)^z}\right) \cdot 100\%, .$$

Осаждение металлов в виде гидроксидов используется в гидроэлектрометаллургии [1], в аналитической химии [2] и при очистке сточных вод [3,4].

Определение pH начала и конца осаждения гидроксидов осуществляется на основании [5]. Если под «pH полного осаждения» понимается такое значение pH при котором, в растворе над осадком концентрация ионов металла не превышает концентрацию 10^{-5} моль/л, то понятие «pH начала осаждения» четкого определения не имеет [5].

В [6] предлагается под «pH начала осаждения гидроксидов металлов» понимать такое значение pH, при котором в растворе над осадком гидроксида концентрация ионов металла равна 1 моль/л. Однако, остается неизвестной начальная концентрация ионов металла в растворе, которая должна быть больше 1 моль/л и, следовательно, не известно, какая часть исходного количества ионов металла перешла в осадок. В [6] не показана зависимость pH начала осаждения гидроксидов металлов от исходной концентрации соли в растворе, тогда как в [5] такая зависимость имеет место.

Таким образом, приведенные значения pH начала осаждения гидроксидов [5,6], из-за указанных соображений, затруднительно использовать в практической деятельности. Это обстоятельство и послужило целью выполнения данной работы.

Концентрацию ионов металла в разбавленном растворе ($[Me^{+z}]$) над осадком гидроксида металла $Me(OH)_z$ можно определить, зная произведение растворимости гидроксида металла (ПР) по уравнению:

$$[Me^{+z}] = ПР/[OH^-]^z. \quad (1)$$

Согласно материальному балансу, сумма количества ионов металла в осадке и в растворе равна исходному количеству ионов металла в растворе:

$$C_м \cdot V = m/M + [Me^{+z}] \cdot V, \quad (2)$$

где z – валентность металла, V- объем раствора, m и M – масса осадка и молярная масса гидроксида металла соответственно, $C_м$ – исходная концентрация ионов металла в растворе.

Подставляя (2) в (1) и учитывая, что $[OH^-] = K_w/[H^+]$, где K_w – ионное произведение воды, получим уравнение:

$$C_м \cdot V = m/M + (ПР \cdot V \cdot [H^+]^z)/(K_w)^z. \quad (3)$$

Разделив левую и правую часть последнего уравнения на исходное количество ионов металла в растворе ($C_м \cdot V$), получим уравнение, которое позволяет определять относительную долю гидроксида металла (α), которая равна $\frac{m}{C_м \cdot V \cdot M} \cdot 100\%$ и относительную долю ионов металла (100 - α) в растворе в зависимости от pH раствора:

$$a = \left(1 - \frac{ПР \cdot [H^+]^z}{C_м \cdot (K_w)^z}\right) \cdot 100\%, \quad (4)$$

Данное уравнение применимо только в случае, когда $m/M \le C_м \cdot V$. Как следует из уравнения (4), относительная доля ионов металла, перешедших в осадок в виде гидроксида, зависит от ионов металла, исходной концентрации соли в растворе и pH, что отмечено в [5].

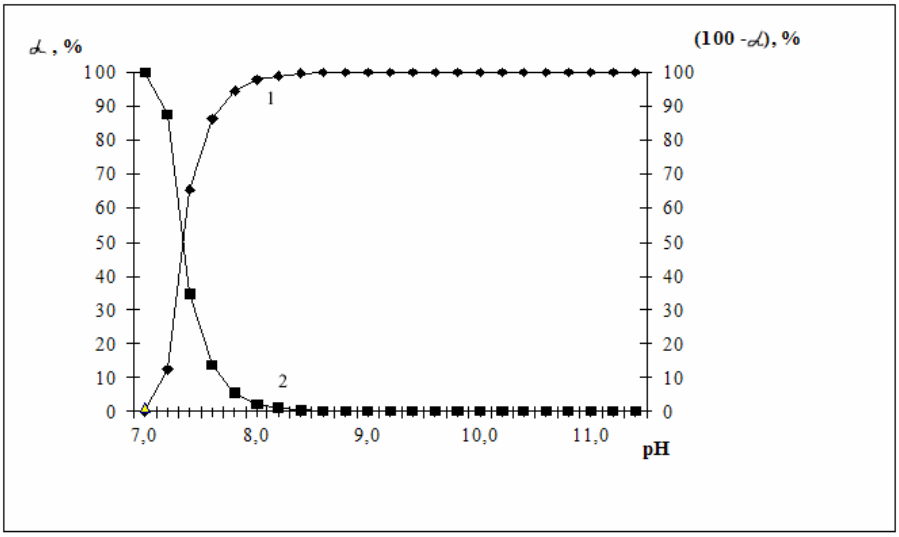

Рисунок 1. Относительные доли ионов кадмия в осадке (1) и в растворе (2) и в зависимости от величины pH при исходной концентрации ионов кадмия 1 моль/л.

На рис. 1 приведены зависимости относительной доли ионов кадмия, находящихся виде нерастворимого гидроксида (кривая 1) и в виде ионов в растворе (кривая 2) от pH раствора при исходной концентрации ионов кадмия в растворе 1 моль/л, вычисленные по уравнению (4) на ПЭВМ по специально разработанной программе. Произведение растворимости гидроксида кадмия и других гидроксидов заимствовано из [5].

Аналогичные кривые получаются и для других металлов, которые не образуют гидроксокомплексов.

На основании изложенного, за pH начала осаждения гидроксидов металлов, по-видимому, может быть приято то значение pH, при котором в осадок перешла определенная доля исходного количества ионов металла, например, 10 %. Рассчитанные по уравнению (4) данные значения pH и значения pH начала осаждения гидроксидов металлов, имеющиеся в [5,6], приведены в таблице 1.

Сравнение данных, приведенных в таблице, показывает, что рассчитанные по уравнению (4) значения pH начала осаждение гидроксидов и приведенные в [5] практически совпадают, но значительно отличаются от значений, приведенных в [6]. Последнее обусловлено отмеченным выше обстоятельством неопределенности исходной концентрации иона металла в растворе.

Таблица 1. Значения pH начала осаждения гидроксидов металлов

Гидроксид	Исходная концентрация ионов металла 1 моль/л		Исходная концентрация ионов металла 0,01 моль/л	
	Гидроксида металла 10%	Данные по [5]	Гидроксида металла 10%	Данные по [5]
	Значения pH			
$Cd(OH)_2$	7,2	7,2	8,2	8,2
$Ni(OH)_2$	6,7	6,7	7,7	7,7
$Fe(OH)_2$	6,5	6,5	7,5	7,5
$Mn(OH)_2$	7,7	7,8	8,66	8,8
$Pb(OH)_2$	6,47	6,4 [6]	7,47	-
$In(OH)_3$	1,7	2,07 [6]	2,37	-
$Cu(OH)_2$	4,5	3,8 [6]	5,5	-

Таким образом, приведенные в [5] значения pH начала осаждения гидроксидов, по-видимому, относятся к такому состоянию, при котором в осадок переходит 10% от исходного количества ионов металла в растворе.

Уравнение (4) можно использовать и для ориентировочного определения pH начала осаждения гидроксидов металлов, которые образуют гидроксокомплексы, если предположить, что при данном значении pH образование последних практически не происходит.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гирометаллургических процессов. – М.: Металлургия, 1993. – 400 с.

2. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ. Изд. М.: Химия, 1965 г. Т.1. – 472 с.

3. Проскуряков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. Л. «Химия», 1977. – 464 с.

4. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. – М.: Производственно-издательское предприятие "Глобус", 1998. – 302 с.

5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии.- М.:- «Химия» 1965. – 390 с.

6. Семин В.Д./Металлургия цветных металлов: Научные труды /Красноярский институт Цветмет. – Красноярск: Книж. Изд-во, 1971. №4. С.190 – 196.

CALCULATION OF A RELATIVE SHARE OF THE METAL'S ION WHICH HAS PASSED IN INSOLUBLE HIDROXIDE, DEPENDING ON pH OF A SOLUTION

Perelygin J.P., Rashevskaya I.V.
Penza State University, Penza

On the basis of material balance the equation which allows to determine a relative share of hydroxide of metal (α) and an ion of metal (100-α) in a solution is received. $a = \left(1 - \frac{ПР \cdot [H^+]^z}{C_м \cdot (K_w)^z}\right) \cdot 100\%$, .