

УДК 541.8

## ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРОСУЛЬФАТ-ИОНА В ИЗОМОЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРОВОДОРОДНОЙ И БРОМОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТ И ИХ СОЛЕЙ

*М.А. Ковалева, В.А. Федоров\*, В.А. Ганжа,  
В.Г. Шрам, Н.Н. Лысянникова.*

*В данной работе представлен общий подход исследования слабых межмолекулярных взаимодействий в растворах, позволяющий одновременно определять и константы таких взаимодействий, и параметры, характеризующие влияние на эти константы изменений в составе ионной среды на примере хлоридов и бромидов щелочных металлов.*

*Ключевые слова: растворимость, гидросульфат-ион, эффекты среды.*

Накопление и обобщение знаний о реакциях комплексообразования в растворах является одной из задач современной химии. Прогнозирование форм существования различных веществ в растворе, умение управлять процессами образования и разрушения являются составляющей частью таких прикладных наук как, электрохимия, гидрометаллургия, геохимия, аналитическая химия и т.д.

Несмотря на наличие огромного фактического материала по термодинамическим параметрам комплексообразования веществ в разных растворителях, включая смешанные [1, 2], полученные знания носят лишь частный характер. Для выявления более общих закономерностей актуальны исследования, позволяющие интерпретировать полученные данные с учетом взаимодействия химических форм в растворах - *вторичных эффектов среды* ( $\alpha_1$ ) [3].

Под «вторичными эффектами среды» подразумевается мера отклонения от идеальности в многокомпонентных растворах, которые возникают при изменении величины ионной силы и ионов ее создающих.

В данной работе представлена модель одновременного определения, как эффектов среды, так и констант образования.

Предпосылками к созданию представленной модели разделения эффектов комплексообразования и вторичных эффектов среды послужили работы Янека Бьерума [4], который пытался учесть эффекты среды на комплексообразование; Флетчера, который в своих работах показал, что экспериментально определяемые константы  $\text{HSO}_4^-$  при абсолютной замене бромида натрия на бромоводородную кислоту меняется в 10 раз [5]. Большой вклад внесла Новосибирская школа химиков, они находили константу образования и параметры, учитывающие эффекты среды, разложением показательной функции в ряд Тейлора. Но подход, правомерность которого доказываем мы, принципиально новый и позволяет определять константы образования и эффекты среды МНК, что значительно упрощает расчеты.

Для накопления информации о влиянии эффектов среды и выработки корректных подходов их разделения с процессами комплексообразования остается актуальным изучение простых систем. В частности, определенные перспективы мы связали с продолжением детального исследования протонирования  $\text{SO}_4^{2-}$  в водно-солевых системах.

Математическое описание для процессов комплексообразования и протонирования аналогично, для простых систем они одинаковы, и самый простой процесс комплексообразования - это протонирование.

Общее, не координационное определение комплексообразования включает в себе образование сложной химической формы из отдельных фрагментов. Мы рассматриваем сульфат – ион как центральный, а реакция присоединения протона аналогична реакции  $\text{M}+\text{L} = \text{ML}$

Нами было изучено образование гидросульфат–иона в смесях изомолярных растворов  $\text{MX}$  и  $\text{HX}$ , где  $\text{M} - \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$  и  $\text{X} - \text{Br}^-, \text{Cl}^-$ , т.е. исследование протонирования  $\text{SO}_4^{2-}$  в водно – солевых системах в которых доминирует образование только одной протонированной формы сульфат-ионов (а именно,  $\text{HSO}_4^-_{\text{solv}}$ ).

Образование гидросульфат – иона изучалось методом растворимости сульфата стронция при  $25^\circ\text{C}$  в смесях изомолярных растворов двух электролитов, одним из которых являлась сильная кислота ( $\text{HBr}, \text{HNO}_3$ ), а другим – соль щелочного металла соответствующей кислоты. Ионная сила принимала обычно значения 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0. Результаты исследования представлены в табл. 1 и 2

Ошибка в сериях измерений не выходила за рамки  $(1-3) \cdot 10^{-5}$  моль/л. Расхождение между несколькими сериями измеренных значений составляют в среднем  $4 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

**Таблица 1** – Растворимость сульфата стронция (L ммоль/л) в смесях изомолярных растворов бромидов щелочных металлов и бромоводородной кислоты

HBr, моль/л	L ммоль/л в изомолярных растворах		
	(Li,H)Br	(Na,H)Br	(K,H)Br
1	2	3	4
I = 0.5			
0	2.51	2.55	2.58
0.3	5.62	5.68	5.74
0.4	6.33	6.36	6.40
0.5	6.85	6.85	6.86
I = 1.0			
0	3.70	3.80	3.79
0.2	5.64	5.73	5.76
0.4	6.97	6.98	7.01
0.6	7.94	7.92	8.02
0.8	9.02	8.92	9.08
1.0	9.72	9.72	9.75

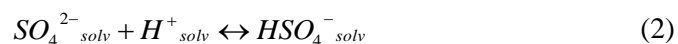
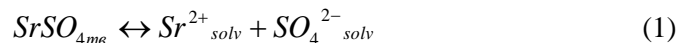
I = 2.0			
0	4.49	4.58	4.60
0.25	5.89	6.02	6.84
0.5	6.67	6.86	6.86
1.0	8.36	8.40	8.39
1.5	9.24	9.24	9.22
2.0	9.88	9.86	9.86
I = 3.0			
0	4.70	4.87	4.90
0.5	6.46	9.03	7.94
1.0	7.95	10.05	10.20
1.5	8.12	11.23	12.30
2.0	9.18	11.45	12.20
2.5	9.23	11.25	11.98
3.0	10.04	10.04	10.00
I = 4.0			
0	4.80	4.98	5.02
0.5	6.10	8.02	10.02
1.0	6.86	9.02	10.23
2.0	8.25	10.46	12.68
3.0	9.12	10.97	11.98
4.0	10.42	10.40	10.44

**Таблица 2** – Растворимость сульфата стронция (L ммоль/л) в смесях изомолярных растворов хлоридов щелочных металлов и хлороводородной кислоты

HCl моль/л	L ммоль/л в изомолярных растворах		
	(Li,H)Cl	(Na,H)Cl	(K,H)Cl
1	2	3	4
I = 0.5			
0	2.90	2.60	3.26
0.3	6.03	5.84	6.58
0.4	6.53	6.55	6.70
0.5	6.78	6.83	6.81
I = 1.0			
0	3.68	3.80	4.86
0.2	6.03	6.09	7.12
0.4	7.19	7.50	8.23
0.6	8.21	8.34	8.98
0.8	8.81	8.95	9.53
1.0	9.70	9.76	9.70
I = 2.0			
0	1.77	4.48	5.79
0.25	6.01	6.70	8.19
0.5	8.05	8.82	10.3

1.0	9.78	10.41	12.13
1.5	11.29	11.65	13.04
2.0	12.14	12.17	12.15
I = 3.0			
0	4.73	4.73	7.84
0.5	7.10	8.67	13.49
1.0	8.64	10.37	14.29
1.5	8.12	11.23	12.30
2.0	10.33	11.90	14.38
2.5	9.23	11.67	12.77
3.0	11.47	11.50	11.47
I = 4.0			
0	3.45	4.09	8.03
0.5	5.94	8.50	13.77
1.0	7.06	10.40	14.26
2.0	8.50	11.49	13.80
3.0	9.44	11.07	12.42
4.0	10.60	10.65	10.68

Определяющие растворимость равновесия можно отобразить базисом:



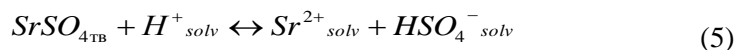
и, соответственно, уравнениями закона действующих масс (ЗДМ):

$$K_{so}^{\ominus} = [Sr^{2+}][SO_4^{2-}], \quad K_{so}^{\ominus} = \Pi P^{\ominus} \quad (3)$$

$$\beta_1^{\ominus} = [HSO_4^-][SO_4^{2-}]^{-1}[H^+]^{-1} \quad (4)$$

В уравнениях (3 и 4) и далее для упрощения подстрочный индекс solv не пишется, а верхний индекс  $\ominus$  означает отнесение соответствующей константы к реальной ситуации в исследуемом растворе.

Но можно использовать и другой базис, заменив в вышеприведенных (1) и (2) равновесие (2) на другое:



Изменяется в этом случае и уравнение ЗДМ:

$$K_{s1}^{\ominus} = [Sr^{2+}][HSO_4^-][H^+]^{-1} \quad (6)$$

Константы, являясь искомыми содержательными параметрами в

приведенных выше уравнениях ЗДМ, связаны между собой соотношением:

$$\beta_1^\ominus = K_{s1}^\ominus \cdot (K_{s0}^\ominus)^{-1} \quad (7)$$

Согласно (1-6) растворимость ( $L$ ) сульфата стронция равна:

$$\begin{aligned} L &= [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] = [SO_4^{2-}] + \beta_1^\ominus [SO_4^{2-}][H^+] = [SO_4^{2-}](1 + \beta_1^\ominus [H^+]) \\ &= K_{s0}^\ominus [Sr^{2+}]^{-1} (1 + K_{s1}^\ominus \cdot (K_{s0}^\ominus)^{-1} [H^+]) \end{aligned} \quad (8)$$

$[Sr^{2+}] = L$ . Отсюда следует:

$$L^2 = K_{s0}^\ominus + K_{s1}^\ominus [H^+] = K_{s0}^\ominus (1 + \beta_1^\ominus [H^+]) \quad (9)$$

и функция закомплексованности сульфат-ионов ( $\Phi$ ) может быть представлена в виде:

$$\Phi = \frac{L^2}{L_0^2} = 1 + \beta_1^\otimes \exp(-\alpha_1 [H^+]) \cdot [H^+] = 1 + \beta_1^\otimes \exp(-\alpha_1 \cdot C_{H^+}) \cdot C_{H^+} \quad (10)$$

где  $L_0$  - растворимость сульфата стронция в отсутствии кислоты;

$\alpha_0$  - количественная характеристика эффектов среды для равновесия (1)

и  $\alpha_1$  - для равновесия (5)

Надстрочный индекс « $\otimes$ » означает отнесение соответствующей константы к изомолярному раствору исследуемого электролита.

Уравнение (10) преобразуется в соотношение:

$$\varphi = \lg[(\Phi - 1) \cdot (C_{H^+})^{-1}] = \lg \beta_1^\otimes - \alpha_1 C_{H^+} \quad (11)$$

которое можно решить МНК относительно неизвестных  $\lg \beta_1^\otimes$  и  $\alpha_1$ .

В соответствии с предложенной моделью разделения эффектов комплексообразования и вторичных эффектов среды [6] обрабатывали экспериментальные данные по растворимости  $SrSO_4$  в изомолярных растворах (M, H)X, где M –  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ , и X –  $Br^-$ ,  $Cl^-$ . В результате получали оценки величин констант образования  $\beta_1^\otimes$ , величину, отражающую взаимодействие химических форм в растворах (вторичные эффекты среды  $\alpha_1$ ), и  $pPP^\otimes$ . Результаты расчета приведены в табл. 3 и 4.

**Таблица 3** – Результаты расчета величин  $\alpha_1$ ,  $\lg \beta_1^\otimes$ , и  $pPP^\otimes$  для систем (Li, H)Br, (Na, H)Br, (K, H)Br при  $T = 298K$

I	(Li,H)Br	(Na,H)Br	(K,H)Br
---	----------	----------	---------

	$\alpha_1 \pm 0.03$	$Ig \beta_1^{\otimes} \pm 0.04$	$pPP^{\otimes} \pm 0.06$	$\alpha_1 \pm 0.03$	$Ig \beta_1^{\otimes} \pm 0.04$	$pPP^{\otimes} \pm 0.06$	$\alpha_1 \pm 0.06$	$Ig \beta_1^{\otimes} \pm 0.04$	$pPP^{\otimes} \pm 0.06$
0,5	0,11	1,12	5,11	0,17	1,08	5,20	0,22	1,23	5,20
1	0,09	0,80	4,84	0,14	0,90	4,85	0,27	0,94	4,89
2	0,08	0,40	4,67	0,14	0,63	4,69	0,20	0,63	4,75
3	0,11	0,23	4,63	0,14	0,75	4,63	0,29	0,42	4,64
4	0,09	0,40	4,60	0,18	1,50	4,62	0,20	0,86	4,64
	$\alpha_{1cp} = 0,09$			$\alpha_{1cp} = 0,15$			$\alpha_{1cp} = 0,24$		

**Таблица 4** – Результаты расчета величин  $\alpha_1$ ,  $Ig\beta_1^{\otimes}$ , и  $pPP^{\otimes}$  для систем (Li, H)Cl, (Na, H) Cl, (K, H)Cl при T = 298K

I	(Li,H)Cl			(Na,H)Cl			(K,H)Cl		
	$\alpha_1 \pm 0.05$	$Ig \beta_1^{\otimes} \pm 0.04$	$pPP^{\otimes} \pm 0.06$	$\alpha_1 \pm 0.03$	$Ig \beta_1^{\otimes} \pm 0.04$	$pPP^{\otimes} \pm 0.06$	$\alpha_1 \pm 0.06$	$Ig \beta_1^{\otimes} \pm 0.04$	$pPP^{\otimes} \pm 0.06$
0,5	0,35	1,13	5,07	0,33	1,16	5,10	0,51	1,12	4,97
1	0,19	0,94	4,87	0,24	0,95	4,84	0,30	0,78	4,63
2	0,09	0,80	4,75	0,16	0,83	4,70	0,24	0,73	4,47
3	0,08	0,44	4,65	0,19	0,77	4,65	0,39	0,78	4,21
4	0,11	0,63	4,92	0,20	1,93	4,78	0,38	0,79	4,19
	$\alpha_{1cp} = 0,12$			$\alpha_{1cp} = 0,20$			$\alpha_{1cp} = 0,33$		

Оценки вторичных эффектов среды  $\alpha_1$  оказались практически независимы от ионной силы во всем интервале 0,5÷4,0, поэтому мы сочли возможным их усреднить. Соответствие этого факта ожиданиям из суммы предшествующих знаний является дополнительным подтверждением данной модели учета вторичных эффектов среды.

Далее, полученные параметры анализировали в зависимости от ионной силы, природы катиона и аниона инертной соли.

Присутствие хлорид и бромид – анионов аналогичным образом влияет на растворимость сульфата стронция, а именно при всех ионных силах при увеличении концентрации кислоты растворимость  $SrSO_4$  увеличивается. При I = 0.5; 1.0 и 2.0 зависимости функции закомплексованности от кислотности раствора носят линейный характер, начиная с ионной силы 3, зависимости имеют максимумы, что говорит о наложении эффектов среды на комплексообразование при замене индифферентного электролита на кислоту. При замене протона на литий, для всех исследуемых значений ионных сил зависимости линейны. Такая ситуация может быть объяснена относительной близостью размеров гидратированного иона  $Li^+$  и иона гидроксония  $H_3O^+$ , так как, на наш взгляд, эффекты среды во многом определяются различием в свойствах гидратированных ионов, которые формируют состав ионной среды.

В качестве примера приведена зависимость функции закомплексованности сульфата стронция от концентрации кислоты при  $I = 4$  (рис. 1).

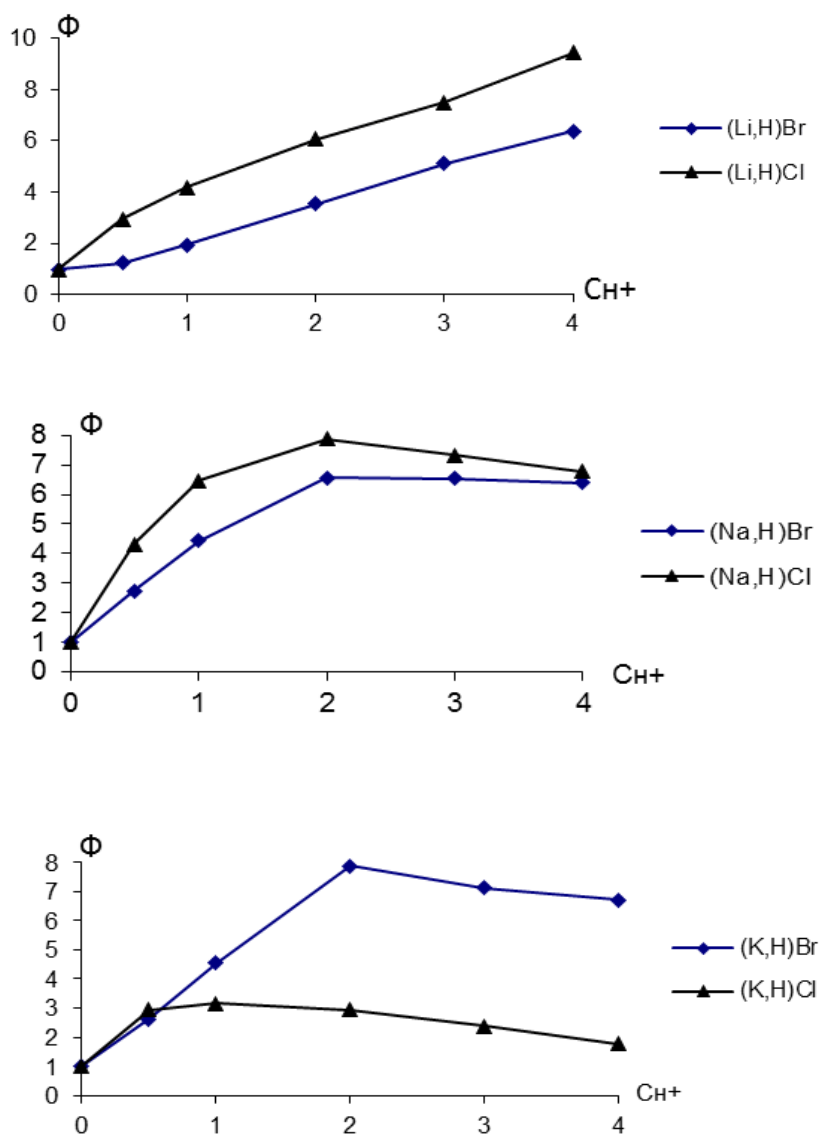


Рисунок 1 – Зависимость функции закомплексованности  $\Phi$  от  $C_{\text{Sr}^{2+}}$  для бромидной и хлоридной системы при  $I = 4$ .

Следует также отметить, что бромид – ион подобно хлорид – иону в качестве противоиона дифференцирует действие катионов на эффекты среды. Наименьшее значение  $\alpha_1$  наблюдается для растворов (Li, H)Br; в ряду LiBr, NaBr, KBr;  $\alpha_1$  увеличивается, аналогичная тенденция повторяется и в хлоридной системе (табл. 5). Исходя из сопоставления данных, можно предположить, что вторичные эффекты среды будут в большей степени зависеть от характеристики катиона, образующего ионную среду.

**Таблица 5** – Средние значения вторичных эффектов среды ( $\alpha_1$ ) для изомолярных растворов (Li,H)Br, (Na,H)Br, (K,H)Br и (Li,H)Cl, (Na,H)Cl, (K,H)Cl

Параметр	(Li,H)Br	(Na,H)Br	(K,H)Br
Среднее значение $\alpha_1$	0,09	0,15	0,24
	(Li,H)Cl	(Na,H)Cl	(K,H)Cl
	0,12	0,20	0,33

Найденные величины  $\lg\beta_1^\otimes$  и  $pPP^\otimes$  экстраполировали на нулевую ионную силу используя уравнение Васильева [7]

$$\lg\beta_1^\otimes - \frac{\Delta Z^2 A\sqrt{I}}{1+1.6\sqrt{I}} = \lg\beta_1^0 - bI \quad (12)$$

$$pPP^\otimes + \frac{\Delta Z^2 A\sqrt{I}}{1+1.6\sqrt{I}} = pPP^0 + bI \quad (13)$$

$\Delta Z^2$  – алгебраическая сумма квадратов зарядов ионов, участвующих в равновесии, и равная - 4 при расчете  $\lg\beta_1^0$  и 8 – при  $pPP^0$ .

Полученный результат свидетельствует о том, что модель, заложенная нами в основу разделения эффектов комплексообразования и эффектов среды вполне оправдана, так как найденные значения  $\lg\beta_1^0$  и  $pPP^0$  удовлетворительно сходятся между собой для системы (M, H)Br ( $1.07 \pm 0.02$ ;  $6.52 \pm 0.07$ ) и (M, H)Cl ( $1.62 \pm 0.05$ ;  $6.45 \pm 0.08$ ) с разным металлом и другими ранее полученными результатами.

Выявленные в работе закономерности позволяют изучать процессы комплексообразования, разделяя эффекты среды и константы образования для простых систем, или с дифференцированными степенями комплексообразования. В практическом отношении позволяют рассчитывать концентрации ионов водорода в серноислом растворе. С аналитической точки зрения показано, что растворимость сульфата стронция для различных солевых систем проходят через максимум

#### Список литературы

1. Shkol'nikov E.V. Thermodynamic calculation of the solubility of solid hydroxides of group IIIA elements in water and aqueous media // Russian Journal of Applied Chemistry. - 2008. - Т. 81. - № 9. С. 1503-1507 [ Журн. прикладной химии, 81, 9, С.1428-1431, (2008)]
2. Миронов И. В. Влияние эффектов среды и комплексообразование в растворах электролитов. ИНХ СО РАН. - 2003. - 239с.
3. Fedorov V.A., Batalina L.S., Belevantsev V.I. Secondary environment effects on the first step of the protonation of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in saline aqueous solutions // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2006. Т. 80. № 2. С. 200-204. [Журн. физ. химии, 80, 2, С. 263 – 268, (2006)]



4. Bjerrum. J. Determination of Small Stability Constants / A/ Spectrophotometric Study of Copper (II) Chloride Complexes in Hydrochloric Acid / J Bjerrum // Acta Chem. Scand. – 1976. A – 41. – №6. – P. 328 – 3334
5. Fletcher A. N.. Bisulfat dissociation quotient in mixed electrolytic solutions / A. N. Fletcher // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1964. V. 26. – P. 955-960.
6. Л.С. Баталина. дис. канд. хим. наук. СибГТУ, Красноярск, 2006.
7. Васильев В.П. Термодинамические свойства электролитов. М.: Высшая школа. – 1982. – 317с.

1. Представленный материал ранее нигде не публиковался и в настоящее время не находится на рассмотрении на предмет публикации в других изданиях.
2. С правилами для авторов ознакомлен.
3. У авторов нет конфликта интересов, связанных с этой публикацией (если авторов два и более).
4. Авторы дают свое согласие на размещение опубликованной статьи в полнотекстовых базах данных.