**ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ГИДРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ**

***Цель работы***: изучение зависимости *рН* осаждения гидроксидов ме­таллов от ва­лент­нос­ти и концентрации металлов.

***Задание***: установить опытным путем *рН* выделения гидроксидов ме­тал­лов в контроль­ных растворах. Сравнить полученные результаты со справоч­ны­ми данными и установить гид­роксид какого металла выделили из раст­во­ра. Подтвердить наличие данного гидроксида ка­­чественным анализом, сде­лать вывод какие факторы влияют на *рН* выделения гидрокси­дов ме­таллов.

***Общие сведения*.** В гидрометаллургии широко ис­поль­зуют выделение раз­личных клас­сов труднорастворимых со­е­ди­­не­ний:

1) гидроксидов (например, *Al(OH)3*, *Fe(OH)3*, *Co(OH)3*, *Be(OH)2*и т.д.) или основных со­лей (*xMeSO4 · yMe(OH)2* и др.);

2) сульфидов (*CuS, CoS, In2S3, MoS3*и др.);

3) солей неорганических кислот (*AgCl, TlCl, CaWO4, CaMoO4*, фторидов *РЗЭ, Th* и *U*, фос­фатов, арсенатов, карбонатов ряда металлов);

4) солей органических кислот (оксалатов, ксантогенатов, купферонатов и др.).

*Произведение растворимости L –* основная коли­чест­венная термо­ди­на­ми­ческая ха­рак­те­ристика равновесия между малорастворимыми со­е­ди­не­ния­ми и раствором*.*

Напишем реакцию образования труднорастворимого соединения:

*mMe*  + *nA = MemAn* .(1)

При данной температуре:

** (2)

или , (3)

где и  – равновесные концентрации ионов;  – коэффи­ци­ен­ты активности.

Так как в разбавленном растворе (соль малорастворима) коэффициенты ак­тивности при­­ближаются к единице, то

. (4)

*Если концентрации ионов в растворе СМе и СА, то при  < L будет происходить рас­творение твердой соли, а при  > L – осаждение ее до установления равновесия.*

*Чем меньше будет величина произведения растворимости, тем меньше будет рас­т­­во­римость образующегося соединения.*

***Условие осаждения труднорастворимых соединений, в частности осаж­дения гид­рок­сидов металлов***. Гидроксиды металлов осаждаются из раст­воров толь­ко при определен­ном значении *рН* среды.

Легко показать, что гидрок­си­ды металлов выделяются при опре­де­лен­ном значении *рН* среды, величина которого является функцией *L*, ак­тив­ности и заряда иона металла (*n*):

*Ме(ОН)n(тв) ↔ Меn+ + nОН*-, (5)

*L* = **, (6)

где *КW* = *аон- ·* *ан+* – ионное произведение воды, равное 10-14.

Прологарифмируем уравнение (6):

*nlg* (7)

Разделим уравнение (7) на *n*:

. (8)

отсюда

*рН* =  (9)

где *L* – произведение активностей ионов металла и ОН- в растворе;

*n* – заряд иона металла;

– активность иона металла;

*Kw* – ионное произведение воды.

Для достаточно разбавленных растворов активность ионов металла может быть при­рав­не­на их концентрации и выражение (9) примет вид:

. (10)

Из уравнения (10) следует, что с увеличением активности металла в раст­воре *рН* на­ча­­ла выделения гидроксида смещается в область более низких значений. Для данного ме­талла с увеличением его степени окисления (заряда ка­тиона) *рН* выделения гидрок­си­да также сме­ща­ется в сторону более низких значений.

Так, для *Со* (III) *рН* выделения гидроксида равен I, в то время как для *Со* (II) рН вы­де­ле­­ния гидроксида составляет величину равную 6,4; для *Fe* (III) *рН* выделения гидроксида 1,6; *Fe* (II) – 6,7 и т.д. (Таблица 1).

*При осаждении из раствора гидроксидов металлов прежде всего нач­нет осаж­дать­ся гид­роксид того металла, рН образования гидрата ко­то­ро­го меньше и, следо­ва­тель­но, раст­во­ри­мость его меньше.*

Пользуясь уравнение (10), можно вычислить остаточную концентрацию *Ме* в рас­т­во­ре при различных значениях *рН* среды, а также рассчитать ве­ли­чи­ну *рН*, при которой на­чи­на­­ет­ся и заканчивается осаждение гидроксида при из­вестной начальной и заданной конеч­ной ак­тив­ности металла.

Таблица 1 – рН выделения гидроксидов металлов при *аМе* = 1

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Металл | *L* | рН  выделения | Металл | *L* | рН выделе-ния |
| Ti (IV) – 0,5 Cu (II) 5,6 · 10-20 4,5  Ti (III) 1,5 · 10-44 –0,5 Zn (II) 4,5 · 10-17 5,9  Sn (IV) 1,0 · 10-56 0,1 Co (II) 2,0 · 10-16 6,4  Co (III) 3,0 · 10-41 1,0 Fe (II) 1,6 · 10-15 6,7  Sn (II) 5,0 · 10-25 1,4 Cd (II) 1,2 · 10-14 7,0  Fe (III) 4,0 · 10-38 1,6 РЗЭ (III) – 6,8-8,5  Ce (IV) 10-54 0,8 Ni (II) 1,0 · 10-15 7,1  Zn (IV) – 2,3 Mg (II) 5,5 · 10-12 8,4  Al (III) 1,9 · 10-33 3,1 Ti (I) 7,2 · 10-1  13,8  Bi (III) 4,3 · 10-33 3,9 | | | | | |

Часто для увеличения различий в условиях выде­ле­ния гидроксидов окис­­ляют ион метал­ла до высшей сте­пени окисления. В качестве примера рас­смотрим используемый в промышлен­ной прак­ти­ке способ от­де­ле­ния ко­баль­та от никеля, основанный на окислении *Со*2+ до *Со*3+ хло­ром с осаж­де­ни­ем гид­рок­сида *Со(ОН)3*. Процесс проводят в слабокислой среде, добавляя со­ду для нейтрализации об­разующейся кислоты:

*2CoSO4 + 3Na2CO3 + 3H2O + Cl2 = 2Со(ОН)3 + 2NaCl + 2Na2SO4 + 3CO2.* (11)

Так как в кислой среде потенциал пары *Со2+/Со3+* равен +1,84 *В*, а пары *Ni2+/Ni3+*равен+ 1,77 *В*, то в первую очередь окисляется *Со*2+. Гидроксид *Со(ОН)3*осаждается при *рН* 1–2, тог­да как гидроксид никеля (+2) в этих ус­ло­ви­ях не осаждается (*рН* осаждения *Ni(ОН)*2 ~ 7). Ни­кель частично соосаж­да­ет­ся с кобальтом вследствие некоторого его окисления до *Ni*+3.

Дробным осаждением гидроксидов удается осуществить разделение весь­ма близких по свойствам элементов, таких как лантаниды, поскольку зна­чения *рН* осаждения их гидрок­си­дов различаются: *рН* осаждения гидрок­си­дов понижаются от *Lа* к *Lu* симбатно радиусам ионов. С увеличением кон­цент­рации металла *рН* выделения гидроксидов *РЗЭ* сдвигается в кис­­лую об­ласть. При разделении *РЗЭ* на фракции тонкое регулирование *рН* достига­ет­ся про­пус­канием через раствор воздуха в смеси с аммиаком. Медленному из­ме­не­нию *рН* спо­соб­ст­ву­­ет присутствие азотнокислого аммония, что приво­дит к образованию буферной смеси (*NH4NO3+NH4OH*).

***Порядок выполнения работы и описание лабораторной установки***

Работа выполняется на установке потенциометрического титрования (Ри­су­нок 1).

В cтакан для титрования помешают анализируемый раствор, содер­жа­щий ионы одного или нескольких металлов, опускают электроды. Объем ис­сле­дуемого раствора ~ 50 *мл*. Шарик стеклянного электрода сравнения дол­жен быть полностью погружен в раствор.

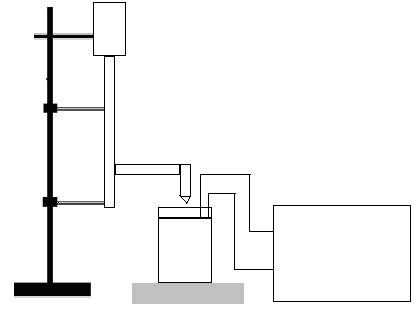
4

1

5

2

3



1 – стакан с исследуемым раствором; 2 – магнитная мешалка; 3 – штатив;

4 – бюретка с раствором *NaOH*; 5 – *рН*-метр

Рисунок 1. Схема установки для изучения условий осаждения

гидроксидов металлов.

Титрование ведут 0,1 *N* раствором *NaOH*. Из бюретки при осторожном пе­ре­мешивании раствора добавляют по 0,1 *мл* раствора щелочи и после до­бав­ления каждой порции реагента про­водят измерение *рН* раствора. Резуль­таты измерения *рН* среды и объем добавленного раст­вора *NaOH* заносят в таб­лицу эксперимента. Строят зависимость *рН* раствора от до­бав­лен­ной пор­ции объема раствора щелочи, по которой определяют *рН* выделения гид­рок­си­да ме­талла (когда значения *рН* раствора остаются неизменными при добав­ле­нии раствора ще­ло­чи) в исследуемом растворе. Применяя справочные дан­ные (см. таблицу 1) определить гид­рок­сид какого металла выделился из раст­вора. Доказать присутствие ионов данного металла ка­чественным методом.

Варианты дополнительных заданий:

1. Исследовать зависимость *рН* выделения гидроксида металла от его кон­­центрации в растворе. Рассчитать по результатам эксперимента величину произведения растворимости гидроксида при известной величине заряда иона *n*. Произвестиидентификацию *Mе(OH)n* no значениям *L* и *n* с помощью спра­вочных данных, применяя уравнения 6, 10.

2) Исследовать зависимость *рН* выделения гидроксида металла от его кон­центрации в растворе и рассчитать по результатам эксперимента величи­ну заряда иона металла по yрав­не­ниям 6, 10.

3) Исследовать зависимость *рН* выделения гидроксида металла от вели­чи­ны заряда иона и рассчитать по экспериментальным данным концентрацию ис­ходных растворов.

***Контрольные вопросы:***

1. Классы труднорастворимых со­е­ди­­не­ний, ис­поль­зуемые в гидроме­тал­лургии.

2. Понятие о произведении растворимости и как по величинам произ­ве­дений раство­римос­ти соединений металлов можно определить порядок их осаж­дения?

3. Как по величине произведения растворимости соединения определить его раст­во­ри­мость?

3. Факторы, влияющие на рН осаждения гидроксидов металлов.

4. Факторы, влияющие на рН осаждения основных солей.

5. Факторы, влияющие на рН осаждения сульфидов.

6. Способы разделения двух металлов, соединения которых имеют об­щий анион.

***Список******литературы***

1. Г.М. Вольдман, А.Н. Зеликман. Теория гидро­метал­лур­гических про­цес­­сов. – М.: Ин­тер­­мет Инжиниринг, 2003. – 462 с.

2. В.А. Луганов, А.О. Байконурова, Е.Н. Сажин. Основы гидроме­тал­лур­ги­ческих процес­сов. – Алматы: КазНТУ, 2005. – 219 с.