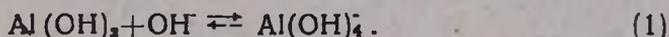


М. Г. Манвелян, Т. В. Крмоян и Л. Г. Шагинян

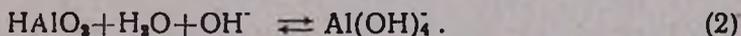
Изучение электропроводности растворов алюмината натрия

По изучению природы щелочных алюминатных растворов выполнено много работ [1—3], которые в основном указывают на их кристаллоидный характер. Однако некоторые особенности распада алюминатного раствора [4] и вероятность пептизации гидроокиси алюминия в разбавленных щелочных растворах [5] говорят о сложности равновесного состояния системы $Al_2O_3-Na_2O-H_2O$. Среди существующих теорий структур щелочных алюминатных растворов полиионная теория Курбатова [2] в принципе близка к действительности. Эта теория, однако, не учитывает явления комплексообразования и построена на малвероятном предположении, что перечисленными структурными единицами являются ионы AlO_2^- и AlO_3^{3-} .

Комплексообразование в растворах алюмината натрия впервые заметил Гейровский [6], по мнению которого нейтрализация $Al(OH)_3$ происходит согласно следующей реакции:



Термодинамические расчеты, сделанные Кузнецовым [7], показывают, что гидроокись алюминия, получаемая при переходе от кислой среды к щелочной, имеет бемитную природу. Очевидно, если с этой точки зрения обсудить существующие экспериментальные данные потенциометрического титрования $AlCl_3$ растворами $NaOH$ [8], то можно показать, что растворение осадка происходит согласно следующей реакции:



Из уравнений (1) и (2) следует, что взаимодействие гидраргиллита и бемита со щелочными растворами приводит к комплексообразованию [9]. Надо отметить, что в литературе имеется указание на существование не только $Al(OH)_4^-$, но также и $Al(OH)_6^{3-}$ [10]. Исследования Яяра и Плечке [11] в области абсорбции ультрафиолетовых лучей растворами алюмината натрия подтверждают эту точку зрения. Согласно этим авторам, с увеличением отношения $\frac{Al}{Na}$ наблю-

дается переход координационного числа алюминия от 6 к 4. Насколько известно из литературы, лишь в одной работе [12] показано, что электропроводность растворов алюмината натрия резко изменяется при

отношении $\frac{\text{Al}}{\text{Na}} = 1:3$. В более поздних исследованиях Джозефа [13] такого факта не было замечено; автор говорит в пользу существования иона AlO_2^- на основании того факта, что возможно приготовить раствор алюмината натрия с отношением $\frac{\text{Al}}{\text{Na}} = 1$ при растворении металлического алюминия в NaOH . Однако, эту точку зрения Джозефа, по существу отрицающую возможность комплексообразования, следует считать необоснованной.

Во-первых, растворы алюмината натрия с отношением $\frac{\text{Al}}{\text{Na}} = 0,8$ могут существовать не дольше суток [4]. Настоящим исследованием нами показано, что это правильно также и для растворов, приготовленных растворением металлического алюминия в NaOH . Во-вторых, алюминий не имеет координационного числа 2 и поэтому существование иона AlO_2^- не является вероятным.

На основании изложенного выше, вероятными структурами ионов щелочных алюминатных растворов следует считать $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ и $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$. Ожидается также, что изменчивость координационного числа алюминия должна отражаться на физико-химических свойствах этих растворов. Выяснение роли различных комплексных ионов представляет большой интерес; с этой целью и было проведено настоящее исследование.

Экспериментальная часть

Измерение электропроводности производилось в аппарате, описанном нами в другой работе [14]. Было проведено 7 серий опытов с растворами следующих постоянных нормальностей по NaOH : 0,1; 1,93; 3,42; 4,5; 6,75; 11,00 при различных отношениях $\frac{\text{Al}}{\text{Na}}$. Кроме того, были изучены электропроводности растворов с постоянным отношением $\frac{\text{Al}}{\text{Na}} = 1:3$ при различных концентрациях—от 0,25 до 5 н.

Растворы постоянных концентраций NaOH готовились следующим образом. Сначала измерялась электропроводность чистого раствора NaOH данной концентрации, для приготовления которого использовался 19 н. (насыщенный) раствор NaOH , к которому добавляли дистиллированную воду до метки. Далее, во всех опытах то же самое количество 19 н. щелочи помещалось в мерную колбу и в нем растворялось взвешенное количество металлического алюминия в виде стружек. По охлаждении раствора добавлялась дистиллированная вода до метки и раствор фильтровался через стеклянный фильтр. Фильтрованные растворы сохранялись в течение суток и если видимого

осадка не наблюдалось, производилось измерение электропроводности в интервале температур 25—85°.

В таблице 1 приведены электропроводности указанных растворов только при 25 и 85°.

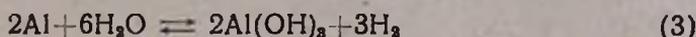
Таблица 1

Эквивалентные электропроводности растворов алюмината натрия при различных концентрациях NaOH

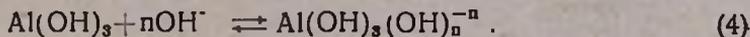
Al Na	0,1 н.		1,93 н.		3,42 н.		4,5 н.		6,75 н.		11 н.						
	25°С	85°С	Al Na	25°С	85°С	Al Na	25°С	85°С	Al Na	25°С	85°С	Al Na	25°С	85°С			
0	215	389	0	128	259	0	107	209	0	85	195	0	54	154	0	22	86
0,37	216	395	0,03	126	252	0,04	93	193	0,056	78	186	0,025	49	151	0,01	21	84
0,66	134	275	0,07	122	244	0,08	88	189	0,130	71	154	0,061	47	142	0,02	20	83
0,74	98	197	0,13	120	131	0,12	83	189	0,25	59	149	0,12	42	132	0,04	19	81
			0,21	111	218	0,19	81	174	0,41	44	119	0,24	33	126	0,07	18	—
			0,26	104	213	0,24	73	171	0,58	30	85	0,34	26	102	0,13	15	71
			0,32	95	200	0,31	65	157	0,78	21	67	0,44	20	90	0,27	10	55
			0,37	84	183	0,41	57	135				0,58	15	60	0,40	6	41
			0,45	80	168							0,66	12	50	0,54	3	27
			0,58	54	141							0,7	11	48	0,64	1,3	16
			0,71	57	132												

Обсуждение полученных результатов

Известно, что реакция между алюминием и водой [15]



должна идти до конца, если поверхность [металла не была покрыта пленкой гидроокиси алюминия. Следовательно можно предполагать, что при растворении стружек металла в едком натре сначала растворяется поверхностная пленка гидроокиси алюминия, после чего протекает реакция (3), а затем реакция между молекулой $\text{Al}(\text{OH})_3$ и ионом OH^- :



Настоящее исследование показывает, что равновесие (4) сложно в том смысле, что p имеет различные значения. Это иллюстрируется на рисунках 1 и 2, изображающих изменение значений эквивалентных электропроводностей растворов с увеличением отношения $\frac{\text{Al}}{\text{Na}}$ при 25 (рис. 1) и 85° (рис. 2). Аналогичные прерывные кривые получаются также при других температурах. Кривая А на рисунке 1 начерчена с использованием данных Джозефа [13].

Из рисунков видно, что электропроводность 0,1 н. раствора не изменяется до отношения $\frac{\text{Al}}{\text{Na}} = 0,37$. По Дхару и Чаттерджи [5] причина этого заключается в том, что растворение гидроокиси алю-

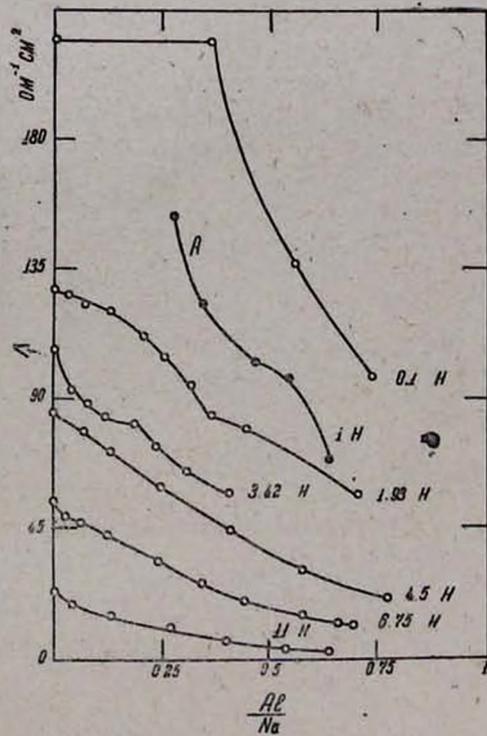


Рис. 1.

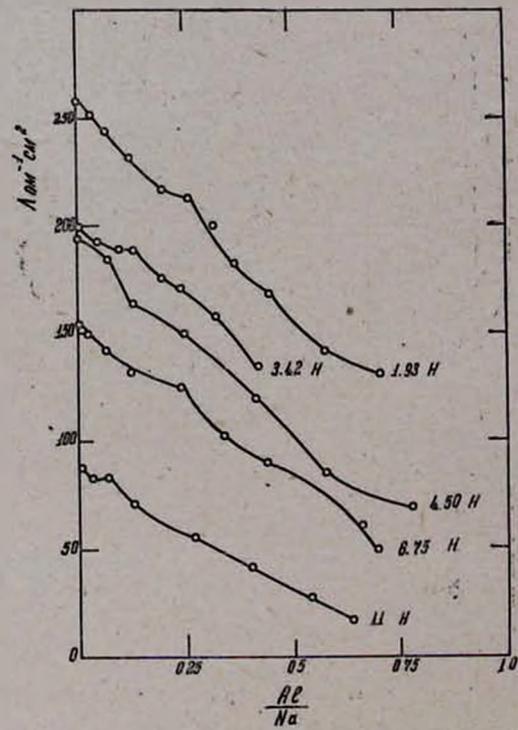


Рис. 2.

миния в NaOH представляет собой пептизацию частиц гидроокиси алюминия. На основании этого явления и была развита коллоидальная теория растворов алюмината натрия. Такой подход не может быть правильным для концентрированных растворов, особенно при отношении $\frac{Al}{Na} > 1:3$. В результате химической реакции, протекающей меж-

ду гидроокисью алюминия и ионами OH^- , образуются *новые виды различных ионов*, подвижность которых меньше, чем подвижность иона OH^- . Из рисунков видно, что превращение ионов зависит от концентрации NaOH и отношения $\frac{Al}{Na}$, а также от температуры. По-

видимому, ионы имеют метастабильный характер. Среди этих ионов более стабильным является ион, образующийся при отношении $\frac{Al}{Na} = 1:3$. Справедливость такого заключения видна из рисунка 3, на

котором изображены относительные падения электропроводностей растворов NaOH при растворении в них металлического алюминия при 25°.

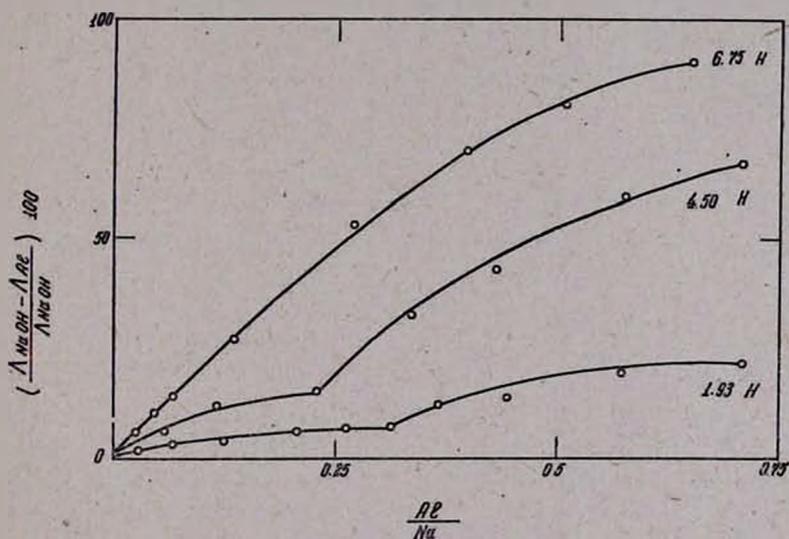


Рис. 3.

Если в растворах алюмината натрия с отношением $\frac{Al}{Na} = 1:3$ при 25° существует ион $Al(OH)_6^{3-}$, то его ионная электропроводность, при бесконечном разбавлении, будет приблизительно равна ионной электропроводности трехвалентных комплексов типа $Fe(CN)_6^{3-}$, т. е. порядка $110 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$. С целью проверки этого нами была изучена электропроводность щелочных алюминатных растворов с постоянным отношением $\frac{Al}{Na} = 1:3$ (табл. 2). Данные изображены на рисунке 4 вместе со значениями эквивалентных электропроводностей растворов NaOH, оп-

Таблица 2

Эквивалентные электропроводности растворов алюмината натрия с отношением $\frac{\text{Al}}{\text{Na}} = 1:3$

№	Концентрация NaOH	25°C	35,5°C	41,8°C	50,7°C	62,3°C	71,7°C	85,1°C
1	0,25	158	182	202	238	265	282	328
2	0,50	141	168	185	208	236	259	291
3	0,625	130	157	171	193	219	242	269
4	1,25	109	131	143	171	189	209	222
5	2,00	95	113	129	155	168	183	205
6	2,50	80	100	111	128	150	164	182
7	3,42	65	77	91	97	111	132	152
8	4,50	52	64	73	86	100	113	133
9	5,00	48	56	94	76	93	101	119
10	6,70	27	36	43	52	64	74	87
11	11,00	7	12	14	21	28	35	46

ределенных нами ранее [14]. Экстраполяция кривых представляет некоторые трудности, порождаемые тем, что вследствие пептизации $\text{Al}(\text{OH})_3$ в разбавленных растворах кривая $\frac{\text{Al}}{\text{Na}} = 1:3$ постепенно сливается с кривой NaOH. Очевидно, в данном случае нужно избрать такие интервалы концентраций, чтобы экстраполированные значения

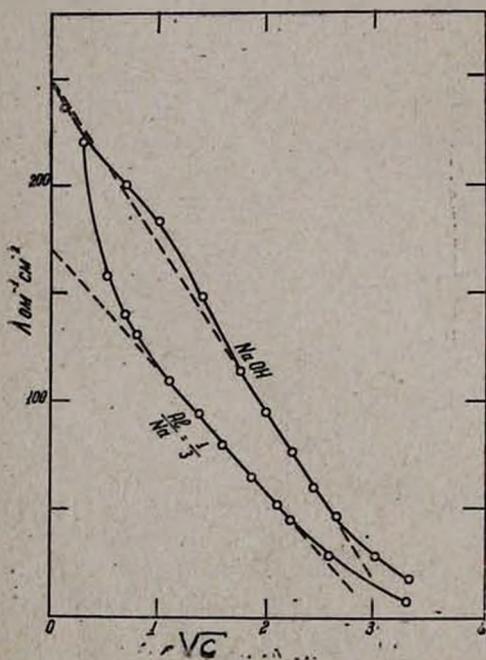


Рис. 4.

электропроводности алюмината натрия имели по крайней мере некоторые относительные величины по сравнению с экстраполированными значениями NaOH. Как видно из рисунка 4, в интервале концентраций от 1 до 5 н. существует прямолинейная зависимость между эквивалентной электропроводностью и квадратным корнем от концентрации как для растворов NaOH, так и для алюмината натрия. Применяемый относительный метод экстраполяции иллюстрирован на рисунке 4. Экстраполированное значение эквивалентной электропроводности NaOH равно $250 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$, а алюмината натрия — $170 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$. Разность между ионными

электропроводностями равна $80 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$. Если принять, что ионная электропроводность OH^- равна $190 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$, то получается что ионная электропроводность аниона в растворах алюмината натрия с отношением

$\frac{Al}{Na} = 1:3$ равна $110 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$. Эта величина говорит в пользу существования иона $Al(OH)_3^{--}$ в интервале концентраций от 1 до 5 н. при отношении $\frac{Al}{Na} = 1:3$ при 25° .

Надо подчеркнуть, что опытные данные не опровергают возможности образования комплексных соединений, в которых координационное число алюминия равно 5 и 8, хотя, очевидно, эти ионы должны быть менее стабильными, чем ион с координационным числом 6. Что же касается иона $Al(OH)_4^-$, то наше исследование не подтверждает его существования.

На данной стадии изучения хочется сделать попытку объяснить тот факт, что в интервале отношений $\frac{Al}{Na}$ от 1:3 до 2:3 не наблюдается большого изменения электропроводности растворов алюмината натрия, особенно в концентрированных растворах.

Известно, что стабилизация коллоидных частиц осуществляется также комплексными ионами и на основании этого можно предположить, что при избытке алюминия в растворах имеет место стабилизация $Al(OH)_3$ с помощью $Al(OH)_6^{--}$. Следовательно, пептизация $Al(OH)_3$ имеет место, с одной стороны, при отношении $\frac{Al}{Na} < 1:3$ в разбавленных растворах и, с другой стороны, при отношении $\frac{Al}{Na} > 1:3$ в концентрированных растворах. Истинными растворами являются растворы алюмината натрия при отношении $\frac{Al}{Na}$ близком к 1:3 в интервале концентраций $NaOH$ от 1 до 5 н.

В заключение следует обратить внимание на тот факт, что равновесное состояние растворов алюмината натрия сложнее, чем равновесное состояние растворов силиката натрия. Как было показано нами [16], в растворах силиката натрия эквивалентная электропроводность постепенно уменьшается с увеличением отношения $\frac{SiO_2}{Na_2O}$ при всех концентрациях от 0,1 до 8,5 н. $NaOH$ как при 25° , так и при 85° , без точек перехода. Ввиду того, что в растворах силиката натрия возможна так называемая конденсация анионов, отсутствие перегибов было объяснено тем, что различные анионы, находящиеся в растворах силиката натрия в равновесном состоянии, принадлежат к общему структурному типу. На основании результатов настоящего исследования можно сказать, что причина сложности состояния равновесия растворов алюмината натрия по сравнению с растворами силиката натрия и прерывистого хода кривых электропроводности заключается в изменчивости координационного числа алюминия. Таким образом, структурные превращения, связанные с изменением координационного числа, хорошо отражаются на макроскопических физико-химических свойствах раствора.

Выводы

Изучена электропроводность растворов алюмината натрия с целью выяснения роли различных комплексных ионов. Показано, что существование иона $Al(OH)_6^{3-}$ достаточно вероятно при отношении $\frac{Al}{Na} = 1:3$ в определенных интервалах концентрации NaOH. Сложность равновесного состояния растворов алюмината натрия, отражающаяся на электрических свойствах этих растворов, является следствием непостоянства координационного числа алюминия.

Ионы с координационным числом 6 по-видимому более стабильны, чем ионы с координационными числами 5 и 8. Исследование не подтверждает существования иона $Al(OH)_4^-$. Пептизация частиц гидроокиси алюминия имеет место, с одной стороны, в разбавленных растворах при $\frac{Al}{Na} < 1:3$ а, с другой, в концентрированных растворах при $\frac{Al}{Na} > 1:3$.

Химический институт
АН АрмССР

Поступило 8 V 1957

Մ. Գ. Մանվելյան, Տ. Վ. Կրմոյան և Լ. Գ. Շահինյան

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ԱԼՅՈՒՄԻՆԱՏԻ ԼՈՒՇՈՒՅՑՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԶԱՂՈՐԴՉՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Բնմիտի և հիդրարգիլիտի վրա հիմնալին լուծույթների ներգործությունը օրվագույն կերպով կարելի է բացատրել կոմպլեքս իոնների առաջացումով: Մյուս կողմից, հաշվի առնելով ալյումինիումի փոփոխական կոորդինացիոն թիվ ունենալը և մի շարք փաստական տվյալներ, հիմնալին ալյումինատալին լուծույթներում գոյություն ունեցող իոնների հավանական կառուցվածքը պետք է լինի $Al(OH)_4^-$ և $Al(OH)_6^{3-}$: Այս հարցը լուսաբանելու համար ուսումնասիրել ենք նատրիումի ալյումինատի լուծույթների էլեկտրահաղորդչությունը կոնցենտրացիայի և ջերմաստիճանի լայն ինտերվալներում: Լուծույթները պատրաստել ենք NaOH-ի մեջ մետաղական մաքուր ալյումինիում լուծելով, չափումները կատարել 24 ժամ հետո, նստվածք ստացվելու դեպքում լուծույթները ֆիլտրելով: Հնարավոր չի եղել պատրաստել այնպիսի լուծույթներ, որոնց մեջ $\frac{Al}{Na}$ հարաբերությունը 0,74-ից բարձր լինի:

Ստացված փորձնական տվյալները ցույց լին տալիս, որ ի հակադրություն նատրիումի սիլիկատի լուծույթների, ալյումինատի լուծույթների էլեկտրահաղորդչության փոփոխումը ոչ շարունակական է, որը կարելի է բացա-

տրրել ալյումինիումի կորրեկցիաներն թվի փոփոխականությունը: Առաջացած իոններն անկալուն են, թեև $\frac{Al}{Na} = 1:3$ դեպքում իոնների որոշ կալունություն

նշմարվում է: Այս դիտողությունն ստուգելու համար որոշել ենք $\frac{Al}{Na} = 1:3$

հաստատուն հարաբերություն ունեցող լուծույթների էլեկտրահաղորդչությունը և այն համեմատելով մաքուր NaOH-ի լուծույթների էլեկտրահաղորդչության հետ, հարաբերական նշանակություն ունեցող էքստրապոլացմանը հղանակով ցույց տվել, որ ալյումինատ իոնի էլեկտրահաղորդչության արժեքը հավասար է $110 \text{ օմ}^{-1} \text{ սմ}^2$, այսինքն նույն մեծության մի թիվ, ինչ սպասելի է $Fe(CN)_6^-$ տիպի կոմպլեքս իոնների համար:

Այսպիսով, կարելի է եզրակացնել, որ ալյումինատային լուծույթներում $Al(OH)_4^-$ իոնի առկայությունը հնարավոր է: Մեր աշխատանքը չի հաստատում $Al(OH)_3$ իոնի գոյությունը, թեև չի ժխտում $Al(OH)_5^-$ և $Al(OH)_6^{3-}$ իոնների առկայությունը: Մյուս կողմից, նոսր լուծույթներում, երբ $\frac{Al}{Na} < 1:3$

և խիտ լուծույթների դեպքում երբ $\frac{Al}{Na} > 1:3$, ամենայն հավանականությամբ տեղի է ունենում $Al(OH)_3$ -ի պեպտիզացիա, այսինքն լուծույթները գտնվում են կոլոիդական վիճակում:

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Н. Строков, В. А. Мусяков, Р. И. Меламед, Р. В. Прокофьев, Труды ГИПХ 32, 95 (1940).
2. Е. П. Функ, ЖФХ, 7, 899 (1936).
3. Н. Водс, Z. anorg. u. allgem. Chem., 269, 44 (1951).
4. А. М. Беляев, Металлургия легких металлов. Госцветметиздат, Москва, 1954 г.
5. N. R. Dhar, A. C. Chatterji, Trans. Farad. Soc., 16, 122 (1921).
6. J. Heyrowsky, J. Chem. Soc., 117/118, 1013 (1922).
7. С. И. Кузнецов, ЖПХ, 23, 1187 (1950).
8. W. F. Hillebrand, J. Am. Chem. Soc., 35, 864 (1913).
9. С. И. Кузнецов, ЖПХ, 25, 703 (1952).
10. Ф. Ф. Вольф, С. И. Кузнецов, ЖПХ, 26, 298 (1953).
11. К. F. Jahr, H. Plaetschke, Naturwiss., 38, 302 (1951).
12. M. Prasad, S. M. Metha, S. S. Joshi, J. Ind. Chem. Soc., 7, 973 (1930).
13. O. Joseph, J. Univ. Bombay, Sec. A20, Science № 30, 39 (1951).
14. М. Г. Манвелян, Т. В. Крмоян, А. Г. Еганян, А. М. Кочарян, Изв. АН АрмССР, с. ФМЕТ наук, 8, № 4, 73 (1955).
15. Л. Лепинь, А. Тетере, А. Шмит, ДАН СССР, 88, 871 (1953).
16. М. Г. Манвелян, Т. В. Крмоян, А. Г. Еганян, Изв. АН АрмССР, СХН, 10, 225 (1957).