

УДК 548.5

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ α -NiSO₄ · 6H₂O

© 2012 г. Е. В. Петрова, М. А. Воронцова, В. Л. Маноменова*, Л. Н. Рашкович

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова**E-mail: petrova@polly.phys.msu.ru***Институт кристаллографии, РАН, Москва*

Поступила в редакцию 15.11.2010 г.

Измерены концентрационные зависимости ряда свойств растворов α -NiSO₄ · 6H₂O (минерал ретгерсит) в H₂O и 20% H₂SO₄ в широком интервале концентраций (до ~20 молекул растворителя на молекулу растворенной соли). Показано, что плотность растворов, коэффициент поглощения света на длине волны 394 нм и интенсивность пика комбинационного рассеяния, характерного для сульфат-иона, линейно зависят от объемной концентрации соли в растворе. Сдвига рамановского пика при изменении концентрации не наблюдалось. Эти факты говорят о том, что с ростом концентрации соли тип растворенных частиц и характер взаимодействия между ними и растворителем остаются неизменными. Обсуждаются литературные данные об образовании ионных пар в растворах ретгерсита.

ВВЕДЕНИЕ

Синтетические кристаллы ретгерсита используются в качестве оптических фильтров в ультрафиолетовой области спектра [1]. Их выращивание сопряжено с рядом трудностей, обусловленных наличием как сульфатов никеля с другим содержанием кристаллизационной воды [2, 3], так и стремлением сузить область пропускания света.

Свойства растворов NiSO₄ изучались многими исследователями. Это связано с тем, что половина мировой продукции Ni получается электролизом его солей [4]. Для наших целей особый интерес представляет вопрос о существовании в растворах ионных пар [5]. В [6], основываясь на данных по удельной электропроводности и релаксационной диэлектрической спектроскопии (частоты 1–100 ГГц), подсчитано, что суммарное содержание контактных и разделенных водой пар достигает 15% от содержания Ni в растворе при его концентрации 1.5 моль/л. Однако прямого доказательства различного окружения сульфат-ионов (как это сделано по рамановским спектрам растворов MgSO₄ [7, 8]) нет.

Структура кристалла хорошо изучена [9]. В элементарной ячейке содержатся четыре формульные единицы: слабо искаженные октаэдры Ni(6H₂O)²⁺, связанные водородными связями друг с другом и с практически не искаженными тетраэдрами SO₄²⁻.

α -NiSO₄ · 6H₂O кристаллизуется из водных растворов при температуре $t > 31.5^\circ\text{C}$, а при $t < 31.5^\circ\text{C}$ образуются кристаллы семиводного гидрата [10, 11]. Эта критическая температура может быть изменена добавлением в раствор H₂SO₄, чем часто

пользуются для повышения экономичности технологии выращивания [12]. Для получения более качественных кристаллов ретгерсита также практикуется использование растворов, содержащих H₂SO₄ [1]. Преимуществом кристаллов, полученных из таких растворов, является их большая устойчивость к дегидратации поверхности в атмосферных условиях по сравнению с образцами, полученными из водных растворов. Кроме того, такие кристаллы лучше поддаются механической обработке при промышленном изготовлении оптических фильтров [13].

Разработке оптимальной методики получения кристаллов должно помочь определение типа частиц, находящихся в растворе, и природы строительных единиц кристалла [14–16]. С этими целями и предпринято настоящее исследование.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использовался реактив α -NiSO₄ · 6H₂O фирмы Scharlau, представляющий собой кристаллы размером 2–5 мм, типичной для ретгерсита огранки и имеющие характерный сине-зеленый цвет. Дистиллированная вода пропусклась через ионообменную колонку Milli-Q и имела удельное сопротивление 16 Мом см.

Концентрация растворов определялась взвешиванием ингредиентов с точностью 0.1 мг. Плотность растворов определялась ареометрами с единицами шкалы 0.001 г/см³. Комбинационное рассеяние света изучалось на рамановском спектрометре Ramanor U1000 фирмы Jobin Yvon с разрешающей способностью 0.05 Å. Спектры записывались с шагом 0.2 нм. Источником излучения служил перестраиваемый аргоновый лазер

Stabilite 2017 фирмы Spectra Physics, работавший на длине волны 514.5 нм. Диаметр сфокусированного пучка порядка 5 мкм. Величина pH определялась с точностью 0.01. Спектры поглощения записывались на спектрофотометре HP 8452 в кюветах толщиной 10 и 0.5 мм, растворы при этом не разбавлялись.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Плотность растворов. Плотность водных растворов измерялась при температурах: 22.8 и 35.5°C. Полученные данные приведены на рис. 1 в виде зависимости плотности (d) от объемной концентрации раствора ($C^* = Cd$, где C – массовая концентрация в граммах $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на грамм раствора). Такое представление позволяет определить парциальные плотности растворителя (d_p) и растворенной соли (d_c):

$$d = d_p + (1 - d_p/d_c)C^*$$

Линейность этой зависимости (рис. 1) с погрешностью аппроксимации 0.003 и 0.007 г/см³ для 22.8 и 35.5°C соответственно говорит о постоянстве парциальных плотностей во всем изученном интервале концентраций. Парциальные величины оказались равными

при 22.8°C $d_p = 1.001 \pm 0.003$ г/см³

$$d_c = 2.31 \pm 0.03$$
 г/см³

при 35.5°C $d_p = 1.001 \pm 0.007$ г/см³

$$d_c = 2.24 \pm 0.06$$
 г/см³

Аналогичные результаты получены для растворов реггерсита в 20% H₂SO₄ при 27°C. В этом случае парциальные плотности составили (погрешность линейной аппроксимации 0.002 г/см³)

$$d_p = 1.125 \pm 0.002$$
 г/см³ $d_c = 2.31 \pm 0.03$ г/см³

Отметим, что рентгеновская плотность кристаллов $D_x = 2.07$ г/см³ [17].

В килограмме раствора без H₂SO₄, насыщенного при 33.5°C, содержится 519 г $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 481 г воды или 1.975 молей соли и 26.69 молей воды. Следовательно, на одну молекулу реггерсита приходится 13.5 молекул воды или 19.5 молекул воды на молекулу NiSO₄. Кажется удивительным, что в столь концентрированных растворах парциальные плотности остаются постоянными.

Спектры комбинационного рассеяния (КР). На рис. 2 представлены КР-спектры реггерсита, его водного раствора и раствора H₂SO₄. Спектр наших кристаллов идентичен описанному [18]. Отметим, что спектр раствора идентичен спектру кристалла. Известно, что пики при 983 и 1052 см⁻¹ соответствуют ионам SO₄²⁻ и HSO₄⁻. Отсутствие пика при 1052 см⁻¹ в растворе реггерсита говорит об отсутствии в нем ионов HSO₄⁻. Низкочастотные пики не идентифицированы.

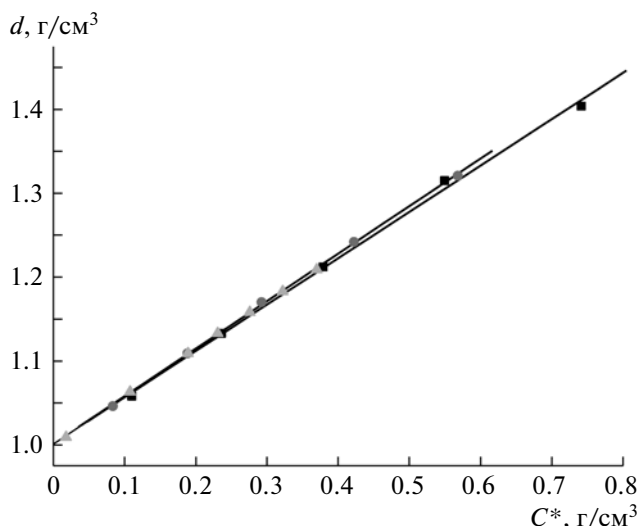


Рис. 1. Зависимость плотности водных растворов реггерсита от объемной концентрации соли для температур: ■ – 35.5, ● – 22.8, ▲ – 18.0°C [17].

На рис. 3 показаны спектры растворов разной концентрации и концентрационная зависимость интенсивности пиков при 983 см⁻¹. Линейная аппроксимация последней зависимости не вызывает сомнений, ее средняя квадратичная погрешность равна 5.

Спектр раствора, снятый при температуре около 35°C, не отличался от спектра, зафиксированного при комнатной температуре.

Форма пиков идеально аппроксимируется формулой Лорентца. Максимум пиков не сдвигается, разложить их на несколько составляющих, отвечающих разному окружению ионов SO₄²⁻, невозможно.

Спектры поглощения. На рис. 4 представлены спектры поглощения растворов пяти различных концентраций, измеренные при комнатной температуре. Растворы не разбавлялись. Зависимость коэффициента поглощения на длине волны 394 нм от объемной концентрации раствора показана на рис. 5.

Концентрационные зависимости коэффициента поглощения хорошо аппроксимируются прямой со средней квадратичной ошибкой 0.1 см⁻¹. Наклон прямой (рис. 5) равен $\alpha/C^* = 20 \pm 0.2$ см²/г.

Измерения pH растворов. Было измерено значение pH в водных растворах $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ различной концентрации при 25°C (таблица). Ис-

Зависимость pH от концентрации $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в растворе

C, мас. %	0	0.01	0.1	1	10	20	30	40
pH	7.0	6.15	6.10	4.70	4.10	3.35	3.07	2.81

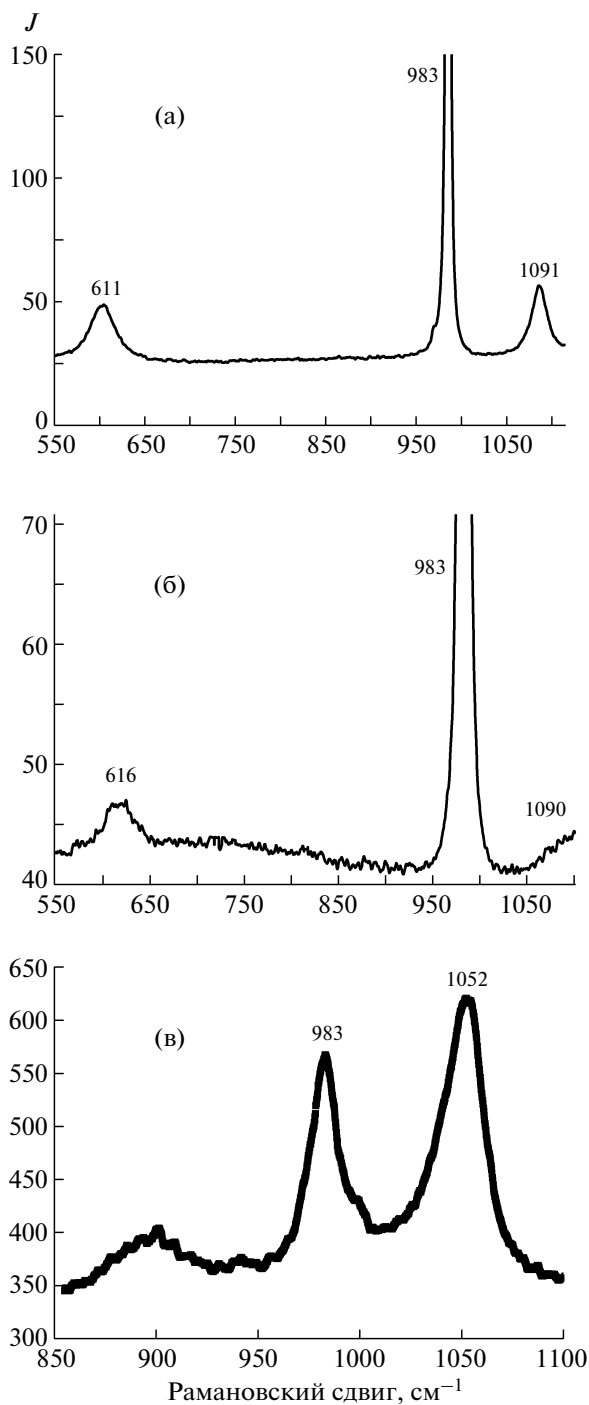


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния при 25°C кристалла ретгерсита (а), его водного раствора ($C = 0.57 \text{ г/см}^3$) (б), раствора 11% H_2SO_4 (в).

пользовалась вода тройной перегонки в кварцевом дистилляторе. На рис. 6 эти данные представлены в виде зависимости активности ионов водорода a_{H} от молярной концентрации соли.

Видно, что с повышением концентрации соли кислотность раствора увеличивается. В насы-

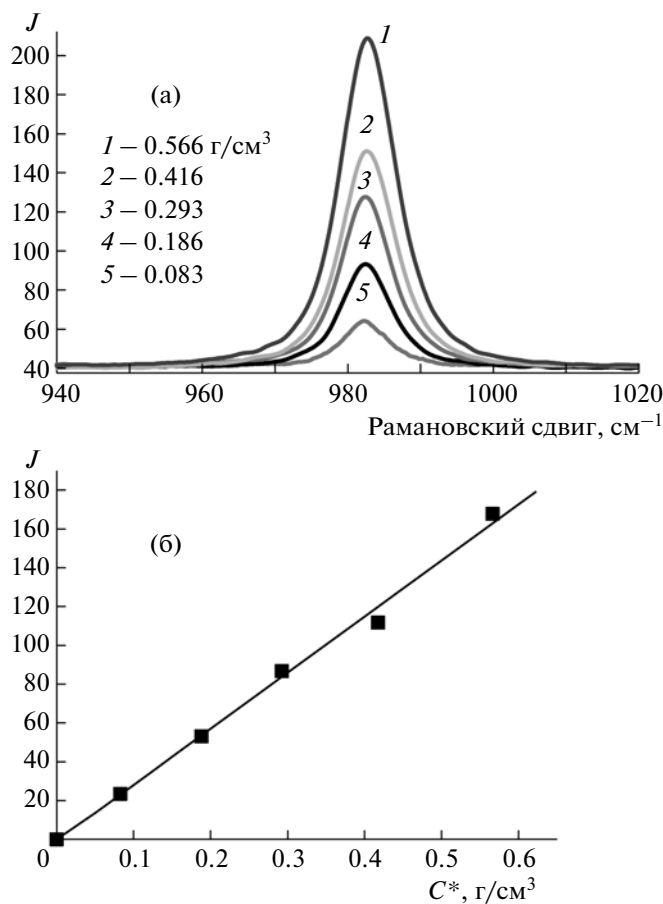


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния растворов ретгерсита разной концентрации (указана на рисунке) в области пика, характерного для сульфат-иона (983 см^{-1}) (а) и концентрационная зависимость интенсивности этого пика (б).

щенном при 34°C растворе ($C^* = 0.742 \text{ г/см}^3 = 2.82 \text{ моль/л}$) $\text{pH} = 2.7$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Постоянство парциальных плотностей, линейность концентрационных зависимостей коэффициента поглощения света и интенсивности рамановского пика, характерного для сульфат-иона, говорят о постоянстве окружения этого иона молекулами H_2O и ионами Ni . В то же время имеются литературные данные об образовании в растворе контактных и разделенных водой ионных пар. Рассмотрим указанное противоречие подробнее.

Приведенные выше данные о pH растворов не позволяют определенно судить о степени диссоциации соли $\alpha = [\text{Ni}]/C^*$ и степени ее гидролиза на ионы водорода и $\text{NiOH}^+ \beta = [a_{\text{H}}]/[\text{Ni}]$ (квадратные скобки — молярная концентрация). Эти величины связаны соотношением $\alpha\beta = [a_{\text{H}}]/C^*$, ко-

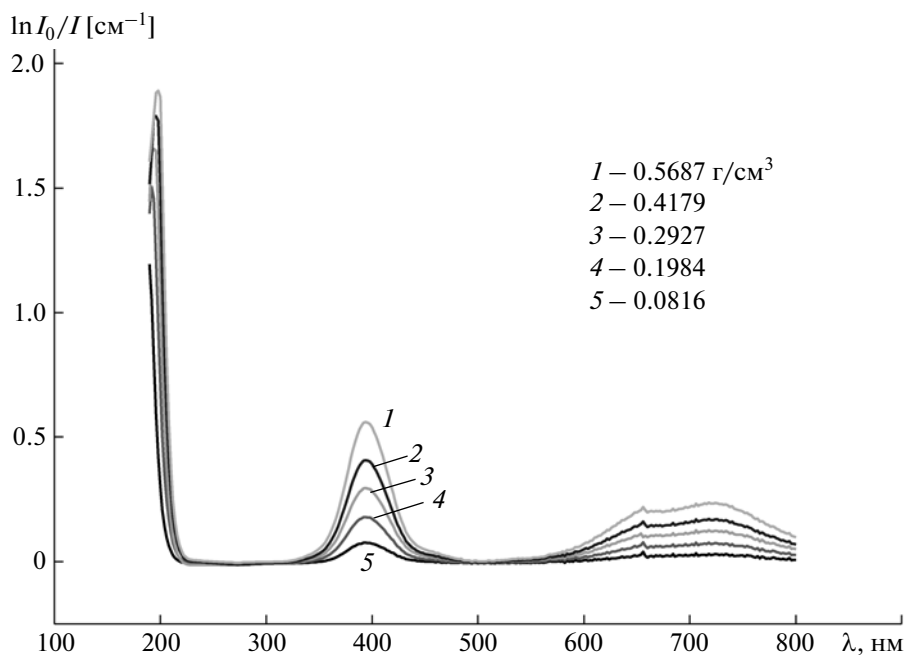


Рис. 4. Спектры поглощения растворов ретгерсита, полученные в кювете толщиной 0.5 мм.

торое при концентрациях, близких к насыщению, равно $8-15 \times 10^{-4}$ (рис. 6). Если считать α близким к единице, то константа гидролиза кажется слишком малой.

Данные по удельной электропроводности растворов NiSO₄ были прецизионно измерены в [4, 20], известна и эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении $\Lambda_0 \approx 80 \text{ см}^2/\text{Ом г-экв}$. Если аппроксимировать эти данные уравнением Робинсона–Стокса [19]

$$\Lambda = \Lambda_0 - ((2b_e + b_r\Lambda_0)C^{1/2})/(1 + aBC^{1/2}),$$

где C – концентрация (моль/л), b_e и b_r – электрофоретический и релаксационный коэффициенты соответственно, a – минимальное расстояние, на которое могут сближаться электрические центры катионов и анионов в растворе, $B = \chi/I^{1/2}$ (χ – главный параметр теории Дебая–Хюккеля, I – ионная сила), то согласие с опытом получается плохим (рис. 7). Особенно это видно по получен-

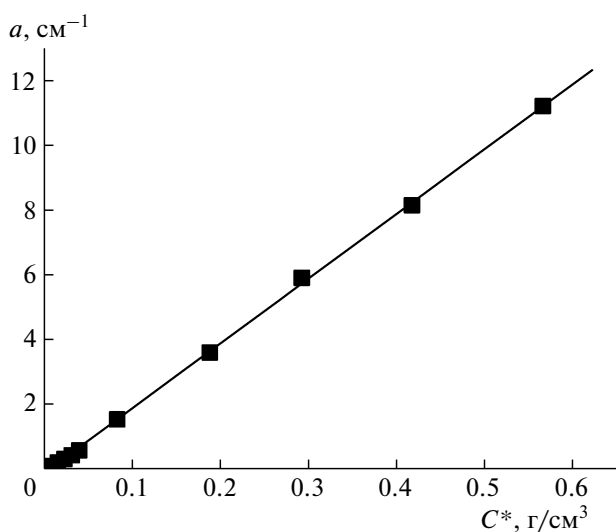


Рис. 5. Зависимость коэффициента поглощения растворов ретгерсита на длине волны 394 нм от объемной концентрации соли.

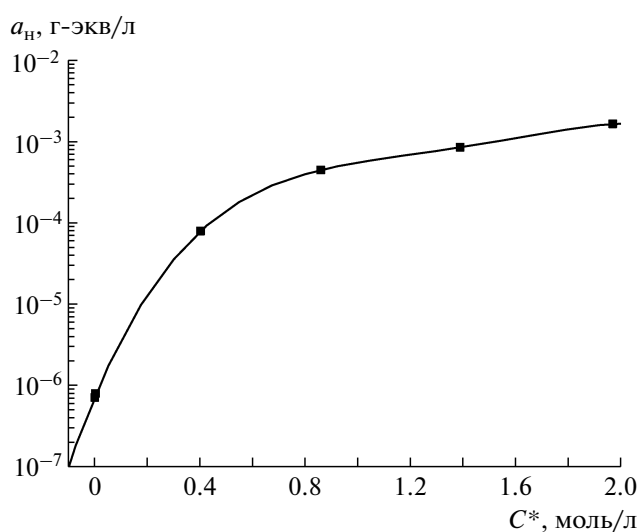


Рис. 6. Зависимость активности ионов водорода от молярной концентрации NiSO₄ при температуре 25°C.

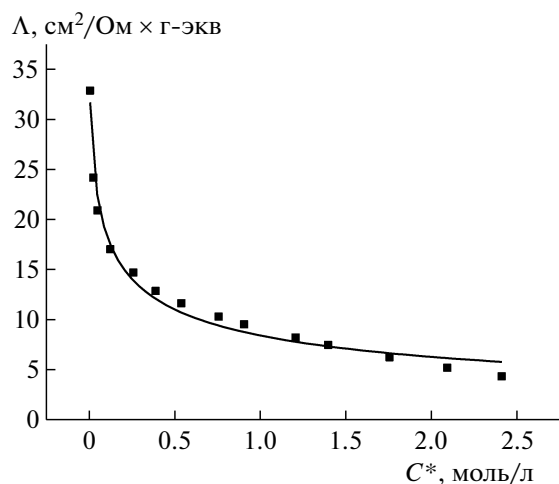


Рис. 7. Аппроксимация данных [20] по удельной электропроводности растворов уравнением Робинсона–Стокса.

ному значению $\Lambda_0 \approx 41 \pm 2 \text{ см}^2/\text{Ом г-экв}$. Аналогичная ситуация получается при аппроксимации уравнением Онзагера [19].

Причин этого две. С одной стороны, аппроксимирующие уравнения выведены для растворов “умеренных” концентраций, с другой стороны, часть ионов может быть связана в непроводящие электрический ток нейтральные пары.

В [6] измерены действительная (ϵ') и комплексная (ϵ'') части диэлектрической проницаемости растворов NiSO_4 на частотах 0.1–100 ГГц. Были вычислены времена (частоты) релаксации, которые, по мнению авторов, ответственны за су-

ществование контактных и разделенных одной и двумя молекулами воды нейтральных ионных пар NiSO_4 . Это позволило разложить зависимость ϵ'' от частоты на гауссовы составляющие и рассчитать концентрацию разных ионных пар. На рис. 8 приведены полученные результаты. Суммарную долю ионных пар здесь можно аппроксимировать квадратичной зависимостью с двумя константами: $(y = (68.0 \pm 0.2)x + (0.135 \pm 0.014)x^2 \pm 0.008)$.

Используя уравнение Онзагера

$$\Lambda = \Lambda_0 - \{(B_1\Lambda_0 + B_2)/(1 + BaC_1/2)\}C_1/2,$$

где константы Дебая–Хюккеля для симметричных двухвалентных электролитов: $B = 0.3291 \times 2 = 0.6582$, $B_1 = 0.23 \times 8 = 1.84$, $B_2 = 60.65 \times 4 = 242.60 \text{ \AA}^{-1}$, a – размер иона в \AA . Подставив в качестве концентрации $C_1 = \alpha C^*$ – концентрацию соли за вычетом суммарного количества ионных пар, получили хорошее согласие с опытом (рис. 9). Такая аппроксимация дает $\Lambda_0 = 78 \pm 2 \text{ см}^2/\text{Ом г-экв}$ и разумный размер иона $a = 6.9 \pm 0.2 \text{ \AA}$.

Приведенный на рис. 9 результат позволяет предложить, что согласие с аппроксимирующим уравнением можно всегда получить, варьируя три параметра: размер иона “ a ” и два параметра, характеризующие относительное количество ионных пар. Однако уравнение Онзагера применимо лишь при концентрациях, не превышающих примерно 0.05–0.1 моль/л, и эти цифры приводятся для 1-1 валентных электролитов, для 2-2 валентных предельные концентрации еще меньше.

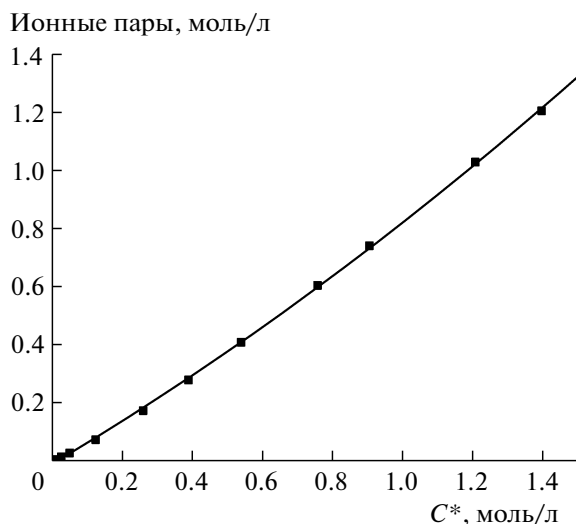


Рис. 8. Суммарная концентрация нейтральных контактных и разделенных водой ионных пар в зависимости от концентрации раствора NiSO_4 при 25°C по данным [20].

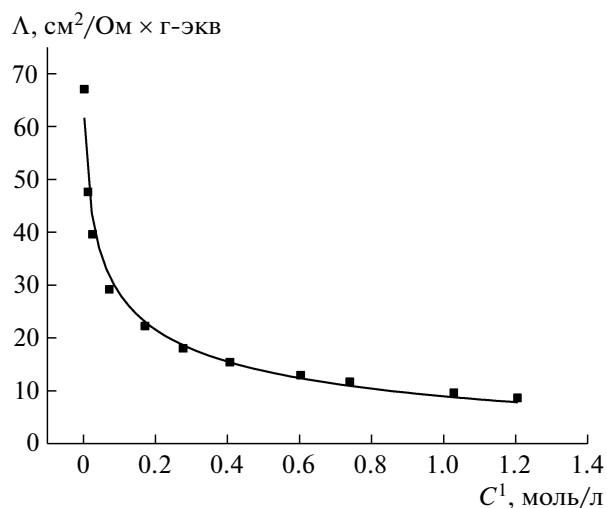


Рис. 9. Аппроксимация данных [20] уравнением Онзагера с учетом только проводящих ток частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерены плотность, спектры поглощения, комбинационного рассеяния и pH растворов α -NiSO₄ · 6H₂O в широком интервале концентраций вплоть до насыщенного раствора.

Линейность полученных концентрационных зависимостей, по-видимому, говорит о том, что тип и количество частиц в этих растворах не зависят от концентрации соли и температуры раствора, а также о слабом изменении взаимодействия растворенных частиц от расстояния между ними.

Спектры комбинационного рассеяния не подтвердили присутствия в растворе ионных пар. Тем не менее этот вопрос остается открытым и требующим прямого доказательства их существования.

Авторы признательны А.В. Тюрниной за содействие в проведении измерений комбинационного рассеяния света.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09.02-00314а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Волошин А.Э. и др. // Кристаллография. 2005. Т. 50. С. 937.
2. Angel R.J., Finger L.W. // Acta Cryst. 1988. V. 44. P. 1869.
3. Kulkov A.M., Glikin A.E. // Geology of Ore Deposits. 2007. V. 49. P. 159.
4. Wu R., Olliazadeh M., Alfantazi A.M. // J. Appl. Electrochem. 2003. V. 33. P. 1043.
5. Fuoss R.M. // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. P. 2427.
6. Chen T., Hefter G., Buchner R. // J. Solution Chemistry. 2005. V. 34. P. 1045.
7. Rudolph W.W., Irmer G., Hefter G.T. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 5253.
8. Buchner R., Chen T., Hefter G. // J. Phys. Chem. B. 2004. V.108. P. 2365.
9. Stadinka K., Glazer A.M., Koralewski M. // Acta Cryst. B. 1987. V. 43. P. 319.
10. Mellor J.W.A. // Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretic Chemistry. London; New York; Toronto: Longmans, Green and Co, 1930. V. 15. P. 453.
11. Pacer R.A. // J. Chem. Educ. 1984. V. 61. P. 467.
12. Соболева Л.В., Руднева Е.Б., Смольский И.Л. // Кристаллография. 1998. Т. 43. С. 756.
13. Rudneva E.B., Manomenova V.L., Koldaeva M.V. et al. // Program and Abstract Book, III Intern. Conf. "Crystal Materials 2010", Kharkov, Ukraine, May 31 – June 3, 2010. P. 186.
14. Рашкович Л.Н., Де Юрео Д.Д., Орм К.А. и др. // Кристаллография. 2006. Т. 51. С. 1133.
15. Chernov A.A., Petrova E.V., Rashkovich L.N. // J. Crystal. Growth. 2006. V. 289. P. 245.
16. Rashkovich L.N., Petrova E.V., Chernevich T.G. et al. // Crystallography Reports. 2005. V. 50. Suppl. 1. P. S78.
17. Handbook of Chemistry and Physics. Cleveland: Chemical Rubber Publ. Co. 37 Edition, 1956. P. 1863.
18. Integrated database of Raman spectra. X-ray diffraction and chemistry data for minerals. <http://ruff.info>
19. Робинсон Р., Стокс Р. // Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 527 с.
20. Beêter-Rogaê M. // J. Chem Eng. Data. 2008. V. 53. P. 1355.