

А.Л.КОТЕЛЬНИКОВА

КОНСТАНТЫ НЕСТОЙКОСТИ ГИДРОКСО- И ГИДРОКСОФТОРИДНЫХ
КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА

Формы существования титана в природных растворах зависят от Т,Р - условий и химического состава растворов. Известно, что в водных растворах, содержащих адденды, титан, обнаруживающий высокую склонность к гидролизу, существует преимущественно в виде смешанных гидроксокомплексов вида

Т а б л и ц а I

Константы нестойкости гидроксокомплексов титана
при различных температурах и давлении I кбар

Т, К	$pK_{\text{H}} \text{Ti}(\text{OH})_3^+$	$pK_{\text{H}} \text{Ti}(\text{OH})_2^+$	$pK_{\text{H}} \text{Ti}(\text{OH})_3^+$	$pK_{\text{H}} \text{Ti}(\text{OH})_4^0$
298*	17,96	35,17	47,68	58,68
473	15,73	30,56	41,59	50,36
573	15,96	30,83	42,14	51,07
673	17,42	33,56	46,04	55,32
773	19,80	37,70	51,98	62,66
873	21,55	40,89	56,02	67,99
973	22,28	41,80	57,01	68,89

* По данным /2/.

Т а б л и ц а 2

Константы нестойкости гидроксофторидных комплексов
титана при температурах 473–973 К и давлении I кбар

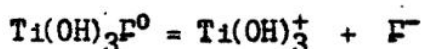
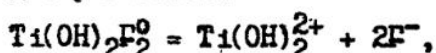
Т, К	$pK_{\text{H}} \text{Ti}(\text{OH})_2\text{F}^0$	$pK_{\text{H}} \text{Ti}(\text{OH})_3\text{F}^0$
473	$9,80 \pm 0,23$	—
573	$11,18 \pm 0,28$	—
673	$14,60 \pm 0,40$	$6,56 \pm 0,30$
773	$20,18 \pm 0,27$	$9,47 \pm 0,41$
873	$23,54 \pm 0,34$	$9,95 \pm 0,32$
973	$23,99 \pm 0,25$	$11,31 \pm 0,37$

$[\text{Ti}(\text{OH})_n\text{X}_m]^{4-(n+m)}$, где n и m зависят от pH раствора и концентрации лиганда /4/.

Одной из важнейших характеристик комплексов является константа нестойкости (диссоциации). Отсутствие данных по значениям констант нестойкости гидроксо- и гидроксофторидных комплексов титана при $T > 298$ К послужило поводом для проведения приближенной оценки их значений из данных работы /2/ при 298 К на основе электростатической модели /1/. Исходные и расчетные данные для гидроксокомплексов титана представлены в табл. I, где $pK_{\text{H}} \text{Ti}(\text{OH})_m^{4-m} = -\lg K_{\text{H}} \text{Ti}(\text{OH})_m^{4-m}$.

При растворении TiO_2 в водных растворах HF при 673–973 К и I кбар преимущественно образуются нейтральные комплексы $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{F}^0$ и $\text{Ti}(\text{OH})_3\text{F}^0$ /3/, поскольку при этих параметрах процесс комплексообразования протекает с участием частиц $\text{Ti}(\text{OH})_2^+$, $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$ и HF^0 . Для вычисления констант нестойкости гидроксофторидных комплексов титана использовались расчетные значения K_{H} гидроксокомплексов титана, приведенные в табл. I.

Для равновесий



расчет констант нестойкости проводили по уравнениям

$$K_{\text{H}}^{\text{Ti}(\text{OH})_2\text{F}_2^0} = \frac{a_{\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}} \cdot a_{\text{F}^-}^2}{a_{\text{Ti}(\text{OH})_2\text{F}_2^0}}; \quad (1)$$

$$K_{\text{H}}^{\text{Ti}(\text{OH})_3\text{F}^0} = \frac{a_{\text{Ti}(\text{OH})_3^+} \cdot a_{\text{F}^-}}{a_{\text{Ti}(\text{OH})_3\text{F}^0}}; \quad (2)$$

из которых путем ряда преобразований были получены следующие выражения:

$$K_{\text{H}}^{\text{Ti}(\text{OH})_2\text{F}_2^0} = \frac{K_{\text{H}}^{\text{Ti}(\text{OH})_4^0} \cdot m_{\text{Ti}(\text{OH})_4^0} \cdot K_{\text{HF}}^2 \cdot m_{\text{HF}}^0}{K_{\text{H}}^{\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}} \cdot K_{\text{W}}^2 \cdot (m_{\text{Ti}} - m_{\text{Ti}(\text{OH})_4^0})}; \quad (3)$$

$$K_{\text{H}}^{\text{Ti}(\text{OH})_3\text{F}^0} = \frac{K_{\text{H}}^{\text{Ti}(\text{OH})_4^0} \cdot m_{\text{Ti}(\text{OH})_4^0} \cdot K_{\text{HF}} \cdot m_{\text{HF}}^0}{K_{\text{H}}^{\text{Ti}(\text{OH})_3^+} \cdot K_{\text{W}} \cdot (m_{\text{Ti}} - m_{\text{Ti}(\text{OH})_4^0})}, \quad (4)$$

где m_{Ti} — общая аналитическая концентрация титана в растворе /3/, K_{W} — ионное произведение воды /5/, K_{HF} — константа диссоциации HF при 473–973 К и 1 кбар, рассчитанная по методу /1/. Полученные значения для гидроксофторидных комплексов представлены в табл. 2. Отклонения от средних значений $\text{p}K_{\text{H}}^{\text{Ti}(\text{OH})_4\text{--}m \text{ Fm}}$ до 0,41 логарифмических единиц связано с экспериментальной погрешностью.

Таким образом, устойчивость гидроксо- и гидроксофторидных комплексов титана с увеличением температуры от 473 до 973 К возрастает; комплекс $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{F}_2^0$ более устойчив, чем $\text{Ti}(\text{OH})_3\text{F}^0$ во всем изученном интервале температур, что является причиной преобладания $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{F}_2^0$ в водных растворах HF.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

1. Б р ы з г а л и н О.В. К возможности оценки термодинамических констант диссоциации электролитов при температурах до 800 С и 5 кбар на основе электростатической модели // Геохимия. 1989. № 3. С.393–401.

2. Н а б и в а н е ц Б.И., Л у к а ч и н а В.В. Гидроксокомплексы титана (IV) // Укр. хим. журн. 1964. Т.30, № II. С.1123–1128.

3. П у р т о в В.К., К о т е л ь н и к о в а А.Л. О миграционных свойствах титана в хлоридных и фторидных гидротермальных растворах по экспериментальным данным // Геология рудных месторождений. 1992. Т.34, № 6. С.61–69.

4. C h a l e s F.B., R o b e r t J.E. The Hydrolysis of Cations. Mesmer, 1976.

5. M a r s h a l l W.L., F r a n c k E.U. Yon product of water substance, 0-1000 C, 1-10.000 bars. New Jubernational formulation and its background // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1981. Vol. 10. P.295-304.
