

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ВЕЩЕСТВ

УДК 541.49:546.723:546.562

А. Е. Соколовский, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);
Е. В. Радион, кандидат химических наук, доцент, заведующая кафедрой (БГТУ)

ГИДРОКСОКОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{Fe}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$

Методами потенциометрического титрования и диализа изучен процесс гидролиза в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ при концентрациях ионов металлов 0,01 моль/л, мольном отношении $\text{Fe}^{3+} : \text{Cu}^{2+} = 1 : 1$, ионной силе 0,3 моль/л (NaNO_3), температуре $(25 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ в интервале значений pH от 1,5 до 2,4. Рассчитано распределение различных аква- и гидроксокомплексов Fe (III) и Cu (II) в зависимости от значения pH раствора в области, предшествующей выпадению гидроксидных осадков. Установлено, что ионы Fe (III) и Cu (II) образуют гетерополиядерные гидроксокомплексы.

The hydrolysis processes in the system $\text{Fe}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ have been investigated by potentiometric titration and dialysis methods. The experiment Fe data have been obtained under following conditions: metal ions concentration – 0,01 mol/l, molar ratio $\text{Fe}^{3+} : \text{Cu}^{2+} = 1 : 1$, ionic strength – 0,3 mol/l (NaNO_3), temperature – $(25 \pm 0,1)^\circ\text{C}$, pH-range – 1,5–2,4. The distribution of different Fe (III) and Cu (II) forms upon pH veue has been caleculated upon experiment Fe data. It has been established that Fe (III) and Cu (II) form heteronuclear hydroxocomplexes.

Введение. При гидролизе ионов Fe^{3+} происходит образование полиядерных гидроксокомплексов, а в системах $\text{Al}^{3+} - \text{Fe}^{3+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}^{3+} - \text{Al}^{3+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ образуются гетерополиядерные гидроксокомплексы [1–3]. Установлено образование гетерополиядерного гидроксокомплекса железа (III) – ртути (II) [3], железа (III) – кадмия (II) [4]. Напротив, с ионами цинка (II), марганца (II) [5], кобальта (II) [6], свинца (II) [7] и ионами железа (III) взаимодействия не наблюдается. Изучение гидролитического взаимодействия ионов Fe^{3+} с ионами Cu^{2+} проводилось только методом потенциометрического титрования [8], поэтому целью настоящей работы является исследование гидролиза катионов в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$. Для проведения исследований выбраны методы потенциометрического титрования и диализа. Последний позволяет определить долю моноядерных и полиядерных гидроксокомплексов металлов в растворе.

Для проведения исследований выбраны методы потенциометрического титрования и диализа. Последний позволяет определить долю моноядерных и полиядерных гидроксокомплексов металлов в растворе. Содержание аквакомплексов и моноядерных форм может быть рассчитано с использованием литературных данных по константам гидролиза.

Основная часть. В работе использовали растворы нитратов железа (III) и меди (II),

полученные растворением металлического карбонильного железа и меди в азотной кислоте. Все реактивы имели квалификацию «х. ч.».

Измерения pH в процессе гидролиза проводили на иономере И-150 с термостатируемой pH-метрической ячейкой. Диализ и обработку его результатов осуществляли по методике, изложенной в источнике [3]. Время выдерживания растворов в диализаторе составляло 7 сут.

Определение содержания ионов железа (III) и меди (II) в секциях диализатора выполнялось следующим образом: вначале определялась сумма ионов методом обратного комплексонометрического титрования солью меди (II) в присутствии индикатора ПАН. Затем к такой же аликвоте раствора добавляли кристаллический фторид натрия для маскировки иона Fe^{3+} и проводили обратное титрование солью меди (II) в присутствии того же индикатора [9]. По результатам титрования определяли концентрацию Cu^{2+} . Концентрацию иона Fe^{3+} рассчитывали по разности результатов титрования.

Растворы для исследований с различным мольным отношением $\text{OH}^- / \Sigma\text{Me}$ готовили из исходных растворов нитратов железа (III) и меди (II), в которых определяли концентрации ионов металлов. На основании полученных результатов рассчитывали количество KOH, необходимое для нейтрализации свободной кислоты и установления определенного отношения $\text{OH}^- / \Sigma\text{Me}$,

и количество NaNO_3 , требуемое для поддержания постоянной ионной силы. Затем проводили смешение расчетных количеств исходных растворов нитратов металлов, 0,2 М раствора KOH и 1 М раствора NaNO_3 . При частичной нейтрализации свободной кислоты молярное отношение $\text{OH} / \Sigma\text{Me}$ обозначали знаком «-», если количество основания превышало суммарное количество металлов, использовали знак «+». После термостатирования при температуре 25°C к растворам добавляли дистиллированную воду до необходимого объема. Приготовленные растворы выдерживали в термостате при температуре 25°C в течение 7 сут. Этого времени достаточно для установления равновесия [1–2].

Поддерживались следующие условия проведения эксперимента: концентрация ионов металлов – 0,01 моль/л; молярное отношение $\text{Fe}^{3+} : \text{Cu}^{2+} = 1 : 1$; ионная сила – 0,3 моль/л (NaNO_3); температура – $(25 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ с помощью воздушного термостата. Определение рН растворов проводили через 7 сут после приготовления. При отношении $\text{OH} / \Sigma\text{Me} > 1,25$ в растворах наблюдалась опалесценция, а при еще больших значениях происходило образование осадка.

Кривая титрования раствора $\text{Fe}^{3+} - \text{Cu}^{2+}$ (рис. 1) содержит две области. Первая область в интервале $\text{pH} = 1,0 - 2,5$ отвечает титрованию азотной кислоты. В связи с тем что она не представляет интереса, эта часть кривой не рассматривается. Вторая область кривой титрования отвечает титрованию кислотных форм железа (III) и меди (II) и характеризуется наличием двух скачков. Первый из них при отношении $\text{OH} / \Sigma\text{Me} = 1,5$ соответствует нейтрализации железа (III). Следующий происходит при отношении $\text{OH} / \Sigma\text{Me} = 2,5$. Судя по величине рН, его можно отнести к нейтрализации ионов меди (II). Скачков, отвечающих нейтрализации каких-либо других гидроксоформ, не обнаружено.

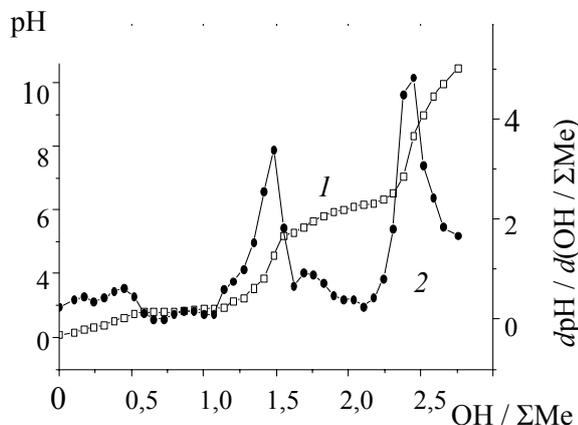


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования системы $\text{Fe}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$:
1 – интегральная; 2 – дифференциальная

Таким образом, результаты потенциометрического титрования не позволяют однозначно установить возможность гетерополиядерного гидроксокомплексообразования.

Результаты исследований, проведенных с использованием метода диализа, представлены в таблице, где приведены равновесные значения рН растворов и коэффициенты диализа (d), которые были рассчитаны по формуле

$$d = \frac{c_{\text{ф}}}{c_{\text{р}}},$$

где $c_{\text{ф}}$ и $c_{\text{р}}$ – концентрации иона металла в фоновой и рабочей ячейках соответственно.

Как следует из приведенных данных, коэффициенты диализа железа (III) при отношении $\text{OH} / \Sigma\text{Me} \geq 0$ начинают уменьшаться, что указывает на присутствие в растворе полиядерных комплексов железа (III).

Коэффициенты диализа Fe (III) и Cu (II) в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$

$\text{OH} / \Sigma\text{Me}$	рН	$d(\text{Fe}^{3+})$	$d(\text{Cu}^{2+})$
-1,0	1,56	1,00	1,0
-0,5	1,70	1,00	1,0
0	2,09	0,95	1,0
0,25	2,13	0,81	1,0
0,5	2,14	0,66	1,0
0,75	2,20	0,47	1,0
1,0	2,30	0,34	0,86
1,25	2,34	0,32	0,76

Коэффициенты диализа меди (II) до отношения $\text{OH} / \Sigma\text{Me} > 0,75$ равны 1. По результатам, полученным в настоящей работе, полиядерные комплексы железа (III) в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ образуются уже при $\text{pH} \geq 2,0$. Медь (II) образует полиядерные гидроксокомплексы при отношении $\text{OH} / \Sigma\text{Me} > 1$ и $\text{pH} > 2,3$. Таким образом, можно сделать вывод об гетерополиядерном гидроксокомплексообразовании в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$. Образование осадка в приготовленных растворах не происходило.

Молярные концентрации моноядерных ($c_{\text{м}}$) и полиядерных ($c_{\text{п}}$) форм рассчитывали по уравнению [3]

$$d = \frac{0,5c_{\text{м}}}{c_{\text{п}} + 0,5c_{\text{м}}},$$

где d – коэффициент диализа; $c_{\text{м}} + c_{\text{п}} = 0,01$ моль/л.

Разделив числитель и знаменатель в этой формуле на общую концентрацию металла в системе, можно найти молярную долю данной формы в растворе ω . Поскольку $\omega_{\text{м}} + \omega_{\text{п}} = 1$, то доля полиядерных форм в растворе равна

$$\omega_n = \frac{1-d}{1+d}$$

Посредством данного уравнения на основании полученных данных была вычислена молярная доля полиядерных гидроксокомплексов (ω_n) железа (III) и меди (II).

На основании уравнений материального баланса был проведен расчет содержания моноядерных комплексов железа (III) и меди (II), для которого использовались константы гидролиза [9, 10]: $pK_1 = 4,0$; $pK_2 = 5,7$ для железа (III) и $pK_1 = 9,4$; $pK_2 = 9,6$ для меди (II). Расчеты показали, что в условиях эксперимента доля моноядерных комплексов меди (II) пренебрежимо мала по сравнению с долей аквакомплексов, поэтому на рис. 2 приведены только результаты расчетов для форм железа (III). При увеличении отношения $OH/\Sigma Me$ происходит постепенное снижение доли аквакомплексов железа (III). Доля полиядерных форм быстро увеличивается и доходит до 70%, что совпадает с результатами работ [4, 5]. Доля полиядерных форм меди (II) начинает увеличиваться позже и достигает 25%.

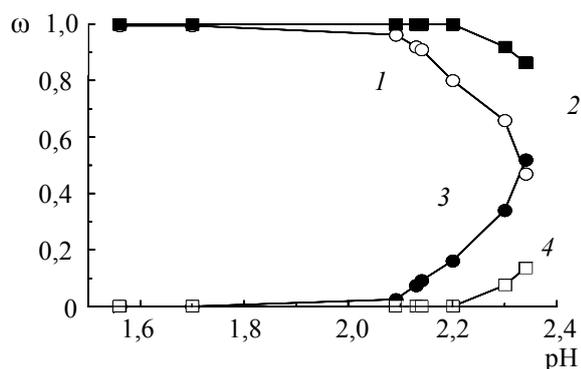


Рис. 2. Распределение комплексных форм в системе $Fe^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$:

1 – $Fe(H_2O)_6^{3+}$; 2 – $Cu(H_2O)_6^{2+}$; 3 – полиядерные комплексы Fe^{3+} ; 4 – полиядерные комплексы Cu^{2+}

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что в системе $Fe^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$ при гидролизе образуются полиядерные комплексы железа (III) и меди (II), что дает основание сделать вывод об образовании гетерополиядерных гидроксокомплексов.

Таким образом, в рамках одной методики изучено семь систем, включающих ионы железа (III) с двухзарядными катионами. Это системы $Fe^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$ [8], $Fe^{3+} - Hg^{2+} - NO_3^- - H_2O$, $Fe^{3+} - Cd^{2+} - NO_3^- - H_2O$ [4, 5], $Fe^{3+} - Zn^{2+} - NO_3^- - H_2O$ и $Fe^{3+} - Mn^{2+} - NO_3^- - H_2O$ [6], $Fe^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$ [7] и система $Fe^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$, описанная в данной работе. В трех из них: $Fe^{3+} - Hg^{2+} - NO_3^- - H_2O$, $Fe^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$ и $Fe^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$ установлено

образование гетерополиядерных гидроксокомплексов. В четырех других, напротив, в процессе гидролиза образовывались только полиядерные формы железа (III).

Заключение. Методами диализа и потенциометрического титрования установлено, что в системе $Fe^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$ образуются гетерополиядерные гидроксокомплексы.

Литература

1. Радион Е. В., Залевская Т. Л., Баев А. К. Гетероядерное гидроксильное комплексообразование алюминия (III) с железом (III) // Весті акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 1994. № 3. С. 9–14.
2. Радион Е. В., Залевская Т. Л., Баев А. К. Гетероядерное гидроксильное комплексообразование в системе $Fe(III) - Cr(III) - NO_3^- - H_2O$ // Весті акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 1994. № 4. С. 5–8.
3. Капылович М. Н., Радион Е. В., Баев А. К. Схема процесса гетероядерного гидроксокомплексообразования в системах $Fe(III) - Cr(III) - NO_3^- - H_2O$ и $Fe(III) - Al(III) - NO_3^- - H_2O$ // ЖНХ. 1995. Т. 40, вып. 6. С. 1037–1041.
4. Соколовский А. Е., Радион Е. В., Рудаков Д. А. Гидроксокомплексообразование в системе $Fe^{3+} - Hg^{2+} - NO_3^- - H_2O$ // ЖПХ. 2006. Вып. XIV. С. 10–12.
5. Соколовский А. Е., Радион Е. В. Гидроксокомплексообразование в системе $Fe^{3+} - Cd^{2+} - NO_3^- - H_2O$ // ЖПХ. 2003. Т. 76, вып. 3. С. 379–382.
6. Соколовский А. Е., Радион Е. В. Гидроксокомплексообразование в системах $Fe^{3+} - Mn^{2+} - NO_3^- - H_2O$ и $Fe^{3+} - Zn^{2+} - NO_3^- - H_2O$ // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. 2010. Вып. XVIII. С. 115–117.
7. Соколовский А. Е., Радион Е. В. Гидроксокомплексообразование в системе $Fe^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$ // Труды БГТУ. 2011. № 3: Химия и технология неорганич. в-в. С. 34–36.
8. Соколовский А. Е., Радион Е. В. Гидроксокомплексообразование в системах $Fe^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$ и $Al^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$ // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. 2008. Вып. XVI. С. 14–16.
9. Радион Е. В. Гетероядерные гидроксокомплексы железа (III) и 3d-металлов: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Институт химии неорганич. растворов. Иваново, 1990. 20 с.
10. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 264 с.
11. Давыдов Ю. П. Состояние радионуклидов в растворах. Минск: Навука і тэхніка, 1978. 223 с.
12. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.

Поступила 03.03.2014