

А. Е. Соколовский, доцент; Е. В. Радион, доцент

ГИДРОКСОКОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ



Potentiometric titration and dialysis method in the systems $\text{Cr}^{3+} - \text{Hg}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cr}^{3+} - \text{Cd}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ have been carried out. Non heteronuclear hydroxocomplex formation has been determined in both systems.

Состояние хрома (III) в водных растворах изучено достаточно подробно с использованием методов спектрофотометрии, диализа, изоляционных серий, потенциометрии и сорбции. В результате проведенных исследований установлено, что при гидролизе в растворе образуются полиядерные гидроксокомплексы [1–3]. Изучен ряд систем типа $\text{Cr}^{3+} - \text{Me}^{3+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cr}^{3+} - \text{Me}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$. Установлено образование гетероядерных гидроксокомплексов хрома (III) с ионами Fe^{3+} [4–5], Al^{3+} [6], Sc^{3+} [7] и Co^{2+} [8]. Состояние ионов Hg^{2+} и Cd^{2+} изучено менее подробно, однако установлено образование гетероядерного гидроксокомплекса железа (III) – ртути (II) [9–10] и железа (III) – кадмия (II) [11]. Целью настоящей работы является исследование гидролиза катионов в системах $\text{Cr}^{3+} - \text{Hg}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cr}^{3+} - \text{Cd}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$.

В работе использовали нитратные растворы хрома (III), ртути (II) и кадмия (II), полученные растворением нитратов хрома (III) и ртути (II) и карбоната кадмия в азотной кислоте. Все реактивы имели квалификацию «х. ч.».

Для исследования гидролиза использовали методы рН-метрического титрования и диализа. Измерения рН проведены на иономере И-160 с термостатируемой рН-метрической ячейкой. Диализ и обработку его результатов проводили по методике [5]. Время выдерживания растворов в диализаторе составляло 7 сут.

Определение содержания ионов хрома (III), ртути (II) и кадмия (II) в секциях диализатора и исходных растворах проводили следующим образом. Содержание хрома (III) определяли фотометрически на фотоколориметре КФК-3 в виде комплекса с ЭДТА [12], при этом ионы Hg^{2+} и Cd^{2+} не влияли на светопоглощение. Определение ртути (II) проводилось обратным комплексонометрическим титрованием солью цинка в присутствии эриохрома черного Т [13]. Определение кадмия (II) проводилось прямым комплексонометрическим титрованием в присутствии эриохрома черного Т [13]. Ионы хрома (III) в обоих случаях влияния не оказывали, так как при условиях определения не вступали в реакцию с ЭДТА.

Растворы для исследований с различным мольным отношением OH/Me готовили из исходных растворов нитратов хрома (III), рту-

ти (II) и кадмия (II). В исходных растворах определяли концентрации ионов металлов. На основании полученных результатов рассчитывали количество KOH , необходимое для нейтрализации свободной кислоты и установления определенного отношения OH/Me , и количество NaNO_3 , необходимое для поддержания постоянной ионной силы. Затем проводили смешение расчетных количеств исходных растворов металлов, 0,2 М раствора KOH и 1 М раствора NaNO_3 . При частичной нейтрализации свободной кислоты мольное отношение OH/Me обозначали знаком «минус». После термостатирования в течение 2 ч 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 для установления равновесия.

Условия проведения эксперимента поддерживались следующими: концентрация ионов металлов – 0,01 моль/л; мольное отношение $\text{Cr}^{3+}:\text{Me}^{2+} = 1:1$; ионная сила – 0,3 моль/л (NaNO_3); температура $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ поддерживалась с помощью воздушного термостата. Определение рН растворов проводили на иономере И-160 через 7 сут после приготовления. При отношении $\text{OH}/\text{Me} > -0,1$ в растворах $\text{Cr}^{3+} - \text{Hg}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ и при отношении $\text{OH}/\text{Me} > 0,5$ в растворах $\text{Cr}^{3+} - \text{Cd}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ происходило образование осадка. Поэтому перед заполнением диализатора растворы фильтровали и в них определяли остаточные концентрации ионов, а также долю ионов, перешедших в гидроксидный осадок.

Кривая титрования раствора хрома (III) – ртути (II) характеризуется наличием двух скачков (рис. 1). Образование осадка начинается при $\text{pH} = 2,0$, что отвечает началу первого скачка. Первый скачок наблюдается при отношении $\text{OH}/\Sigma\text{Me} \approx 1$, второй – при отношении $\text{OH}/\Sigma\text{Me} = 2,5$. Судя по величинам рН, первый скачок можно отнести к нейтрализации ионов ртути (II) [11], второй – к нейтрализации ионов хрома (III). Скачков, отвечающих образованию каких-либо гидроксоформ, не обнаружено.

Кривая титрования раствора хрома (III) – кадмия (II) характеризуется наличием одного скачка (рис. 2). Образование осадка начинается при $\text{OH}/\Sigma\text{Me} = 2,5$ и $\text{pH} = 5,5$, что отвечает на-

плато скачка. Судя по величинам pH, скачок можно отнести к одновременной нейтрализации ионов кадмия (II) и хрома (III). Скачков, отвечающих образованию гидроксоформ, не обнаружено.

количество ионов хрома (III) выпадает в осадок (рис. 4, кривая 5).

Таблица 1

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

ОН/ ΣMe	ОН/ Cr	pH	K_d хрома	K_d ртути
-0,5	-1	2,28	1,0	1,0
-0,25	-0,5	2,45	1,0	1,0
-0,2	-0,4	2,49	1,0	1,0
-0,15	-0,3	2,56	1,0	1,0
-0,1	-0,2	2,64	1,0	1,0
0	0	2,69	1,0	1,0
0,25	0,5	2,73	1,0	1,0
0,5	1,0	3,20	1,0	1,0

Таблица 2

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

ОН/ ΣMe	ОН/ Cr	pH	K_d хрома	K_d кадмия
-0,5	-1	2,25	1,0	1,0
0	-0,5	3,07	1,0	1,0
0,5	-0,4	3,4	1,0	1,0
0,75	-0,3	3,55	0,98	1,0
1,0	-0,2	3,93	0,85	1,0

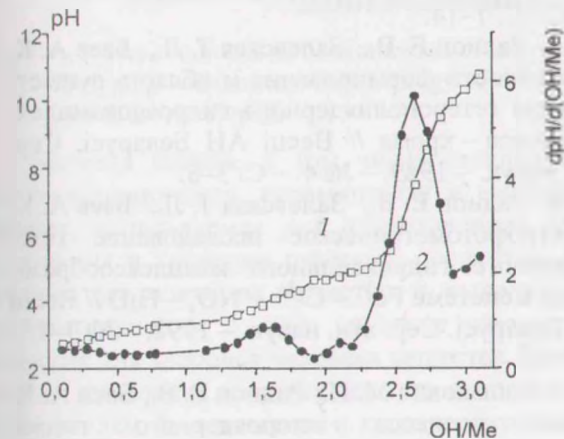


Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования системы $\text{Cr}^{3+} - \text{Hg}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$: 1 – интегральная; 2 – дифференциальная

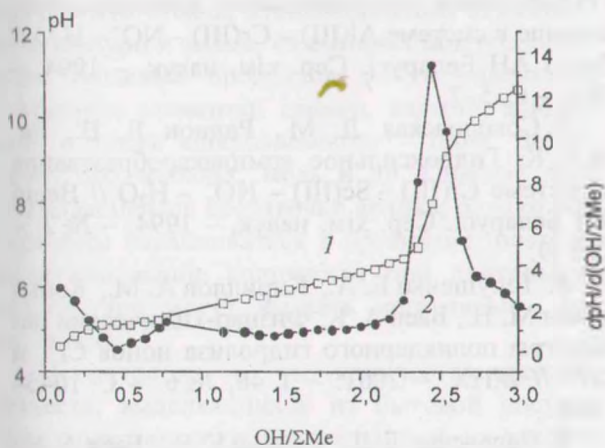


Рис. 2. Кривая потенциометрического титрования системы $\text{Cr}^{3+} - \text{Cd}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$: 1 – интегральная; 2 – дифференциальная

Как следует из табл. 1, в системе $\text{Cr}^{3+} - \text{Hg}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ при увеличении отношения $\text{ОН}/\Sigma\text{Me}$ коэффициенты диализа хрома (III) и ртути (II) практически не изменяются, что говорит об отсутствии полиядерного гидроксокомплексобразования. При более высоких значениях pH существенное количество ионов ртути (II) выпадает в осадок (рис. 3, кривая 5).

В системе $\text{Cr}^{3+} - \text{Cd}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ (табл. 2) при увеличении отношения $\text{ОН}/\Sigma\text{Me}$ коэффициенты диализа кадмия (II) практически не изменяются, а коэффициенты диализа хрома (III) при отношении $\text{ОН}/\Sigma\text{Me} > 0,75$ снижаются. Это указывает на появление полиядерных гидроксокомплексов хрома (III) и отсутствие полиядерных гидроксокомплексов кадмия (II). Одновременно при высоких значениях pH существенное

на основании уравнений материального баланса [5] был проведен расчет содержания моноядерных комплексов хрома (III), ртути (II) и кадмия (II). Для расчета использовались константы гидролиза $pK_1 = 4,0$, $pK_2 = 5,7$ для хрома (III), $pK_1 = 3,4$, $pK_2 = 2,77$ для ртути (II), $pK_1 = 7,62$, $pK_2 = 10,92$ для кадмия (II) [14]. Результаты приведены на рис. 3 и 4.

В системе $\text{Cr}^{3+} - \text{Hg}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ при увеличении отношения $\text{ОН}/\Sigma\text{Me}$ вначале происходит увеличение концентрации моноядерных форм ртути (II). Почти одновременно происходит образование осадка, причем в осадок выпадают только гидроксоформы ртути (II). Моноядерные формы хрома (III) появляются в незначительных количествах только при отношении $\text{ОН}/\Sigma\text{Me} = 0,5$.

Из литературных данных [1, 9] известно, что образование полиядерных гидроксокомплексов хрома (III) начинается при $\text{pH} > 4$, а ртути (II) – при $\text{pH} > 2,4$. Таким образом, в присутствии хрома (III) ртуть (II) переходит в состав гидроксидного осадка, минуя стадию образования полиядерного гидроксокомплекса. Хром (III) в изученной области pH гидроксокомплексов не образует.

В системе $\text{Cr}^{3+} - \text{Cd}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ при увеличении отношения $\text{ОН}/\text{Me}$ происходит увеличение концентрации моноядерных форм хрома (III) и его полиядерных гидроксокомплексов.

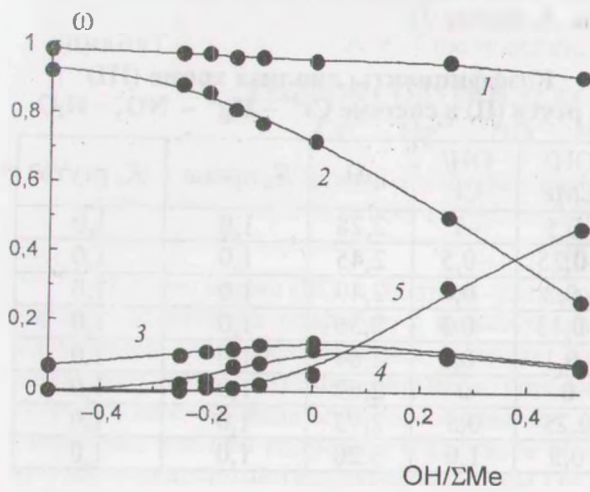


Рис. 3. Распределение комплексных форм хрома (III) и ртути (II) в системе $\text{Cr}^{3+} - \text{Hg}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$: 1 - $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; 2 - $\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$; 3 - $\text{HgOH}(\text{H}_2\text{O})_5^+$; 4 - $\text{Hg}(\text{OH})_2$; 5 - осадок HgO

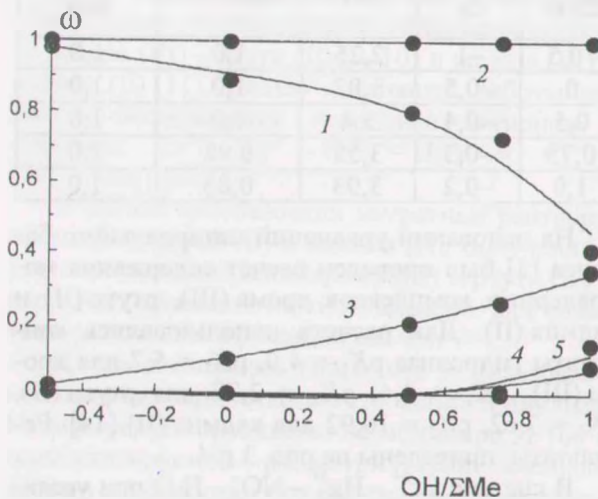


Рис. 4. Распределение комплексных форм хрома (III) и кадмия (II) в системе $\text{Cr}^{3+} - \text{Cd}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$: 1 - $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; 2 - $\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$; 3 - $\text{CrOH}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$; 4 - полиядерные комплексы; 5 - осадок

Образование осадка происходит почти одновременно с образованием в растворе полиядерных форм. По данным химического анализа в осадок выпадают только гидроксоформы хрома (III). Кадмий (II) в изученной области pH гидроксокомплексов не образует и в осадок не выпадает.

Таким образом, нами установлено отсутствие гетероядерного гидроксильного комплексообразования в системах $\text{Cr}^{3+} - \text{Hg}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cr}^{3+} - \text{Cd}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$.

Литература

1. Радион Е. В., Залевская Т. Л., Баев А. К. Электронные спектры поглощения гидроксокомплексов хрома (III) // Весті АН Беларусі. Сер. хім. навук. - 1992. - № 1. - С. 54-59.

2. Радион Е. В., Залевская Т. Л., Баев А. К. Потенциометрическое исследование гидролиза железа (III) и хрома (III) в нитратных растворах // Весті АН Беларусі. Сер. хім. навук. - 1994. - № 1. - С. 7-14.

3. Радион Е. В., Залевская Т. Л., Баев А. К. Особенности формирования и область существования гетерополиядерного гидроксокомплекса железа - хрома // Весті АН Беларусі. Сер. хім. навук. - 1989. - № 4. - С. 3-5.

4. Радион Е. В., Залевская Т. Л., Баев А. К. Спектрофотометрическое исследование гетероядерного гидроксильного комплексообразования в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Cr}^{3+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ // Весті АН Беларусі. Сер. хім. навук. - 1992. - № 3-4. - С. 7-13.

5. Копылович М. Н., Радион Е. В., Баев А. К. Схема процесса гетероядерного гидроксокомплексообразования в системах $\text{Fe}(\text{III}) - \text{Cr}(\text{III}) - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{III}) - \text{Al}(\text{III}) - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ // ЖНХ. - 1995. - Т. 40, № 6. - С. 1037-1041.

6. Радион Е. В., Залевская Т. Л., Баев А. К. Гетероядерное гидроксильное комплексообразование в системе $\text{Al}(\text{III}) - \text{Cr}(\text{III}) - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ // Весті АН Беларусі. Сер. хім. навук. - 1994. - № 4. - С. 5-7.

7. Соколовская Д. М., Радион Е. В., Баев А. К. Гидроксильное комплексообразование в системе $\text{Cr}(\text{III}) - \text{Sc}(\text{III}) - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ // Весті АН Беларусі. Сер. хім. навук. - 1994. - № 2. - С. 5-9.

8. Телущенко Е. А., Кириллов А. М., Копылович М. Н., Баев А. К. Физико-химические параметры полиядерного гидролиза ионов Cr^{3+} и Co^{2+} // ЖНХ. - 2001. - Т. 46, № 6. - С. 1045-1048.

9. Залевская Т. Л., Радион Е. В., Баев А. К., Шеремет Е. Н. Взаимодействие биомассы гриба вешенки обыкновенной с гидролизованной формами катионов железа (III) и ртути (II) // Координац. химия. - 1998. - Т. 24, № 5. - С. 339-342.

10. Соколовский А. Е., Радион Е. В., Рудков Д. А. Гидроксокомплексообразование в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Hg}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ // ЖПХ. - 2002. - Т. 75, № 11. - С. 1780-1783.

11. Соколовский А. Е., Радион Е. В. Гидроксокомплексообразование в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Cd}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ // ЖПХ. - 2003. - Т. 76, № 3. - С. 379-382.

12. Пришибил Р. Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений. - М.: Мир, 1975. - 533 с.

13. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. - М.: Химия, 1970. - 264 с.

14. Давыдов Ю. П. Состояние радионуклидов в растворах. - Мн.: Наука и техника, 1978. - 223 с.