

ГИДРОКСОКОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ



The hydrolysis processes in the systems $\text{Pb}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cr}^{3+} - \text{Pb}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ have been investigated by potentiometric titration and dialysis methods. The distribution of different Cr(III) and Pb(II) forms has been calculated upon experimental data. It has been established that Pb(II) in the system $\text{Pb}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ can not form polynuclear hydroxocomplexes as well as Cr(III) and Pb(II) in the system $\text{Cr}^{3+} - \text{Pb}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ can not form heteronuclear hydroxocomplexes.

Системы типа $\text{Cr}^{3+} - \text{Me}^{3+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cr}^{3+} - \text{Me}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ изучены достаточно подробно с использованием методов спектрофотометрии, диализа, изомолярных серий, потенциометрии и сорбции. В результате проведенных исследований установлено, что при гидролизе в растворах образуются полиядерные гидроксокомплексы [1]. Установлено образование гетероядерных гидроксокомплексов хрома (III) с ионами Fe^{3+} [1, 2], Al^{3+} [3], Sc^{3+} [4] Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} и другими 3d-металлами [5–8]. Напротив, с ионами Hg^{2+} и Cd^{2+} ионы Cr^{3+} при гидролизе не взаимодействуют [9]. Состояние ионов Pb^{2+} практически не изучалось. Целью настоящей работы является исследование гидролиза катионов в системах $\text{Pb}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cr}^{3+} - \text{Pb}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$.

В работе использовали нитратные растворы хрома (III) и свинца (II), полученные растворением нитратов хрома (III) и свинца (II) 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-150 с термостабируемой рН-метрической ячейкой. Диализ и обработку его результатов проводили по методике [3]. Время выдерживания растворов в диализаторе составляло 7 сут.

Определение содержания хрома (III) и свинца (II) в секциях диализатора и исходных растворах проводили следующим образом. Содержание хрома (III) определяли фотометрически на фотоколориметре КФК-3 в виде комплекса с ЭДТА [10], при этом ионы Pb^{2+} не влияли на светопоглощение. Определение содержания свинца (II) в секциях диализатора и исходных растворах проводилось прямым комплексометрическим титрованием в присутствии ксиленолового оранжевого [11]. Хром (III) при этом влияния не оказывал, так как при условиях определения не вступал в реакцию с ЭДТА.

Растворы для исследований с различным мольным отношением OH^- / Me готовили из исходных растворов нитратов хрома (III) и свинца (II). В исходных растворах определяли концентрации ионов металлов. На основании полученных результатов рассчитывали количество КОН, необходимое для нейтрализации свобод-

ной кислоты и установления определенного отношения OH^- / Me , и количество NaNO_3 , необходимое для поддержания постоянной ионной силы. Затем проводили смешение расчетных количеств исходных растворов нитратов металлов, 0,2 М раствора КОН 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 °С к растворам добавляли дистиллированную воду до необходимого объема. Приготовленные растворы выдерживали в термостате при температуре 25 °С в течение 7 сут для установления равновесия.

Условия проведения эксперимента поддерживались следующими: концентрация ионов металлов – 0,01 моль/л; мольное отношение $\text{Cr}^{3+} : \text{Pb}^{2+} = 1 : 1$; ионная сила – 0,3 моль/л (NaNO_3); температура $25 \pm 0,1$ °С поддерживалась с помощью воздушного термостата. Определение рН растворов проводили на иономере И-150 через 7 сут после приготовления. При отношении $\text{OH}^- / \text{Me} > 0,0$ в растворах наблюдалась опалесценция, а при еще больших отношениях 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 Pb^{2+} (рис. 1) характеризуется наличием одного скачка, который соответствует процессу образования гидроксида свинца (II). Образование осадка начинается при $\text{pH} = 7$ и отношении $\text{OH}^- / \text{Me} = 0,8$. Скачков, отвечающих образованию каких-либо других гидроксоформ не обнаружено.

Кривая титрования раствора $\text{Cr}^{3+} - \text{Pb}^{2+}$ (рис. 2) также характеризуется наличием одного скачка. При этом образование осадка начинается при $\text{pH} = 3,6$, что отвечает началу скачка при отношении $\text{OH}^- / \Sigma \text{Me} = 1,25$. Судя по величинам рН, скачок можно отнести к одновременной нейтрализации свинца (II) и хрома (III). Скачков, отвечающих образованию каких-либо других гидроксоформ, не обнаружено, что дает основания предполагать, что в данной системе гетерополиядерные комплексы не образуются или не определяются при потенциометрическом титровании.

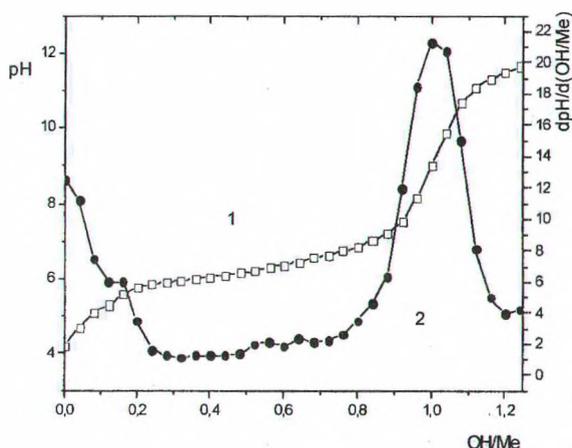


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования системы $Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$: 1 – интегральная; 2 – дифференциальная

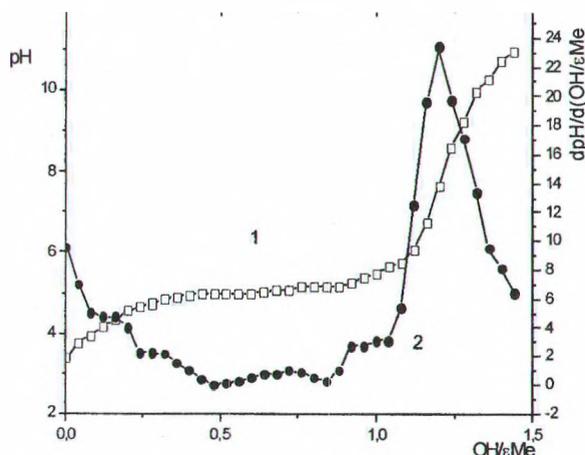


Рис. 2. Кривые потенциметрического титрования системы $Cr^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$: 1 – интегральная; 2 – дифференциальная

Результаты исследований обеих систем методом диализа представлены в табл. 1 и 2.

В системе $Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$ при увеличении отношения OH / Me коэффициенты диализа свинца (II) практически не изменяются и равны 1, что указывает на отсутствие в изученной области pH полиядерных гидроксокомплексов. При высоких значениях pH существенное количество свинца (II) выпадает в осадок.

Таблица 1
Влияние отношения OH / Me на pH в системе $Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$

OH / Me	pH
-1,0	2,07
-0,5	2,37
-0,25	2,75
0,0	4,50
0,25	5,45
0,5	6,25
0,75	6,34
1,0	6,45

В системе $Cr^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$ (табл. 2) при увеличении отношения $OH / \Sigma Me$ коэффициенты диализа свинца (II) практически не изменяются и равны 1, а коэффициенты диализа хрома (III) при отношении $OH / \Sigma Me > 0,25$ снижаются. Это указывает на появление полиядерных гидроксокомплексов хрома (III) и отсутствие полиядерных гидроксокомплексов свинца (II). Одновременно при высоких значениях pH существенное количество хрома (III) выпадает в осадок.

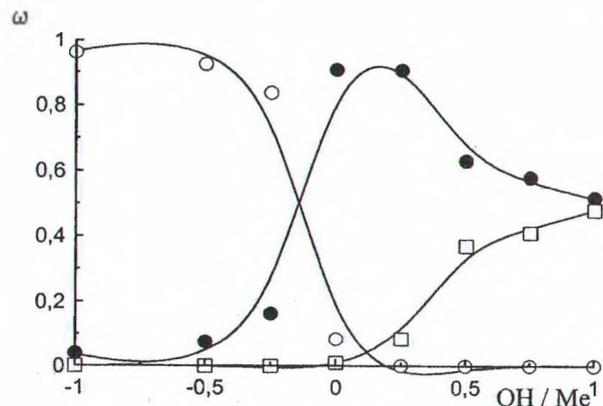
Таблица 2
Коэффициенты диализа хрома (III) и свинца (II) в системе $Cr^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$

$OH / \Sigma Me$	pH	$\omega_{ос}(Cr^{3+})$	K_d хрома
-1,0	1,69	0,0	1,0
-0,5	2,05	0,0	1,0
-0,25	2,45	0,0	1,0
0,0	2,88	0,0	1,0
0,25	3,05	0,10	1,0
0,5	3,20	0,16	0,99
0,75	3,32	0,29	0,80
1,0	3,46	0,40	0,724

На основании полученных данных была рассчитана молярная доля (ω_n) полиядерных гидроксокомплексов хрома (III). Расчет проведен по уравнению

$$\omega_n = (1 - K_d) / (1 + K_d).$$

На основании уравнений материального баланса был проведен расчет содержания моноядерных комплексов хрома (III) и свинца (II) в растворе. Для расчета использовались константы гидролиза $pK_1 = 4,0$, $pK_2 = 5,7$ для хрома (III) [11] и $pK_1 = 3,46$, $pK_2 = 6,48$ для свинца (II) [12]. Результаты расчетов приведены на рис. 3 и 4.



○ – $Pb(H_2O)_6^{2+}$; ● – $Pb(H_2O)_5OH^+$; □ – $Pb(OH)_2$
Рис. 3. – Распределение комплексных форм свинца (II) в системе $Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$

В системе $Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$ при увеличении отношения OH^- / Me происходит увеличение концентрации моноядерных гидроксоформ свинца (II).

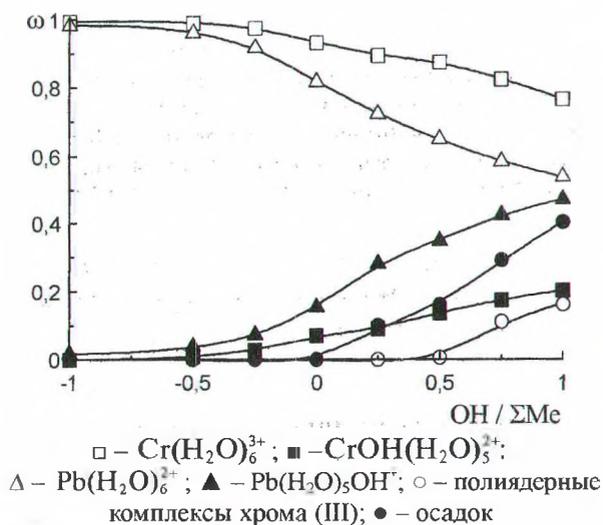


Рис. 4. Распределение комплексных форм хрома (III) и свинца (II) в системе $Cr^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$

При увеличении отношения OH^- / Me происходит увеличение концентрации моноядерных форм хрома (III). Образование осадка происходит почти одновременно с образованием в растворе полиядерных форм. Химический анализ показал, что в осадок выпадают только гидроксоформы хрома. Свинец (II) в изученной области pH гидроксокомплексов не образует и в осадок не выпадает.

Таким образом, нами установлено отсутствие полиядерного комплексообразования в системе $Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$ и гетероядерного гидроксильного комплексообразования в системе и $Cr^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$.

В результате проведенных исследований было установлено, что при гидролизе растворов, содержащих хром (III) и ионы таких двухзарядных металлов, как Hg^{2+} , Cd^{2+} [9] и Pb^{2+} образуются только полиядерные формы хрома (III) и не наблюдается образования гетерополиядерных гидроксоформ. В этом плане представляются сомнительными и требующими проверки результаты работ [5–8], в которых не только утверждается, что в аналогичных системах, содержащих хром (III) и двухзарядный катион $3d$ -металла при гидролизе образуются гетерополиядерные гидроксокомплексы, но установлены термодинамические и кинетические параметры соответствующих реакций.

Литература

1. Радион, Е. В. Электронные спектры поглощения гидроксокомплексов хрома (III) / Е. В. Ра-

дион, Т. Л. Залевская, А. К. Баев // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. — 1992. — № 1. — С. 54–59.

2. Копылович, М. Н. Схема процесса гетероядерного гидроксокомплексообразования в системах $Fe(III) - Cr(III) - NO_3^- - H_2O$ и $Fe(III) - Al(III) - NO_3^- - H_2O$ / М. Н. Копылович, Е. В. Радион, А. К. Баев // ЖНХ. — 1995. — Т. 40, № 6. — С. 1037–1041.

3. Радион, Е. В. Гетероядерное гидроксильное комплексообразование в системе $Al(III) - Cr(III) - NO_3^- - H_2O$ / Е. В. Радион, Т. Л. Залевская, А. К. Баев // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. — 1994. — № 4. — С. 5–7.

4. Соколовская, Д. М. Гидроксильное комплексообразование в системе $Cr(III) - Sc(III) - NO_3^- - H_2O$ / Д. М. Соколовская, Е. В. Радион, А. К. Баев // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. — 1994. — № 2. — С. 5–9.

5. Физико-химические параметры полиядерного гидролиза ионов Cr^{3+} и Co^{2+} / Е. А. Телущенко [и др.] // ЖНХ. — 2001. — Т. 46, № 6. — С. 1045–1048.

6. Образование гетероядерных гидроксокомплексов хрома (III) с двухвалентными $3d$ -металлами / Е. А. Телущенко [и др.] // Успехи химии и химической технологии: тез. докл., Москва, дек. 1999 г. — М., 1999. — Вып. XIII. — Ч. 3. — С. 18.

7. Кинетика образования гидроксокомплексов хрома(III) с двухвалентными $3d$ -металлами / Е. А. Телущенко [и др.] // XIX Всероссийское Чугаевское совещание по химии комплексных соединений: тез. докл., Иваново, 21–25 июня 1999 г. — Иваново, 1999. — С. 245.

8. Гетероядерные гидроксокомплексы хрома (III) — цинка (II) / Е. А. Телущенко [и др.] // Материалы IV Международного симпозиума молодых ученых, аспирантов и студентов, Москва, нояб. 2000 г. — М., 2000. — С. 116–117.

9. Соколовский, А. Е. Гидроксокомплексообразование в системах $Cr^{3+} - Hg^{2+} - NO_3^- - H_2O$ и $Cr^{3+} - Cd^{2+} - NO_3^- - H_2O$ / А. Е. Соколовский, Е. В. Радион // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. — 2006. — Вып. XIV. — С. 10–12.

10. Пршибил, Р. Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений / Р. Пршибил. — М.: Мир, 1975. — 533 с.

11. Шварценбах, Г. Комплексометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. — М.: Химия, 1970. — 264 с.

12. Давыдов, Ю. П. Состояние радионуклидов в растворах / Ю. П. Давыдов. — Минск: Наука и техника, 1978. — 223 с.

13. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. — М.: Химия, 1989. — 370 с.