

ГИДРОКСОКОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ Fe^{3+} - Hg^{2+} - NO_3^- - H_2O

© А.Е.Соколовский, Е.В.Радион, Д.А.Рудаков

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Поступило в Редакцию 8 декабря 2001 г.; после исправления в июле 2002 г.

Методами спектрофотометрии, рН-метрического титрования и сорбции исследован процесс гидролиза в системе Fe^{3+} - Hg^{2+} - NO_3^- - H_2O . Взаимное влияние катионов на гидролитическое и сорбционное поведение обсуждено с позиций гетероядерного комплексообразования.

Соли железа(III) широко используются при очистке воды и сточных вод; распространенными являются, например, методы извлечения ртути(II) совместно с гидроксидом железа(III).

Изучение гидролитического взаимодействия ионов $\text{Fe}(\text{III})$ и $\text{Hg}(\text{II})$ [1] показало, что при гидролизе ионов Fe^{3+} осаждается ион Hg^{2+} . Изучена кинетика гидролиза ионов Fe^{3+} и Hg^{2+} при совместном присутствии и установлено, что параметры этого процесса существенно отличны от параметров процесса гидролиза индивидуальных ионов.

В работе [2] исследована сорбция ионов Fe^{3+} и Hg^{2+} из растворов Fe^{3+} - Hg^{2+} - NO_3^- - H_2O и методом диализа установлено образование гетероядерного гидроксокомплекса железа(III)-ртути(II).

Целью настоящей работы является дальнейшее исследование гидролиза катионов в системе Fe^{3+} - Hg^{2+} - NO_3^- - H_2O методами спектрофотометрии, рН-метрического титрования и сорбции.

Экспериментальная часть

В работе использовали растворы нитратов железа(III) и ртути(II), полученные растворением металлической ртути и карбонильного железа в азотной кислоте квалификации х.ч. В системах Hg^{2+} - NO_3^- - H_2O и Fe^{3+} - NO_3^- - H_2O концентрация ионов металлов составляла $0.01 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, в системе Fe^{3+} - Hg^{2+} - NO_3^- - H_2O суммарная их концентрация – $0.02 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ при соотношении $\text{Fe}^{3+}:\text{Hg}^{2+}=1:1$ (моль:моль); температура – $25\pm 0.1^\circ\text{C}$; ионная сила – $0.3 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ (KNO_3).

Для определения содержания Fe^{3+} в растворе использовали метод прямого комплексонометрического титрования с сульфосалициловой кислотой в среде ацетатного буферного раствора [3], для определения содержания Hg^{2+} – метод обратного комплексонометрического титрования солью цинка [3]. Определение Fe^{3+} и Hg^{2+} при совместном присутствии проводили обратным комплексонометрическим титрованием суммы двух ионов с последующим вытесне-

нием ионов Hg^{2+} из комплексоната нодидом калия и титрованием выделившегося эквивалентного количества ЭДТА солью цинка [3]. Содержание свободной HNO_3 в исходных растворах определяли потенциометрическим методом в присутствии ЭДТА [4]. Погрешность определения концентрации составляла 0.9%.

Растворы железа(III), ртути(II) и железа(III)-ртути(II) с различным молярным отношением ОН/М готовили из исходных растворов нитратов железа(III) и ртути(II). На основании результатов определения концентрации ионов металлов и свободной азотной кислоты рассчитывали количество КОН, необходимое для нейтрализации свободной кислоты и установления определенного отношения ОН/М, и количество KNO_3 , необходимое для поддержания постоянной ионной силы. Затем проводили смешение расчетных количеств исходных растворов металлов, 0.2 м. раствора КОН и 1 м. раствора KNO_3 . При частичной нейтрализации свободной кислоты молярное отношение ОН/М обозначали знаком «минус». После приготовления растворы термостатировали в течение 7 сут для установления равновесия, после чего измеряли равновесное значение рН каждого раствора.

Для исследования гидролиза использовали методы рН-метрического титрования, спектрофотометрии и сорбции. Измерения величин рН проведены на иономере И-160 с микропроцессором и термостатируемой рН-метрической ячейкой, подключенной к универсальному ультратермостату УТУ-2.84. В качестве индикаторного использован стеклянный электрод ЭСЛ-43-07, электрода сравнения – хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М1. Спектры поглощения снимали на спектрофотометре СФ-46 с микропроцессором.

В работе использовали катиониты КУ-2-84С (катионит КУ-2 особой чистоты с содержанием 8% дивинилбензола) и КБ-4П-2 в H^+ -форме. Катиониты были подготовлены для исследований по общепринятой методике [5], определена их влажность [6]. Сорбцию изучали при температуре $25\pm 0.1^\circ\text{C}$ в статических условиях с обязательным доказательством установ-

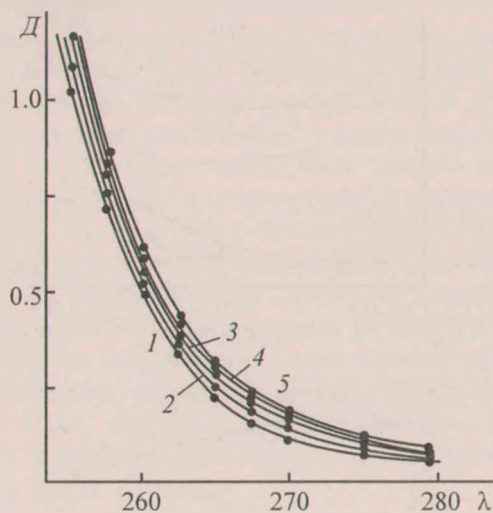


Рис. 1. Спектры поглощения растворов $Hg^{2+}-NO_3^-H_2O$. D – оптическая плотность, λ – длина волны (нм); то же для рис. 2.

Молярное отношение OH/M : 1 – -1, 2 – -0.5, 3 – 0, 4 – 0.5, 5 – 1.

ления равновесного распределения ионов металлов между раствором и нонитом. Время контакта растворов с нонитами составляло 7 сут. По результатам химического анализа равновесных растворов рассчитывали величину сорбции S ионов металлов нонитами (ммоль на 1 г нонита, высушенного до постоянной массы при $105^\circ C$).

Спектры поглощения растворов ртути(II) с различными молярными отношениями OH/Hg^{2+} представлены на рис. 1. На всех кривых в ультрафиолетовой области наблюдается край полосы поглощения средней интенсивности (при $\lambda=255$ нм $\epsilon=150$), обусловленной переносом заряда [7]. При увеличении отношения OH/Hg^{2+} , т.е. при повышении pH раствора, происходит батохромный сдвиг полосы поглощения, что указывает на наличие в системе равновесий с участием протонов [7]. В исследованном интервале значений pH – 1.86–2.67 [8] существуют акваионы ртути(II) и гидрохсокомплексы $HgOH^+$ и $Hg(OH)_2^0$. В соответствии с этим изменения спектров при росте значения pH можно объяснить образованием гидролизированных форм ионов ртути(II).

В спектрах поглощения растворов $Fe^{3+}-NO_3^-H_2O$ (рис. 2, кривые 3–7) наблюдается край интенсивной полосы поглощения, которую обычно относят к аквагированным ионам железа(III) и объясняют переносом заряда с лиганда на металл $H_2O-Fe(III)$ [7]. В спектрах растворов с отношением OH/Fe^{3+} от -1 до 0.5 (pH 1.93–2.27) наблюдается плечо в области длин волн 300–320 нм, обусловленное появлением моноядерных гидрохсокомплексов железа(III) [9]. При увеличении отношения OH/Fe^{3+} до 1 (pH 2.29) светопоглощение увеличивается, плечо исчезает, что сви-

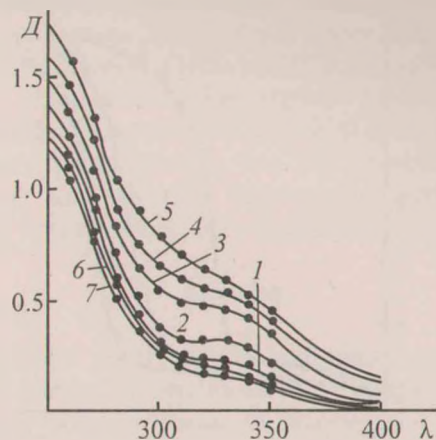


Рис. 2. Спектры поглощения растворов $Fe^{3+}-Hg^{2+}-NO_3^-H_2O$ (1, 2) и $Fe^{3+}-NO_3^-H_2O$ (3–7).

Молярное отношение OH/M : 1, 3 – -1; 2, 5 – 0; 4 – -0.5; 6 – 0.5; 7 – 1.

детельствует об образовании полиядерных гидрохсокомплексов. Полученные данные хорошо согласуются с результатами наших исследований и позволяют уточнить значение pH, при котором существование полиядерных гидрохсокомплексов железа(III) в растворе проявляется в изменении спектра поглощения.

Светопоглощение железа(III) существенно выше, чем ртути(II), поэтому спектры растворов $Fe^{3+}-Hg^{2+}-NO_3^-H_2O$ сняты в тех же условиях ($b=0.5$ мм), что и растворов $Fe^{3+}-NO_3^-H_2O$ (рис. 2, кривые 1, 2). Поскольку при отношении $OH/\Sigma M > 0$ из растворов выпадали осадки гидроксидов, приведены спектры растворов только с отношениями $OH/\Sigma M$, равными -1 и 0. Светопоглощение растворов $Fe^{3+}-Hg^{2+}-NO_3^-H_2O$ существенно ниже, чем $Fe^{3+}-NO_3^-H_2O$, хотя концентрация железа(III) в них одинакова. При этом заметно уменьшается поглощение в области плеча при 330 нм, что свидетельствует о меньшей доле моноядерных гидрохсокомплексов железа(III). Таким образом, полученные данные позволили сделать вывод о влиянии ионов Hg^{2+} на гидролиз ионов Fe^{3+} и хорошо согласуются с ранее проведенными исследованиями [2], где методом диализа установлено «ослабление» гидролиза железа(III) в присутствии ртути(II).

При титровании подкисленных растворов Fe^{3+} , Hg^{2+} и $Fe^{3+}-Hg^{2+}$ щелочью происходит нейтрализация свободной HNO_3 и гидрохсоформ ионов металлов, а также образование осадков гидроксидов. Кривые pH-метрического титрования (титрант – 0.2 м. раствор NaOH) приведены начиная с отношения $OH/\Sigma M=0$ (рис. 3), поскольку на них до завершения процесса нейтрализации свободной азотной кислоты не наблюдалось скачков. Значения pK_{II} для ионов $Fe(H_2O)_6^{3+}$ и $Fe(H_2O)_5OH^{2+}$ равны соответственно

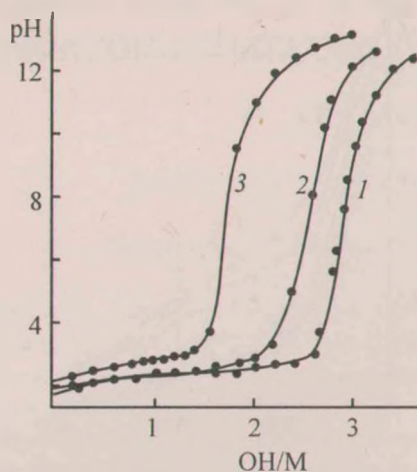


Рис. 3. Кривые pH-метрического титрования растворов $\text{Fe}^{3+}\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$ (1), $\text{Hg}^{2+}\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$ (2) и $\text{Fe}^{3+}\text{-Hg}^{2+}\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$ (3).

2.2 и 3.47, для $\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ и $\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+ - 3.4$ и 2.77 [8]. Следовательно, дифференцированное титрование этих ионов и свободной HNO_3 невозможно. На всех трех кривых наблюдали один скачок титрования. Точки эквивалентности соответствовали отношениям $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}=2.8$ (кривая 1) и $\text{OH}^-/\text{Hg}^{2+}=1.7$ (кривая 2). Образование осадка гидроксида железа(III) начиналось при $\text{pH} \sim 3$, т.е. в начале скачка кривой титрования. В растворе ртути(II) помутнение раствора происходило при отношении $\text{OH}^-/\text{Hg}^{2+}=0$ и $\text{pH} \sim 2$. На кривой титрования раствора $\text{Fe}^{3+}\text{-Hg}^{2+}$ также наблюдали один скачок с точкой эквивалентности при отношении $\text{OH}^-/\Sigma\text{M}$, равном 2.5. При этом образование осадка, как и в случае Hg^{2+} , начиналось при $\text{OH}^-/\Sigma\text{M}=0$. Полученные данные не позволяли судить о поведении ионов при совместном присутствии до начала образования осадков гидроксидов, однако они указывали на одновременное осаждение железа(III) и ртути(II) щелочью.

Сорбция железа(III) сильнокислотным сульфокатионитом КУ-2-8чС (рис. 4 а, кривая 1) практически не зависела от отношения $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$ в интервале от -1 до 0 и несколько увеличивалась в интервале 0.5-1. Ранее [10] показано, что катионит КУ-2(H^+) сорбирует все формы ионов железа(III), кроме полиядерных. Тогда в исследованном интервале кислотности с учетом полученных спектрофотометрических данных наиболее вероятным представляется участие в процессе сорбции аквакомплексов и моноядерных гидроксокомплексов железа(III).

Слабокислотный карбоксильный катионит КБ-4П-2 сорбировал ионы железа(III) в существенно меньших количествах, и при увеличении отношения $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$ сорбция значительно возрастала (рис. 4, а, кривая 3). Ранее [10] показано, что катионит КБ-4(H^+) избирательно сорбирует моноядерные гидроксофор-

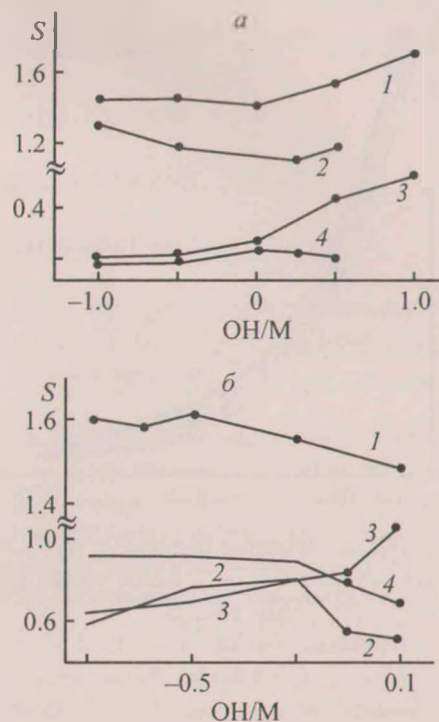


Рис. 4. Сорбция S ($\text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$) железа(III) (а) и ртути(II) (б) катионитами КУ-2-8чС (1, 2) и КБ-4П-2 (3, 4). Раствор: а) 1, 3 - $\text{Fe}^{3+}\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$, 2, 4 - $\text{Fe}^{3+}\text{-Hg}^{2+}\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$; б) 1, 3 - $\text{Hg}^{2+}\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$, 2, 4 - $\text{Fe}^{3+}\text{-Hg}^{2+}\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$.

мы железа(III). Полученные в настоящей работе данные хорошо согласуются с данными работы [10] и между собой: при отношении $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+} > 0.5$ одновременно происходило заметное увеличение светопоглощения при длине волны 300-320 нм, обусловленное появлением моноядерных гидроксокомплексов железа(III), и заметное увеличение сорбции.

Из растворов, содержащих железо(III) и ртуть(II), сорбция ионов $\text{Fe}(\text{III})$ катионитом КУ-2-8чС несколько ниже, чем из индивидуального раствора (рис. 4, а, кривая 2). Характер зависимости величины сорбции от отношения $\text{OH}^-/\Sigma\text{M}$ при этом практически не изменялся. В то же время сорбция железа(III) катионитом КБ-4П-2 в зависимости от отношения $\text{OH}^-/\Sigma\text{M}$ существенно различалась для систем $\text{Fe}^{3+}\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}^{3+}\text{-Hg}^{2+}\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$ (рис. 4, а, кривые 3, 4). В интервале $\text{OH}^-/\Sigma\text{M}$ от -1 до 0 наблюдался симбатный ход кривых, при дальнейшем увеличении отношения $\text{OH}^-/\Sigma\text{M}$ - антибатный. Поскольку катионит КБ-4П-2 поглощал преимущественно моноядерные гидроксокомплексы железа(III), снижение величины сорбции железа(III) в присутствии ртути(II) можно объяснить тем, что в присутствии ионов $\text{Hg}(\text{II})$, как следует из данных спектрофотометрического исследования, снижалась концентрация моноядерных гидроксокомплексов $\text{Fe}(\text{III})$.

Сорбция ионов $Hg(II)$ катионитом КУ-2-8чС с увеличением отношения OH^-/Hg^{2+} несколько снижалась (рис. 4, б, кривая 1), что, вероятно, указывает на преимущественную сорбцию аквакомплексов ртути(II), сорбция катионитом КБ-4П-2 – возрастала (рис. 4, б, кривая 3). Последнее может быть связано только с изменением состояния ионов ртути(II) при изменении значения рН, так как в исследованном интервале значений степень ионизации карбоксильных групп катионита ничтожно мала. Согласно данным работы [2] при $pH > 2$ доля акваионов ртути(II) в растворе снижается за счет образования полимерных форм. Следовательно, увеличение сорбции ртути(II) катионитом КБ-4, особенно при $OH^-/Hg^{2+} > -0.5$ ($pH > 2.01$), обусловлено участием в этом процессе полимерных форм ртути(II).

В системе $Fe^{3+}-Hg^{2+}-NO_3^- - H_2O$ сорбция ртути(II) катионитом КУ-2-8чС заметно уменьшалась (рис. 4, б, кривая 2), а характер сорбции ее катионитом КБ-4П-2 изменялся (рис. 4, б, кривая 4). Сорбция ртути(II) из системы $Fe^{3+}-Hg^{2+}-NO_3^- - H_2O$ при значениях $OH^-/ΣM > 0$ на обоих катионитах заметно снижалась, что свидетельствует об увеличении концентрации в растворе несорбируемых полиядерных форм.

Таким образом, железо(III) и ртуть(II) оказывают существенное влияние друг на друга при гидролизе, что проявилось в изменении спектров поглощения и сорбционного поведения. Начиная со значения $OH^-/ΣM = 0$ наблюдалось заметное и симбатное уменьшение величин сорбции обоих ионов как сильно-, так и слабокислотными ионитами. Поскольку сильнокислотный ионит КУ-2-8чС сорбирует все формы ионов железа(III), кроме полиядерных [10], заметное снижение сорбции железа(III) в присутствии ртути(II) при $OH^-/ΣM > 0$ свидетельствует о связывании сорбционно-активных форм железа(III) в полиядерные частицы, которые не сорбировались. На основании того что в индивидуальных растворах железа(III) этого не наблюдали, можно предполагать образование в растворе $Fe^{3+}-Hg^{2+}-NO_3^- - H_2O$ гетерополиядерных гидроксокомплексов железа(III)-ртути(II). В то же время снижение сорбции ртути(II) катионитом КБ-4П-2 в присутствии железа(III) также свидетельствует о связывании ее сорбционно-актив-

ных полимерных форм в новое соединение, которое не сорбировалось. Полученные данные хорошо согласуются с данными работы [2], в которой методом диализа установлено образование гетерополиядерных комплексов железа(III)-ртути(II) при $pH > 2.15$, и позволяют предположить, что эти комплексы образуются из моноядерных гидроксокомплексов железа(III) и гомополиядерных комплексов ртути(II).

Выводы

1. В растворе $Fe(III)-Hg(II)$ наблюдается взаимное влияние ионов на сорбционное и гидролитическое поведение, обусловленное их взаимодействием.
2. Показано, что образовавшийся в растворе гетероядерный комплекс не сорбируется ионитами КУ-2-8чС и КБ-4П-2.

Список литературы

- [1] Бакеев Т.Б. Исследование гидролитического и восстановительного вывода ртути из водных растворов: Автореф. канд. дис. Караганда, 1993. 24 с.
- [2] Радион Е.В., Залевская Т.Л., Баев А.К., Шеремет Е.Н. // Координац. химия. 1998. Т. 24. № 5. С. 339–342.
- [3] Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюни Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1975. 531 с.
- [4] Булатов Н.И., Булатова А.А. // ЖАХ. 1983. Т. 24. № 5. С. 339–342.
- [5] Айвазов Б.В. Введение в хроматографию. М.: Высш. шк., 1983. 240 с.
- [6] Ольшанова К.М., Потапова М.А., Морозова Н.М. Практикум по хроматографическому анализу. М.: Высш. шк., 1970. 312 с.
- [7] Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. Ч. 1. М.: Мир, 1987. 493 с.
- [8] Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
- [9] Радион Е.В., Залевская Т.Л., Баев А.К. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1992. № 2. С. 45–48.
- [10] Радион Е.В., Залевская Т.Л., Баев А.К. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1993. № 4. С. 3–7.