

А. Е. Соколовский, доцент; Е. В. Радион, доцент;  
Н. В. Назаренко, студент

### ГИДРОКСОКОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ $\text{Fe}^{3+} - \text{Mn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ И $\text{Fe}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$

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

**Введение.** Известно, что при гидролизе ионов  $\text{Fe}^{3+}$  происходит образование полиядерных гидроксокомплексов [1, 2], а в системах  $\text{Fe}^{3+} - \text{Al}^{3+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}^{3+} - \text{Cr}^{3+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  – гетерополиядерного гидроксокомплекса [3]. Установлено также образование гетерополиядерного гидроксокомплекса железа (III) – ртути (II) [4, 5] и железа (III) – кадмия (II) [6]. Изучение гидролитического взаимодействия ионов  $\text{Fe}^{3+}$  с ионами  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  до настоящего времени не проводилось. Известно, что ионы  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  не образуют полиядерных гидроксокомплексов. Поэтому целью настоящей работы является исследование гидролиза катионов в системах  $\text{Fe}^{3+} - \text{Mn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ . Для проведения исследований выбраны методы потенциометрического титрования и диализа. Последний позволяет определить долю моноядерных и полиядерных гидроксокомплексов металлов в растворе. Содержание аквакомплексов и моноядерных форм может быть рассчитано с использованием литературных данных по константам гидролиза.

**Основная часть.** В работе использовали растворы нитратов железа (III), полученные растворением карбонильного железа в азотной кислоте, и нитратные растворы марганца (II) и цинка (II), полученные растворением нитратов марганца (II) и цинка (II) в азотной кислоте. Все реактивы имели квалификацию «х. ч.».

Измерения pH в процессе гидролиза проведены 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), марганца (II) и цинка (II) в секциях диализатора выполнялось следующим образом: вначале титровалась сумма ионов методом обратного комплексонометрического титрования солью меди (II) в присутствии индикатора ПАН. Затем к другой аликвоте раствора добавляли концентрированную соляную кислоту для разрушения гидроксокомплексов железа (III), далее фторид натрия для маскировки иона  $\text{Fe}^{3+}$  и определяли концентрацию  $\text{Mn}^{2+}$  или  $\text{Zn}^{2+}$  методом обратного комплексонометрического титрования солью меди (II) в присутствии индикатора ПАН [7, 8].

Растворы для исследований с различным мольным отношением  $\text{OH}^- / \Sigma\text{Me}$  готовили из исходных растворов нитратов железа (III), марганца (II) и цинка (II). В исходных растворах 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  $\text{NaNO}_3$ , необходимое для поддержания постоянной ионной силы. Затем проводили смешение расчетных количеств исходных растворов нитратов металлов, 0,2 М раствора KOH и 1 М раствора  $\text{NaNO}_3$ . При частичной нейтрализации свободной кислоты мольное отношение  $\text{OH}^- / \Sigma\text{Me}$  обозначали знаком «минус». 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 для установления равновесия.

Поддерживались следующие условия проведения эксперимента: концентрация ионов металлов – 0,01 моль/л; мольное отношение  $\text{Fe}^{3+} : \text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+} : \text{Zn}^{2+} = 1 : 1$ ; ионная сила – 0,3 моль/л ( $\text{NaNO}_3$ ); температура (25±0,1)°C с помощью воздушного термостата. При отношении  $\text{OH}^- / \Sigma\text{Me} > 1,0$  в растворах наблюдалась опалесценция, а при еще больших значениях происходило образование осадка. Поэтому перед заполнением диализатора растворы фильтровали и определяли в них остаточные концентрации ионов, а также долю ионов, перешедших в гидроксидный осадок.

Кривые титрования растворов  $\text{Fe}^{3+} - \text{Mn}^{2+}$  (рис. 1) и  $\text{Fe}^{3+} - \text{Zn}^{2+}$  (рис. 2) характеризуются наличием двух скачков. Первый скачок при отношении  $\text{OH}^- / \Sigma\text{Me} = 1,5$  отвечает нейтрализации железа (III). При этом в обоих случаях начинается образование гидроксидного осадка. При отношении  $\text{OH}^- / \Sigma\text{Me} = 2,5$  происходит второй скачок. Судя по величине pH, его можно отнести к нейтрализации ионов марганца (II) для кривой титрования системы  $\text{Fe}^{3+} - \text{Mn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  и цинка (II) для кривой системы  $\text{Fe}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ . Скачков, отвечающих образованию каких-либо других гидроксоформ, в обоих системах не обнаружено.

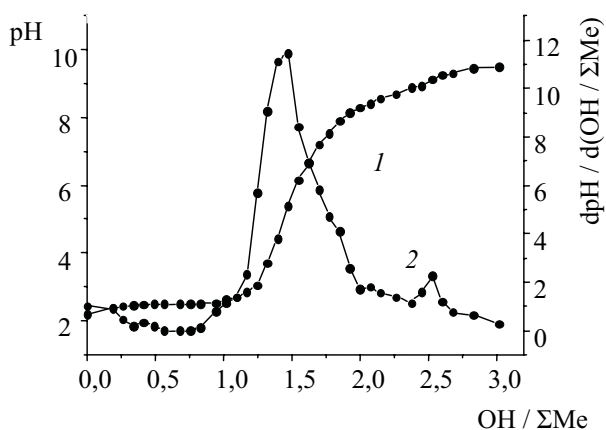


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования системы  $\text{Fe}^{3+} - \text{Mn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ :  
1 – интегральная; 2 – дифференциальная

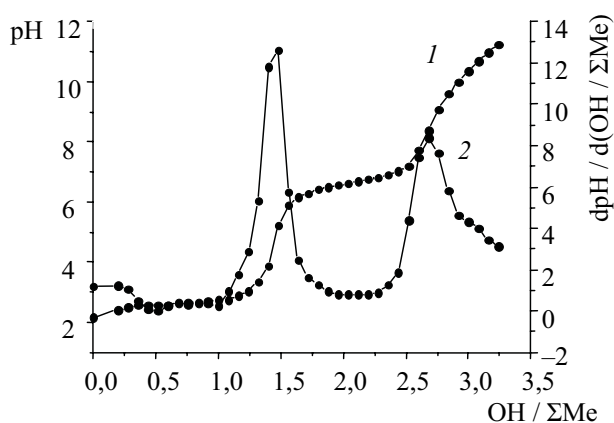


Рис. 2. Кривые потенциметрического титрования системы  $\text{Fe}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ :  
1 – интегральная; 2 – дифференциальная

Результаты исследований обеих систем методом диализа представлены в табл. 1 и 2. Здесь приведены равновесные рН растворов и коэффициенты диализа, которые были рассчитаны по формуле

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

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

Таблица 1

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

ОН / ΣМе	рН	$K_{\text{д}}$ марганца	$K_{\text{д}}$ железа
-1,0	1,68	1,0	1,0
-0,5	1,89	1,0	1,0
0,0	2,16	1,0	0,93
0,25	2,18	1,0	0,82
0,5	2,21	1,0	0,55
0,75	2,31	1,0	0,40
1,0	2,44	1,0	0,22

Как следует из приведенных данных, в обеих системах при увеличении отношения  $\text{ОН} / \Sigma\text{Ме}$  коэффициенты диализа марганца (II) и цинка (II) практически не изменяются и равны 1, коэффициенты диализа железа (III) при отношении  $\text{ОН} / \Sigma\text{Ме} > -0,5$  снижаются. Это указывает на присутствие в указанных областях рН полиядерных гидроксокомплексов железа (III) и отсутствие полиядерных гидроксокомплексов марганца (II) и цинка (II). Одновременно при высоких значениях рН существенное количество ионов железа (III) выпадает в осадок.

Таблица 2

**Коэффициенты диализа железа (III) и цинка (II) в системах  $\text{Fe}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$**

ОН / ΣМе	рН	$K_{\text{д}}$ железа	$K_{\text{д}}$ цинка
-1,0	1,59	1,0	1,0
-0,5	1,68	1,0	1,0
-0,25	2,03	0,980	1,0
0	2,18	0,83	1,0
0,25	2,26	0,77	1,0
0,5	2,31	0,42	1,0
0,75	2,38	0,22	1,0
1,0	2,45	0,01	1,0

Образование осадка происходит в обеих системах при отношении  $\text{ОН} / \Sigma\text{Ме} > 1,0$ . Анализ осадков показал, что они состоят из гидроксидов железа (III). Ионы марганца (II) и цинка (II) в изученной области рН в осадок не выпадают.

По уравнению

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

определяли концентрацию моноядерных ( $c_{\text{м}}$ ) и полиядерных ( $c_{\text{п}}$ ) форм. Разделив числитель и знаменатель в этом уравнении на общую концентрацию металла в системе, можно найти долю данной формы в растворе ( $\omega$ ). Поскольку  $\omega_{\text{м}} + \omega_{\text{п}} = 1$ , то доля полиядерных форм в растворе равна:

$$\omega_{\text{п}} = \frac{1-d}{1+d}$$

Посредством данного уравнения на основании полученных данных была рассчитана молярная доля ( $\omega_{\text{п}}$ ) полиядерных гидроксокомплексов железа (III).

На основании уравнений материального баланса был проведен расчет содержания моноядерных комплексов железа (III), марганца (II) и цинка (II). Для расчета использовались константы гидролиза [9, 10]:  $\text{p}K_1 = 2,2$ ,  $\text{p}K_2 = 3,47$ ,  $\text{p}K_3 = 6,33$  для железа (III) и  $\text{p}K_1 = 10,59$ ,  $\text{p}K_2 = 11,61$  для марганца (II) и  $\text{p}K_1 = 7,96$ ,  $\text{p}K_2 = 8,94$  для цинка (II). Результаты расчетов представлены на рис. 3 и 4.

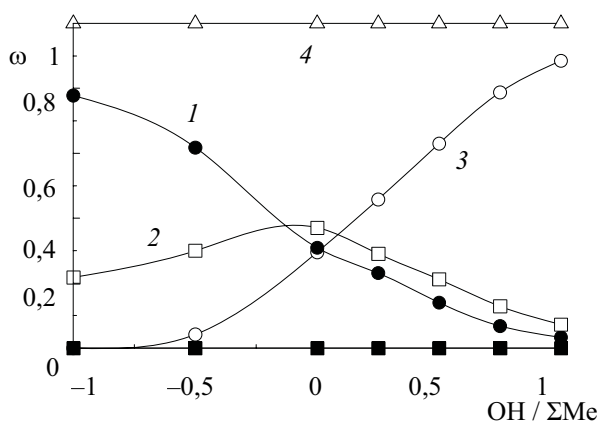


Рис. 3. Распределение комплексных форм железа (III) в системе  $\text{Fe}^{3+} - \text{Mn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ :  
 1 –  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ; 2 –  $\text{FeOH}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ ;  
 3 – полиядерные комплексы; 4 –  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$

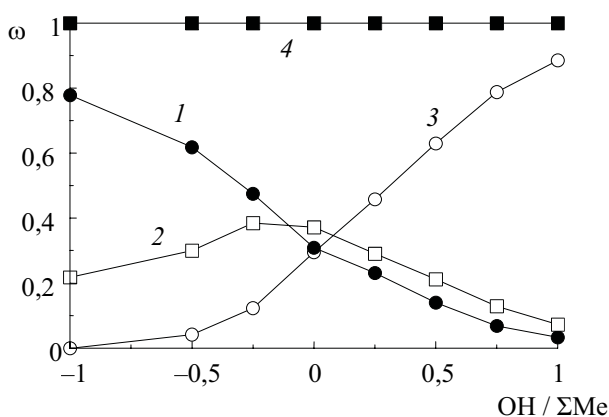


Рис. 4. Распределение комплексных форм в системе  $\text{Fe}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ :  
 1 –  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ; 2 –  $\text{FeOH}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ ;  
 3 – полиядерные комплексы  $\text{Fe}^{3+}$ ;  
 4 –  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$

При увеличении отношения  $\text{OH}^-/\Sigma\text{Me}$  происходит быстрое уменьшение концентрации аквакомплексов железа (III). Одновременно быстро увеличивается концентрация полиядерных комплексов железа (III). Марганец (II) и цинк (II) в изученной области pH практически не подвергаются гидролизу и находятся в виде моноядерных комплексов и аквакомплексов.

**Заключение.** Методами диализа и потенциометрического титрования установлено, что в системах  $\text{Fe}^{3+} - \text{Mn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}^{3+} -$

$\text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  гетерополиядерные гидроксокомплексы не образуются. В растворах данных систем присутствуют только полиядерные формы железа (III).

### Литература

1. Залевская, Т. Л. Особенности формирования и области существования гетерополиядерного гидроксокомплекса железо – хром / Т. Л. Залевская, Е. В. Радион, А. К. Баев // Вес. НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 1989. – № 4. – С. 3–5.
2. Радион, Е. В. Гетероядерное гидроксильное комплексообразование в системе  $\text{Fe}(\text{III}) - \text{Cr}(\text{III}) - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  / Е. В. Радион, Т. Л. Залевская, А. К. Баев // Вес. НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 1994. – № 4. – С. 5–7.
3. Капылович, М. Н. Схема процесса гетероядерного гидроксокомплексообразования в системах  $\text{Fe}(\text{III}) - \text{Cr}(\text{III}) - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}(\text{III}) - \text{Al}(\text{III}) - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  / М. Н. Капылович, Е. В. Радион, А. К. Баев // ЖНХ. – 1995. – Т. 40, вып. 6. – С. 1037–1041.
4. Бакеев, Т. Б. Очистка воды от ионов ртути (II): автореф. дис. ... канд. хим. наук / Т. Б. Бакеев: Караганда, 1993. – 24 с.
5. Соколовский, А. Е. Гидроксокомплексообразование в системе  $\text{Fe}^{3+} - \text{Hg}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  / А. Е. Соколовский, Е. В. Радион, Д. А. Рудаков // ЖПХ. – 2002. – Т. 75, вып. 11. – С. 1780–1783.
6. Соколовский, А. Е. Гидроксокомплексообразование в системе  $\text{Fe}^{3+} - \text{Cd}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  / А. Е. Соколовский, Е. В. Радион // ЖПХ. – 2003. – Т. 76, вып. 3. – С. 379–382.
7. Соколовский, А. Е. Гидроксокомплексообразование в системах  $\text{Mn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cr}^{3+} - \text{Mn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  / А. Е. Соколовский, Е. В. Радион // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 43–45.
8. Шварценбах, Г. Комплексометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970. – 264 с.
9. Давыдов, Ю. П. Состояние радионуклидов в растворах / Ю. П. Давыдов. – Минск: Наука и техника, 1978. – 223 с.
10. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 370 с.