

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

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

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

Соли алюминия (III) и железа (III) широко используются в качестве коллекторов при очистке воды от ионов токсичных металлов. В частности известно, что при гидролизе ионов Fe^{3+} осаждается ион Hg^{2+} [1]. При гидролизе ионов Al^{3+} и Fe^{3+} происходит образование полиядерных гидроксокомплексов [2, 3] а в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Al}^{3+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ образуется гетерополиядерный гидроксокомплекс [4]. Установлено образование гетерополиядерного гидроксокомплекса железа (III) – ртути (II) [5] и железа (III) – кадмия (II) [6]. Ион алюминия (III) образует гетерополиядерный гидроксокомплекс с ионом ртути (II) и не вступает во взаимодействие с ионом кадмия (II). Изучение гидролитического взаимодействия ионов Al^{3+} и Fe^{3+} с ионом Pb^{2+} до настоящего времени не проводилось. Установлено, что ион Pb^{2+} не образует полиядерных гидроксокомплексов и гетероядерных гидроксокомплексов с ионом Cr^{3+} [7]. Свинец (II) является весьма токсичным, что делает исследование его гидролитического поведения очень актуальным. Поэтому целью настоящей работы является исследование гидролиза катионов в системах $\text{Al}^{3+} - \text{Pb}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}^{3+} - \text{Pb}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$.

В работе использовали растворы нитратов железа (III), полученные растворением карбонильного железа в азотной кислоте и нитратные растворы алюминия (III) и свинца (II), полученные растворением нитратов алюминия (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 термостатируемой рН-метрической ячейкой. Диализ и обработку его результатов проводили по методике [3]. Время выдерживания растворов в диализаторе составляло 7 сут.

Определение содержания ионов алюминия (III) и свинца (II) в секциях диализатора проводилось следующим образом: вначале методом обратного комплексонометрического титрования солью меди (II) в присутствии индикатора ПАН титровалась сумма ионов. Затем к раствору добавляли фторид натрия для маскировки иона Al^{3+} и титровали выделившийся в результате разложения комплексоната алюминия (III) ЭДТА солью меди (II) в присутствии того же индикатора. При анализе растворов

системы $\text{Fe}^{3+} - \text{Pb}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ содержание железа (III) определяли фотометрически на фотокolorиметре КФК-3 в виде комплекса с КНС, при этом ионы Pb^{2+} не влияли на светопоглощение, так как свинец (II) не образует окрашенных комплексов с КНС. Сумму железа (III) и свинца (II) определяли обратным комплексонометрическим титрованием в присутствии ПАН [8]. Концентрацию свинца (II) в обоих случаях определяли по разности.

Растворы для исследований с различным мольным отношением $\text{OH} / \sum \text{Me}$ готовили из исходных растворов нитратов алюминия (III), железа (III) и свинца (II). В исходных растворах определяли концентрации ионов металлов. На основании полученных результатов рассчитывали количество KOH , необходимое для нейтрализации свободной кислоты и установления определенного отношения $\text{OH} / \sum \text{Me}$, а также количество 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 NaNO_3 . При частичной нейтрализации свободной кислоты мольное отношение $\text{OH} / \sum \text{Me}$ 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.

Поддерживались следующие условия проведения эксперимента: концентрация ионов металлов – 0,01 моль/л; мольное отношение Al^{3+} и $\text{Fe}^{3+} : \text{Pb}^{2+} = 1 : 1$; 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-150 через 7 сут. после приготовления. При отношении $\text{OH} / \sum \text{Me} > 0,0$ в растворах наблюдалась опалесценция, а при еще больших отношениях происходило образование осадка. Поэтому перед заполнением диализатора растворы фильтровали и в них определяли оста-

точные концентрации ионов, а также долю ионов, перешедших в гидроксидный осадок.

Кривые титрования растворов $Al^{3+} - Pb^{2+}$ (рис. 1) и $Fe^{3+} - Pb^{2+}$ (рис. 2) характеризуются наличием двух скачков. Первый скачок при отношении $OH / \sum Me = 1,5$ отвечает нейтрализации алюминия (III) или железа (III). При этом в обоих случаях начинается образование гидроксидного осадка. При отношении $OH / \sum Me = 2,5$ происходит второй скачок. Судя по величине pH, его можно отнести к нейтрализации ионов свинца (II). Скачков, отвечающих образованию каких-либо других гидроксоформ, в обеих системах не обнаружено.

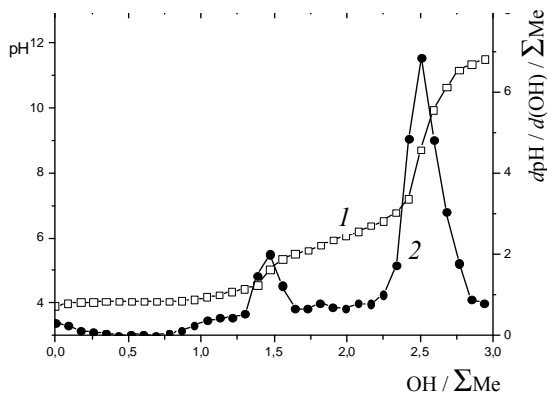


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования системы $Al^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$: 1 – интегральная; 2 – дифференциальная

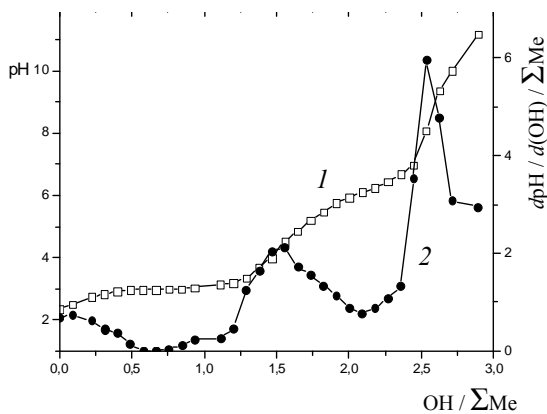


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования системы $Fe^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$: 1 – интегральная; 2 – дифференциальная

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

$$d = \frac{0,5c_m}{c_n + 0,5c_m},$$

где d – коэффициент диализа; c_m – концентрация моноядерных форм; c_n – концентрация полиядерных форм.

Таблица 1
Коэффициенты диализа алюминия (III) и свинца (II) в системе $Al^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$

$OH / \sum Me$	pH	d алюминия (III)	d свинца (II)
-1,0	1,69	1,0	1,0
-0,5	2,02	1,0	1,0
0,0	3,33	0,99	1,0
0,25	3,48	0,91	1,0
0,5	3,55	0,7	1,0
0,75	3,66	0,44	1,0
1,0	3,88	0,21	1,0

Таблица 2
Коэффициенты диализа железа (III) и свинца (II) в системах $Fe^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$

$OH / \sum Me$	pH	d железа (III)	d свинца (II)
-1,0	1,65	1,0	1,0
-0,5	1,89	0,92	1,0
-0,25	2,11	0,780	1,0
0	2,28	0,544	1,0
0,25	2,30	0,372	1,0
0,5	2,36	0,223	1,0
0,75	2,48	0,118	1,0
1,0	2,54	0,061	1,0

Как следует из приведенных данных, в обеих системах при увеличении отношения $OH / \sum Me$ коэффициенты диализа свинца (II) практически не изменяются и равны 1, коэффициенты диализа алюминия (III) при отношении $OH / \sum Me > 0$ и железа (III) при отношении $OH / \sum Me > -0,5$ снижаются. Это указывает на присутствие в указанных областях pH полиядерных гидроксокомплексов алюминия (III) и железа (III) и отсутствие полиядерных гидроксокомплексов свинца (II). Одновременно при высоких значениях pH существенное количество ионов алюминия (III) и железа (III) выпадает в осадок.

Образование осадка происходит почти одновременно с образованием в растворе полиядерных форм. Анализ осадков показал, что они состоят из гидроксидов алюминия (III) и железа (III). Свинец (II) в изученной области pH в осадок не выпадает.

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

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

На основании уравнений материального баланса был проведен расчет содержания мономерных комплексов алюминия (III), железа (III) и свинца (II). Для расчета использовались константы гидролиза [9, 10] $pK_1 = 4,0$; $pK_2 = 5,7$ для алюминия (III), $pK_1 = 2,2$; $pK_2 = 3,47$; $pK_3 = 6,33$ для железа (III) и $pK_1 = 7,62$; $pK_2 = 10,92$ для свинца (II). Результаты расчетов приведены на рис. 3 и 4.

При увеличении отношения $OH / \sum Me$ происходит увеличение концентрации полиядерных форм алюминия (III) и уменьшение концентрации аквакомплексов алюминия (III). Содержание мономерных гидроксокомплексов алюминия (III) незначительно. Содержание в растворе продуктов гидролиза свинца (II) несущественно.

Аналогичная картина наблюдается в системе $Fe^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$.

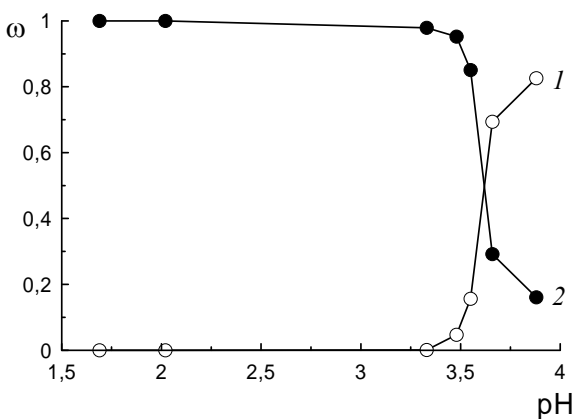


Рис. 3. Распределение комплексных форм алюминия (III) в системе $Al^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$: 1 – полиядерные комплексы; 2 – $Al(H_2O)_6^{3+}$

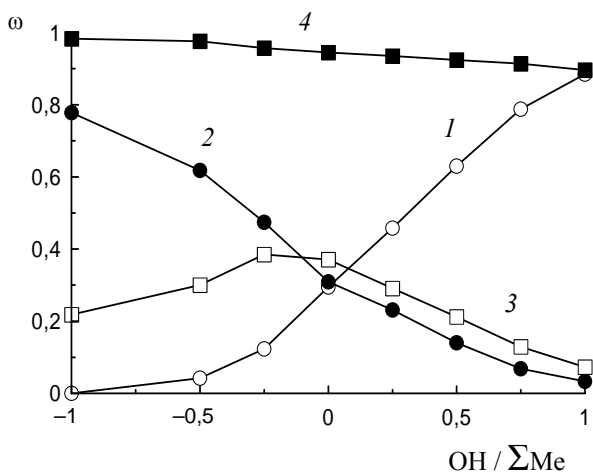


Рис. 4. Распределение комплексных форм в системе $Fe^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$: 1 – полиядерные комплексы Fe^{3+} ; 2 – $Fe(H_2O)_6^{3+}$; 3 – $FeOH(H_2O)_5^{2+}$; 4 – $Pb(H_2O)_6^{2+}$

При увеличении отношения $OH / \sum Me$ происходит быстрое уменьшение концентрации аквакомплексов железа (III) и медленное уменьшение концентрации аквакомплексов свинца (II).

Концентрация полиядерных комплексов железа (III) быстро увеличивается. Свинец (II) в изученной области pH полиядерных гидроксокомплексов не образует.

Литература

1. Бакеев, Т. Б. Очистка воды от ионов ртути (II): автореф. дис. ... канд. хим. наук / Т. Б. Бакеев. – Караганда, 1993. – 24 с.
2. Залевская, Т. Л. Особенности формирования и области существования гетерополиядерного гидроксокомплекса железо – хром / Т. Л. Залевская, Е. В. Радион, А. К. Баев // Весті АН Беларусі. Сер. хім. навук. – 1989. – № 4. – С. 3–5.
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 // Весті АН Беларусі. Сер. хім. навук. – 1994. – № 4. – С. 5–7.
4. Капылович, Н. М. Схема процесса гетероядерного гидроксокомплексообразования в системах $Fe(III) - Cr(III) - NO_3^- - H_2O$ и $Fe(III) - Al(III) - NO_3^- - H_2O$ / Н. М. Капылович, Е. В. Радион, А. К. Баев // ЖНХ. – 1995. – Т. 40, вып. 6. – С. 1037–1041.
5. Соколовский, А. Е. Гидроксокомплексообразование в системе $Fe^{3+} - Hg^{2+} - NO_3^- - H_2O$ / А. Е. Соколовский, Е. В. Радион, Д. А. Рудак // ЖПХ. – 2002. – Т. 75, вып. 11. – С. 1780–1783.
6. Соколовский, А. Е. Гидроксокомплексообразование в системе $Fe^{3+} - Cd^{2+} - NO_3^- - H_2O$ / А. Е. Соколовский, Е. В. Радион // ЖПХ. – 2003. – Т. 76, вып. 3. – С. 379–382.
7. Соколовский, А. Е. Гидроксокомплексообразование в системах $Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$ и $Cr^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$ / 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.