

УДК 546.723'742

Л. А. Матусевич

## ВЛИЯНИЕ pH РАСТВОРА НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-Ni}(\text{NO}_3)_2$

В последние годы все большее внимание привлекают состояние и взаимное влияние катионов различных металлов в водных растворах. В зависимости от состава раствора, pH среды, природы и концентрации катионов и анионов при их совместном присутствии могут образовываться разнометалльные и разнолигандные комплексы [1-3], которые фактически представляют собой одну из распространенных форм существования ионов металлов в растворе. Изучение условий образования и существования разнометалльных и разнолигандных ком-

плексов играет исключительно важную роль при разработке методов анализа сложных химических объектов.

Цель данной работы – исследование состояния железа (III) и никеля (II) в системе  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 - \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  и влияния на процесс их взаимодействия pH среды. Комплексы железа (III) и никеля (II) являются составной частью биологически важных систем [4], поэтому их изучение приобретает особое значение. О состоянии железа (III) в водных растворах имеется довольно много данных, в отличие от состояния никеля (II), а также железа (III) и никеля (II) при совместном их присутствии. В работе [5] показано взаимовлияние этих ионов при комплексообразовании с сорбитом, что не раскрывает сути их поведения в отсутствие последнего.

Исследованию подвергались азотнокислые растворы солей железа (III) и никеля (II) с одинаковой концентрацией, равной  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л. В качестве исходной соли железа (III) применяли нитрат железа (III), полученный растворением свежесозданного гидроксида в химически чистой перегнанной азотной кислоте. Исходный раствор никеля (II) готовили из  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  квалификации „хч“. Рабочие растворы получали путем разбавления исходных растворов и выдерживания для старения при температуре  $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$  в течение недели. Титры рабочих растворов устанавливали методом трилометрического титрования, применяя в качестве индикатора для нитрата железа (III) сульфосалициловую кислоту [6], а для нитрата никеля (II) – мурексид [7].

При измерении pH использовали иономер универсальный ЭВ-74. Необходимые значения pH создавали, вводя раствор азотной кислоты или едкого натра. Ионную силу  $\mu = 0,1$  поддерживали постоянной с помощью нитрата натрия. Спектрофотометрические измерения выполняли на спектрофотометре СФ-16. Для измерения применяли прямоугольные кварцевые кюветы и круглые кюветы с кварцевыми окошками.

Результаты pH-метрического исследования (см. таблицу) показали, что свежеприготовленные растворы изученных ионов ведут себя по-разному. Растворы железа (III) с  $\text{pH} > 2,00$  при старении самоподкисляются, никеля (II) с  $\text{pH} > 4,50$  самоподщелачиваются, а pH растворов, содержащих железо (III) и никель (II) при их совместном присутствии, определяется прежде всего влиянием железа (III). В то же время и никель (II) оказывает воздействие на железо (III), сохраняя его в растворе при  $\text{pH} 3,30$ . При этом значении pH в отсутствие никеля (II) железо (III) полностью находится в осадке. Исходя из сказанного, можно предположить не простое взаимовлияние железа (III) и никеля (II), а химическое взаимодействие, в ре-

## Изменения pH при старении растворов железа (III) и никеля (II)

Свежеприготовленные растворы	Состаренные растворы		
	Fe (III)	Ni (II)	Fe (III) + Ni (II)
1,40	1,40	1,40	1,40
1,50	1,50	1,50	1,50
2,00	2,00	2,00	2,00
2,50	2,25	2,50	2,20
2,80	2,35	2,80	2,35
3,00	2,55	3,00	2,55
3,30	—	3,30	—
3,50	—	3,50	—
4,00	—	4,00	—
4,50	—	4,67	—
5,00	—	5,30	—

зультате которого образуются разнометалльные гидроксокомплексы.

Для выяснения условий такого взаимодействия было проведено pH-метрическое титрование растворов. Как видно из рис. 1, при pH 1,40, когда практически железо (III) и никель (II) еще не подвергаются гидролизу, не образуются и разнометалльные гидроксокомплексы, о чем свидетельствует ход кривой 3',

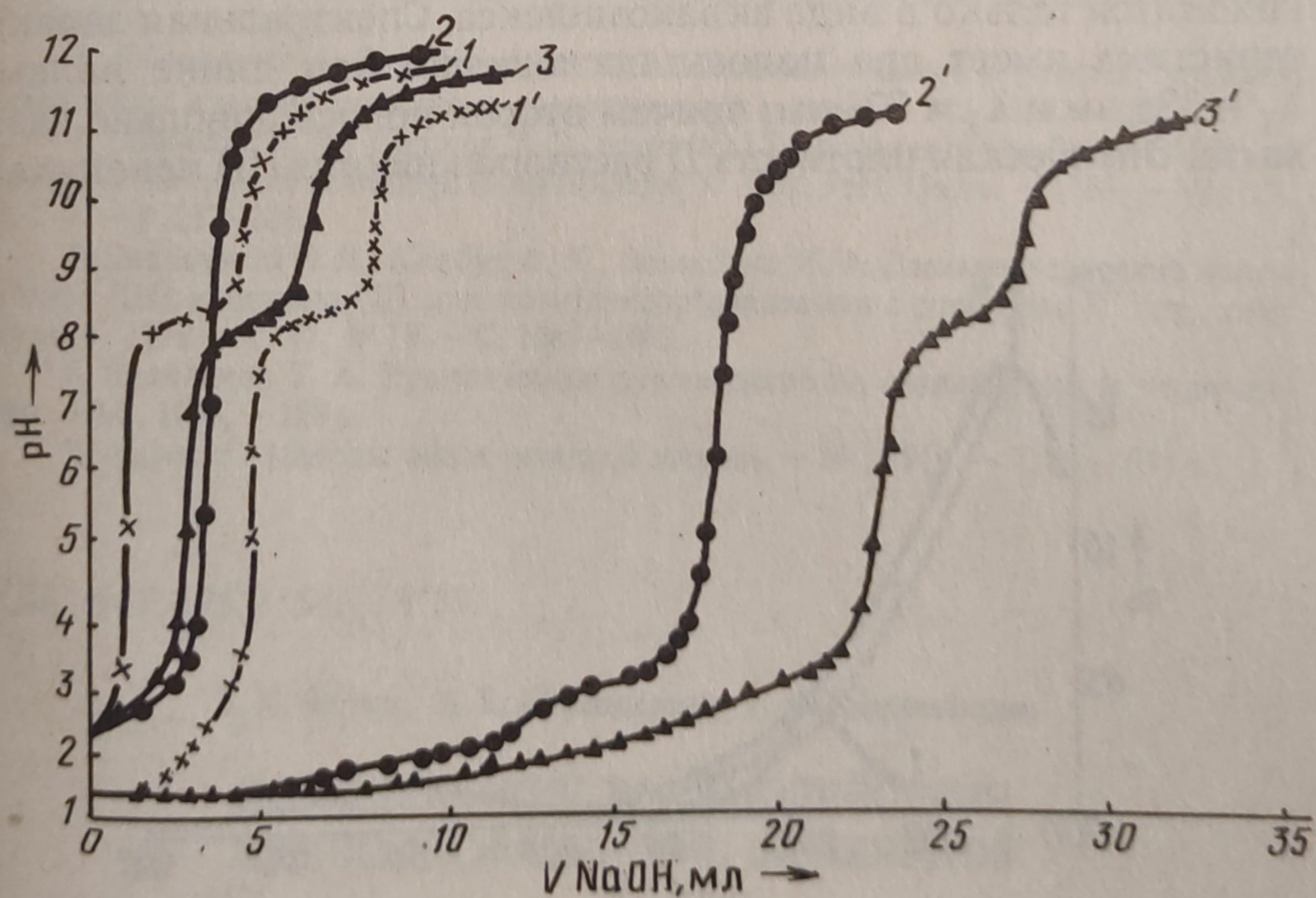


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования растворов:  
1, 1' —  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ; 2, 2' —  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ; 3, 3' —  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ; 1—3 — pH 3,00;  
1'—3' — pH 1,40

фактически являющейся суммарной кривой титрования растворов никеля (II) (кривая 1') и железа (III) (кривая 2') (объемы  $V$  NaOH одинаковы). Таким образом, раствор, содержащий железо (III) и никель (II) при pH 1,40, титруется как механическая смесь. Повышение pH раствора до 3,00 (значение, при котором все железо (III) в растворе существует в виде полимерных гидроксоформ) приводит к тому, что кривая 3 титрования смеси железа (III) и никеля (II) в данном случае отличается от суммарной кривой титрования индивидуальных веществ. Это косвенно подтверждает справедливость предположения об образовании разнометалльных гидроксокомплексов железа (III) и никеля (II) в области pH существования гидроксополимеров железа (III).

Для исследования комплексообразования, в частности разнометалльного, чаще других методов привлекаются спектрофотометрические, так как в большинстве случаев разнометалльное комплексообразование сопровождается возникновением новых полос поглощения, расположенных между максимумами простых комплексных форм, и изменением молярных коэффициентов поглощения. Спектры поглощения (рис. 2), снятые для растворов никеля (II) в области pH 1,40–5,00, полностью совпадают (кривая 1), что указывает на постоянство состава этих растворов, т. е. в данном диапазоне pH никель находится только в виде аквакомплекса. Спектральная характеристика имеет две полосы поглощения при длине волны  $\lambda_1 = 395$  нм и  $\lambda_2 = 725$  нм, причем вторая полоса довольно размыта. Оптическая плотность  $D$  растворов никеля (II) невелика.

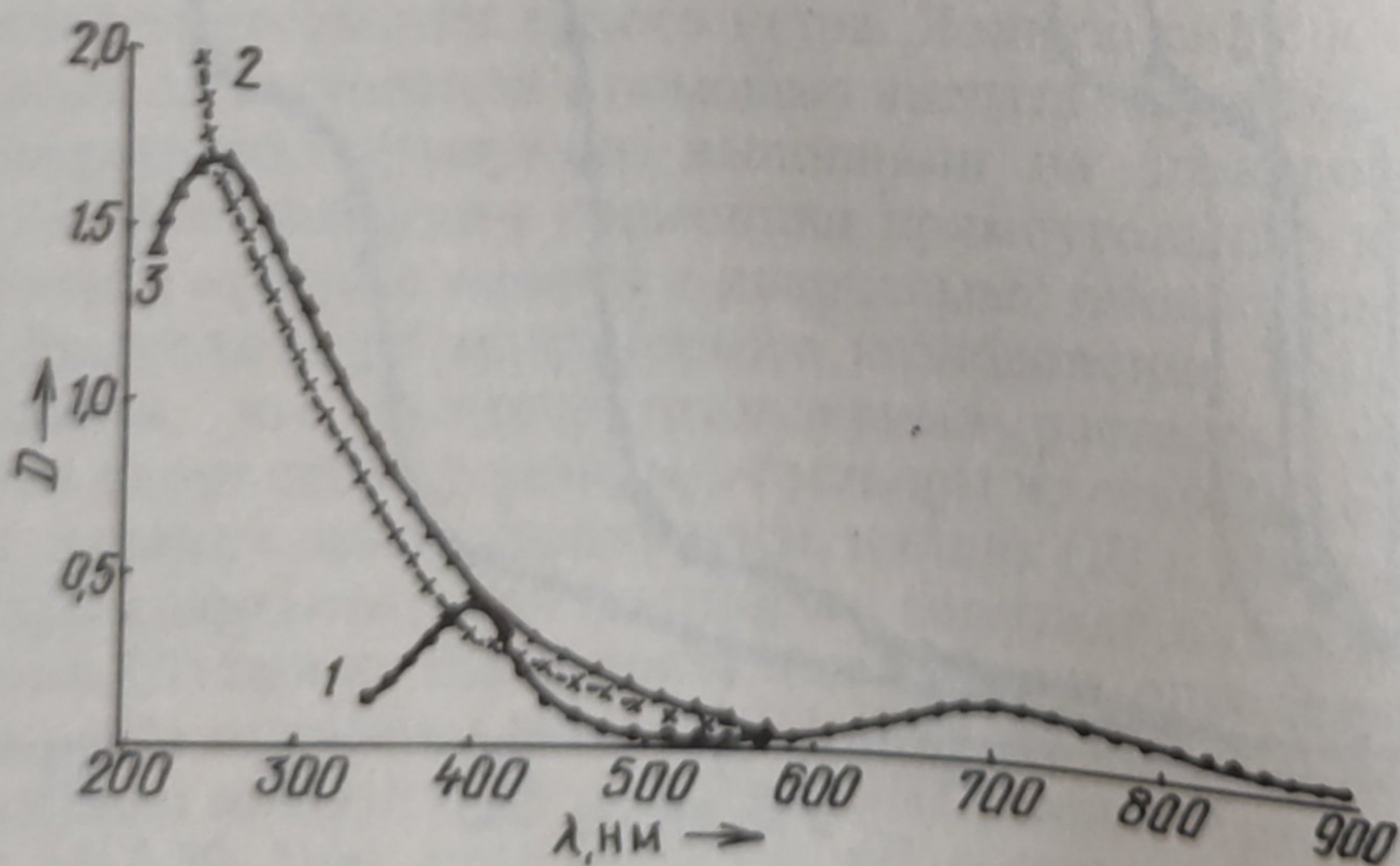


Рис. 2. Спектры поглощения растворов:  
 1 —  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , pH 1,40–5,00; толщина кюветы  $l = 5,00$  см; 2 —  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ; 3 —  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , pH 3,00;  $l = 0,5$  мм

Добавление железа (III) при рН 3,00 приводит к резкому повышению ее в коротковолновой области (кривая 2,  $\lambda \geq 240$  нм), в которой один никель не поглощает. В то же время кривая поглощения смеси при  $\lambda < 450$  нм не совпадает с кривой поглощения железа (III) (кривая 3), что подтверждает высказанное выше предположение об образовании в области рН существования гидроксополимеров железа (III) нового соединения – разнометалльного гидроксокомплекса железа (III) и никеля (II). Однако отсутствие четких максимумов поглощения этого комплекса на спектрофотометрической кривой не позволяет использовать спектрофотометрию для изучения состава образовавшегося соединения.

Таким образом, результаты исследования состояния Fe (III) и Ni (II) при совместном присутствии показывают, что при значениях рН, при которых железо (III) в растворе способно находиться в виде гидроксополимеров, возможно образование разнометалльных гидроксокомплексов Fe (III) – Ni (II).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Алимарин И. П., Бирюков А. А., Шленская В. И. Смешанные комплексные соединения в аналитической химии // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 1967. – № 5. – С. 91–104.
2. Пилипенко А. Т., Тананайко М. М. Применение разнолигандных (смешанных) комплексов в аналитической химии // Журн. аналит. химии. – 1973. – Т. 28, № 4. – С. 745–784.
3. Пилипенко А. Т., Тананайко М. М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. – М., 1983. – 222 с.
4. Choileain N. N., Glennon J. D. Analytical Techniques in the Study of Ni and Fe Model Complexes of Biological Significance // Rev. Port. Quim. – 1985. – Vol. 27, N. 1-2. – P. 287–288.
5. Пятницкий И. В., Клибус А. Х., Загладько И. Ф. Взаимное влияние ионов железа (III) и никеля (II) при комплексообразовании с сорбитом // Укр. хим. журн. – 1976. – Т. 42, № 10. – С. 1087–1092.
6. Белявская Т. А. Практическое руководство по гравиметрии и титриметрии. – М., 1986. – 158 с.
7. Шарло Г. Методы аналитической химии. – М., 1969. – Ч. 2. – 537 с.