

Л. А. Магусевич, А. Г. Корзун, С. Д. Халемская

ВЗАИМОВЛИЯНИЕ ЖЕЛЕЗА (III) И ХРОМА (III)  
НА ИХ СОСТОЯНИЕ В СЛАБОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Ранее нами было исследовано состояние железа (III) и хрома (III) при совместном присутствии в водных перхлоратных растворах при концентрации обоих ионов, равной  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л и  $\mu = 0,1$  [1]. Цель данной работы – проследить за взаимовлиянием железа (III) и хрома (III) на их состояние в азотнокислых растворах при другой ионной силе, более близкой к ее значению в технологических растворах.

Для исследования была выбрана система Fe(III)–Cr(III)–HNO<sub>3</sub>–NaNO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O. Исходные растворы готовили из азотнокислых солей квалификации „хч” и стандартизовали их известными методами [2]. Концентрация железа (III) и хрома (III) составляла  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л, значения pH изменяли от 1,50 до 5,00, ионную силу, равную 1,0, поддерживали постоянной с помощью нитрата натрия. Учитывая инертность аквакомплексов  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , провели серию pH-метрических измерений по кинетике старения растворов. Они свидетельствуют о том, что практически за 5–7 сут (в зависимости от значений pH свежеприготовленных растворов) в исследуемых системах устанавливается равновесие. Поэтому все растворы предварительно выдерживали при температуре  $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$  не менее 7 сут.

В работе использованы методы pH-метрии, диализа [3] и ионного обмена. Концентрацию железа (III) и хрома (III) при совместном присутствии определяли трилонометрически [4], а для очень разбавленных растворов – путем атомно-абсорбционной спектрофотометрии.

pH-Метрические измерения, выполненные на pH-метре марки pH-340, показали (см. таблицу) следующее. Все исследуемые растворы, имеющие сразу после приготовления  $\text{pH} \geq 2,50$ , при старении самоподкисляются, что связано с образованием соответствующих гидроксокомплексов.

По-разному ведет себя железо (III) с изменением ионной силы раствора. Если при  $\mu = 0,1$  и pH 3,00 железо (III) полностью выпадает в осадок, то при  $\mu = 1,0$  все железо (III) находится в растворе. Причем свежеприготовленный раствор вначале опалесцирует, но уже через 1 сут становится прозрачным. Низкие значения коэффициента диализа  $K_d$  указывают на то, что при pH 3,00 железо (III) в растворе находится преимуще-

Изменения рН при старении растворов  
и соответствующие им коэффициенты диализа

Свежеприготовленные растворы	Состаренные растворы			Коэффициент диализа			
	Fe(III)	Cr(III)	Fe(III) + Cr(III)	Fe(III)	Cr(III)	Fe(III) + Cr(III)	
						Fe(III)	Cr(III)
1,50	1,50	1,50	1,50	1,00	1,00	1,00	1,00
2,00	2,00	2,00	2,00	0,98	1,00	1,00	1,00
2,50	2,15	2,50	2,20	0,39	1,00	0,47	1,00
3,00	2,45	3,00	2,50	0,03	0,99	0,14	0,80
3,50	3,05	3,25	2,85	—	0,97	0,03	0,47
4,00	3,60	3,35	3,20	—	0,92	0,03	0,36
4,50	3,95	3,45	3,40	—	0,90	0,02	0,25
5,00	5,00	3,65	3,65	—	0,85	—	—

ственно в виде гидроксополимеров. В то же время в свежеприготовленном при рН 2,50 растворе, поначалу прозрачном, через 9–10 сут появляется муть, хотя коэффициент диализа в данном случае на порядок выше ( $K_d = 0,385 \pm 0,001$ ; число результатов  $n = 5$ , доверительная вероятность  $P = 0,95$ ), чем в предыдущем случае. Эти данные объяснить пока трудно.

Присутствие в растворе хрома (III) приводит к качественно новому состоянию железа (III). В более кислых средах (до рН 2,0) в растворах железа (III) практически отсутствует полиядерное комплексообразование, о чем свидетельствует значение коэффициента диализа. Однако уже при рН  $\geq 2,50$  он резко уменьшается. Добавление к раствору эквимолярного количества хрома (III) позволяет железу (III) оставаться в растворе вплоть до рН  $\leq 4,50$ , т. е. сдвигает границы рН начала выпадения осадка гидроксида железа (III) в более щелочную область. В свою очередь, присутствие железа (III) приводит к сдвигу границы рН начала полимеризации хрома (III) в более кислую область. Так, в отсутствие железа (III) хром (III) начинает полимеризоваться при рН  $\geq 4,50$ , а в присутствии — уже при рН  $\geq 3,00$ . Это, видимо, объясняется тем, что образовавшиеся при рН  $> 2,00$  гидроксополимеры железа (III) присоединяют к себе мономерные гидроксокомплексы хрома (III), образуя с ними более сложные разнометалльные гидроксокомплексы. Такое предположение вполне реально, поскольку из литературных источников известно, что образовывать разнометалльные гидроксокомплексы могут те металлы, которые дают в процессе гидролиза мостиковые — ОН- или — О-связи, характерные и для железа (III), и для хрома (III). Дальнейшее повышение рН до 5,00 приводит к выпадению осадка, содержащего железо (III) и хром (III) в соотношении 1 : 1 и увлекающего из

раствора 90 % ионов этих металлов. Фильтрат после отделения осадка был подвергнут диализу. Оказалось, что оставшееся в нем железо (III) полностью находится в виде гидроксополимеров ( $K_d = 0,00$ ), в то время как хром (III) полимеризуется лишь частично ( $K_p = 0,42$ ).

Для установления состава образовавшегося разнометалльного гидроксокомплекса был привлечен метод ионного обмена в том варианте, который использован в работе [5], но с учетом конкретных условий данного эксперимента. С помощью этого метода изучены растворы, содержащие железо (III) и хром (III) при их совместном присутствии в диапазоне рН 1,50–3,00. Исследуемый раствор пропускали через колонку с катионитом КУ-2 в натриевой форме, предварительно промытую раствором нитрата натрия концентрации 1 моль/л, рН которого соответствовал рН исследуемого раствора. После введения раствора колонку последовательно промывали раствором  $\text{NaNO}_3$  концентрации 1 моль/л и раствором нитрата бария концентрации 0,3 моль/л. При этом вымывались простейшие формы гидроксокомплексных ионов железа (III) и хрома (III). Затем колонку промывали раствором соляной кислоты концентрации 3 моль/л, которая должна вымывать обладающую бóльшим сродством к иониту форму – разнометалльный комплекс железа (III) и хрома (III). Так как объемы растворов, пошедшие на вымывание различных форм железа (III) и хрома (III), намного превышали объемы, указанные в работе [5], окончательный анализ соответствующих порций элюата на содержание железа (III) и хрома (III) производили с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра марки ААС-1 в пламени воздух–ацетилен.

Как показали результаты анализа, разнометалльный комплекс железа (III) и хрома (III) в соотношении 1 : 1 начинает образовываться уже при рН 1,50, однако в растворе находятся следы этого комплекса, и лишь при рН  $\geq 2,50$  содержание его увеличивается.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Залевская Т. Л., Баяев А. К., Радион Е. В., Матусевич Л. А. Состояние железа (III) и хрома (III) в водных растворах при совместном присутствии // VI Всесоюз. Менделеев. дискус. „Результаты экспериментов и их обсуждение на молекулярном уровне”: Тез. докл. – Харьков, 1983. – Ч. 1. – С. 85.
2. Шарло Г. Методы аналитической химии: Количеств. анализ неорганических соединений. – М., 1969. – Ч. 2. – 537 с.
3. Матусевич Л. А. и др. Железо-оксалатное комплексообразование в азотнокислых средах // Химия и хим. технология. – Мн., 1980. – Вып. 15. – С. 51–55.
4. Phatak G. M., Bhat T. R. Rapid chelatometric Estimation of Chromium, Iron

end Aluminium in Chromium + Iron end Chromium + Aluminium Mixture // Fresen.  
Z. für Anal. Chem. — 1968. — Bd 233, N 6. — S. 418—421.

5. Залеўская Т. Л., Баеў А. К., Радыён А. У. Гідраксільнае комплексаўтва-  
рэнне жалеза (III) у прысутнасці хрому (III) // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. —  
1985. — № 6. — С. 3—6.