

УДК 541.49:661.87

Л.А.Матусевич, Т.Л.Залевская, А.К.Баев,
Т.Г.Пищулина, Р.С.Шпаковская

ЖЕЛЕЗО-ОКСАЛАТНОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В АЗОТНОКИСЛЫХ СРЕДАХ

Железо-оксалатное комплексобразование к настоящему времени изучено недостаточно полно. В работах, посвященных этому вопросу [1-5], исследования проведены в перхлоратных средах при ионной силе, равной единице, и значениях рН, не превышающих 3,0. Изучение же этого процесса при более высоких значениях рН может иметь большое прикладное значение, поскольку железо является основным продуктом коррозии аппаратуры, загрязняющим сточные воды ряда предприятий. В настоящее время весьма актуальна проблема максимальной очистки сточных вод. Методы же очистки их могут быть достаточно эффективными лишь в случае, если точно известна форма, в которой находятся элементы, подлежащие удалению. Следует отметить, что при решении упомянутых выше задач азотнокислые среды являются более реальными, чем перхлоратные.

Целью данного исследования является изучение влияния щавелевой кислоты на состояние ионов железа (III) в азотнокислой

среде в пределах рН $1,0 \div 5,0$ с интервалом в 0,5 единицы при концентрации железа (III) $1,0 \cdot 10^{-4}$ М. Ионная сила растворов поддерживалась постоянной добавлением нитрата натрия и равнялась 0,5. Концентрация щавелевой кислоты изменялась в пределах $0 \div 1,0 \cdot 10^{-2}$ М. В работе использованы методы спектрофотометрии, электромиграции и диализа.

В качестве исходной соли применялся нитрат железа (III), полученный растворением свежееосажденной гидроокиси железа в х. ч. азотной кислоте. Гидроокись железа получена из х. ч. железо-аммонийных квасцов. Титр раствора азотнокислого железа установлен методом трилометрического титрования с использованием в качестве индикатора сульфосалициловой кислоты. Измерения рН проводились на рН-метре (рН-340) с точностью 0,05 ед. рН при температуре $22 \pm 1^\circ\text{C}$. Нужное значение рН создавали х. ч. растворами азотной кислоты или едкого натра. Раствор щелочи приготовлен на свежeproкипяченной дистиллированной воде и пропущен через колонку с анионитом в гидроксильной форме.

Спектрофотометрические измерения выполнены на спектрофотометре СФ-6 в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Для измерений использовались как прямоугольные кварцевые кюветы (толщина слоя раствора 1 см), так и круглые кюветы с кварцевыми окошками (толщина слоя раствора $0,01 \div 10$ см). Отсчеты значений оптической плотности брались в среднем через 5 нм, а вблизи максимума полосы поглощения — через 1 — 2 нм.

Опыты по диализу выполнены в изготовленных из плексиглаза камерах, разделенных целлофановыми мембранами с диаметром пор 1–2 мкм. Для водного раствора азотнокислого железа при рН = 1,0 и ионной силе 0,5 определено время, в течение которого коэффициент диализа (K_D) достигает значения, равного единице. Продолжительность процесса диализа для всех остальных исследуемых растворов была такой же. Результаты опытов позволили заключить, что образующиеся железooksалатные комплексы во всем изученном диапазоне рН и концентраций щавелевой кислоты являются мооядерными.

Метод электромиграции дал возможность установить заряд комплексных форм железа (III). Опыты проведены в Ш-образном приборе [6] с платиновыми электродами. Центральная часть прибора заполнялась исследуемым раствором, в боковые трубки заливался раствор точно такого же состава, но без железа (II). Результаты данной части исследования позволяют констатиро-

вать следующее: при концентрациях щавелевой кислоты, превышающих $1,0 \cdot 10^{-4}$ М, и значениях рН, меньших 2,5, образуются железо-оксалатные комплексные ионы с зарядом "+", при таких же концентрациях щавелевой кислоты, но значениях рН $\geq 2,5$ в растворе преимущественно существуют комплексные ионы с зарядом "-".

Результаты спектрофотометрических исследований показали, что железо-оксалатное комплексобразование начинается с концентрации щавелевой кислоты, превышающей $1 \cdot 10^{-4}$ М. При концентрации ее $1 \cdot 10^{-4}$ М в спектре поглощения не наблюдаются полосы, приписываемые оксалатным комплексам железа (III). Здесь при значениях рН = 0,5 - 3,0 идет гидроксильное образование комплексов (наличие изобестической точки при $\lambda = 267$ нм), а при рН = 3,5 - 5,0 образуются смешанные гидроксильно-оксалатные комплексы железа. Заключение о существовании гидроксоформ железа при указанных условиях находится в полном согласии с данными работы [3].

Начиная с концентрации щавелевой кислоты $3 \cdot 10^{-4}$ М, ход кривых $D = f(\lambda)$ существенно изменяется. По характеру их трудно установить, какие из форм комплексных соединений железа (III) образуются с оксалат-ионами. Для выяснения этого вопроса были построены кривые зависимости $D = f(\text{pH})$ и $D = f(C_{\text{к-ты}})$. Построение этих зависимостей выполнено при длине волны 290 нм, так как именно здесь наблюдается максимальная разница в поглощении между растворами оксалатных комплексов железа и щавелевой кислоты.

Рассмотрение зависимости $D = f(\text{pH})$ (рис. 1) при постоянной концентрации щавелевой кислоты показывает, что при концентрации щавелевой кислоты $3 \cdot 10^{-4}$ М по мере увеличения рН оптическая плотность растет. Со значения рН=2,5 при дальнейшем повышении его до 5,0 оптическая плотность не меняется, что указывает на доминирующее присутствие в растворе первой оксалатной формы уже при рН = 2,5.

Вид кривых, соответствующих концентрации щавелевой кислоты $5 \cdot 10^{-4}$ М, указывает на образование в растворе наряду с $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ (горизонтальный участок кривой при рН=1,0-1,5) и $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ (второй горизонтальный участок при рН = 2,5-4,0).

При концентрации щавелевой кислоты $8 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$ М содержание первой формы уменьшается, идет перестройка во вторую комплексную форму. При достижении рН=2,5 и выше в растворе, начиная с концентрации щавелевой кислоты $1 \cdot 10^{-3}$ М,

присутствует преимущественно ион $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$, который образуется присоединением к $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ еще одного оксалатного лиганда.

Для растворов с концентрацией щавелевой кислоты $8 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-2}$ М уже при $\text{pH} = 0,5$ все ионы железа связаны в $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$. Дальнейшее увеличение pH раствора приводит к возрастанию концентрации оксалат-ионов и комплекс $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ переходит в $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$. Последний достигает насыщения при $\text{pH} = 2,5$.

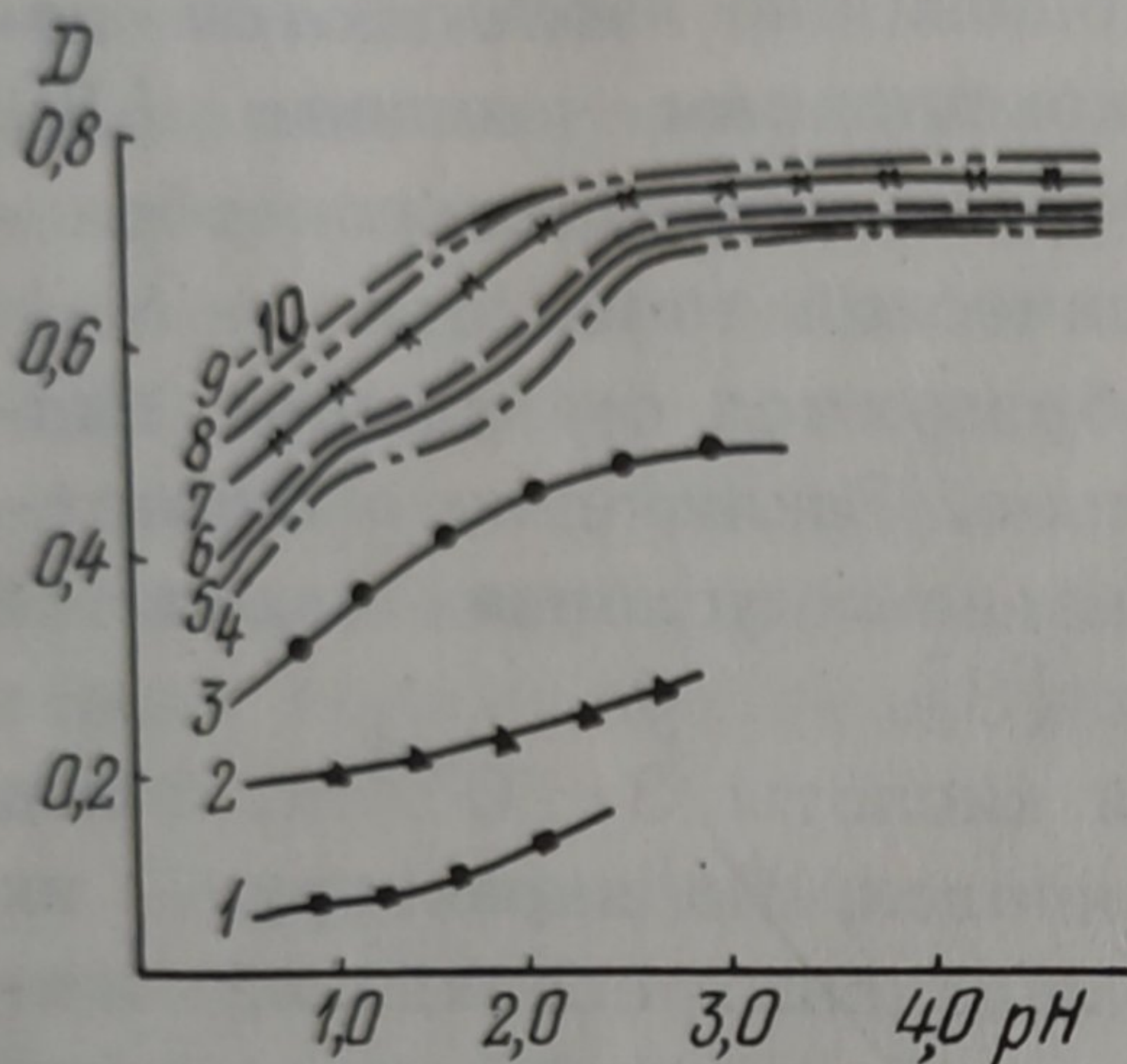


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от pH раствора $\text{C}_{\text{Fe}^{3+}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $\lambda = 290$ нм; $\text{C}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$:
1 – 0 М; 2 – $1 \cdot 10^{-4}$; 3 – $3 \cdot 10^{-4}$;
4 – $5 \cdot 10^{-4}$; 5 – $8 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ М.

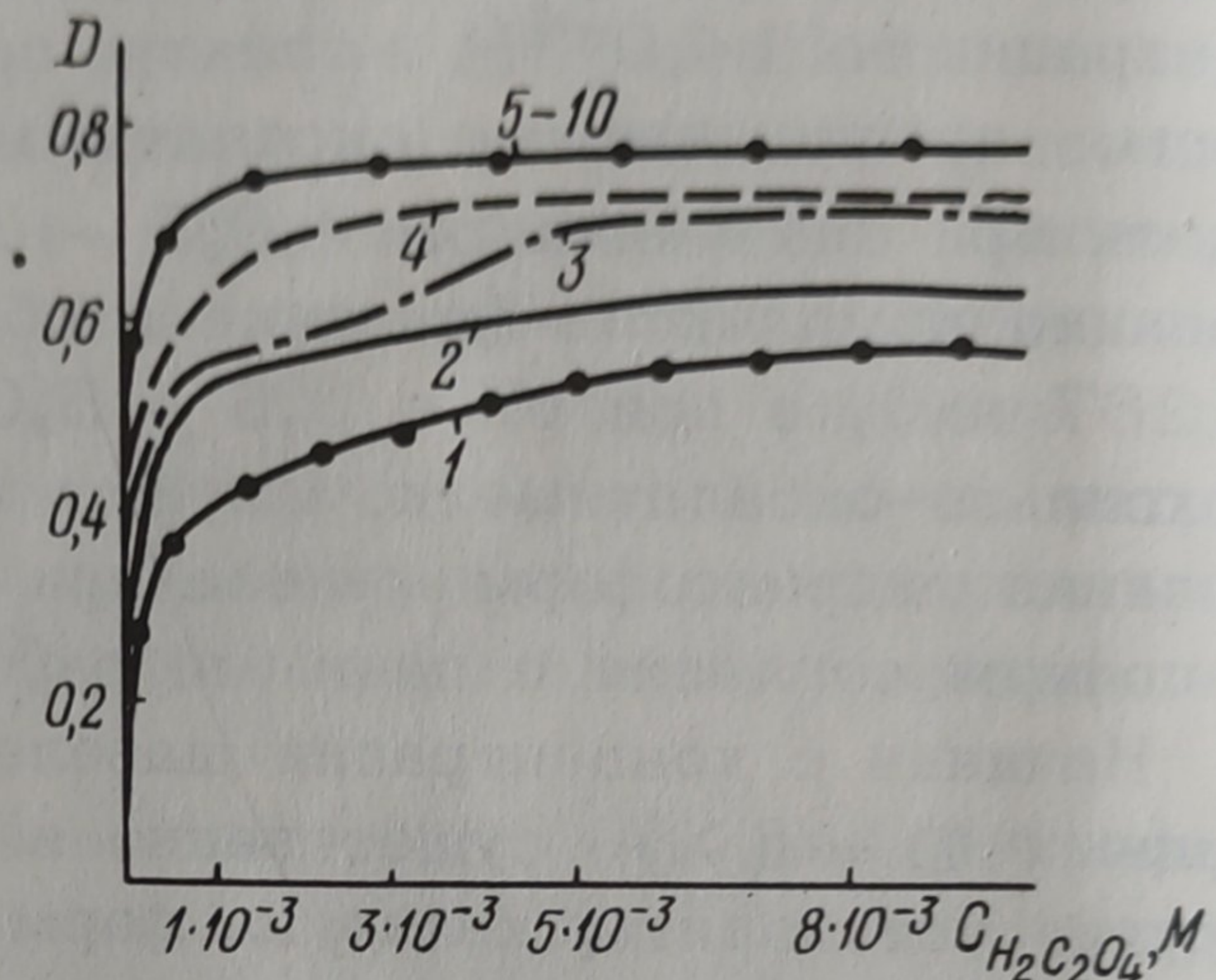


Рис. 2. Зависимость оптической плотности раствора D от концентрации щавелевой кислоты $\text{C}_{\text{Fe}^{3+}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М. Кривые относятся к растворам с pH :
1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 1,5; 4 – 2,0; 5 – 2,5 ÷ 5,0.

На рис. 2 приведены зависимости $D = f(\text{C}_{\text{к-ты}})$ при постоянных значениях pH . При $\text{pH} = 0,5$ образуется форма $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$; она достигает насыщения при концентрации щавелевой кислоты $9 \cdot 10^{-3}$ М. При значении $\text{pH} = 1,0$ существует также монооксалат, но эта форма достигает насыщения уже при концентрации щавелевой кислоты $5 \cdot 10^{-3}$ М. При $\text{pH} = 1,5$ и концентрации щавелевой кислоты $1 \cdot 10^{-3}$ М монооксалат достигает насыщения и идет перестройка во вторую комплексную форму – диоксалат железа; насыщение в данном случае достигается при концентрации щавелевой кислоты $5 \cdot 10^{-3}$ М. Дальнейшее увеличение pH раствора приводит к возрастанию концентрации оксалат-ионов, и комплексная форма $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ при $\text{pH} = 2,0$ достигает насыщения при концентрации щавелевой кислоты $3 \cdot 10^{-3}$ М.

При $pH = 2,5 - 5,0$ характер кривых насыщения не меняется. По кривым насыщения в области существования комплекса установленного состава (при условии его моноядерности) по методу Бенга и Френча [7] определено количество координированных оксалатов-ионов (рис. 3). Как видно из рисунка, расчеты указывают, что при значении $pH = 1,0$ образуется железо-оксалатный комплекс состава 1:1, а при $pH = 2,5$ - состава 1:2.

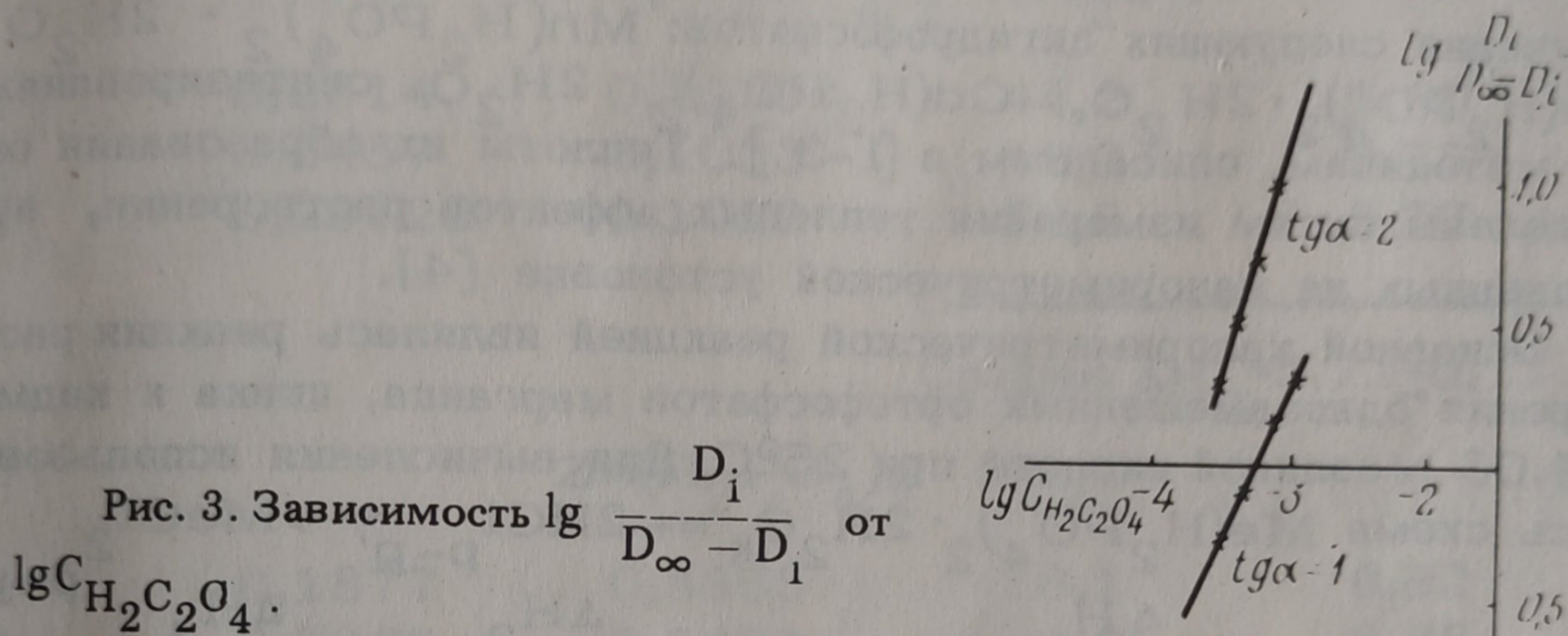


Рис. 3. Зависимость $\lg \frac{D_i}{D_\infty - D_i}$ от $\lg C_{H_2C_2O_4}^{-4}$.

Таким образом, применение нескольких методов исследования позволило установить состав образующихся железо-оксалатных комплексов в азотнокислых средах.

Л и т е р а т у р а

1. Бабко А.К., Дубовенко Л.И. Щавелевокислые комплексы железа (III). - ЖОХ, 1956, 26, № 3, с. 660.
2. Бабко А.К., Дубовенко Л.И. Щавелевокислые комплексы железа (III). II. Константа нестойкости и диаграмма равновесия. - ЖОХ, 1956, 26, № 4, с. 996.
3. Спектрофотометрические исследования оксалатного комплексообразования трехвалентного железа в водных растворах / Х.М.Якубов, В.В.Пальчевский, М.М.Мансуров, В.А.Кувшинов. - Докл. АН Тадж.ССР, 1969, 12, № 12, с. 33.
4. Парамонова В.И., Бартенев А.С. Комплексообразование железа (III) в оксалатных растворах. - ЖНХ, 1963, 8, № 2, с. 331.
5. Изучение оксалатного комплексообразования железа (III) / Х.М.Якубов, Л.В.Квятковская, В.А.Кувшинов, В.В.Пальчевский. - В сб.: Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах. Душанбе, 1972, с. 94.
6. Старик И.Е. Состояние микроколичеств радиоэлементов в растворе. - ЖНХ, 1957, 2, № 5, с. 1175.
7. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. - Л., 1976, с. 220.