

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

### ХРОМО-ОКСАЛАТНОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В АЗОТНОКИСЛЫХ СРЕДАХ

Хром является одним из основных веществ, загрязняющих сточные воды ряда химических предприятий. Для правильного и рационального решения вопросов охраны окружающей среды необходимо знать состояние элементов, подлежащих удалению из сточных вод.

В литературе имеются работы по исследованию реакций комплексообразования хрома /III/ с уксусной и винной кислотами [1,2], фталексонами [3], глюкозой, ксилозой и другими лигандами [4]. Оксалатное комплексообразование ионов хрома /III/ изучалось в основном с целью решения ряда задач стереохимии [5,9] и маскировки соответствующих ионов [6,7]. Однако в этих исследованиях не нашли отражения вопросы влияния рН на состав и область существования отдельных комплексных форм.

Предлагаемая работа посвящена изучению реакций комплексообразования хрома /III/ со щавелевой кислотой в азотнокислой среде в зависимости от концентрации ионов водорода. Исследовался раствор азотнокислого хрома с концентрацией  $1,0 \cdot 10^{-2}$  М при различном содержании щавелевой кислоты (от 0 до  $1,0 \cdot 10^{-1}$  М) в интервале значений рН 1,0–8,0. Ионная сила составляла 0,5 и поддерживалась постоянной с помощью нитрата натрия.

Исходный раствор хрома /III/ готовили из навески  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (марки х.ч.) растворением в разбавленной азотной кислоте. Титр устанавливался спектрофотометрически после предварительного окисления Cr/III/ до Cr/VI/ персульфатом в присутствии кислоты и ионов серебра.

В данной работе для исследования реакции комплексообразования применены методы спектрофотометрии, диализа и электромиграции. Наличие азотнокислых сред ограничивало возможности использования ряда других методов.

Методика эксперимента и приборы при проведении исследований аналогичны описанным в работе [8].

На рис. 1 представлены спектры поглощения хрома /III/ в водных растворах щавелевой кислоты при рН= 1,0 после выдерживания при температуре  $22 \pm 1^\circ\text{C}$  в течение различных промежутков времени. Сопоставление максимумов на кривых поглощения показывает, что так называемое "старение" при-



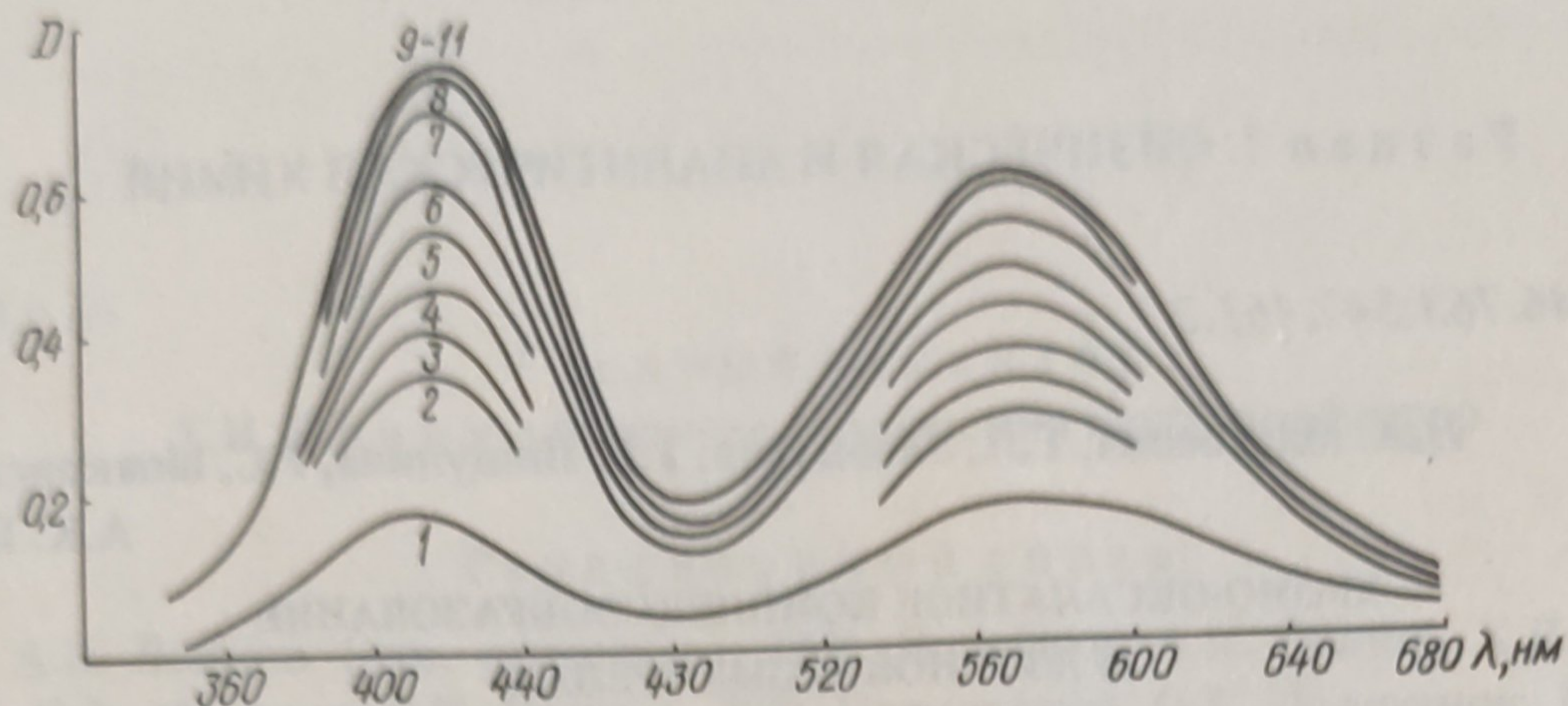


Рис. 1. Спектры поглощения растворов хрома (III)  $C_{Cr^{3+}} = 1,0 \cdot 10^{-2} M$ ;

$C_{H_2C_2O_4} = 1,0 \cdot 10^{-1} M$  pH=1,0. Растворы:

1 — свежеприготовленный; 2-10 — "состаренный" в течение 3, 5, 8, 12, 18, 21, 26, 38 и 42 сут; 11 — после 15-минутного выдерживания при 95-100°C.

водит к увеличению оптической плотности раствора и сдвигу максимумов — первого в длинноволновую область (от 410 нм в отсутствие щавелевой кислоты к 420 нм), второго — в коротковолновую (от 576 к 570 нм). Происходит самоподкисление раствора и изменение его цвета: фиолетовая окраска постепенно переходит в сине-зеленую. Ход спектрофотометрической кривой 1 свежеприготовленного раствора полностью совпадает с ходом кривой для раствора азотнокислого хрома при тех же условиях, но в отсутствие щавелевой кислоты. Полученные результаты, очевидно, свидетельствуют о постепенном замещении молекул воды в инертных аквакомплексах хрома /III/ на оксалат-ионы.

Как видно из рис. 1, оптическая плотность растворов наиболее резко растет в течение первой недели. Не остается она постоянной на протяжении 37 сут старения, т.е. их при pH=1,0 недостаточно для установления равновесия между отдельными комплексными формами хрома /III/.

Для выяснения влияния pH на кинетику образования оксалатных комплексов хрома (III) были поставлены аналогичные эксперименты для раствора с pH=4,0. Как показали результаты, понижение кислотности благоприятно влияет на скорость установления равновесия в исследуемой системе. Наибольшие изменения оптической плотности раствора при pH=4,0 происходят в течение первых 5 суток, после чего она остается почти постоянной. Такой характер зависимости оптической плотности от времени старения указывает на приближение системы к состоянию равновесия.

Нагревание растворов увеличивает лабильность аквакомплексов хрома (III), облегчая замещение во внутренней сфере молекул воды органическим лигандом. Поэтому реакционную смесь выдерживали на водяной бане при



температуре 95–100°C в течение различных промежутков времени, затем быстро охлаждали и подвергали спектрофотометрированию. Было выяснено, что для установления равновесия между отдельными комплексными формами хрома (III) достаточно выдержать раствор при вышеуказанной температуре в течение 15 мин (кривая 11, рис. 1).

Последующие результаты получены при исследовании растворов после их предварительного нагревания.

Были сняты спектры поглощения хрома (III) в присутствии щавелевой кислоты в широком диапазоне значений pH раствора. На основании полученных данных для уточнения характера комплексообразования и установления области существования оксалатных комплексов хрома (III) построены соответственно зависимости  $D=f(\text{pH})$  при постоянных  $\lambda_{\text{max}}$  (рис. 2). Как видно из рисунка, в области  $\text{pH}=1,0-1,9$  происходит образование оксалатных комплексов хрома (III), имеющих постоянный состав в диапазоне  $\text{pH}=1,9-6,0$  (оптическая плотность раствора не зависит от концентрации ионов водорода). При  $\text{pH} > 6,0$  состав комплексов начинает изменяться.

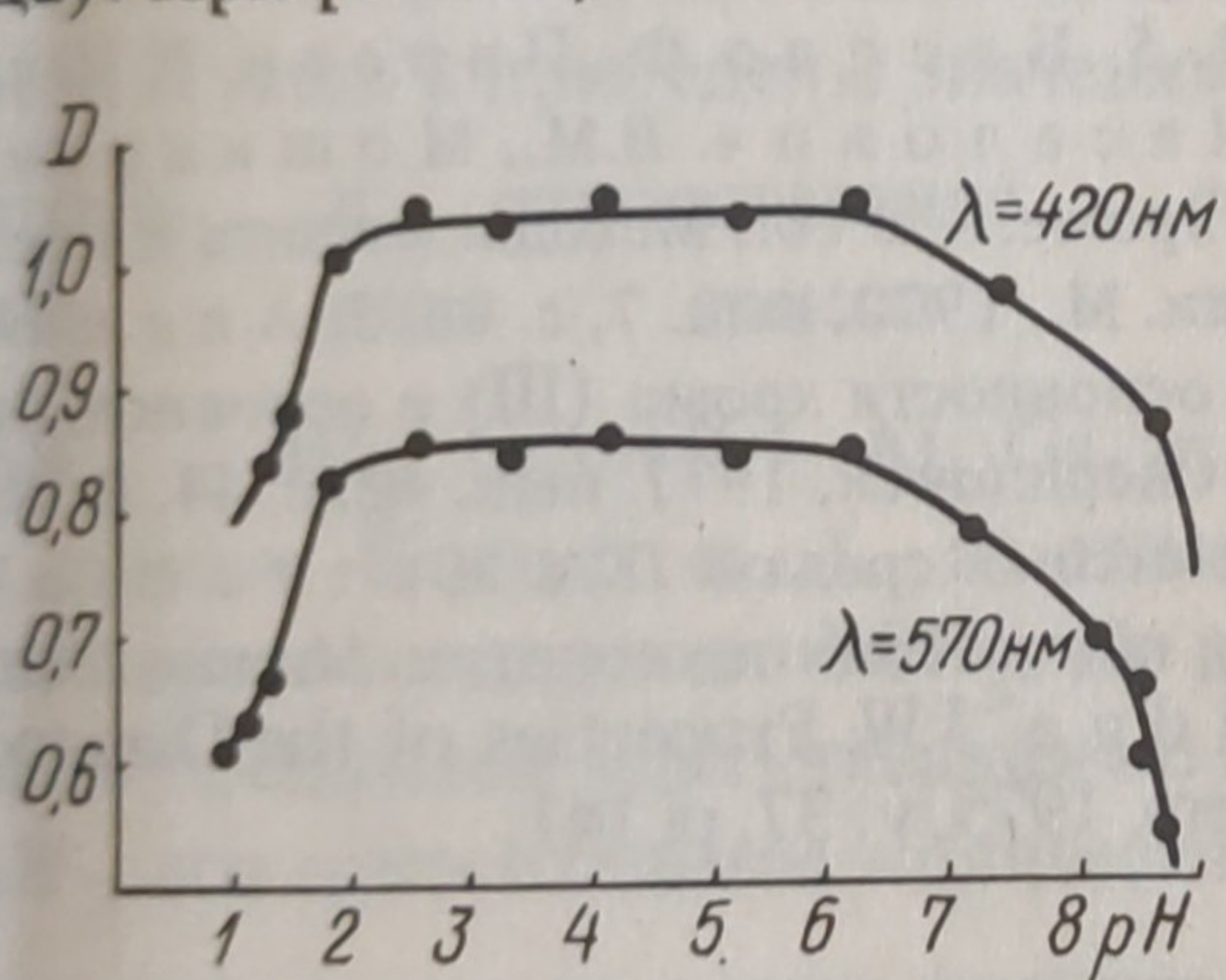


Рис. 2. Зависимость оптической плотности раствора от pH.

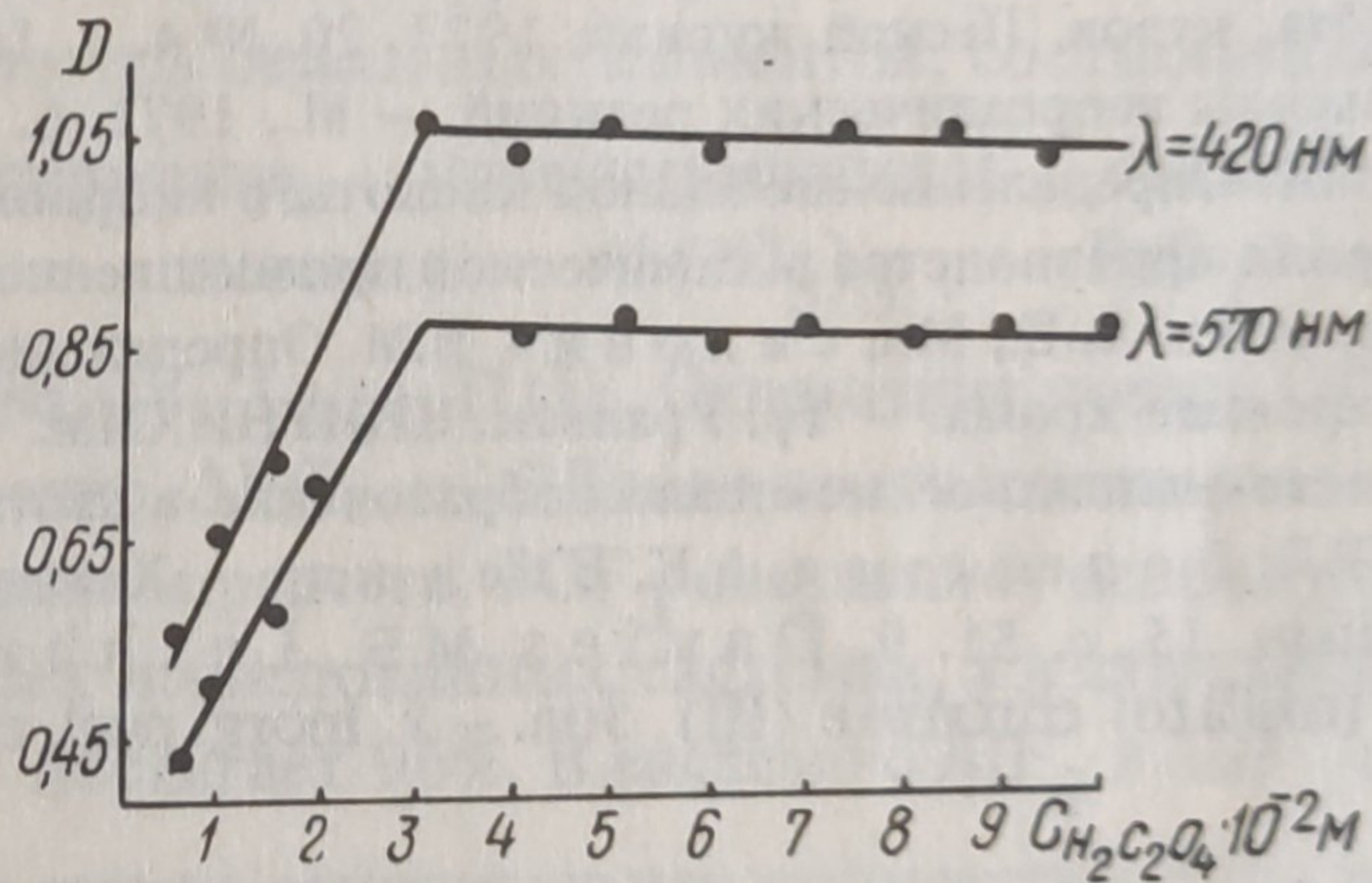


Рис. 3. Зависимость оптической плотности раствора от концентрации лиганда при постоянной концентрации иона металла ( $C_{\text{Cr}^{3+}}=1 \cdot 10^{-2}$  М).

Определенный интерес представляет установление состава образовавшихся оксалатных комплексов хрома (III) в той области значений pH, где этот состав постоянен. Результаты экспериментов, проведенных с помощью диализа и электромиграции, показали, что существующие в интервале  $\text{pH}=1,9-6,0$  оксалатные комплексы хрома (III) являются моноядерными (коэффициент диализа близок к единице) и имеют отрицательный заряд.

Были измерены оптические плотности растворов с постоянной концентрацией азотнокислого хрома (III)  $1,0 \cdot 10^{-2}$  М и переменной концентрацией щавелевой кислоты (от  $1,0 \cdot 10^{-3}$  до  $1,0 \cdot 10^{-1}$  М) при  $\text{pH}=4,0$ . По методу молярных отношений построена соответствующая графическая зависимость (рис. 3). При соотношении концентрации реагирующих компонентов 3:1 наблюдается резкий излом кривых, после чего они достигают насыщения.



Это свидетельствует об образовании триоксалатного комплекса хрома

$$\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$$

Полученные результаты позволяют судить о состоянии ионов хрома в изученных условиях и могут оказаться полезными при выборе оптимальных способов извлечения его из сточных вод химических предприятий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Инертные гидроксоацетатные комплексы хрома /III/ в уксусноводных растворах/В.В. Пальчевский, А.А. Пендин, Х.М. Якубов и др. – В сб.: Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах. Душанбе, 1972, с. 114.
2. Бодня В.А., Бубело О.Н., Алимарин И.П. Комплексообразование хрома (III) с винной кислотой. – Вестн. Моск. ун-та. Сер. Химия, 1977, 18, №6, с. 714.
3. Новопольцева В.И. Спектрофотометрическое изучение комплексообразования хрома (III) и палладия (II) с некоторыми фталексонами: Сб. науч. тр. Мордовск. Гос. ун-та. – Саранск, 1977, с. 85.
4. Крупенский В.И., Долгая Т.В., Корольков И.И. Определение состава и устойчивости комплекса хрома (III) с ксилозой и глюкозой. – Изв. вузов. Лесной журнал, 1977, 20, № 4, с. 161.
5. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. – М., 1971.
6. Масалович В.М., Мошкарева Г.А. Определение свободной кислоты в хлорном хrome. – В сб.: Методы анализа и контроля производства в химической промышленности. М., 1972, вып. 7, с. 45.
7. Алешечкина А.Е., Масалович В.М. Определение основности хрома (III) в основном бихромате хрома. – Тр. Уральск. НИИУНИХИМ. – Свердловск, 1977, вып. 42, с. 44.
8. Железо-оксалатное комплексообразование в азотнокислых средах/ Л.А. Матусевич, Т.Л. Залевская, А.К. Баев и др. – Химия и химическая технология. Минск, 1980, Вып. 15, с. 51.
9. Davies M.B., Lethbridge J.W. Properties of the Diaquodioxalatochromate (III) Ion. – J. Inorg. nucl. chem. 1975, v. 37, pl 141.