

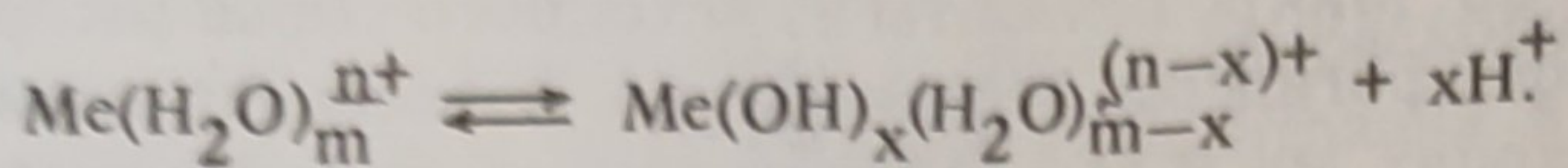
УДК 546.76

Л.А.МАТУСЕВИЧ, канд.хим.наук, доц.,
Т.Л.ЗАЛЕВСКАЯ, канд.хим.наук, доц.,
А.К.БАЕВ, докт.хим.наук, профессор,
Т.Г.ПИЩУЛИНА, ст.инж. (БТИ)

СОСТОЯНИЕ ИОНОВ ХРОМА (III) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Изучением состояния ионов хрома (III) в растворах занимались многие исследователи. Было установлено, что в водных растворах хром (III) образует довольно устойчивые аквакомплексы $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [1,2], способные в присутствии различных лигандов переходить в комплексы другого состава. Однако вследствие инертности аквакомплексов хрома (III) такой переход затруднен: равновесие между отдельными комплексными формами устанавливается очень медленно — до 25–30 дней при 25°C [3]. Причем на скорость

установления равновесия влияет повышение рН раствора, приводящее к потере одного или нескольких протонов с образованием соответствующих гидроксокомплексов:



Как известно, взаимодействие молекул воды с ионами металлов и их соединениями приводит к образованию гидратов, гидроксокомплексов или соединений, приводящих к образованию гидратов, гидроксокомплексов или гидролитических полимеров, возможность полимеризации которых растет с увеличением концентрации растворов. Многие авторы считают, что гидролитические полимеры образуются в достаточно концентрированных растворах (порядка 0,01 – 0,5 М), в то время как в разбавленных растворах (10^{-4} – 10^{-5} М) в основном происходит образование мономерных форм. Однако способность к полимеризации у большинства гидроксокомплексов металлов зависит не только от концентрации ионов металлов и ионов водорода, но и от природы иона металла и аниона среды. Имеющиеся в литературе работы по гидроксильному комплексообразованию хрома (III) относятся, в частности, к мономерным комплексам.

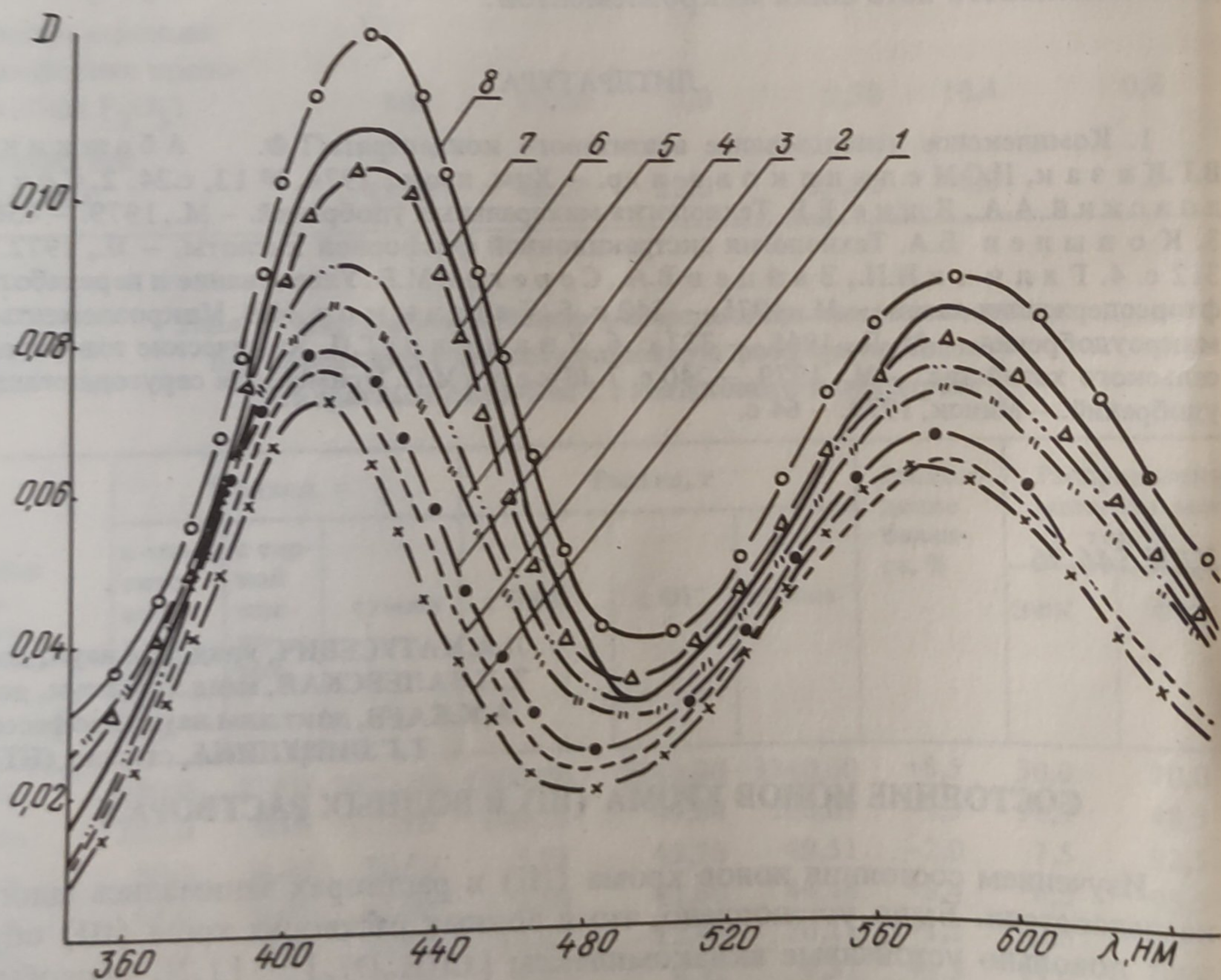


Рис. 1. Спектры поглощения растворов хрома (III):

$C_{\text{Cr}^{3+}} = 5,0 \cdot 10^{-3}$ М; 1 – рН = 2,00; 2 – рН = 2,50; 3 – рН = 3,00; 4 – рН = 3,40;
5 – рН = 3,50; 6 – рН = 3,55; 7 – рН = 3,65; 8 – рН = 3,70.

Настоящая статья в некоторой степени восполняет этот пробел. Она посвящена изучению состояния ионов хрома (III) в слабокислых и нейтральных растворах, установлению области полимеризации гидроксокомплексов.

Нами исследовались растворы $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ с концентрацией $5,0 \cdot 10^{-3}$; $1,0 \cdot 10^{-2}$ и $5,0 \cdot 10^{-2}$ М. Значения рН изменялись от 2,0 до 7,5 с интервалом в 0,5 ед.; ионная сила поддерживалась постоянной с помощью нитрата натрия и составляла 0,5.

Состояние равновесия в исследуемых системах достигалось путем выдерживания растворов при постоянной температуре $22 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение месяца. Выдержанные растворы исследовались с помощью спектрофотометрии и диализа [4]. Измерялось установившееся значение рН состаренных растворов. В случае выпадения осадка последний отделялся от раствора центрифугированием; центрифугат исследовался методом диализа. Как показали результаты исследований (рис. 1,2,3, табл. 1), до 2,50 для всех растворов при их старении рН остается постоянным; не изменяется и положение максимума на спектрофотометрических кривых. Это свидетельствует о том, что в интервале рН = 2,00 ÷ 2,50 Cr (III) находится преимущественно в виде гидратиро-

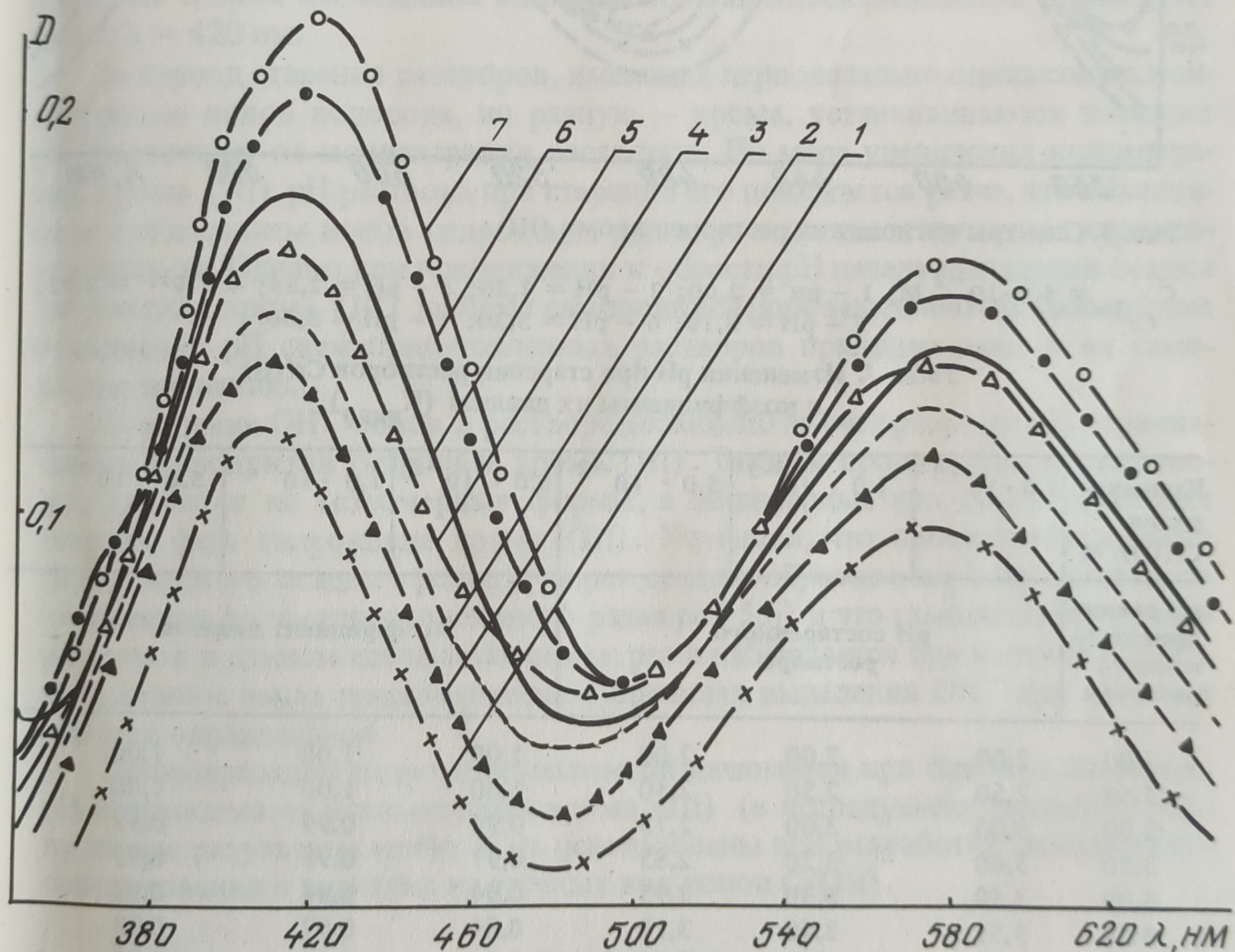


Рис. 2. Спектры поглощения растворов хрома (III) :

$\text{Cr}^{3+} 1,0 \cdot 10^{-2}$ М; 1 - рН = 2,00; 2 - рН = 2,50; 3 - рН = 3,00; 4 - рН = 3,20;
5 - рН = 3,40; 6 - рН = 3,60; 7 - рН = 3,65.

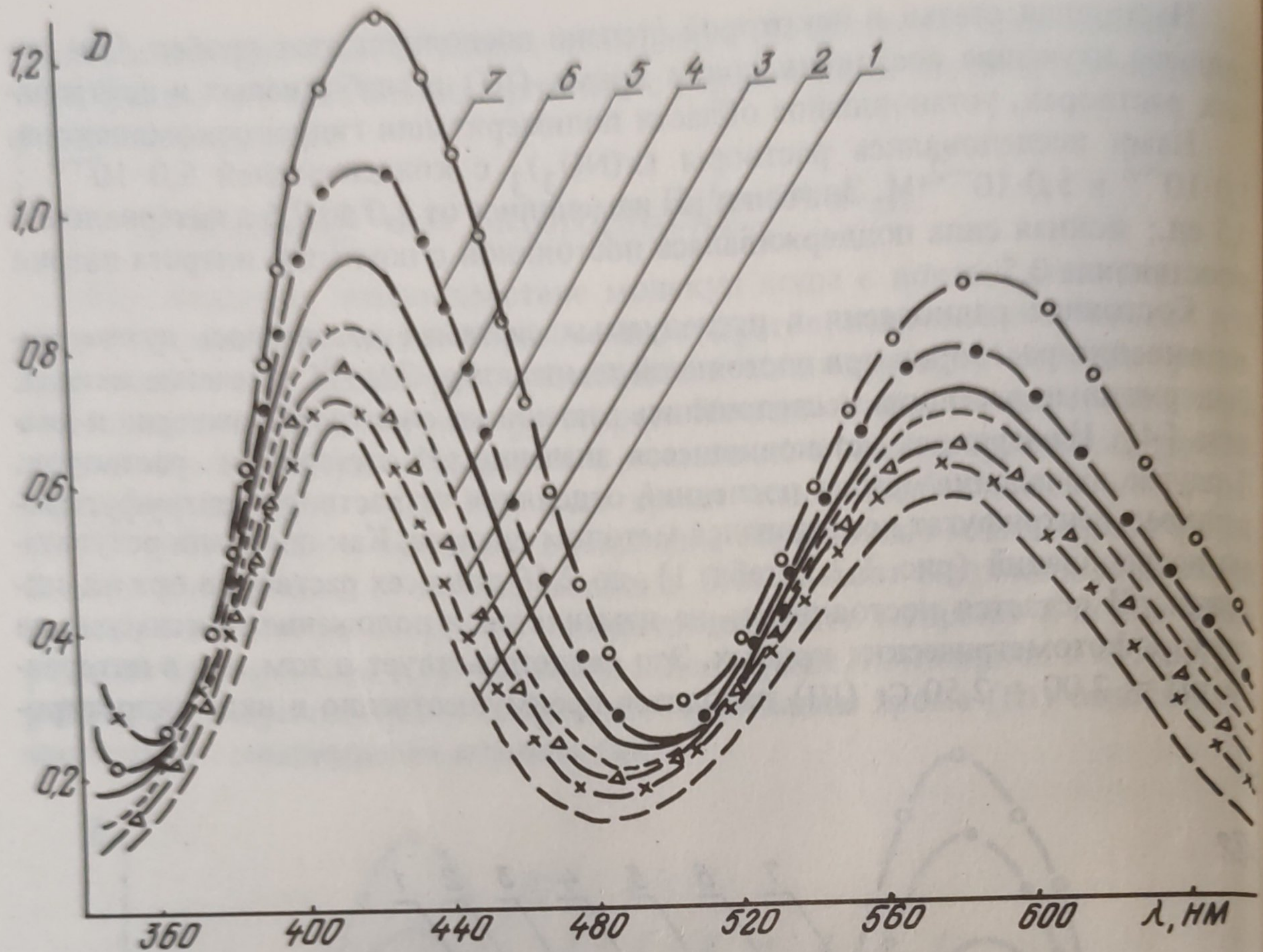


Рис. 3. Спектры поглощения растворов хрома (III) :

$C_{Cr^{3+}} = 5,0 \cdot 10^{-2}$ М; 1 - рН = 2,00; 2 - рН = 2,50; 3 - рН = 2,85; 4 - рН = 2,95; 5 - рН = 3,10; 6 - рН = 3,30; 7 - рН = 3,50.

Табл. 1. Изменения рН при старении растворов Cr(III) и коэффициенты их диализа ($K_{диал}$)

Концентрация Cr(III), М	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$
	рН состаренного раствора			Коэффициент диализа		
рН свежеприготовленного раствора	2,00	2,00	2,00	1,00	1,00	1,00
2,00	2,00	2,00	2,00	1,00	1,00	1,00
2,50	2,50	2,50	2,50	0,99	0,99	0,99
3,00	3,00	3,00	2,75	0,97	0,98	0,99
3,50	3,40	3,20	2,85	0,94	0,94	0,99
4,00	3,50	3,30	2,95	0,84	0,92	0,99
4,50	3,55	3,40	3,10	0,81	0,84	0,92
5,00	3,65	3,60	3,30	0,69	0,80	0,82
5,50	3,70	3,65	3,50	0,56	0,42	0,03
6,00	3,90	4,15	4,50	—	—	—
6,50	6,30	6,20	6,10	—	—	—
7,00	7,15	6,90	6,40	—	—	—
7,50	7,75	7,60	7,40	—	—	—

ванных ионов $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. В растворах с $\text{pH} > 2,50$ при их выдерживании наблюдается изменение первоначальных значений pH , а именно: происходит самоподкисление за счет связывания OH^- -ионов раствора. Кроме того, наблюдаются повышение оптической плотности растворов, сдвиг максимумов поглощения на спектрофотометрических кривых (первого к 420, второго — к 580 нм), что, вероятно, связано с образованием гидроксокомплексов $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$. Это подтверждается наличием изобестической точки при $\lambda = 380$ нм.

При достижении состаренными растворами величины $\text{pH} = 3,50$ коэффициент диализа понижается до значений, меньших 0,90, что характеризует начало полимеризации гидроксокомплексов Cr(III).

В выдержанном растворе с $\text{pH} = 4,50$ начинает выпадать осадок, а в растворе Cr(III) почти полностью находится в виде гидролитических полимеров ($K_{\text{диал}} < 0,1$). При дальнейшем увеличении $\text{pH} > 4,50$ Cr(III) практически полностью выделяется в виде гидроксида хрома (III).

Анализируя ход спектрофотометрических кривых (см. рис. 1,2,3) и измерения величины коэффициента диализа (см. табл. 1), можно предположить, что полоса поглощения полимерных гидроксокомплексов хрома (III) имеет $\lambda = 420$ нм.

За период старения растворов, имеющих первоначально одинаковую концентрацию ионов водорода, но разную — хрома, устанавливаются значения pH , зависящие от концентрации растворов. По мере увеличения концентрации хрома (III) pH раствора при старении его понижается резко, что объясняется связыванием ионов гидроксила раствора в соответствующие гидроксокомплексы. Однако при приближении к области pH начала выпадения осадка гидроксида хрома (III) процесс самоподкисления замедляется. Дальнейшее повышение pH свежеприготовленных растворов приводит даже к их самоподщелачиванию.

Появление OH^- -ионов в растворе возможно за счет разрушения первоначальных продуктов гидролиза хрома (III). Такими продуктами, по-видимому, являются не мономерные формы, а полимерные или самостоятельная твердая фаза гидроксида хрома (III). Учитывая, что процесс образования гидроокисного осадка проходит через стадию образования цепи полимеров от димеров до частиц коллоидного размера [5,6] и что самоподщелачивание растворов в данном исследовании как раз и наблюдается при наличии осадка, высказанное выше предположение о причинах выделения OH^- при старении кажется оправданным.

Полимеризация гидроксокомплексов начинается при близких значениях pH независимо от концентрации хрома (III) (в исследуемых пределах). Полученные результаты могут быть использованы при разработке методов концентрирования и удаления из сточных вод ионов Cr(III).

ЛИТЕРАТУРА

1. Б а с о л о Ф., П и р с о н Р. Механизмы неорганических реакций. — М., 1971. — 592 с.
2. П е р р и н А. Органические аналитические реактивы. — М., 1967. — 407 с.
3. 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, вып. 2, с. 114.

4. Железооксалатное комплексообразование в азотно-кислых средах / Л.А. Матусевич, Т.Л. Залевская, А.К. Баев и др. — В сб.: Химия и хим. технология. Минск, 1980, вып. 15, с. 51.

5. Давыдов Ю.П. К вопросу о коллоидах и радиоколлоидах. — Радиохимия, 1972, 14, № 1, с. 140.

6. Першин А.С. Гидролиз ионов алюминия. — Радиохимия, 1972, 14, № 1, с. 159.