

541  
Д 13

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

УДК 541.572.52:546.623:546.3

Давыдов Дмитрий Юрьевич

**ВЛИЯНИЕ АНИОНОВ НА ГИДРОЛИЗ  $Fe^{3+}$  - И  $Th^{4+}$ -КАТИОНОВ  
С ОБРАЗОВАНИЕМ ПОЛИЯДЕРНЫХ  
ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Специальность – 02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой  
степени кандидата химических наук

Минск – 2000

Работа выполнена в Институте радиозэкологических проблем НАН Б

Научный руководитель – кандидат химических наук,  
ведущий научный сотрудник  
Торопов И.Г.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
академик НАНБ  
Свиридов В.В.

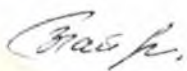
доктор химических наук  
член-корреспондент НАНБ  
Ратько А.И.

Оппонирующая организация – Санкт-Петербургский Государственный  
Технологический Университет, кафедра неорганической химии

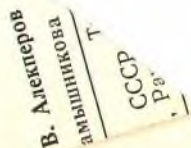
Защита состоится “ 7 ” сентября 2000 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании  
совета по защите диссертаций при Белорусском Государственном  
Технологическом Университете Д 02.08.03. по адресу:  
ул.Свердлова 13а, г.Минск, 220050  
Телефон ученого секретаря совета: 227-43-08

Диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского  
Государственного Технологического Университета.

Послан “ 1 ” июня 2000 г.



Гайлевич С.А.



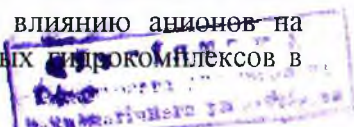
В. Александров  
Александров  
СССР  
Р.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Важность понимания механизма гидролиза металл-ионов определяется большой ролью гидролитических реакций в многочисленных процессах. В ряде работ указывается, что гидролизованные формы поливалентных металл-ионов проявляют повышенную каталитическую активность в самых разнообразных гомогенных и гетерогенных реакциях. Причем в некоторых случаях проявление каталитической активности проходит через максимум при изменении рН раствора, что указывает на различие в каталитической активности отдельных гидроксокомплексов. Сообщается, что в процессах сорбции, ионного обмена, экстракции гидролизованные формы металл-ионов в ряде случаев проявляют повышенную химическую активность. В то же время можно привести работы, в которых показано, что гидролиз металл-ионов приводит к уменьшению их химической активности. Оказывается, что в одной реакции металл-ион в области гидролиза проявляет повышенную химическую активность, а в другой тот же самый металл-ион обнаруживает пониженную химическую активность.

С мощным развитием промышленности исключительно важное значение приобретают вопросы охраны окружающей среды и, в частности, водной среды от попадания вредных веществ. Решение данной проблемы представляется в двух аспектах. Первый – это максимальное снижение концентрации металл-ионов в сбросных растворах от промышленных предприятий. Второй аспект заключается в охране полезных продуктов от попавших в водную среду токсических веществ – тяжелых металлов. Зная физико-химические процессы, определяющие поведение металл-ионов, можно прогнозировать их миграцию, накопление, скорость оседания с взвешенными частицами водной среды. И в том и в другом случае необходимы знания о формах нахождения металл-ионов в водной среде. В связи с этим возникает необходимость углубления исследований гидролитического поведения металл-ионов в растворах. В промышленных стоках одновременно с тяжелыми металлами присутствуют и комплексообразующие анионы – сульфат-, фосфат-, оксалат-анионы и другие. Это обстоятельство предопределяет постановку исследований по влиянию анионов на гидролиз катионов с образованием полиядерных гидроксокомплексов в

169ap



растворах. Чем глубже будут наши знания о составе, структуре, термодинамической и кинетической устойчивости комплексов в растворе, тем эффективнее и целенаправленнее можно использовать их свойства для решения самых разнообразных практических задач и, в частности, для решения задачи по очистке стоков промышленных предприятий от тяжелых металлов.

Связь с крупными научными программами, темами. Настоящая работа является частью исследований, проводимых в Институте Радиэкологических Проблем НАНБ в соответствии с координационным планом на 1996-2000 гг., а также в рамках проекта Фонда Фундаментальных Исследований Республики Беларусь “Физико-химические особенности поведения Th(IV) в водных растворах различного состава” (№ X 94-212), проекта “Use the regularity of chemical behaviour of ferrous salts in aqueous solutions for liquid waste treatment processes” (USA, Livermore National Laboratory B336543), проекта “Highly versatile but sustainable processes for removal of radionuclides from radioactive waste” (IC15-CT98-0202) программы Европейской Комиссии Inco-Copernicus, проекта “Разработка комбинированных методов очистки водной среды от ионов тяжелых металлов” (№ 80646) программы научно-технического сотрудничества между Республикой Беларусь и Украиной.

Цель и задачи исследования. Цель работы состояла в установлении характера влияния ряда комплексообразующих анионов на процесс гидролиза  $Fe^{3+}$  и  $Th^{4+}$ -катионов с образованием полиядерных гидроксокомплексов в растворах.

Объект и предмет исследования. Объектами настоящего исследования являются 3-х валентное железо и 4-х валентный торий. Предмет исследования – продукты реакции гидролитической полимеризации  $Fe^{3+}$  и  $Th^{4+}$ -катионов в водном растворе.

Гипотеза. Влияние комплексообразующих анионов на гидролиз  $Fe^{3+}$  и  $Th^{4+}$ -катионов с образованием полиядерных гидроксокомплексов в растворе может проходить по двум направлениям. Первое – анионы могут вытеснять OH-группы из координационной сферы катионов, образуя ацидокомплексы и, как следствие, предотвращая процесс образования полиядерных комплексов в растворах. Второе – вхождение анионов в координационную сферу катионов наряду с OH-

-ионами может приводить к образованию смешанных анионгидроксикомплексов, которые могут сохранять способность к образованию полиядерных комплексов с включенными в их состав анионами.

Методология и методы проведенного исследования. Разработан методический подход для вскрытия механизма влияния анионов на гидролиз  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Th}^{4+}$  -катионов с образованием полиядерных гидроксикомплексов в растворах. Особенность нашего методического подхода состоит в использовании совокупности физико-химических методов при исследовании каждой стадии гидролиза в присутствии каждого аниона в растворе. В настоящей работе использованы следующие методы: диализ через полупроницаемую мембрану, спектрофотометрия,  $\gamma$ -спектральный анализ, метод радиоактивных индикаторов, центрифугирование, рН-метрическое титрование.

Научная новизна и значимость полученных результатов. Впервые с использованием совокупности физико-химических методов – диализа, спектрофотометрии, центрифугирования, рН-метрического титрования, метода радиоактивных индикаторов – исследовано влияние различных анионов на процесс гидролиза  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Th}^{4+}$ -катионов с образованием полиядерных гидроксикомплексов в растворах. На базе полученных данных впервые разработан метод определения заряда полиядерных гидроксикомплексов, образующихся в растворе. Полученные данные позволяют критически оценить сложившийся в литературе взгляд на процесс гидролитической полимеризации, утверждающий, что при увеличении концентрации металл-иона в растворе происходит образование последовательного ряда полиядерных гидроксикомплексов, начиная с двуядерных комплексов, состав которых предопределен зарядом исходного катиона. Проведенные исследования показали, что характер влияния анионов на процесс гидролиза  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Th}^{4+}$ -катионов с образованием полиядерных гидроксикомплексов в растворе определяется как способностью аниона к комплексообразованию, так и концентрацией аниона в растворе.

Практическая значимость полученных результатов. Знание форм нахождения металл-ионов в водных растворах является исключительно важным для решения целого ряда научно-

технических проблем. Распределение металл-иона по комплексным формам в растворе определяет его поведение во многих физико-химических процессах, таких, например, как сорбция, ионный обмен, жидкостная экстракция, осаждение и соосаждение, диализ, катализ, электролиз, миграция в окружающей среде, биохимических процессах и многих других. В этой связи полученные в работе данные по влиянию комплексообразующих анионов на форму нахождения Fe(III) и Th(IV) в растворе могут быть использованы при разработке технологий для очистки сточных вод промышленных предприятий от тяжелых металлов, переработки жидких радиоактивных отходов, разделения и аналитического определения металл-ионов в промышленных стоках. Полученные данные могут также найти применение при прогнозировании поведения металл-ионов в водах открытых водоемов и вследствие этого при прогнозировании попадания тяжелых металлов и радионуклидов в биологический цикл. Особо важное практическое значение полученные в настоящей работе данные имеют для целенаправленного синтеза катализаторов, использования каталитических свойств гидроксокомплексов, поскольку в многочисленных исследованиях показано, что каждая гидролизованная форма металл-иона обладает различной каталитической активностью.

#### Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. результаты исследования влияния анионов на гидролиз  $Fe^{3+}$ -катионов с образованием полиядерных гидроксокомплексов в растворах;
2. результаты исследования влияния анионов на гидролиз  $Th^{4+}$ -катионов с образованием полиядерных гидроксокомплексов в растворах;
3. разработанный методический подход к определению заряда полиядерных гидроксокомплексов в растворах;
4. установленные физико-химические особенности образования полиядерных гидроксокомплексов в растворах, гидроксидных осадков и псевдоколлоидов металл-ионов (радионуклидов);
5. установленные закономерности влияния исследованных анионов на процесс образования полиядерных гидроксокомплексов металл-ионов в растворах.

Личный вклад соискателя. В диссертационной работе использованы экспериментальные данные, полученные лично

автором и отраженные в совместных с сотрудниками лаборатории ИРЭП НАНБ публикациях.

Апробация результатов диссертации. Результаты работы докладывались на международных научных конференциях WM (Waste Management)'98, March 1-5, Tucson, Arizona, USA 1998 (2 доклада); 13<sup>th</sup> Radiochemical Conference, 19-24 April 1998, Mariánské Lázně – Jashymov, Czech Republic; WM(Waste Management)'00, February 27-March 2, Tucson, Arizona, USA 2000; семинаре МНТЦ, Минск, 17-22 Май 1999; 4 совещаниях по международному проекту 'SUSRAD' (программа INCO-Copernicus).

Опубликованность результатов. По материалам исследований опубликовано 11 научных работ; получен 1 патент. Общее количество страниц опубликованных материалов - 87.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, 4 глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложения. Объем диссертации: 135 страниц, в том числе 31 рисунок, 60 таблиц и 1 приложение. Список используемых литературных источников состоит из 182 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В данной работе было исследовано влияние анионов  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , анионов лимонной и этилентетрауксусной кислот на гидролиз  $\text{Fe}^{3+}$ - и  $\text{Th}^{4+}$ -катионов с образованием полиядерных гидроксокомплексов в растворах. Для исследования были использованы следующие методы: диализ, спектрофотометрия, центрифугирование, рН-метрическое титрование, метод радиоактивных индикаторов, гамма-спектрометрия.

### 1. Влияние $\text{ClO}_4^-$ , $\text{NO}_3^-$ и $\text{Cl}^-$ -анионов на гидролиз $\text{Fe}^{3+}$ -катионов с образованием полиядерных гидроксокомплексов в растворе

Из экспериментальных данных, полученных в настоящей работе, следует, что увеличение концентрации  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{Cl}^-$ -анионов вызывает увеличение доли полиядерных форм  $\text{Fe}_p(\text{OH})_q$  в растворе. Такой результат находится в согласии с литературными данными, в

соответствии с которыми увеличение ионной силы должно приводить к смещению равновесия в сторону образования полиядерных комплексов в растворе.

## 2. Влияние $\text{JO}_3^-$ и $\text{J}^-$ -анионов на гидролиз $\text{Fe}^{3+}$ -катионов с образованием полиядерных гидроксокомплексов в растворе

Из данных представленных на Рис.1 видно, что с появлением в растворе полиядерных форм железа(III) происходит задержание иодат-ионов целлофановым фильтром при диализе. В то же время присутствие  $\text{JO}_3^-$ -анионов не меняет долю полиядерных комплексов в растворе и, согласно данным центрифугирования, не приводит к образованию крупных частиц коллоидного размера. Если йод находится в виде  $\text{I}^-$ -анионов, то он не задерживается полупроницаемой мембраной во всем исследованном интервале концентраций  $10^{-7}$ - $10^{-4}$  моль/л. По-видимому,  $\text{JO}_3^-$ -анион обладает специфической особенностью взаимодействия с полиядерными формами  $\text{Fe(III)}$  в растворе.

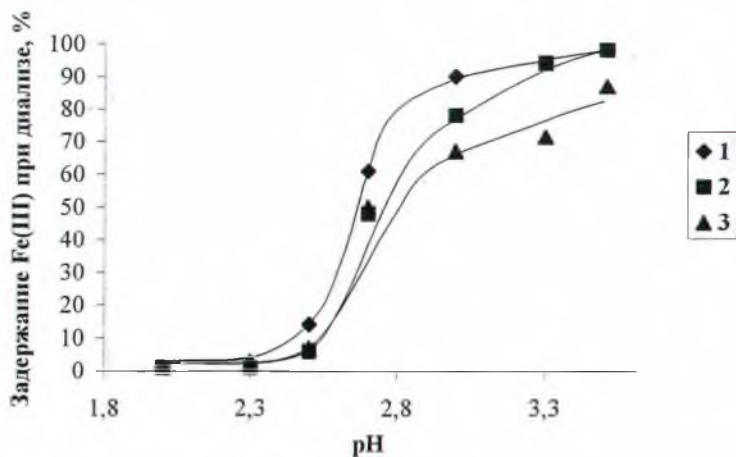


Рис.1. Диализ растворов, содержащих  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{IO}_3^-$ -ионы.  $C(\text{Fe})=10^{-3}$  моль/л;  $C(\text{IO}_3)=10^{-4}$  моль/л. 1 - диализ  $\text{Fe(III)}$  в отсутствии  $\text{IO}_3^-$ -ионов; 2 - диализ  $\text{Fe(III)}$  в присутствии  $\text{IO}_3^-$ -ионов; 3 - диализ  $\text{IO}_3^-$ -ионов в присутствии  $\text{Fe(III)}$

## 3. Влияние $\text{SO}_4^{2-}$ -анионов на гидролиз $\text{Fe}^{3+}$ - и $\text{Th}^{4+}$ -катионов с образованием полиядерных гидроксокомплексов в растворе



Экспериментальные данные по влиянию  $\text{SO}_4^{2-}$ -анионов на образование полиядерных гидроксокомплексов тория в растворе представлены на Рис. 2. Из рисунка видно, что при низких концентрациях ( $<10^{-4}$  моль/л), когда доля  $\text{Th}(\text{SO}_4)^{2+}$ -комплексов в растворе может составлять от 1 до 9 %, сульфат-ионы не оказывают влияния на образование полиядерных комплексов  $\text{Th}_p(\text{OH})_q$ . Возможно, что при малых концентрациях  $\text{SO}_4^{2-}$ -анионы не могут конкурировать с  $\text{OH}^-$ -ионами за места около центрального катиона и процесс полимеризации идет своим путем, за счёт соединения моноядерных гидроксокомплексов  $\text{Th}(\text{OH})_n^{4-n}$ . При этом не исключено, что  $\text{SO}_4^{2-}$ -анионы могут подсоединяться к образовавшимся полиядерным гидроксокомплексам. При увеличении концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$ -анионов, когда доля  $\text{Th}(\text{SO}_4)^{2+}$ -комплексов в растворе находится в интервале 10-50 %, наблюдается образование крупных коллоидных частиц. Вероятно,  $\text{SO}_4^{2-}$ -анионы, присоединяясь к образовавшимся полиядерным гидроксокомплексам  $\text{Th}_p(\text{OH})_q$  вызывают нейтрализацию заряда и, как следствие, образование крупных частиц в растворе, которые осаждаются при центрифугировании. Дальнейшее увеличение концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$ -анионов ( $>10^{-3}$  моль/л) резко уменьшает процесс полимеризации ионов тория в растворе, вплоть до полного прекращения, что, очевидно, связано с тем, что  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионы вытесняют мостиковые  $\text{OH}$ -группы из координационной сферы  $\text{Th}^{4+}$ -катионов.

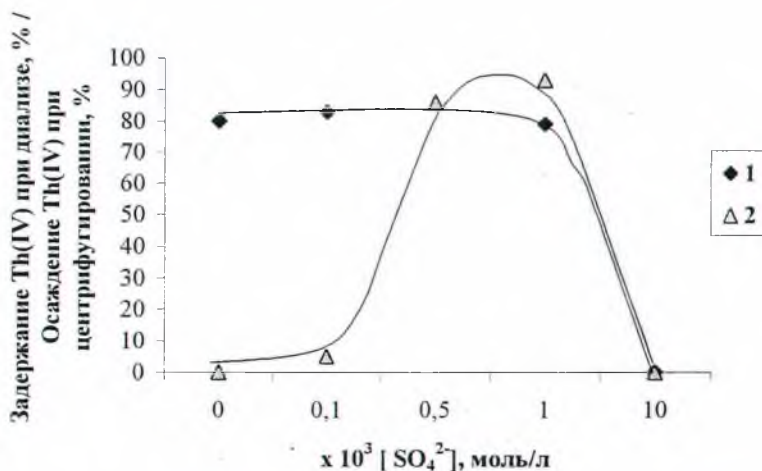


Рис.2. Состояние Th(IV) в растворе. pH 4.2. Концентрация Th(IV) -  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л: 1 - диализ; 2 - центрифугирование

Действие  $\text{SO}_4^{2-}$ -анионов на образование полиядерных гидроксокомплексов  $\text{Fe(III)}$  аналогично их действию на образование полиядерных гидроксокомплексов  $\text{Th(IV)}$ . Так, при невысоких концентрациях ( $< 10^{-4}$  моль/л) присутствие  $\text{SO}_4^{2-}$ -анионов в растворе не влияет на образование полиядерных гидроксокомплексов  $\text{Fe(III)}$ . При повышении концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$ -анионов в интервале  $5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л в растворе наблюдается образование крупных частиц коллоидного размера, осаждающихся при центрифугировании. При дальнейшем повышении концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$ -иона более  $1 \cdot 10^{-1}$  моль/л наблюдается образование лишь моноядерных форм  $\text{Fe(III)}$  в растворе.

#### 4. Влияние $\text{PO}_4^{3-}$ -анионов на гидролиз $\text{Fe}^{3+}$ -катионов с образованием полиядерных гидроксокомплексов в растворе

В первой части данного раздела исследовалось, как влияет присутствие  $\text{PO}_4^{3-}$ -анионов на образование полиядерных гидроксокомплексов  $\text{Fe(III)}$  в растворе. Из данных, полученных методами диализа и центрифугирования (Рис.3) видно, что до определенной концентрации фосфат-ионы не оказывают влияния на процесс образования полиядерных комплексов  $\text{Fe(III)}$  в растворе.

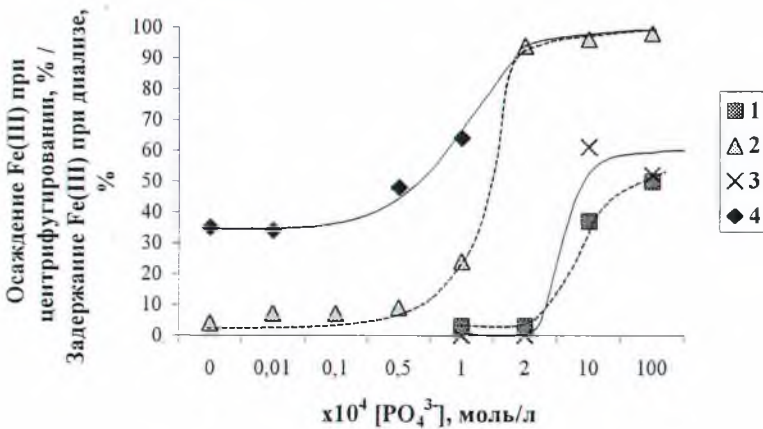


Рис.3. Состояние  $\text{Fe(III)}$  в присутствии  $\text{PO}_4^{3-}$  анионов в растворе.

Концентрация  $\text{Fe(III)}$  -  $10^{-4}$  моль/л. Центрифугирование:

1 - pH 2.2; 2 - pH 3.0; Диализ: 3 - pH 2.2; 4 - pH 3.0

При дальнейшем увеличении концентрации  $\text{PO}_4^{3-}$ -анионов в растворе происходит процесс образования крупных частиц

коллоидного размера, которые оседают при центрифугировании. При этом образование таких частиц происходит и в тех растворах, в которых в отсутствие, либо при малых концентрациях  $\text{PO}_4^{3-}$ -анионов образуются лишь моноядерные комплексы ( $\text{pH} < 2.5$ ). Возможно, в присутствие фосфат-ионов уже на первой стадии гидролиза в растворе образуются смешанные полиядерные фосфатогидроксикомплексы, обладающие повышенной склонностью к полимеризации.

Вторая часть исследований состояла в том, что  $\text{PO}_4^{3-}$ -анионы добавлялись к раствору после того, как в нем образовались полиядерные гидроксикомплексы железа.

Данные, полученные методом радиоактивных индикаторов (Рис.4), показывают, что в присутствии полиядерных гидроксикомплексов  $\text{Fe(III)}$  происходит задержание фосфат-ионов при диализе через целлофановую мембрану. Величина задержания  $\text{Fe(III)}$  остаётся постоянной в интервале концентраций  $\text{PO}_4^{3-}$ -анионов  $10^{-7} - 10^{-5}$  моль/л и затем начинает уменьшаться.

С ростом концентрации  $\text{PO}_4^{3-}$ -анионов в растворе выше  $10^{-5}$  моль/л уменьшается задержание фосфат-ионов при диализе и с этого момента в растворе начинается образование крупных частиц  $\text{Fe(III)}$ , осаждаемых при центрифугировании. А это уже свидетельствует о том, что при этих условиях происходит нейтрализация заряда полиядерных гидроксикомплексов  $\text{Fe}_p(\text{OH})_q$ , в результате чего и образуются крупные частицы коллоидного размера, осаждающиеся при центрифугировании.

5. Влияние анионов шавеливой, лимонной и этилендиаминтетрауксусной кислот на гидролиз  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Th}^{4+}$ -катионов с образованием полиядерных гидроксикомплексов в растворе

Оксалат-, цитрат- и анионы ЭДТА являются сильными комплексообразующими анионами, константы устойчивости которых с  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Th}^{4+}$ -катионами сравнимы (оксалат- и цитрат-ионы) или больше (ЭДТА), чем константы устойчивости гидроксикомплексов  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  и  $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$ . Очевидно поэтому их влияние на образование полиядерных гидроксикомплексов в растворах мало отличается друг от друга. Присутствие этих анионов уменьшает концентрацию полиядерных гидроксикомплексов в растворе. С увеличением концентрации эти анионы способны полностью прекращать реакцию полимеризации  $\text{Fe}^{3+}$ - и  $\text{Th}^{4+}$ -катионов в растворе.

## 6. Определение заряда полиядерных гидроксокомплексов Fe(III) в растворе

Полученные экспериментальные данные по влиянию анионов на гидролиз  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Th}^{4+}$ -катионов с образованием полиядерных гидроксокомплексов в растворе показали, что некоторые анионы присоединяются к полиядерным комплексам в растворе. Следовательно, увеличивая концентрацию аниона в растворе можно нейтрализовать заряд полиядерного комплекса в растворе. По количеству анионов, присоединившихся к полиядерному гидроксокомплексу, можно определить его заряд, поскольку анион, присоединившийся к полиядерному комплексу, будет вести себя как частица не способная проходить через мембрану, проницаемую для ионов. Таким образом, методом диализа можно определить какое количество анионов присоединилось к полиядерным комплексам в растворе. Имея дело с радиоактивными изотопами, входящими в состав исследуемых анионов, мы можем определять содержание анионов в растворе в широком интервале концентраций. О насыщении полиядерных гидроксокомплексов анионами и нейтрализации заряда можно судить по увеличению коэффициента диализа аниона, так как с этого момента концентрация свободного аниона в растворе начнёт увеличиваться. Таким образом, зная количество анионов необходимых для полной нейтрализации полиядерных гидроксокомплексов и долю полиядерных гидроксокомплексов в растворе, можно рассчитать заряд полиядерного гидроксокомплекса:

$$Z_{\text{п}} = \frac{C_{\text{ан}} \cdot \alpha_{\text{ан}} \cdot Z_{\text{ан}}}{1/n \cdot C_{\text{Ме}} \cdot \alpha(\text{Me}_p(\text{OH})_q^{z+})}, \quad (1)$$

где  $C_{\text{ан}}$  – концентрация анионов;  $C_{\text{Ме}}$  – концентрация металла;  $\alpha_{\text{ан}}$  – доля анионов, присоединившегося к полиядерным гидроксокомплексам;  $\alpha(\text{Me}_p(\text{OH})_q^{z+})$  – доля полиядерного комплекса в растворе;  $n$  – число атомов металла в составе полиядерного гидроксокомплекса.

На Рис.4 представлены данные по диализу фосфат-, сульфат-, иодат- и иодид-ионов в присутствии полиядерных гидроксокомплексов Fe(III) в растворе. Предварительными опытами было показано, что в исследованных интервалах pH и концентраций

эти анионы не адсорбируются частицами посторонних примесей коллоидного размера. Кроме того, опыты по диализу растворов фосфат- и иодат-ионов показали, что, когда железо находится только в виде моноядерных гидроксокомплексов в растворе, тогда не наблюдается и задержания анионов целлофановой мембраной. Таким образом, сам факт задержания аниона при диализе свидетельствует о том, что анион подсоединяется именно к полиядерным гидроксокомплексам Fe(III).

Из Рис.4 видно, что иодид-ионы не задерживаются целлофановой мембраной при всех исследованных условиях в растворе. Следовательно, не происходит и подсоединения иодид-ионов к полиядерным комплексам Fe(III). В случае сульфат-ионов полученные данные определенно указывают на то, что эти анионы взаимодействуют с полиядерными комплексами Fe(III) в растворе. Однако, низкие значения задержания  $\text{SO}_4^{2-}$ -анионов при диализе и довольно широкий разброс полученных значений делают невозможным количественную оценку доли  $\text{SO}_4^{2-}$ -анионов, присоединившихся к полиядерным гидроксокомплексам Fe(III) в растворе. Наиболее четкая закономерность взаимодействия анионов с полиядерными гидроксокомплексами железа наблюдается для иодат- и фосфат-ионов.

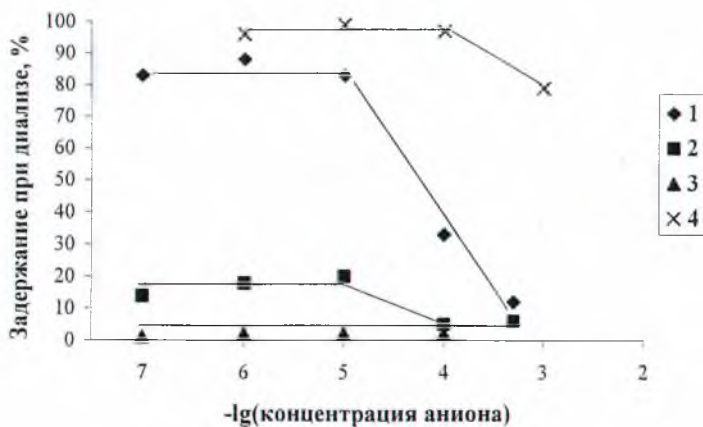


Рис.4. Диализ фосфат-, сульфат-, иодат- и иодид-ионов в присутствии полиядерных гидроксокомплексов железа(III). Концентрация железа  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л: 1 -  $\text{PO}_4^{3-}$ -анион, 2 -  $\text{SO}_4^{2-}$ -анион, 3 -  $\text{I}^-$ -анион; Концентрация железа  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л: 4 -  $\text{IO}_3^-$ -анион

Из Рис.4 видно, что величина “сорбции” иодат- и фосфат-ионов полиядерными комплексами остаётся постоянной (и достаточно высокой) в определенном интервале концентраций анионов и уменьшается при дальнейшем увеличении концентрации. Кроме того, в случае фосфат-иона уменьшение задержания аниона при диализе совпадает с началом образования крупных коллоидных частиц железа, которые оседают при центрифугировании. Оба эти факта, уменьшение процента задержания аниона при диализе и осаждение при центрифугировании, свидетельствуют о том, что заряд полиядерных гидроксокомплексов полностью нейтрализуется присоединившимся анионом.

На основании ранее полученных нами данных допускалось, что при исследованных условиях в растворе образуются только двуядерные гидроксокомплексы. Заряд полиядерного гидроксокомплекса Fe(III), рассчитанный по данным диализа иодат-ионов, равен +0.3. В случае фосфат-ионов рассчитанная величина заряда варьировалась от +0.2 до +0.8 в зависимости от предположения о том какой анион ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  или  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) присоединяется к полиядерному гидроксокомплексу.

#### 7. Закономерности гидролиза металл-ионов с образованием полиядерных гидроксокомплексов в присутствии анионов в растворах

В работе исследовалось влияние анионов образующих комплексы различной устойчивости с  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Th}^{4+}$ -катионами. Оказывается, в зависимости от устойчивости комплексов и от концентрации анионов в растворе характер влияния анионов на процесс полимеризации гидролизованых форм металл-ионов в растворе проявляется по разному. Так, согласно литературным данным и данным, полученным в настоящей работе образование полиядерных гидроксокомплексов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Th}^{4+}$ -катионов протекает одинаково в присутствии  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  или  $\text{Cl}^-$ -анионов в растворе.  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ -анионы при концентрациях  $\leq 10^{-4}$  моль/л также не оказывают заметного влияния на гидролиз  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Th}^{4+}$ -катионов с образованием полиядерных гидроксокомплексов в растворе. В данном случае образование ацидокомплексов или смешанных ацидогидроксокомплексов в растворе вероятно происходит, но их доля от содержания гидроксокомплексов, например  $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ , мала. При увеличении концентрации аниона более  $10^{-3}$  моль/л, когда доля ацидокомплекса,

например  $\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$  комплекса, может составлять более 50% от общего содержания  $\text{Fe}(\text{III})$  в растворе, доля полиядерных комплексов в растворе уменьшается. При повышении концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$ -анионов более  $10^{-1}$  моль/л наблюдается образование лишь мооядерных форм  $\text{Fe}(\text{III})$  в растворе. Механизм действия  $\text{SO}_4^{2-}$  анионов может быть двоякий. Первый – происходит образование сульфатных комплексов  $\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$  в растворе и, поскольку уменьшается доля гидросокомплексов  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , это приводит к уменьшению доли полиядерных комплексов  $\text{Fe}_p(\text{OH})_q$  в растворе. Второй – происходит образование смешанных гидрососульфатных комплексов  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4)$  в растворе. Наличие  $\text{SO}_4^{2-}$ -анионов в координационной сфере  $\text{Fe}^{3+}$ -катиона приводит к потере способности гидролизированных форм к процессу полимеризации и образованию полиядерных комплексов  $\text{Fe}_p(\text{OH})_q$  в растворе.

Дополнительную информацию о процессе гидролиза дают данные по влиянию анионов на состояние микроколичеств металл-ионов (радионуклидов) в растворах. Действие любых анионов проявляется только в том, что их присутствие и увеличение концентрации в растворе смещает рН начала образования псевдоколлоидов в сторону больших значений рН раствора. Это означает, что в присутствии анионов необходима более высокая концентрация  $\text{OH}^-$ -ионов, чтобы образовались гидросокомплексы, способные к специфической адсорбции на частицах геля кремнекислоты в растворе. В данном случае (при микроконцентрациях металл-ионов) гидролизированные формы стремятся присоединиться к посторонним коллоидным частицам. При больших концентрациях металл-ионов, гидролизированные формы стремятся соединиться друг с другом и образовать полиядерные гидросокомплексы в растворе (а затем и гидроксиды). В обоих случаях действие анионов заключается в уменьшении (за счет связывания части катионов в комплекс) эффективной концентрации мооядерных гидросокомплексов, способных или к сорбции, или к процессу полимеризации. Поскольку наблюдается практически полный переход  $\text{Fe}(\text{III})$  (и любого другого металл-иона) в псевдоколлоидное состояние, то это означает, что по видимому, в сорбции принимают участие смешанные ацидогидросокомплексы. Так же и в процессе полимеризации, по видимому, принимают участие смешанные например  $\text{Fe}(\text{OH})_4(\text{SO}_4)_m$ -комплексы, когда

количество ОН-групп в этих комплексах достаточно, чтобы могли образоваться мостиковые ОН-связи между двумя атомами Fe(III).

Действие сильных комплексообразующих анионов –  $C_2O_4^{2-}$ , анионов лимонной и этилендиаминтетрауксусной кислот (ЭДТА) проявляется в том, что уже при низких концентрациях этих анионов прекращается процесс полимеризации металл-ионов в растворе. Данные анионы, способные занимать одновременно два, три и даже четыре координационных места около центрального катиона, вытесняют  $OH^-$  -ионы из координационной сферы катиона и тем самым предотвращают протекание процесса полимеризации.

## 8. Аспекты практического применения полученных в работе результатов

Полученные в работе данные имеют большое практическое значение, в частности, при разработке способа очистки сточных вод промышленных предприятий от тяжелых металлов. Основным источников сточных вод, содержащих большие количества ионов металлов, являются гальванические цеха промышленных предприятий. Помимо тяжелых металлов в таких отходах могут присутствовать различные анионы.

Проведенные исследования показали, что по мере нейтрализации сточных вод форма нахождения, например Fe(III) в присутствии  $SO_4^{2-}$ -анионов, будет изменяться: до pH 1,5 в растворе будут находиться гидратированные катионы  $Fe(H_2O)_6^{3+}$  и сульфатные комплексы  $Fe(SO_4)^+$ , при pH > 1,5 вначале образуются дудерные комплексы  $Fe_2(OH)_x$ , а при pH > 2,5 – полиядерные комплексы, переходящие в коллоидные частицы и далее в гидроксид железа. Разработка эффективной, наиболее экономичной системы очистки сточных вод от ионов металлов предполагает максимальное использование свойств этих форм металл-ионов: растворимости, способности проходить через полупроницаемую мембрану или осаждаться при центрифугировании, повышенной сорбционной способности моноядерных гидролизных форм или каких-либо других свойств.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования сделаны следующие выводы:



1. Экспериментальные данные, полученные с использованием совокупности физико-химических методов исследования – диализ, центрифугирование, метод радиоактивных индикаторов, рН-метрическое титрование позволили классифицировать исследованные анионы по степени и характеру их воздействия на гидролиз  $\text{Fe}^{3+}$ - и  $\text{Th}^{4+}$ -катионов с образованием полиядерных гидроксокомплексов в растворах. Установлено, что анионы  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{I}^-$ , образующие слабые комплексы с  $\text{Fe}^{3+}$ - и  $\text{Th}^{4+}$ -катионами, не оказывают заметного воздействия на гидролитическую полимеризацию этих катионов в растворе. Увеличение ионной силы за счет введения солей этих анионов приводит к увеличению концентрации полиядерных гидроксокомплексов в растворе, что соответствует теоретическим представлениям развитым в литературе.

Влияние  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ -анионов на гидролиз  $\text{Fe}^{3+}$ - и  $\text{Th}^{4+}$ -катионов с образованием полиядерных гидроксокомплексов в значительной степени определяется их концентрацией. При высоких концентрациях ( $\geq 10^{-1}$  моль/л) эти анионы могут препятствовать полимеризации  $\text{Fe}^{3+}$ - и  $\text{Th}^{4+}$ -катионов в растворе.

Влияние  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , цитрат-анионов и анионов ЭДТА определяется их высокой склонностью к комплексообразованию с исследованными катионами. Присутствие даже незначительных концентраций этих анионов уменьшает концентрацию полиядерных гидроксокомплексов в растворе. С увеличением концентрации эти анионы способны полностью прекращать реакцию полимеризации  $\text{Fe}^{3+}$ - и  $\text{Th}^{4+}$ -катионов в растворе. [4-6]

2. Установлено, что  $\text{IO}_3^-$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ -анионы присоединяются к полиядерным гидроксокомплексам  $\text{Fe}_p(\text{OH})_q$  таким образом, что не изменяют гидролитического равновесия в растворе. На основании этого факта в настоящей работе впервые был разработан метод определения заряда полиядерных гидроксокомплексов в растворах. Было показано, что в случае  $\text{Fe}(\text{III})$  заряд, приходящийся на весь полиядерный гидроксокомплекс в растворе, составляет малую величину  $+0.2 - +0.8$  единиц заряда. Полученный результат вносит принципиальные изменения в существующие представления о характере процесса полимеризации гидролизованых катионов в растворе. [2, 3]
3. Сопоставление результатов проведенного исследования по образованию полиядерных гидроксокомплексов в присутствии

комплексообразующих анионов в растворе с литературными данными по образованию гидроксидных осадков, а также с данными по образованию псевдоколлоидов при микроконцентрациях металл-ионов в растворе позволило сделать вывод, что указанные процессы объединяются тем, что влияние анионов проявляется на первой стадии гидролиза – образования мооядерных гидроксокомплексов. И это влияние заключается в образовании смешанных ацидогидроксокомплексов в растворе. Когда концентрация анионов достаточна для того, чтобы в растворе образовывался только ацидокомплекс, в котором отсутствуют ОН-группы, тогда прекращается и процесс полимеризации (образования полиядерных гидроксокомплексов), и процесс образования гидроксидного осадка, и процесс образования псевдоколлоидов металл-ионов в растворах. [4, 11]

4. Результаты проведенного исследования в совокупности с имеющимися в литературе данными по состоянию металл-ионов в растворах различного состава позволили разработать подход к решению практической задачи – очистке стоков промышленных предприятий от тяжелых металлов. Суть разработанного подхода состоит в том, что предлагается максимально использовать физико-химические свойства всех форм, образуемых каждым металл-ионом в растворе, например, способность частиц коллоидного размера осаждаться при центрифугировании, способность полиядерных гидроксокомплексов задерживаться полупроницаемой мембраной, способность мооядерных гидроксокомплексов металл-ионов повышено и специфически сорбироваться таким простым и дешёвым сорбентом как силикагель. [1, 7-12]

#### СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Основы технологии очистки сточных вод промышленных предприятий от металл-ионов. Ю.П.Давыдов, И.И.Лиштван, И.Г.Торопов, Д.Ю.Давыдов, В.Н.Забродский, Н.Е.Прокшин // Природные Ресурсы – 1998. - №1. – с.50-55
2. Application of radioactive anions for determination of polynuclear complexes charge / D.Yu.Davydov, N.E.Prokshin, I.G.Toropov,

- Yu.P.Davydov // *Czechoslovak Journal of Physics*. – 1999. – Vol.49, Suppl. S1. – p.909-914.
3. Определение заряда полиядерных гидроксокомплексов Fe(III) в растворе / Ю.П.Давыдов, Н.Е.Прокшин, И.Г.Торопов, Д.Ю.Давыдов // *ЖНХ*. – 1999. – Т.44. - №7. – с.1115-1119.
  4. Давыдов Д.Ю. Влияние анионов на гидролиз Fe<sup>3+</sup>-катионов с образованием полиядерных гидроксокомплексов в растворах. – Минск, 2000. - 24с. – (Препринт / Институт радиозэкологических проблем НАН Б; ИРЭП-28).Торопов И.Г., Давыдов Д.Ю., Торопова В.В.
  5. Влияние анионов серной, лимонной и этилендиаминтетрауксусной кислот на гидролиз Th<sup>4+</sup>-катионов с образованием полиядерных гидроксокомплексов в растворах. – Минск, 2000. - 16с. – (Препринт / Институт радиозэкологических проблем НАН Б; ИРЭП-29).
  6. The state of Th(IV) in solution of EDTA. I.G. Toropov, Yu.P.Davydov, V.V.Toropova, V.M.Efremkov, V.M.Satcukevich, D.Yu.Davydov // *Nuclear and Hazardous waste Management: Proceedings of the international topical meeting / SPECTRUM 96*. - Seattle, Washington, USA, August 18-23. 1996 – Vol.1. – p.123-126.
  7. Davydov D.Yu. Toropov I.G., Efremkov V.M. The data on radionuclide forms in solution as a basis for development of methods for liquid radioactive waste treatment // *WM'98: Proceedings of the conference, Tucson, Arizona, March 1-5 1998*. – p.189-192.
  8. Use of the regularity of chemical behaviour of ferrous salts in aqueous solutions for liquid waste treatment processes / I.G.Toropov, V.V.Toropova, Yu.P.Davydov, A.G.Grebenkov, M.N.Ridley, K.M.Efimov, L.M.Zemskova, D.Yu.Davydov // *WM'98: Proceedings of the conference, Tucson, Arizona, March 1-5 1998*. – p.364-366.
  9. Development of combined methods for liquid radioactive waste treatment on the basis of data on radionuclide forms in solution / D.Yu.Davydov, I.G.Toropov, V.N.Zabrodsky, N.E.Prokshin, V.M.Efremkov // *13<sup>th</sup> Radiochemical Conference: Proceedings, Marianske Lazne-Jashimov, Czech Republic, 19-24 April 1998* – p.76-77.
  10. Development and test of technology for treatment of liquid radioactive waste containing organic matter / D.Yu.Davydov, Yu.P.Davydov, I.G.Toropov, V.E.Vyatkin // *ISTC seminar: Proceedings, Minsk, 17-22 May 1999* – т.1. - с.170-173.

11. Development of combined technological approach for treatment of radioactive waste containing organic substances / D.Yu.Davydov, V.E.Vyatkin, I.G.Toropov, K.M.Efimov, V.M.Efremenkov // WM'00: Proceedings of the conference, Tucson, Arizona, February 27-March 2 2000. – p.290-295.
12. Пат. С1 ВУ, G 21F 9/04. Способ обезвреживания жидких радиоактивных отходов / Торопов И.Г., Давыдов Ю.П., Торопова В.В., Сацукевич В.М., Давыдов Д.Ю., Терещенко М.И., Жуйко Н.Н. - №2651; Заявл. 07.15.96; Оpubл. 03.30.99

## РЕЗЮМЕ

Давыдов Дмитрий Юрьевич

Влияние анионов на гидролиз  $\text{Fe}^{3+}$ - и  $\text{Th}^{4+}$ -катионов с образованием полиядерных гидроксокомплексов в водных растворах

Ключевые слова: гидролиз, металл-ионы, полимеризация, комплексообразование, гидроксокомплексы, анионы, гидроксид

Объектами настоящего исследования являются 3-х валентное железо и 4-х валентный торий. Предмет исследования – продукты реакции гидролитической полимеризации  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Th}^{4+}$ -катионов в водном растворе.

Цель работы состояла в установлении общих закономерностей влияния ряда комплексообразующих анионов на процесс гидролиза многозарядных катионов с образованием полиядерных гидроксокомплексов в растворах.

С использованием совокупности физико-химических методов – диализ, спектрофотометрия, центрифугирование, рН-метрия, метод радиоактивных индикаторов, гамма-спектрометрия – исследовано влияние целого ряда анионов –  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{JO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , цитрат, ЭДТА – на гидролиз  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Th}^{4+}$ -катионов с образованием полиядерных гидроксокомплексов в растворах. Показано, что действие перечисленных анионов на гидролиз катионов зависит от их концентрации и способности образовывать комплексные соединения с катионами.

Установлено, что  $\text{IO}_3^-$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ -анионы присоединяются к полиядерным гидроксокомплексам  $\text{Fe}_p(\text{OH})_q$  таким образом, что не изменяют гидролитического равновесия в растворе. На основании этого факта в настоящей работе впервые был разработан метод определения заряда полиядерных гидроксокомплексов в растворах. Было показано, что в случае  $\text{Fe}(\text{III})$  заряд, приходящийся на весь полиядерный гидроксокомплекс в растворе, составляет малую величину +0.2 - +0.8 единиц заряда.

Результаты проведенного исследования в совокупности с имеющимися в литературе данными по состоянию металл-ионов в растворах различного состава позволили разработать подход к решению практической задачи – очистке стоков промышленных предприятий от тяжелых металлов. Суть разработанного подхода состоит в том, что предлагается максимально использовать физико-химические свойства всех форм металл-ионов в растворе.

## РЭЗЮМЭ

Давыдау Дзмітрый Юр'евіч

Уплыу аніёнаў на гідроліз  $\text{Fe}^{3+}$ - і  $\text{Th}^{4+}$ -катыёнаў з утварэннем  
поліядзерных гідраксакомплексаў у водных растворахКлючавыя словы: гідроліз, метал-іёны, полімерызацыя,  
гідраксакомплексы, аніёны, гідроксід

Аб'ектамі даследавання даследавання з'яўляюцца 3-х валентнае жалеза і 4-х валентны торый. Прадмет даследавання – прадукты рэакцыі гідралітычнай полімерызацыі  $\text{Fe}^{3+}$ - і  $\text{Th}^{4+}$ -катыёнаў у водных растворах.

Цэль работы заключалася ў устанавленні агульных заканамернасцяў уплыву рада комплексаўтвараючых аніёнаў на працэс гідроліза шматзарядных катыёнаў з утварэннем поліядзерных гідраксакомплексаў у растворах.

З выкарыстаннем сукупнасці фізіка-хімічных метадаў – дыяліз, спектрафатаметрыя, цэнтрыфугаванне, метады радыяактыўных індикатараў, гама-спектраметрыя – даследаван уплыў цэлага рада аніёнаў -  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{JO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , цытрат, ЭДТА - на гідроліз  $\text{Fe}^{3+}$ - і  $\text{Th}^{4+}$ -катыёнаў з утварэннем поліядзерных гідраксакомплексаў у растворах. Паказана, што уздзеянне пералічаных аніёнаў на гідроліз катыёнаў залежыць ад іх канцынтрацыі і здольнасці утвараць комплексныя злучэнні з катыёнамі.

Выяўлена, што  $\text{IO}_3^-$  і  $\text{PO}_4^{3-}$ -аніёны далучаюцца да поліядзерных гідраксакомплексаў такім чынам што не мяняюць гідралітычнай раўнавагі ў растворах. На падставе гэтага факта ў даследнай рабоце ў першыню быў распрацаваны метады вызначэння зарада поліядзерных гідраксакомплексаў у растворах. Была паказана, што ў выпадку  $\text{Fe(III)}$  зарады ўсяго поліядзернага комплексу ў растворах складае невялікую вялічыню  $+0.2 - +0.8$  адзінак зарада.

Вынікі праведзенага даследавання ў сукупнасці з існуючымі ў літаратуры данымі аб знаходжанні метал-іёнаў у растворах рознага саставу дазволілі распрацаваць падыход да рашэння практычнай задачы – ачысткі стокаў прамысловых прадпрыемстваў ад цяжкіх металаў. Сутнасць распрацаванага падыхода заключаецца ў тым, што прапануваецца максімальна выкарыстоўваць фізіка-хімічныя уласцівасці ўсіх форм метал-іёнаў у растворах.

## RESUME

Dmitri Davydov

Effect of anions on  $\text{Fe}^{3+}$ - and  $\text{Th}^{4+}$ -cations hydrolysis with formation of polynuclear hydroxocomplexes in aqueous solution

Key words: hydrolysis, metal ions, polymerization, complexation, hydroxocomplexes, anions, hydroxide

The objects of this study are 3-valent iron and 4-valent thorium. The subject of investigation – the products of reaction of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Th}^{4+}$ -cations hydrolytic polymerization in aqueous solution.

The aim of research is to determine regularities of complexing anions influence on the process of multicharged cations hydrolysis with formation of polynuclear hydroxocomplexes in solution.

Effect of a series of anions -  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{JO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , citrate, EDTA – on hydrolysis of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Th}^{4+}$ -cations with formation of polynuclear hydroxocomplexes in solution was investigated applying a set of physico-chemical methods – dialysis, spectrophotometry, centrifugation, pH-metric titration, radioactive indicators method, gamma-spectroscopy. It has been shown that the effect of the above anions on hydrolysis of cations depends on their concentration and ability to form complex compounds with cations.

It was found that  $\text{IO}_3^-$  and  $\text{PO}_4^{3-}$ -anions can join polynuclear hydroxocomplex  $\text{Fe}_p(\text{OH})_q$  such way that it does not alter hydrolytic equilibrium in solution. Based on this fact, the method for determination of polynuclear hydroxocomplexes charge in solution has been developed for the first time. Application of this method showed that, in the case of  $\text{Fe(III)}$ , the charge of polynuclear hydroxocomplex in solution is a low value - +0.2 - +0.8.

The results of the study together with the data available in the literature were used as a basis for development of a technological approach for cleaning up aqueous waste of industrial enterprises from heavy metals. The essence of this approach is to maximally use the physico-chemical properties of various species, in the form of which metal ions can be present in solution.