

НЕОРГАНІЧНА, АНАЛІТИЧНА ТА ФІЗИЧНА ХІМІЯ

Н. И. Дроздова, К. В. Сташук, В. В. Суховеев*

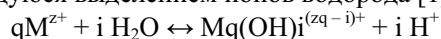
Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины
*Нежинский государственный университет имени Николая Гоголя

УДК 546.74:546.72:542.93

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
ГИДРОКСОКОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ НИКЕЛЯ В
МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРАХ СОСТАВА Ni^{2+} - Fe^{3+} - NO_3^- - H_2O

Системные исследования гидроксильного комплексообразования открывают новые возможности изучения процессов сорбции ионов металлов природными объектами, миграции и накопления катионов металлов в донных отложениях, образования гидроксокомплексных форм в поверхностных и природных водах. В настоящее время большое внимание уделяется изучению процессов гидроксокомплексобразования различных d-металлов в растворах, для многих из них построены диаграммы распределения гидроксокомплексов в зависимости от pH среды, установлены константы гидролиза. Однако процесс гидроксокомплексобразования ионов никеля в поликомпонентных растворах до конца не изучен. Это связано с тем, что процесс гидролиза усложняется склонностью ионов никеля к образованию смешанолигандных комплексов, а также к участию данных комплексов в кислотно-основных равновесиях.

По своей природе гидролиз ионов металлов представляет собой реакцию между водой и катионами металла, сопровождающуюся выделением ионов водорода [1]:



Данный процесс приводит к образованию гидратов, гидроксокомплексов или гидролитических полимеров. Как правило, гидролиз многовалентных катионов протекает ступенчато с последовательным образованием гидролитических продуктов, вплоть до труднорастворимой гидроксиды, и возможной их полимеризацией на любой ступени реакции.

Таким образом, при изучении процессов гидролиза наблюдается широкий набор гидролитических форм, идентификация которых представляет собой довольно сложную задачу [2].

Мало изученным в силу сложности и трудоемкости остается вопрос гидроксокомплексобразования при низких значениях ионной силы и концентрации ионов в растворе. На это указывается и в работах авторов, таких как Назаренко В. А., Антонович В. П., Давыдов Ю. П. и др. [1, 3]. Решение данной проблемы обеспечивает расширение области теоретических представлений о процессах, происходящих в природных системах, ключевым звеном в которых являются процессы гидроксокомплексобразования.

Цель работы – потенциометрическое исследование процессов гидроксокомплексобразования и установление областей устойчивого существования гидролизных форм ионов в модельных растворах состава Ni^{2+} - Fe^{3+} - NO_3^- - H_2O .

Экспериментальная часть. Объектом исследования являлись растворы с концентрацией ионов Ni^{2+} 10^{-1} – 10^{-4} М и ионной силой от 0.1 до 1. Для подавления процессов гидролиза к исходным растворам добавляли HNO_3 конц. Ионную силу поддерживали с использованием растворов $NaNO_3$.

Исследования проводились методом потенциометрического титрования с использованием рН-метра марки рН-150 (точность измерения составила 0.05 ед. рН) при постоянной температуре $25 \pm 1^\circ C$. На основании полученных экспериментальных данных были построены кривые потенциометрического титрования. Исследования, представленные в работе [5] указывают, что такие кривые адекватно отражают состояния системы в зависимости от значений рН и соотношения $[OH^-]/[Me^{n+}]$ не только в первые минуты после прибавления щелочи, но и в состоянии равновесия. По кривым титрования с большой долей вероятности можно судить о равновесном поведении ионов металлов в водных растворах. Точки эквивалентности на кривых отвечают критическим точкам, отделяющим одну область устойчивого поведения системы от другой подобной области. Плато связаны с буферными свойствами систем.

Результаты и их обсуждение. В результате исследования определены области доминирования моно- и дигидроксоформ ионов Ni^{2+} в модельных растворах с концентрацией 10^{-1} – 10^{-4} М. Зоной устойчивого существования формы $NiOH^+$ является область рН 8.18-8.25; $Ni(OH)_2$ – рН 9.85-9.94

(рис. 1). При низких значениях концентраций ионов в растворе 10^{-3} – 10^{-4} М установлена возможность образования полиядерных гидроксоформ $n[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ni}-\text{OH}-\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$.

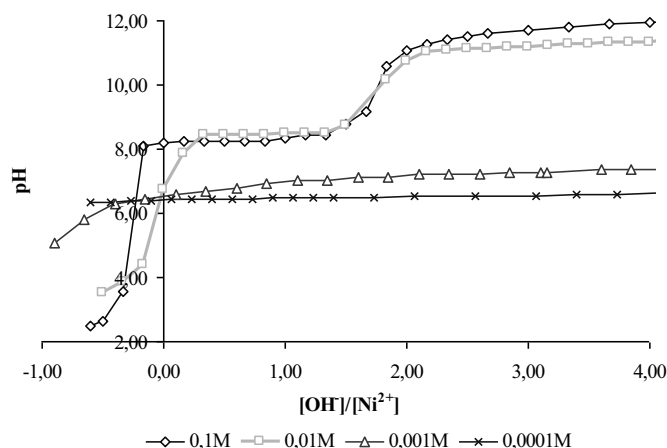


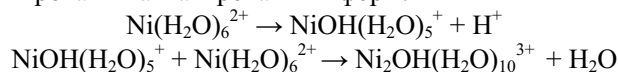
Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования растворов $\text{Ni}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ ($I=0.1$)

При титровании модельного раствора $\text{Ni}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ ($C_M=0.1\text{M}$; $I=0.1$) наблюдается два скачка титрования. Первый скачок титрования в интервале $[\text{OH}^-]/[\text{Ni}^{2+}] = 0.83 - 1.17$ и $\text{pH} 8.25 - 8.43$ соответствует нейтрализации свободной азотной кислоты и образованию моногидроксикомплексов NiOH^+ с точкой эквивалентности при соотношении $[\text{OH}^-]/[\text{Ni}^{2+}] = 1.00$ и $\text{pH} 8.25$. Начало осаждения ионов никеля в виде гидроксо соединений отмечается при значениях $\text{pH} 6.7 - 8.2$ в интервале концентраций $0.01\text{-}1\text{M}$ [6]. Плато в интервале $[\text{OH}^-]/[\text{Ni}^{2+}] = 1.17 - 1.33$ и $\text{pH} 8.44$ связано с буферным поведением системы в основном за счет моногидроксикомплексов никеля.

Второй скачок титрования наблюдается в интервале $[\text{OH}^-]/[\text{Ni}^{2+}] = 1.33 - 2.17$ и $\text{pH} 8.44 - 11.28$ с точкой эквивалентности при $[\text{OH}^-]/[\text{Ni}^{2+}] = 1.78$ и $\text{pH} 9.88$, что соответствует образованию и осаждению никеля в виде $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [7]. Полное осаждение ионов никеля достигается при $\text{pH} = 9.5$, остаточная концентрация составляет менее 10^{-5} М [6].

При титровании модельного раствора $\text{Ni}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ ($C_M=0.01\text{M}$; $I=0.1$) наблюдается один скачок титрования. Плато в интервале $[\text{OH}^-]/[\text{Ni}^{2+}] = 0.33 - 1.59$ связано с нейтрализацией свободной кислоты и буферным поведением системы за счет образования моногидроксикомплексов никеля NiOH^+ . Скачок титрования в интервале $[\text{OH}^-]/[\text{Ni}^{2+}] = 1.59 - 2.23$ и $\text{pH} 8.49 - 11.03$, с точкой эквивалентности при $[\text{OH}^-]/[\text{Ni}^{2+}] = 1.76$ и $\text{pH} 9.94$ соответствует началу образования и осаждения никеля в виде $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

При титровании модельного раствора в системе $\text{Ni}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ ($C_M=0.001\text{M}$; $I=0.1$) наблюдается один скачок, соответствующий нейтрализации свободной кислоты с дальнейшим выходом на плато. Последующее добавление значительных количеств щелочи практически не изменяет величину pH раствора вплоть до соотношения $[\text{OH}^-]/[\text{Ni}^{2+}] = 3$. В данном случае идет процесс полиядерного гидроксокомплексообразования. Известно, что в сильно разбавленных растворах процесс полиядерного гидроксокомплексообразования играет значительную роль [8, 9]. В образовании полиядерных частиц, как правило, участвуют моноядерные гидроксокомплексы, образующиеся при депротонировании аквакомплексов:



Это приводит к снижению величины pH среды. Как правило, полиядерные формы являются доминирующими частицами в растворе в области pH соответствующей началу выпадения осадков гидроксидов, этим и объясняется выход на плато с незначительным изменением величины pH среды. Необходимо отметить и тот факт, что процесс образования полиядерных частиц идет медленно, это связано с ориентацией моноядерных гидроксоформ в пространстве и удалении молекул воды из координационной сферы аквакомплекса [10].

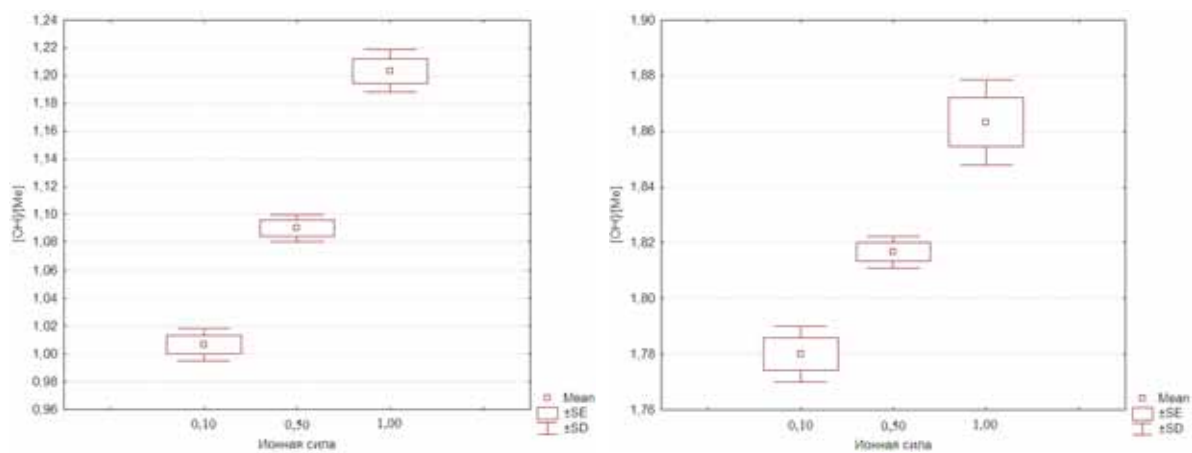
При титровании модельного раствора в системе $\text{Ni}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ ($C_M=0.0001\text{M}$; $I=0.1$) наблюдается устойчивое плато, обусловленное образованием полиядерных гидроксоформ.

Нами осуществлялась проверка гипотезы о влиянии ионной силы растворов на процессы гидроксокомплексообразования. Исследования проводились в диапазоне ионных сил, близких по значениям к природным растворам ($0.1 - 1.0$).

При изучении влияния ионной силы на процессы гидроксокомплексобразования использовался не весь массив данных, а параметры отдельных точек, соответствующих определенной фазе образования гидроксокомплексов. В качестве данных сравнения использовались значения $[\text{OH}^-]/[\text{Me}^{n+}]$. Данные обрабатывались при помощи программы Statistica 6.0 и табличного процессора MS Excel (однофакторный дисперсионный анализ).

В результате проведенного исследования достоверно установлено влияние значений ионной силы на процессы гидроксокомплексобразования ионов в растворе, что отражается на характере кривых потенциометрического титрования. Это объясняется тем, что находящиеся в растворе ионы располагаются не диффузно, а определенным образом – каждый ион окружается атмосферой из ионов с противоположно заряженным знаком. Отсюда следует, что при увеличении ионной силы вокруг каждого иона образуется более плотная оболочка из противоионов, поэтому контакт гидроксид-ионов и ионов металлов затрудняется, возрастает вероятность конкурирующего комплексобразования между лигандами и ионами-комплексобразователями.

Ионная сила вносит свой вклад в процессы гидроксокомплексобразования ионов в растворе, а именно, при увеличении ионной силы отмечали возрастание отношения $[\text{OH}^-]/[\text{Me}^{n+}]$. Следовательно, при увеличении ионной силы для достижения одного и того же эффекта (образования устойчивой формы гидроксокомплексов металлов при определенном значении pH) необходимо увеличить объем затраченной щелочи (рис. 2).



а) Образование NiOH^+

б) Образование $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Рис. 2. Графическая интерпретация результатов однофакторного дисперсионного анализа (на примере раствора с концентрацией ионов никеля 0,1М).

Таким образом, подтверждена рабочая гипотеза о влиянии ионной силы в исследуемом диапазоне 0.1 – 1.0 и на процессы гидроксокомплексобразования.

Для исследования процессов гидроксокомплексобразования ионов никеля в бинарных системах в качестве сопутствующего катиона были выбраны ионы Fe^{3+} , широко представленные в природных и технических водах, почвенных растворах и минералах.

На интегральной кривой титрования при соотношении катионов никеля и железа 1/1 ($C_{\text{Fe}}=0.1\text{M}$; $C_{\text{Ni}}=0.1\text{M}$; $I=0.1$) наблюдается три скачка титрования (рис. 3). Первый в интервале $[\text{OH}^-]/[\text{Me}^{n+}] = 0.35-0.60$ и pH 3.75-3.90, с точкой эквивалентности при $[\text{OH}^-]/[\text{Me}^{n+}] = 0.50$ и pH 3.79 соответствует нейтрализации избытка кислоты и образованию моногидроксокомплексов FeOH^{2+} . Плато в интервале $[\text{OH}^-]/[\text{Me}^{n+}] = 0.60-0.82$ и pH 3.90-4.00, связано с буферным поведением системы за счет моногидроксокомплексов железа.

Второй скачок в интервале $[\text{OH}^-]/[\text{Me}^{n+}] = 0.82-1.32$ и pH 4.00-7.21 с точкой эквивалентности при $[\text{OH}^-]/[\text{Me}^{n+}] = 0.98$ и pH 5.75 соответствует образованию гидроксодимеров железа $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}]^{4+}$. В данной области возможно образование гетероядерных гидроксокомплексов за счет включения ионов никеля в состав гидроксидных форм $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Ni}]^{3+}$ [11]. Плато в интервале $[\text{OH}^-]/[\text{Me}^{n+}] = 1.32-1.98$ и pH 7.21-8.05, связано с буферным поведением системы за счет моногидроксокомплексов никеля.

Третий скачок наблюдается в интервале $[\text{OH}^-]/[\text{Me}^{n+}] = 1.98-2.33$ и pH 8.05-10.11, с точкой эквивалентности при $[\text{OH}^-]/[\text{Me}^{n+}] = 2.11$ и pH 9.10. В данных условиях все ионы железа находятся в связанном состоянии, поэтому скачок обусловлен образованием устойчивой формы $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

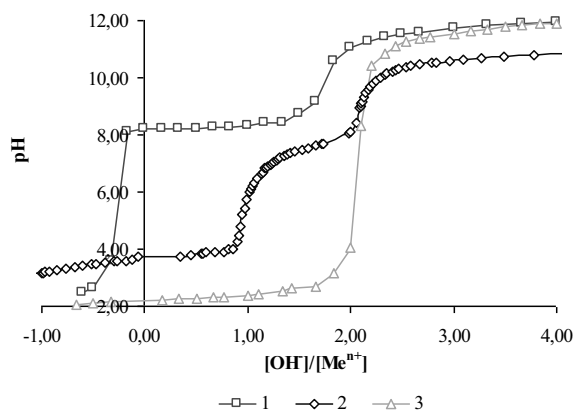


Рис. 3. Интегральная кривая титрования растворов $Ni^{2+} - NO_3^- - H_2O$ (1), $Ni^{2+} - Fe^{3+} - NO_3^- - H_2O$ (2), $Fe^{3+} - NO_3^- - H_2O$ (3) (соотношение концентрации катионов $Ni^{2+} : Fe^{3+} = 1:1$, $C_{Me} = 0.1M$, $I = 0.1$).

При титровании модельного раствора при соотношении катионов никеля и железа 1/10 в системе $Ni^{2+} - Fe^{3+} - NO_3^- - H_2O$ наблюдается 2 скачка титрования (рис. 4). Плато в интервале $[OH^-]/[Me^{n+}] = 0.00 - 1.18$ и pH 3.65-4.00 соответствует нейтрализации избытка кислоты и образованию моногидроксикомплексов $FeOH^{2+}$.

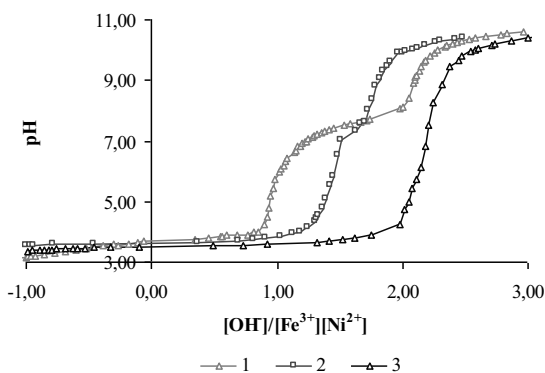


Рис. 4. Интегральные кривые титрования бинарных растворов состава $Ni^{2+} - Fe^{3+} - NO_3^- - H_2O$ ($Ni^{2+}/Fe^{3+} = 1/1$ (1), $Ni^{2+}/Fe^{3+} = 1/10$ (2), $Ni^{2+}/Fe^{3+} = 1/100$ (3)).

Первый скачок в интервале $[OH^-]/[Me^{n+}] = 1.18 - 1.52$ и pH 4.00-7.04, с точкой эквивалентности при соотношении $[OH^-]/[Me^{n+}] = 1.4$ и pH 5.37 соответствует образованию гидроксодимеров железа $[Fe(OH)_2Fe]^{4+}$. Плато в интервале соотношений $[OH^-]/[Me^{n+}] = 1.52 - 1.64$ и pH 7.04-7.30 связано с буферным поведением системы за счет моногидроксиформ ионов никеля, при этом размеры плато сокращаются, что связано с уменьшением количества ионов никеля в растворе. Второй скачок в интервале $[OH^-]/[Me^{n+}] = 1.64 - 1.91$ и pH 7.30-9.59, с точкой эквивалентности при $[OH^-]/[Me^{n+}] = 1.75$ и pH 8.62 соответствует образованию устойчивой формы $Ni(OH)_2$.

При титровании модельного раствора с соотношением катионов никеля и железа 1/100 ход кривой титрования схож с таковым в модельных растворах железа, т.е. в данном случае проявляются индивидуальные свойства катионов железа, что связано, в первую очередь, с небольшой концентрацией ионов никеля в растворе. По-видимому, катионы никеля адсорбируются на поверхности, образующихся гидроксокомплексов железа.

Плато в интервале $[OH^-]/[Me^{n+}] = 0.00 - 1.98$ и pH 3.52-4.26 соответствует нейтрализации избытка кислоты и образованию моногидроксикомплексов $FeOH^{2+}$, на данном этапе происходит образование более сложных полимерных структур гидроксидов железа.

Для кривой характерен один скачок титрования в интервале $[OH^-]/[Me^{n+}] = 1.98 - 2.44$ и pH 4.26-9.67, с точкой эквивалентности при $[OH^-]/[Me^{n+}] = 2.18$ и pH 7.1. Дальнейший выход на плато соответствует области образования устойчивой гидроксоформы $Fe(OH)_3$.

Таким образом, нами установлены области доминирования гидроксоформ ионов никеля в растворах с концентрацией $10^{-1} - 10^{-4}$ М и ионной силой от 0.1 до 1. Зоной устойчивого существования моногидроксиформы $NiOH^+$ является область pH 8.18-8.25, дигидроксиформы $Ni(OH)_2$ – область pH 9.85-9.94. При низких значениях концентраций ионов никеля в растворе $10^{-3} - 10^{-4}$ М установлена возможность образования полиядерных гидроксоформ $[(H_2O)_4Ni-OH-Ni(H_2O)_4]_n^{3+}$

Статистический анализ подтвердил достоверное влияние ионной силы на уровне 1.0; 0.5 и 0.1 на параметры гидроксокомплексообразования при уровне значимости $p < 0.05$.

Исследование бинарных систем при соотношении ионов никеля и железа 1/1, 1/10 указывает на наличие взаимного влияния катионов на процессы гидроксокомплексообразования. Это свидетельствует о возможности образования гетероядерных форм состава $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Ni}]^{3+}$.

Полученные результаты могут быть использованы при прогнозировании форм существования катионов никеля в растворах, что важно, в том числе, и для определения степени их токсичности, совершенствовании реagentного метода очистки сточных вод от тяжелых металлов. Полученные данные позволяют расширить область теоретических представлений о процессах, происходящих в почвенных растворах и природных водах, благодаря тому, что эксперимент проведен при низких концентрациях и ионных силах, близких к таковым в природных условиях.

РЕЗЮМЕ

Методом потенциометричного титрування вивчені процеси гідроксокомплексоутворення катіонів Ni^{2+} в 10^{-1} – 10^{-4} М розчинах з різними значеннями йонної сили. Встановлено області домінування гідроксоформ зазначених катіонів у досліджуваному діапазоні рН. Вивчено вплив супутніх катіонів Fe^{3+} у співвідношеннях 1:1, 1:10 на процеси осадження гідроксоформ нікелю в бінарних системах Ni^{2+} - Fe^{3+} - NO_3^- - H_2O . Встановлено залежності значень рН і $[\text{OH}^-]/[\text{Me}^{n+}]$, які відповідають стрибкам титрування бінарних систем від співвідношення $[\text{Ni}^{2+}]$: $[\text{Fe}^{3+}]$.

РЕЗЮМЕ

Методом потенциометрического титрования изучены процессы гидроксокомплексообразования катионов никеля (II) в 10^{-1} – 10^{-4} М растворах с различными значениями ионной силы. Установлены области доминирования гидроксоформ указанных катионов в исследуемом диапазоне рН. Изучено влияние сопутствующих катионов железа (III) в соотношениях 1:1, 1 : 10 на процессы осаждения гидроксоформ никеля в бинарных системах Ni^{2+} - Fe^{3+} - NO_3^- - H_2O . Установлены зависимости значений рН и $[\text{OH}^-]/[\text{Me}^{n+}]$, соответствующих скачкам титрования бинарных систем от соотношения $[\text{Ni}^{2+}]$: $[\text{Fe}^{3+}]$.

SAMMARY

The process of the hydroxocomplexformation of nickel (II) cations in solutions with ion concentration 10^{-1} – 10^{-4} M and different ion power value have been studied using the method of potentiometric titration. The influence of auxiliary iron (III) cations in the ratio 1:1, 1:10 on the processes of nickel (II) hydroxoform precipitation has been analyzed.

ЛИТЕРАТУРА

1. Назаренко В.А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В. А. Назаренко, В. П. Антонович. – М.: атомиздат, 1979. – 192 с.
2. Химическая энциклопедия: в 5 т. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – Т.1. – 400 с.
3. Давыдов Ю. П. Состояние радионуклидов в растворах / Ю. П. Давыдов. – Мн.: Наука и техника, 1978. – 224 с.
4. Копылов М. Н. Изучение системы Fe^{3+} - M^{2+} - NO_3^- - H_2O при подщелачивании раствора / М. Н. Копылов, Е. А. Евсей, А. К. Баев // Журн. прикл. химии. – 2000. – №7. – С.1137–1140.
5. Физико-химические параметры совместного гидролиза ионов Fe^{3+} и M^{2+} ($\text{M}^{2+} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) / М. Н. Копылов, Н. А. Ипонова, А. К. Баев [и др.] // Журн. физ. химии. – 2000. – №8. – С. 1409–1411.
6. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – 4-ое изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1971. – 456 с.
7. Копылов М. Н. Кинетика образования полиядерных гидроксокомплексов двухзарядных ионов 3d-металлов в водных растворах / М. Н. Копылов, А. К. Баев, А. А. Черник // Журн. физ. химии. – 2000. – №9. – С.1579 – 1601.
8. Копылов М. Н. Механизм реакции образования полиядерных гидроксокомплексов в системах Cr^{3+} - NO_3^- - H_2O и Al^{3+} - Cr^{3+} - NO_3^- - H_2O / М. Н. Копылов, А. К. Баев // Координационная химия. – 1997. – №3. – С.197–200.
9. Копылов М. Н. Полиядерное гидроксокомплексообразование ионов Al^{3+} и двухзарядных ионов 3d-металлов / М. Н. Копылов, А. К. Баев // Координационная химия. – 1996. – №2. – С.114–118.
10. Копылов М.Н. Совместный гидролиз солей Cu^{2+} и Ni^{2+} в нитратных растворах / М. Н. Копылов, А. К. Баев, А. А. Черник // Журн. неорг. химии. – 1996. – №10. – С.1751–1756.
11. Копылов М. Н. Схема процесса гетероядерного гидроксокомплексообразования в системах $\text{Fe}(\text{III})$ - $\text{Cr}(\text{III})$ - NO_3^- - H_2O и $\text{Fe}(\text{III})$ - $\text{Al}(\text{III})$ - NO_3^- - H_2O / М. Н. Копылов, Е. В. Радион, А. К. Баев // Журн. неорг. химии. – 1995. – №16. – С.1037–1041.

Поступило до редакції 26.11.2013 р.