

ТАДЖИКСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

ФАЙЗУЛЛОЕВ ЭРКИН ФАТХУЛЛОЕВИЧ

**ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ
ЖЕЛЕЗА (III)**

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научные руководители:

Доктор химических наук,
профессор М. Рахимова

Кандидат химических наук,
доцент М.А. Исмоилова

ДУШАНБЕ 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1. Гидроксосоединения железа, их свойства и аспекты применения.....	12
1.2. Гидроксильное комплексообразование железа.....	23
1.3. Смешаннолигандные гидроксокомплексы, закономерности их образования и модели равновесий.....	40
1.4. Окислительная функция в исследовании равновесий образования координационных соединений и её применение.....	44
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	50
2.1. Стандартизация используемых для эксперимента веществ, растворов	50
2.2. Методика проведения потенциометрического эксперимента....	52
2.3. Расчет констант устойчивости гидроксокомплексов и констант гидролиза с помощью окислительной функции.....	53
2.4. Гидроксильное комплексообразование в модельной системе Fe (III) – Fe (II) – Na(H)Cl – H ₂ O.....	56
ГЛАВА 3. ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРОКСО- КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА В РАЗЛИЧНЫХ СИСТЕМАХ.....	69
3.1. Гидроксильное комплексообразование в системе Fe (III) – Fe (II) – Na(H)ClO ₄ – H ₂ O.....	69
3.2. Гидроксильное комплексообразование в системе Fe (III) – Fe (II) – Na(H)NO ₃ – H ₂ O.....	80
3.3. Влияние аниона солевого фона гидроксильное комплексообразование железа (III).....	89
3.4. Процессы гидроксильного комплексообразования железа (III)	

и влияние катионов электролита.....	92
3.5. Влияние ионной силы раствора на гидроксильное комплексообразование железа.....	103
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	109
ВЫВОДЫ.....	112
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	113
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	131

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы: В настоящее время большое прикладное значение имеют материалы с наноразмерной структурой из продуктов гидролиза железа и его оксосоединений различного состава и устойчивости, которые зависят от ионной силы раствора и рН среды. Они широко применяются как новые магнитные носители, магнитоуправляемые датчики, аппликационные материалы и сорбенты, коллоидные носители для активной доставки лекарственных препаратов в магнитном поле, вспомогательные вещества лекарственных средств, катализаторов, сенсоров, пигментов.

Гидроксидные и оксидные соединения железа имеют большое значение и в микробиологии. Они как магнетотактические бактерии и железосодержащие белки – ферритины являются в живой клетке «хранилищем» железа в виде микрокристаллов FeOОН. Кроме того, гидроксидные композиты обладают физико-химическими свойствами кристаллитов, способны развиваться и трансформироваться по определенным схемам с переходом в различные кристаллографические модификации и не требуют больших вложений.

Важнейшим химическим взаимодействием, встречающимся в природе, технологических и коррозионных процессах, живых организмах является взаимодействие ионов металлов с водой. При этом образуются продукты, которые отличаются размерами, зарядом, составом, химической активностью и не редко определяют основные свойства растворов. Последние годы на примерах *d*-элементов достаточно подробно изучены основные закономерности и механизмы реакций образования простых моноядерных гидроксокомплексов.

Определение основных закономерностей протекания процессов гомо- и полиядерного, ступенчатого гидролиза представляет и чисто практический интерес, так как многие промышленные технологии основаны на использовании этих явлений. Например, в энергетике, где в качестве

теплоносителя используется вода, свободная от присутствия коррозионных агентов, реакции гидролиза железа, как основного элемента конструкционных сталей определяют направленность протекания процессов коррозии и, как следствие, выбор методов, препятствующих ее развитию.

Кроме того, исследование процессов комплексообразования металлов с различными карбоновыми кислотами и нейтральными органическими лигандами показало образование стабильных координационных соединений различного состава, нередко смешаннолигандных гидроксокомплексов, проявляющих биологическую активность. Такие комплексы являются основой для получения лечебных препаратов и микроудобрений, а так же фармакологической, косметической продукций. При определении устойчивости таких комплексов и осуществлении термодинамических расчетов химических равновесий необходимо знание состава, констант устойчивости гидроксокомплексов.

Недостаточно изучены процессы образования гомо- и гетерополиядерных гидроксокомплексов, полностью не выяснены их природа, свойства, состав и механизмы формирования в процессе гидролиза металл-ионов в сложных средах, при совместном присутствии в растворах различных анионов, катионов. Полностью отсутствуют данные, характеризующие эти процессы при различных ионных силах растворов.

Цель работы состояла в определении и анализе основных закономерностей протекания гидроксильного комплексообразования железа (III) в системах: Fe (II) – Fe(III)-MA-H₂O, где M-Li⁺, Na⁺, K⁺ и A- Cl⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻ в широком интервале ионных сил раствора методом окислительного потенциала, для быстрых и точных расчетов использование химических моделей равновесий и современных компьютерных программ.

Для достижения цели необходимо было решить следующие задачи:

- Методом окислительного потенциала изучить процессы гидроксильного комплексообразования железа в системе Fe (III) – Fe (II) –

$\text{Na(H)Cl} - \text{H}_2\text{O}$. Определить состав и устойчивость образующихся гидроксокомплексов при разных ионных силах раствора;

- Исследовать системы $\text{Fe (III)} - \text{Fe (II)} - \text{Na(H)NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe (III)} - \text{Fe (II)} - \text{Na(H)ClO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, установить состав образующихся гидроксильных комплексов Fe (III) , области образования и существования по шкале pH, а также их устойчивость и степени накопления (мольные доли);
- Выявить, как влияет изменение концентрационных параметров и замена фонового электролита в ряду $\text{Cl}^- - \text{NO}_3^- - \text{ClO}_4^-$ на процесс гидролиза, состав гидроксокомплексов, их устойчивость и области доминирования, а также степени накопления;
- Изучить влияние природы катиона электролитного фона в ряду $\text{Li}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+$ на процесс гидролиза железа (III), области образования и существования, устойчивость гидроксокомплексов, а также стандартный окислительный потенциал системы.
- Установить состав, устойчивость и степени накопления гидроксокомплексов железа (III) при ионных силах 0,10; 0,20; 0,25; 0,50; 1,00; 1,50; и 3,0 моль/л. Выявить закономерности влияния ионной силы раствора на гидролиз железа (III). Вывести уравнения зависимости констант гидролиза образующихся гидроксоформ железа (III) от ионной силы раствора.
- Составить химические модели процессов образования гидроксильных координационных соединений железа (III) в присутствии ионов железа (II). Показать возможность использования для термодинамических расчетов окислительной функции с помощью различных компьютерных программ.

Методы исследования и использованная аппаратура. При выполнении данной диссертационной работы был использован классический метод окислительного потенциала Кларка-Никольского. Окислительный потенциал изученных систем определен с помощью pH-метра (PHS-3CB). Термодинамические расчеты и статистическая обработка полученных

экспериментальных данных проведены с применением компьютерных программ «EXCEL» и «SIGMAPLOT-10».

Основные положения, выносимые на защиту.

- Результаты исследования процессов гидроксильного комплексообразования железа (III) в окислительно-восстановительной системе Fe (III) – Fe (II) – Na(H)Cl – H₂O при ионных силах раствора: 0,10; 0,20; 0,25; 0,50; 1,00; 1,50 и 3,00 методом оксредметрии;
- Данные, полученные при изучении систем Fe (III) – Fe (II) – Na(H)NO₃ – H₂O и Fe (III) – Fe (II) – Na(H)ClO₄ – H₂O по составу, областям формирования и доминирования гидроксильных комплексов железа (III), их устойчивости и степеням накопления;
- Экспериментальные данные, полученные при увеличении концентрации фонового электролита в ряду Cl⁻ - NO₃⁻ - ClO₄⁻ по составу, устойчивости и диапазону доминирования гидроксильных комплексов Fe (III).
- Результаты влияния природы катиона в ряду Li⁺ - Na⁺ - K⁺ на процесс гидролиза железа (III) и устойчивость гидроксокомплексов, величину стандартного окислительного потенциала.
- Закономерности, выявленные при изучении влияния ионной силы раствора (при семи значениях) на процессы образования гидроксокомплексов Fe (III) и их устойчивость. Выведены уравнения зависимости констант гидролиза четырех гидроксоформ железа (III) от ионной силы раствора.
- Составленные химические модели процессов образования гидроксокомплексов железа (III), которые позволяют достоверно и быстро осуществлять все термодинамические расчеты с использованием различных компьютерных программ.

Достоверность полученных в работе результатов базируется на:

- полученных с высокой точностью экспериментальных данных, их критическом анализе с учетом методов математической статистики и соответствии надежным данным из известных литературных источников;

- согласованности выводов с теоретическими и экспериментальными результатами.

Научная новизна.

- Впервые методом окислительного потенциала Кларка - Никольского исследованы процессы гидроксильного комплексообразования железа (III) в окислительно-восстановительной системе Fe (III) – Fe (II) – Na(H)Cl – H₂O и ионных силах раствора: 0,10; 0,20; 0,25; 0,50; 1,00; 1,50 и 3,00. Показано, что в небольшом интервале pH растворов (1,8 – 3,0), сосуществуют три мономерные $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$ и димерный $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ комплексы Fe (III) различной устойчивости.
- Исследованы системы Fe (III) – Fe (II) – Na(H)NO₃ – H₂O и Fe (III) – Fe (II) – Na(H)ClO₄ – H₂O. Установлено образование гидроксильных комплексов железа (III) того же состава, но другой устойчивости и степеней накопления.
- Впервые установлено, что при увеличении концентрации фонового электролита в ряду Cl⁻ - NO₃⁻ - ClO₄⁻ процесс гидролиза возрастает. В указанном ряду впервые выявлено деструктурирующее действие анионов фона на процессы гидроксильного комплексообразования Fe (III).
- Выявлено влияние природы катиона в ряду Li⁺ - Na⁺ - K⁺ на процесс гидролиза железа (III) и устойчивость гидроксокомплексов. Замена одного катиона на другой в приведенном ряду при одинаковом анионе не влияет на количество и состав гидроксильных комплексов, но отмечено смещение областей существования одних и тех же частиц в более щелочную область, уменьшение стандартного окислительного потенциала и возрастание рК гидролиза Fe (III).
- Установлено влияние ионной силы раствора (при семи значениях) на процессы образования гидроксокомплексов Fe (III) и их устойчивость. Выведены уравнения зависимости констант гидролиза четырех гидроксоформ железа (III) от ионной силы раствора.

- Для изученных равновесий составлены химические модели процессов образования гидроксокомплексов железа (III), что позволяет достоверно и быстро осуществлять термодинамические расчеты с использованием различных компьютерных программ.

Научно-практическое значение. Материалы с наноразмерной структурой из продуктов гидролиза железа и его оксосоединений различного состава и устойчивости широко применяются как новые магнитные носители, магнитоуправляемые датчики, аппликационные материалы и сорбенты, коллоидные носители для активной доставки лекарственных препаратов в магнитном поле, вспомогательные вещества лекарственных средств, катализаторов, сенсоров, пигментов. Гидроксидные и оксидные соединения железа важны в микробиологии, как магнетотактические бактерии и железосодержащие белки – ферритины они являются в живой клетке «хранилищем» железа в виде микрокристаллов FeOОН. Гидроксидные композиты обладают, также, физико-химическими свойствами кристаллитов, способны развиваться и трансформироваться по определенным схемам с переходом в различные кристаллографические модификации и не требуют больших вложений.

Полученные расчетным путем термодинамические константы могут быть использованы как справочные данные специалистами химиками. При исследовании процессов образования моно- поли-, гетероядерных, моно- и гетеровалентных координационных соединений железа с различными лигандами гидролитические равновесия всегда сопутствуют комплексообразованию. При осуществлении термодинамических расчетов возникает необходимость учета констант гидролиза железа в различных средах, которые можно взять из данной диссертации. Выявленные закономерности по гидроксильному комплексообразованию железа в различных средах и термодинамические данные, методика проведения исследований могут быть использованы при чтении специальных курсов и выполнении курсовых, дипломных и исследовательских работ студентами и

соискателями химического факультета Таджикского национального университета и других ВУЗов химического профиля.

Личный вклад соискателя. Автором диссертационной работы сформулированы цели и задачи исследования, все экспериментальные данные получены им лично или при его непосредственном участии, проведена интерпретация полученных результатов, сформулированы выводы, подготовлены статьи.

Реализация и внедрение результатов исследования. Результаты представленной диссертационной работы и полученного автором патента внедрены в учебный процесс кафедры физической и коллоидной химии Таджикского национального университета и используются при чтении специальных курсов, выполнении курсовых, дипломных и исследовательских работ студентами и соискателями.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на: научно–теоретических конференциях профессорско-преподавательского состава и студентов ТНУ (Душанбе, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015); VI Нумановских чтениях (Душанбе, 2009); Международной научной конференции «Координационные соединения и аспекты их применения» (Душанбе, 2009); Республиканской научной конференции «Химия: исследования, преподавание, технология», (Душанбе, 2010); XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Суздаль, РФ, 2011); Республиканской научно – практической конференции «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений» (Душанбе, 2011); Республиканской конференции «Координационная химия и ее значение в развитии народного хозяйства» с международным участием (Душанбе, 2011); Республиканской конференции «Дальнейшее развитие исследований в химии и технологии гетеросоединений» (Душанбе, 2013); VIII Всероссийской школе-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения) (Иваново, РФ, 2013); VIII

Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества» III Всероссийская школа молодых ученых по кинетике и механизму кристаллизации (Иваново, РФ, 2014); II Республиканской конференции «Координационные соединения в растворах и твердом состоянии: синтез, исследование и применение» с международным участием (Душанбе, 2014).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 24 работ, в том числе 1 патент Республики Таджикистан, 12 научных статей, 7 из которых в ведущих рецензируемых изданиях, определенных Высшей аттестационной комиссией Российской Федерации, тезисы 11 докладов на Республиканских и Международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, выводов, списка использованной литературы из 146 наименований, изложена на 132 страницах, экспериментальная часть работы включает 20 рисунков, 19 таблиц.

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии, лаборатории «Физическая химия гомогенных равновесий» им. Х.М. Якубова отдела «Физическая химия» НИИ Таджикского национального университета в соответствии с научными направлениями «Термодинамическая характеристика образования координационных соединений переходных металлов в водных растворах и исследование химических свойств на поверхности раздела твердое вещество-раствор» (№ гос. регистрации 0104ТД604), «Синтез, исследование и испытания гомо-, гетероядерных и гетеровалентных координационных соединений» (№ гос. регистрации 0109ТД802).

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Гидроксосоединения железа, их свойства и аспекты применения

Гидроксидные соединения железа - уникальные системы. Они обладают различными физико-химическими свойствами, что объясняется большим разнообразием и строением их модификаций [1, 2]. Кроме того, это несомненно связано с тем, что этот элемент в своих соединениях проявляет большой ряд степеней окисления. Железо кроме наиболее распространенных и устойчивых соединений железа (II) и (III), образует химические соединения со степенью окисления +4, +5, +6 и даже +8 [3, 4]. К таким соединениям относятся вещества, в молекулах которых атом железа находится с кислородным ближайшим окружением. Такое окружение способствует стабилизации высших (более +3) степеней окисления железа как в высокощелочных средах, так и в оксидных матрицах [4, 5].

Оксидные соединения железа (VIII) (другие пока не получены) впервые были получены в водных растворах щелочи анодным окислением железа и исследованы с использованием различных физико – химических методов в Московском госуниверситете им. М.В. Ломоносова, сотрудниками химического факультета в конце 80 – х годов. Наличие в указанных соединениях высшей степени окисления железа доказано результатами метода мессбауэровской спектроскопии (ЯГР) [5, 6].

Соединения железа со степенью окисления более +3 относятся к веществам с высшей степенью окисления, которые являются неустойчивыми. Такие соединения в зависимости от природы вещества и условий могут самопроизвольно разлагаться. При этом степень окисления железа понижается вплоть до +3 или, иногда даже диспропорционировать. Последнее характерно для растворов и водных систем [4].

Путем регулирования химического состава гидроксосоединений железа можно многократно увеличивать возможность варьирования свойств

используемых на практике их композитов с аналогичными соединениями других переходных металлов. В таких случаях довольно часто проявляются некоторые особенности поведения сложных систем, даже бинарных [7, 8], вследствие неаддитивности свойств компонентов. Для предсказания поведения различных материалов с заранее заданными свойствами, кроме того, получения систем в различных условиях необходимо изучение их физико – химических свойств с применением более современных, точных приборов и методов. Распространенность железа в природе, многообразие свойств гидроксидных и оксидных железосодержащих систем обуславливают большой спектр аспектов их применения. В первую очередь это адсорбенты, катализаторы и электрокатализаторы, магнитные материалы, источники тока, минеральные красители и компоненты лакокрасочных покрытий и др. [2, 8, 9].

Необходимо отметить, что большая часть областей применения гидроксидных композитов связана с физико-химическими свойствами кристаллитов, которые коренным образом отличаются от их поверхностных и объемных свойств. Перечисленное предопределяет некоторые свойства высокодисперсных систем [10 – 12].

Гидроксидные и оксидные соединения железа изучены большим числом исследователей в различных областях знания, а так же направлений наук. Например от микробиологии изучение магнетотактических бактерий и железосодержащих белков – ферритинов, которые являются в клетке «хранилищем» железа в виде микрокристаллов $FeO(OH)$. В биогеохимии-формирование и превращение (распад) минералов с участием растений и бактерий, а также продуктов их жизнедеятельности) [13 – 16], до химической технологии и химии. В процессах коррозии, обогащении железосодержащих минералов, в металлургии, также, важную роль играют превращения гидроксосоединений железа [17 – 19].

Несмотря на обилие публикаций научный и практический интерес не ослабевает к изучению композитных материалов. В первую очередь это

связано с разнообразием их физико-химических свойств и аспектов использования. Следует также отметить, что появление новейших методов исследования и обработки данных, компьютерных программ позволяет выявлять все новые и новые, неизвестные ранее свойства композитов на молекулярном и атомном уровне. Это, в свою очередь дает возможность взглянуть на хорошо исследованные системы в другом ракурсе и определить новые, возможные области применения.

Необходимо отметить, что наиболее детально и широко железосодержащие системы изучены в кислых и нейтральных средах, в которых ионы железа (Fe^{3+}) сильно подвержены гидролизу и формированию оксо-, гидроксо соединений.

При различных условиях, как показано рядом исследований, могут формироваться труднорастворимые соединения железа, являющиеся нанодисперсными. Например, при окислении растворов солей двухвалентного железа и (или) суспензий его гидроксида (система $\text{Fe}(\text{II}) \text{R} - \text{H}_2\text{O} - \text{MOH} - \text{H}_2\text{O}_2$; $\text{R} = \text{Cl}^-; (\text{NO}_3)^-; (\text{SO}_4)^{2-}$; $\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, (\text{NH}_4)^+$; $1,5 < \text{pH} < 14,0$) [20]. Исходными реагентами были водные растворы FeSO_4 , NaOH и H_2O_2 с концентрациями 1,0; 4,8 и 1,2 моль/л, соответственно. Процесс окисления растворов сульфата двухвалентного железа и (или) суспензий гидроксида $\text{Fe}(\text{II})$ проводили в реакторе цилиндрической формы объемом 1 дм³. Он был снабжен устройством для перемешивания, системами термостатирования ($\pm 2^\circ\text{C}$) и электронагрева, а также дозирования. Системы работали в непрерывном режиме растворов H_2O_2 и NaOH , регулярно производилось измерение pH среды.

Полученное по расчетным данным количество раствора FeSO_4 заливали, нагревали в реактор при заданной температуре. Необходимое значение pH реакционной среды достигалось подачей раствора NaOH . Затем в реактор дозировали раствор H_2O_2 . Методами рентгенофазового анализа контролировали фазовый и дисперсный состав образцов.

Выпадение осадка гидроксида железа (II) наблюдалось визуально при

$\text{pH} > 5,5$. Если повышать значение pH от 5,5 до 9,0 в суспензии увеличивается массовая доля $\text{Fe}(\text{OH})_2$. При этом, цвет ее изменяется от светло – голубого до темно – синего. По данным РФА и ТЭМ исходные образцы $\text{Fe}(\text{OH})_2$ были рентгеноаморфны, а также представляют собой плотные агрегаты, размер которых может достигать до 5 мкм.

По анализу данных, полученных методом РФА для конечных продуктов окисления можно сделать такой вывод. В зависимости от температуры и pH среды в системе могут образовываться хорошо кристаллизованные FeOОН (оксигидроксиды трехвалентного железа) трех модификаций, оксид железа (II, III) состава Fe_3O_4 [21]. Фаза указанного оксигидроксида образуется во всем изученном интервале pH , а другая фаза- Fe_3O_4 – при $\text{pH} > 5,5$ и, наконец, «ферригидрит» формируется только при $\text{pH} < 9,0$. Для всех из вышеперечисленных фаз по данным ТЭМ свойственна определенная морфология кристаллов. Средний размер образующихся кристаллов зависит от количества и значения параметров процесса окисления. Обычно, кристаллы «ферригидрита» имеют сильно выраженную глобулярную структуру, а размеры глобул колеблются от 2 до 3 нм, которые связаны каждая с другой в плотные агрегаты, имеющие размер до 5 мкм. Фазы Fe_3O_4 , FeOОН имеют изометричную (близкую к сферической) форму кристаллов.

Из сопоставления полученных и литературных данных о состоянии ионов железа (III) и железа (II) в растворе можно отметить следующее. Полученные экспериментальным путем пределы границ диапазонов pH не случайны. Они, очевидно, непосредственно взаимосвязаны с изменением степени гидролиза и реакционной способности гидроксоаквакомплексов двух- и трехвалентного железа. Известно, что в зависимости от pH ионы двухвалентного железа в водных растворах присутствуют в виде гидроксоаквакомплексов (ГАК) следующего общего состава $\{[\text{Fe}(\text{OH})_n]_{\text{aq}}\}^{2-n}$. Необходимо отметить, что ГАК с $n = 0$ формируется в пределах $1,5 < \text{pH} < 9,0$ (при $\text{pH} \sim 5$ достигается его максимальная концентрации); при $n = 1$ в

диапазоне $4,5 < \text{pH} < 12,0$ (при $\text{pH} = 7$ отмечена его максимальная концентрация). ГАК с $n = 2$ в пределах $6,5 < \text{pH} < 14,0$ (при $\text{pH} \sim 9$ установлена его максимальная концентрация), а гидроксоаквакомплекс с $n = 3$ обычно формируется при $\text{pH} > 8,0$.

Отмеченный эффект резкого понижения температуры образования фазы Fe_3O_4 вблизи $\text{pH} = 9,0$ можно объяснить на основании полученных зависимостей концентрации ГАК от значения pH . Ионы железа (II) в растворе в основном присутствуют в виде гидроксоаквакомплексов $\{[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{\text{aq}}\}^0$, при окислении которых могут образовываться биядерные кристаллообразующие комплексы (КОК) – $\{[\text{Fe}(\text{III})_2(\text{OH})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}^0$ (КОК – 1) и $\{[\text{Fe}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{OH})_5] \cdot 7\text{H}_2\text{O}\}^0$ (КОК – 2). Обычно, при описанной поликонденсации КОК – 1 и КОК – 2 (соотношение 1:2) образуется структура кристаллической решетки Fe_3O_4 . Формирование любых форм ГАК железа (III) определяется полнотой протекания реакции гидролиза (величиной n):



Величина n изменяется с увеличением значений температуры и pH симбатно. При низких значениях указанных параметров, по-видимому, необходимо ожидать присутствия в растворе наряду с положительно заряженными гидроксоаквакомплексами железа (III) составов $\{[\text{Fe}(\text{OH})]_{\text{aq}}\}^{2+}$ или $\{[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{\text{aq}}\}^+$ и электронейтральных частиц $\{[\text{Fe}(\text{OH})_3]_{\text{aq}}\}^0$.

Нанодисперсные труднорастворимые соединения железа относятся к таким системам, которые нашли широкое использование, как в технике, так и науке как магнитные и ионообменные материалы, катализаторы химических реакций, неорганических пигментов веществ. Дисперсный, химический и фазовый состав гидроксосоединений железа, образующихся в виде осадков, зависит от многих параметров и условий синтеза. Это, прежде всего температура и pH реакционной среды, концентрация ионов железа в суспензии или растворе. Значительно влияет и природа катиона, а также аниона соли и щелочного агента, скорость подачи окислителя и его

активности [22].

Как известно, гидролитические процессы солей железа применяются для выделения этого металла из растворов в виде осадков при очистке сточных вод, а также различных гидрометаллургических равновесий. На глубину гидролиза и полноту осаждения железа из раствора и на состав получающихся при этом продуктов оказывает сильное влияние наличие примесей, pH раствора, температура, концентрация ионов Fe (III), солевой фон [23]. Показана возможность применения гидролиза железа для очистки растворов азотнокислого выщелачивания при гидрометаллургической переработке свинецсодержащего сырья [24].

В работе использовали модельные растворы, содержащие: 0,1 – 0,5 моль/л нитрата железа; 0,1 – 0,5 моль/л нитрата свинца; 0 – 5,0 моль/л азотной кислоты, а также растворы после выщелачивания свинецсодержащего сырья. Состав таких растворов представлен в таблице 1.

Таблица 1

Состав растворов после выщелачивания свинецсодержащего сырья азотной кислотой

№	pH раствора после выщелачивания	Содержание M^{2+} в растворе, г/л		
		Pb ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺
1	0,98	19,05	9,68	6,87
2	0,50	15,53	2,94	14,68
3	0,68	12,01	1,85	18,98
4	1,89	10,53	14,53	5,64
5	1,12	41,9	1,31	11,5
6	0,84	20,3	0,56	12,4

Для приготовления модельных растворов использовали азотную кислоту, нитрат железа (III) и нитрат свинца (II). В качестве осадителей применяли растворы гидроксидов натрия, калия и кальция, карбоната натрия, аммиака. Опыты проводили в автоклаве при температурах 20 – 60⁰С. Контролировали

содержание железа и свинца в растворе и в осадке атомно-адсорбционным анализом, титрометрическими методами анализа. Состав осадков, исследовали с использованием рентгеноструктурного анализа, ИК – спектроскопии и химическими методами. Спектры в области $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$ сняты на ИК Фурье спектрометре Vector 22. Показано, что с повышением температуры рН гидролиза уменьшается, большее влияние на гидролиз железа оказывает гидроксид калия и аммиак, чем гидроксид натрия, что согласуется с литературными данными [24]. При проведении гидролиза под действием осадителей получены аморфные осадки, содержащие $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и NaNO_3 . Установлено, что при температурах не выше 80°C образуется осадок, содержащий гидроксосоединения железа. При концентрациях солей металлов – более $0,05$ моль/л гидролиз железа в нитратсодержащих растворах протекает с образованием полиядерных и, вероятно, смешанно – лигандных комплексов [25 – 27]. Образующиеся осадки труднофильтруемы и содержат значительное количество свинца, что можно объяснить как соосаждением его на мелкопористых осадках гидроксидов железа, так и образованием гетерополи ядерных комплексных форм.

При гидролизе железа в автоклавных условиях установлено, что он протекает при начальной рН раствора $1 - 2$, с увеличением температуры процесса фильтруемость осадка улучшается, а содержание в нем свинца уменьшается [28 – 30]. Кроме того показано, что при высокотемпературном гидролизе основным продуктом процесса является Fe_2O_3 . Лучшие результаты получены при проведении процесса при температуре 150°C в течение 60 мин. Следовательно, оптимальным условием получения легкофильтруемых осадков продуктов гидролиза железа служит автоклавный процесс при $150 - 160^\circ\text{C}$. В настоящее время большое прикладное значение имеют материалы с наноразмерной структурой, т.к. они нашли широкое применение как новые магнитные носители, магнитоуправляемые датчики, аппликационные материалы и сорбенты, коллоидные носители для активной доставки лекарственных препаратов в магнитном поле, вспомогательные вещества

лекарственных препаратов, катализаторов, сенсоров, пигментов [31]. Это далеко не полный перечень материалов, сырьем для которых могут служить наноразмерные железокислородные структуры. Наибольший интерес представляют системы, не требующие для получения наноразмерных материалов дорогостоящего оборудования, значительных энергетических и материальных затрат, как например, система $Fe^0 - H_2O - O_2$, продуктами реакций которой являются наноразмерные железокислородные структуры [32]. Благодаря своим уникальным физико – химическим свойствам такие структуры способны развиваться и трансформироваться по определенным схемам с переходом в различные кристаллографические модификации. В зависимости от условий проведения процесса фазообразования в составе железокислородных соединений преобладают те или иные нано – и микроразмерные модификации оксидов и гидроксидов железа [33].

Анализ литературных данных показывает, что в растворах и природных объектах одним из основных факторов, определяющих тип первичных зародышевых железокислородных структур, их дальнейшее формирование и развитие с образованием устойчивых соединений, является значение pH водной среды. Оно влияет на устойчивость модификации моногидратов и оксидов железа или инициирует их трансформацию в иное соединение, устойчивое в этой среде. Одновременно процессы фазообразования связаны с возможностью прохождения процессов гидратации и гидролиза солей и катионов железа, образования соответствующих аквагидроксокомплексов.

Проведенные авторами работ [31, 32] исследования в системе $Fe^0 - H_2O - O_2$ позволили показать основополагающую роль зародышевых наноразмерных структур в процессах формирования оксидов и моногидратов железа и их последующих фазовых трансформациях в спектр нано- и микроразмерных оксидов и моногидратов железа. Были исследованы влияние катионного состава дисперсионной среды, насыщенности раствора кислородом воздуха [34] на процессы зарождения железокислородных

соединений, тип наноразмерных зародышевых структур и механизмы их дальнейшего развития.

Проведено моделирование процесса фазообразования на дисковой установке, дисперсионной средой служила вода, значения pH устанавливали добавлением растворов NaOH (1н.) и HCl (1,5н.). Исследования наноразмерных частиц проводили с помощью электронной микроскопии и Мессбауэровской спектроскопии, для изучения микроразмерных частиц дополнительно были применены рентгенофазовый и дифференциальный термографический анализы, по ходу эксперимента контролировался химический состав и значение pH дисперсионной среды. Образование железокислородных структур и их развитие в системе $Fe^0 - H_2O - O_2$ в зависимости от значения pH среды связано с процессом ионизации железа, насыщенностью системы кислородом воздуха и формой существования в данной среде гидролизованных и гидратированных катионов и комплексов железа. В результате экспериментов были выделены пять диапазонов значений pH, в которых механизмы фазообразования тесно связываются с процессами гидролиза катионов железа. При pH 1,0 – 2,0 катионы Fe^{2+} , поступающие в дисперсионную среду в результате ионизации металлического железа, подвергаются быстрому окислению до Fe^{3+} [35]. При значении pH = 1,5 начинается гидролиз катионов Fe^{3+} со стадийным образованием одноядерных гидроксокомплексов $FeOH^{2+}$ и $Fe(OH)_2^+$, где на их долю приходится до 50% находящегося в системе ионизированного железа. Одновременно в дисперсионную среду поступают гидратированные катионы Fe^{2+} , являющиеся продуктами растворения Fe^0 . В реакции фазообразования вступают одноядерные гидроксокомплексы Fe (III) и катионы Fe (II), что определяет ход фазообразовательного процесса и продукты его реакций (рис.1).

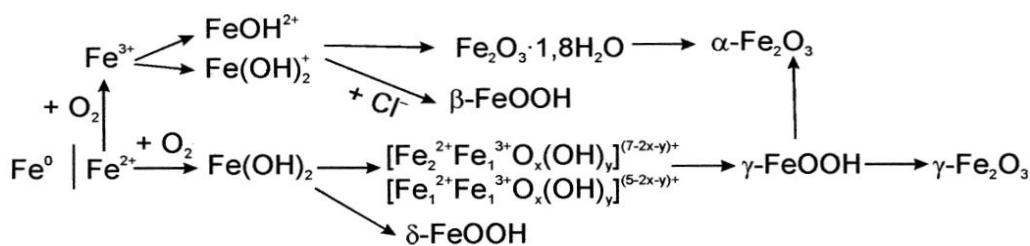
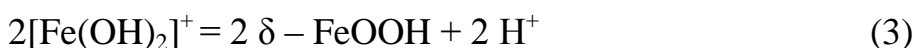
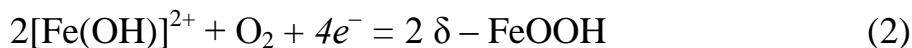


Рисунок 1 - Схема последовательности фазовых трансформаций, проходящих

в системе $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$ при значении pH дисперсионной среды 1–2.

Установлена прямая корреляционная зависимость между возможностью существования в дисперсионной среде одноядерных гидроксокомплексов железа (III) при значении $\text{pH} = 1 - 2$ и наличием в составе осадка фазы $\delta - \text{FeOOH}$:



Результаты электронно – микроскопических исследований показали, что размеры частиц и агрегатов находятся в пределах от 10 до 200 нм.

В диапазоне значений $\text{pH} 2,5 - 4,0$ в дисперсионной среде происходит процесс полимеризации гидроксокомплексов железа (III) [36] с образованием преимущественно димера $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ и в меньшей степени $\text{Fe}_2(\text{OH})^{5+}$. Одновременно, как и в сильноокислой области значений pH , в дисперсионной среде присутствуют гидратированные катионы Fe^{2+} . При значении $\text{pH} 4,5 - 5,5$ в дисперсионной среде процесс фазообразования определяют только гидратированные катионы Fe^{2+} .

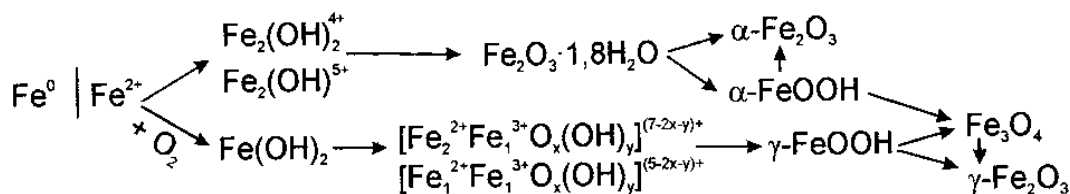


Рисунок 2 - Схема последовательности фазовых трансформаций,

проходящих в системе $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$ при значении pH дисперсионной среды 2,5–4,0.

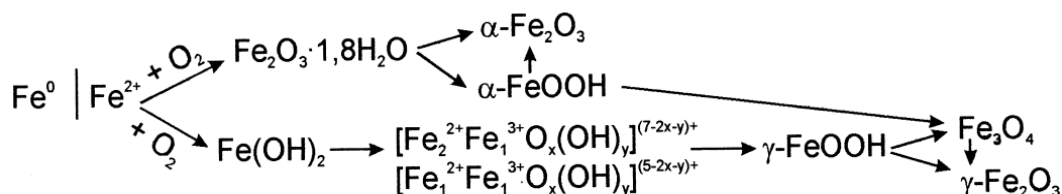


Рисунок 3 - Схема последовательности фазовых трансформаций, проходящих в системе $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$ при значении pH дисперсионной среды 4,5–5,5.

В диапазоне значений pH 6,0 – 9,7 проходит гидролиз катионов Fe^{2+} , причем основной гидролизованной формой является гидроксокатион FeOH^+ . Конечными продуктами процесса фазообразования в таких условиях являются фазы ферригидрита, гетита, гематита, лепидокрокита, маггемита, магнетита и $\delta\text{-FeOOH}$ (рис. 4).

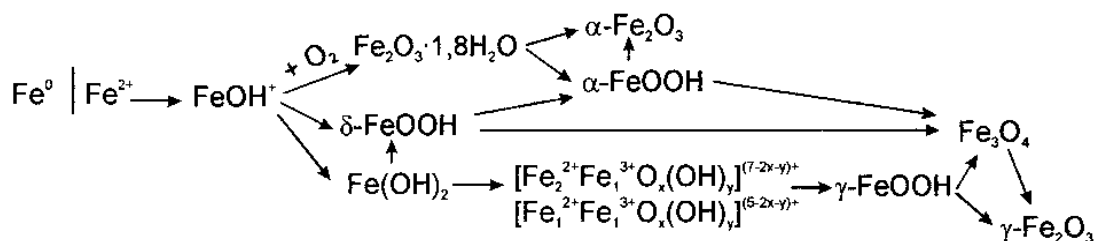
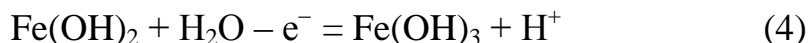


Рисунок 4 - Схема последовательности фазовых трансформаций, проходящих в системе $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$ при значении pH дисперсионной среды 6,0 – 9,7

При pH 9,0 – 11,0 в дисперсионной среде не могут существовать гидролизованные и гидратированные катионы железа и, вероятно, в системе происходит быстрое образование гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и его трансформация в гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$, условно названный “аморфным гелем трехвалентного железа”:



Дальнейшие преобразования данного соединения связаны с процессами структурирования с образованием коагуляционных фаз моногидратов железа по реакции:



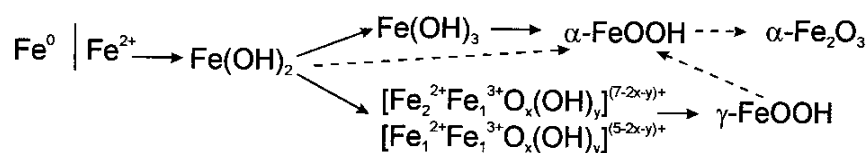


Рисунок 5 - Схема последовательности фазовых трансформаций, проходящих в системе $\text{Fe}^0 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ при значении pH дисперсионной среды 11,0 – 12,0

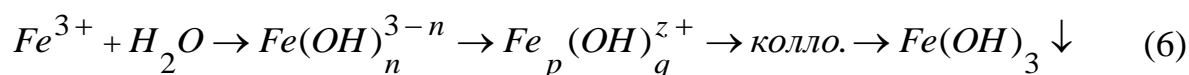
И так, при $\text{pH} = 1 - 2$ структуры образуются за счет гидратированных катионов $\text{Fe}(\text{II})$ и гидроксокомплексов FeOH^{2+} и $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$; при $\text{pH} = 2,5 - 4,0$ за счет димеров $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ и $\text{Fe}_2(\text{OH})_5^+$ и гидратированных катионов $\text{Fe}(\text{II})$; при $\text{pH} = 4,5 - 5,5$ - за счет гидратированных катионов $\text{Fe}(\text{II})$; при $\text{pH} = 6,8 - 9,7$ - $\text{Fe}(\text{II})$ с участием комплекса FeOH^+ ; при $\text{pH} = 11,0 - 12,0$ в системе образуются гидроксиды $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Исследованию гидроксосоединений железа различными физико – химическими методами посвящено большое количество других работ [37 – 48].

1.2. Гидроксильное комплексобразование железа

Всесторонние знания о составе и устойчивости комплексных частиц в системе поможет эффективно решить множество технологических вопросов по очистке растворов от тяжелых металлов и радионуклидов, образующихся при работе промышленных заводов, а также атомных электростанций и других предприятий [48 – 51]. Каждый комплекс, в зависимости от состава и устойчивости обладает особыми физико – химическими свойствами, определяющими поведение катионов в любых процессах – сорбционных, экстракционных, биологических, физиологических, в процессах миграции в природных водах. Поэтому чем полнее и глубже знания о составе, структуре, термодинамической устойчивости комплексов в растворах, тем эффективнее будут технические решения по гидрометаллургическим способам переработки сырья,

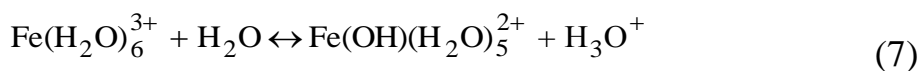
способам извлечения веществ из растворов, регулированию химической активности катионов в самых разнообразных процессах.

Изменение концентрации ионов H^+ , количества и природы катионов в растворе влечет к образованию моноядерных и полиядерных комплексов самого разнообразного состава [49, 50]. Полимерные частицы могут достигать коллоидного размера:



В присутствии комплексообразующих анионов уменьшается вероятность образования полиядерных форм и появляется возможность образования различного состава смешанных моноядерных анионгидроксикомплексов.

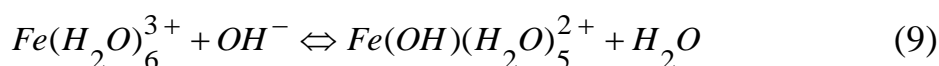
В настоящее время установлено, что процесс гидролиза катионов в растворе происходит в две стадии: образование моноядерных и полиядерных гидроксикомплексов. Поскольку катионы в водных растворах находятся в виде аквакомплексов, например $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, то образование моноядерных гидроксикомплексов можно представить уравнением:



Данное равновесие характеризуется константой гидролиза, которая для случая образования первого гидроксикомплекса равна:

$$K_{\Gamma} = \frac{[Fe(OH)(H_2O)_5^{2+}] \cdot [H_3O^+]}{[Fe(H_2O)_6^{3+}] \cdot [H_2O]} \quad (8)$$

Образование гидроксикомплексов в растворе можно представить и как результат замещения молекулы H_2O в аквакомплексе металл – иона гидроксильным ионом:



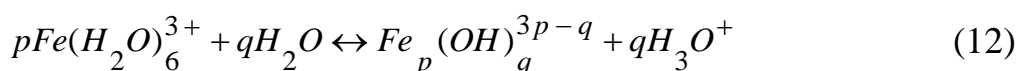
Это равновесие характеризуется константой устойчивости (или нестойкости):

$$K_y = \frac{[Fe(OH)^{2+}]}{[Fe^{3+}] \cdot [OH^-]} \quad (10)$$

Константа гидролиза K_Γ и устойчивости K_y гидроксокомплекса связаны между собой соотношением:

$$K_y = \frac{K_\Gamma}{K_w} \quad (11)$$

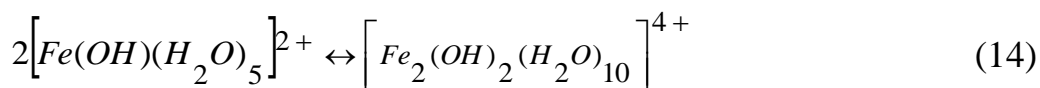
Дальнейшее взаимодействие гидроксокомплексов может привести к образованию сложных полиядерных комплексов, достигающих размера коллоидных частиц. Реакцию гидролиза с образованием гидроксокомплексов в растворе в общем виде можно представить уравнением:



соответственно, с константой равновесия:

$$K_{pq} = \frac{[Fe_p(OH)_q^{3p-q}] \cdot [H_3O^+]^q}{[Fe(H_2O)_6^{3+}]^p \cdot [H_2O]^q} \quad (13)$$

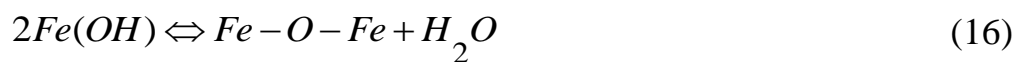
Реакцию образования полиядерных комплексов можно записать и как результат взаимодействия моноядерных гидроксокомплексов. Например, для случая образования двуядерных комплексов :



Это равновесие характеризуется константой димеризации:

$$K_{22} = \frac{[Fe_2(OH)_2]^{4+}}{[Fe(OH)^{2+}]^2} \quad (15)$$

С увеличением рН раствора, при определенных условиях в растворе могут образоваться и оксокомплексы, что можно объяснить взаимодействием между собой моноядерных гидроксокомплексов по реакции:



а также углублением гидролиза с отщеплением H^+ – ионов в полиядерном гидроксокомплексе.

Гидролизом катионов занимается большое число исследователей. Авторами монографии [49], на примере Fe (III) показана методика экспериментального определения состава полиядерных гидроксокомплексов, их степени ядерности и заряда при различных концентрационных условиях, при которых железо переходит из ионного в неионное состояние с использованием методов диализа, ионного обмена и спектрофотометрия. Показано, что в растворе с концентрацией трехвалентного железа $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л полиядерные гидроксокомплексы не образуются. Начиная с концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, Fe (III) задерживается целлофановой мембраной, уменьшаются коэффициент сорбции и величина оптической плотности раствора. Это объяснено тем, что уменьшается эффективная концентрация Fe^{3+} – катионов за счет их гидролиза, с образованием неионных (полимерных) форм железа в растворе, о чем говорят данные по диализу. В понятие «неионное состояние» вкладывается различное содержание частиц коллоидного размера, полимеры, и полиядерные комплексы.

В данной работе указывается, что одной из причин недостаточной изученности процесса гидролиза катионов с образованием полиядерных гидроксокомплексов в растворах является отсутствие разработанных физико – химических методов исследования. Основная часть данных по идентификации полиядерных комплексов получена методом потенциометрического титрования. Например, в случае Fe (III) делается вывод, что при определенных условиях в растворе образуются димеры состава $Fe_2(OH)_2^{4+}$ с соответствующими константами их образования [49, 50]. Используя значение констант, рассчитана концентрация димеров, образующихся при различных концентрационных условиях (табл. 2).

Содержание полиядерных форм металл – ионов в растворе

Металл – ион	Концентрация металл – иона, моль /л	рН	Содержание $M_2(OH)_2^{4+}$, %	
			расчетное	эксперим.
Fe (III)	$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,0	7	80
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	2,5	6	32
Sc (III)	$4,0 \cdot 10^{-5}$	5,7	1	33
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	5,0	25	осадок гидроксид

Согласно расчетным данным при рН 3,0 и концентрации Fe (III) $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л в виде комплекса $Fe_2(OH)_2^{4+}$ должно находиться не более 7 % от общего количества Fe (III) в растворе. Экспериментальные данные, полученные методами диализа, спектрофотометрии и ионного обмена показывают, что в этих условиях около 80% Fe (III) находится в растворе в виде полиядерных гидроксокомплексов $M_p(OH)_g$. Такое несоответствие между экспериментальными и расчетными данными наблюдается и в случае других металл-ионов, например, Sc (III) (табл. 2). Для получения количественной характеристики неионного состояния металл – иона в растворе существуют мало методов.

Для более детальных знаний о процессе полимеризации важно знать не только количество атомов металл-иона в полиядерном комплексе, но и количество OH^- – групп. Это даст возможность судить о том, какого состава моноядерные гидроксокомплексы склонны к процессу полимеризации: $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$, $[Fe(OH)_2(H_2O)_4]^+$ или $[Fe(OH)_3(H_2O)_3]^0$.

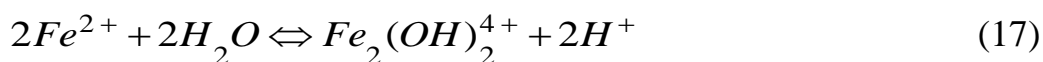
При изучении гидролиза $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ с образованием полиядерных гидроксокомплексов в растворе [52] полученные данные (табл. 3) показали, что до 80% Fe (III) находится при этих условиях в виде полиядерных гидроксокомплексов $Fe_p(OH)_g$.

Распределение Fe (III) по различным формам комплексов в
растворе (pH 3,0)

[Fe], моль/л	Содержание различных форм Fe (III), %		
	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	$\text{Fe}_p(\text{OH})_q$
$1 \cdot 10^{-4}$	5	28	67 ± 5
$3 \cdot 10^{-4}$	4	21	75 ± 5
$5 \cdot 10^{-4}$	3	15	82 ± 5

Кроме того, показано, что фосфат-ионы не препятствуют процессу полимеризации гидролизованных ионов $\text{Fe}(\text{OH})_n^{4-n}$ с образованием полиядерных гидроксокомплексов. Увеличение концентрации фосфат-ионов приводит к нейтрализации заряда полиядерных комплексов за счет присоединения к ним PO_4^{3-} – анионов. Это, в свою очередь, приводит к образованию крупных коллоидных частиц, которые осаждаются при центрифугировании.

При введении различных катионов происходит изменение ионной силы раствора. Исследовалось влияние катионов Na^+ и Mg^{2+} на процесс гидролиза $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ с образованием двуядерных гидроксокомплексов $\text{Fe}_2(\text{OH})_{5,7}^{+0,3}$. Увеличение ионной силы раствора при введении солей NaNO_3 и $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ вызывает небольшое, но все же увеличение содержания полиядерных гидроксокомплексов Fe (III). Такой результат согласуется с теоретическими представлениями [49], увеличение ионной силы раствора должно приводить к смещению равновесия при гидролизе катионов в сторону образования полиядерных гидроксокомплексов. Это подтверждается и экспериментальными данными, полученными в работах [45 – 54]. Константа образования двуядерного комплекса согласно уравнению реакции:



зависит от ионной силы раствора (μ) в соответствии с эмпирически установленным выражением:

$$\lg K_{\text{д.м.}} = 1,46 + \frac{4,08\mu^{1/2}}{1 + 2,1\mu^{1/2}} + 0,75\mu \quad (18)$$

Согласно этому выражению, при введении в раствор посторонних катионов концентрация полиядерных комплексов должна увеличиваться. Следовательно, сдвиг равновесия при гидролизе катионов в сторону образования моноядерных гидроксокомплексов в присутствии многозарядных катионов в растворе является новым явлением. Дальнейшие исследования показали, что такое действие на процесс гидролиза $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ наблюдается не всегда.

Процесс образования полиядерных гидроксокомплексов в растворе рассматривается как соединение металл – ионов посредством ОН мостиков [49]. Реализация химической связи между атомами металла зависит от свойств, как центрального атома, так и гидроксильной группы. К последним относится высокая электронодонорная способность кислорода и возможность sp^3 -гибридизации с образованием четырех гибридных орбиталей, одна из которых используется для связи с кислородом, а три – вакантные и могут образовывать связи с другими атомами ионов металлов. С другой стороны, в гидратной оболочке молекулы воды многозарядного катиона сильно поляризованы. Следует отметить, что внешняя обкладка такой оболочки положительно заряжена: $\text{M}^{z+} \dots \text{OH}^- \dots \text{H}^+$. Возможно, что ион H^+ в координационной сфере гидратированного катиона взаимодействует с гидроксил-ионом, связанным в моноядерном гидроксокомплексе железа, образуя внешнесферный гетероядерный комплекс $\text{M}^{z+} \dots \text{OH}^- \dots \text{H}^+ \dots \text{OH}^- \dots \text{Fe}^{3+}$. Группу атомов (НО – Н – ОН) можно рассматривать как химическое соединение, выступающее в роли лиганда-мостика, связывающего между собой два различных атома. Взаимодействие между гидратированными катионами и моноядерными

гидрокомплексами железа приводит к уменьшению эффективной концентрации комплексов $\text{Fe}(\text{OH})_n^{(3-n)+}$, способных к образованию $\text{Fe}_p(\text{OH})_q$, и приводит к уменьшению концентрации полиядерных комплексов в растворе.

Многие исследователи считают, что в случае двухвалентных металлов первая стадия гидролиза проходит в соответствии с уравнением:



Существуют работы, свидетельствующие об образовании на первой стадии гидролиза полиядерных частиц. В случае Ni (II) [53 – 54], показано образование в растворе $\text{Ni}_2\text{OH}^{3+}$ и $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$, а Be (II) - комплекса $\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+}$. В случае металл – ионов Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} наблюдается прямолинейная связь между ионным потенциалом (z/r) и константой устойчивости комплексов MOH^+ , что указывает на преимущественно ионный характер связи M – O в гидрокомплексах [52]. Не исключено, что в гидрокомплексах металл – ионов Be, Zn, Cd, Hg доля ковалентности связи M – O большая, чем в гидрокомплексах Ca, Sr, Ba, Ra. Этим, возможно, и объясняется значительная разница в константах устойчивости гидрокомплексов этих двух групп металл – ионов.

По результатам некоторых исследований гидрокомплексы $\text{M}(\text{OH})^+$ способны к процессу полимеризации с образованием частиц $\text{M}_p(\text{OH})_q$, а в начальной стадии процесса часто наблюдается образование димера общей формы M_2OH^{3+} [49]. Образование полиядерных комплексов различной формы отмечается для многих катионов: Mg (II), Be (II), Ni (II), Zn (II), Cu (II), Cd (II), Hg (II), [50, 51]. Полимеры не обнаружены только у Ca, Sr, Ba, Ra, т. е. у элементов, проявляющих наименьшую склонность к гидролизу, и у которых наблюдается наличие преимущественного ионного характера связи M – O. Многие указанные исследователи в случае

трехвалентных металл – ионов считают, что первой стадией процесса гидролиза катионов в растворах является реакция:



Рассчитанные значения констант равновесия этой реакции значительно отличаются друг от друга, т.к. использованы различные физико-химические методы и при разных условиях. В некоторых работах дается полная термодинамическая характеристика образования комплексов $[M(OH)]^{2+}$.

Гидролиз трехзарядных катионов с образованием моноядерных комплексов $M(OH)^{2+}$ происходит со значительным увеличением энтропии. Процесс образования моноядерных комплексов $M(OH)^{2+}$ по реакции:



является экзотермическим, т.к. энергия связи M – ион – лиганд в соединении больше, чем энергия связи M – иона с кислородом воды в аквакомплексе $M(H_2O)_n^{3+}$. Большая положительная величина ΔS реакции образования комплекса $M(OH)^{2+}$, очевидно, связана с освобождением значительного числа молекул воды из координационной сферы металл – иона. Наиболее полно процессы гидролиза железа (III) методами оксидометрии изучены в работе [55].

Анализ литературных данных по константам гидролиза трехзарядных катионов показывает, что в большинстве случаев с достаточной степенью достоверности определены лишь первые ступенчатые константы гидролиза, характеризующие образование комплексов $M(OH)_1(H_2O)_{n-1}^{2+}$.

С использованием совокупности методов (ультрафильтрация через целлофановую мембрану, миграция в электрическом поле, адсорбция и десорбция со стекла), было показано, что при концентрации $Fe(III)$ $5 \cdot 10^{-7}$ моль/л, начиная с $pH > 3,0$, $Fe(III)$ переходит в коллоидное состояние (рис. 6) в результате адсорбции на посторонних частицах коллоидного размера. Опыты по диализу показали, что процесс полимеризации гидролизованных ионов $Fe(III)$ начинается с концентрации $7 \cdot 10^{-5}$ моль/л, при pH 3,0.

Полученные данные свидетельствуют, что процесс гидролиза Fe (III) с образованием моноядерных гидроксокомплексов можно исследовать, ограничиваясь значением pH 3,0.

Процессы комплексообразования железа имеют место и при крашении натурального меха окислительными красками, когда в качестве протравы применяют его соли [56]. При протравлении в присутствии солей меди, железа или хрома, волос может сильно поглощать катионы металла. Катионы, в последствие, образуют с окислительными красителями окрашенные комплексные соединения. Сам процесс формирования комплексных соединений во многом зависит от температуры, pH раствора, концентрации и вида красителя, а также времени крашения. Цвет возникшей окраска полностью зависит от природы металла – комплексообразователя. Углубления цвета не происходит, если электронная оболочка атомов, входящих в исследуемую систему, не участвует в процессе комплексообразования.

Окрашенные комплексы получаются при взаимодействии ионов железа (III) с аминофенолом и фенилендиамином [56]. Поэтому, для исследования комплексообразования может быть использован спектрофотометрический метод. Оптическая плотность рабочих растворов измеряли в области длин волн 300 – 800 нм на спектрофотометре СФ – 2000. Были использованы кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 см. Эксперименты проводились при постоянной температуре 20 °С. Полученные результаты показали, что при pH до 6 в изученных системах не происходит формирования гидроксокомплексов, а процесс гидролиза иона железа (III) не имеет места. С повышением значения pH растворов образуются гидроксокомплексы состава Fe(OH)LR. Они переходят с увеличением pH более 8 в частицы, которые имеют следующий состав Fe(OH)₂LR. Следует заметить, что в щелочных средах, кроме формирования комплексных соединений, обязательно наблюдается гидролиз ионов Fe (III).

Известно, что константы диссоциации бетаинового протона и протонов

амино – и гидроксогрупп влияют на величины констант устойчивости комплексов железа (III). В результате, депротонизации с постепенным переходом от сильноокислой к слабоокислой среде происходит формирование средних комплексных частиц. Во внутренней координационной сфере комплекса незанятые координационные места могут быть заняты ионами гидроксида. Это становится причиной того, что при рН выше 8 во всех исследованных системах отмечается образование гидроксильных комплексов. Цвет растворов двойных систем, также, в зависимости от рН среды изменяется. Если состав комплекс Fe – L, то обычно окраска растворов изменяется по мере повышения рН от светло – желтой до серой [56, 57].

С учетом процессов образования комплексов трехвалентного железа, формирования смешаннолигандных гидроксокомплексов и процесса гидролиза металла, рассчитанных констант образования и определения областей существования комплексных частиц предложены следующие оптимальные условия.

С увеличением числа лигандов обычно возрастает устойчивость образующихся комплексных соединений Fe (III) с окислительными красителями. Поэтому предлагается одновременное применение не менее двух красителей. Кроме того, выявлено, что меха, которые окрашены смесью двух красителей имеют более стойкую окраску. Они меньше подвержены влиянию механических воздействий и светопогоды. Существует еще одно преимущество. При крашении смесью двух красителей расширяется возможность получения более широкой гаммы оттенков окраски.

Следует при крашении поддерживать значение рН растворов в пределах 8- 9. В такой среде окраска растворов наиболее интенсивная и хорошо сохраняется качество коженной ткани.

Не менее 4 часов должно быть время проведения крашения. Для окисления красителей требуются первые 2 часа и еще 2 часа необходимы для установления равновесия процессов комплексообразования.

Фосфорорганические комплексоны, в том числе и оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФК) широко применяется в различных промышленных и бытовых сферах. Способностью этой многоосновной кислоты является связывать катионы железа (III) в устойчивые водорастворимые комплексы. Именно эта способность лежит в основе его использования для удаления железокислотных нерастворимых отложений, а также в бытовых и промышленных моющих средствах. Комплексные соединения Fe (III) с ОЭДФК имеют большое значение и с экологической точки зрения. Фотолитическое разложение его комплексов с железом является основным способом деградации указанного комплексона в окружающей среде [59 – 61] в виду его плохой биоразлагаемости. Исследование процессов образования комплексных соединений железа с различными лигандами является трудной задачей. Это связано со сложностью изучения равновесий с легкогидролизующим катионом железа (III). В таких случаях необходимо обязательно учитывать совместное присутствие в растворе различных по составу координационных соединений, а также гидроксокомплексов железа, принимать во внимание их растворимость. В связи с этим авторы работы [58] использовали два метода: спектрофотометрию и потенциометрию. Полученные результаты были проанализированы с помощью программ HypSpec (спектрофотометрические данные) и Hyperquad 2008 (потенциометрические данные).

Установлено, что железо (III) образует комплексы с ОЭДФК уже в сильнокислой среде при pH чуть более 0. При мольном соотношении Fe (III) : ОЭДФК = 1:1 осуществлены расчеты для различных по составу моделей. Используемая программа дает возможность сопоставляя экспериментальные и расчетные спектры моделировать процесс комплексообразования в автоматическом режиме. Общий спектр, при этом, представляется суммой спектров всех существующих и поглощающих частиц в растворе. Для системы железо (III) – ОЭДФК в интервале pH более 0 и менее 7 показано образование следующих координационных частиц:

$\text{FeH}_3\text{L}^{2+}$, FeH_2L^+ , FeHL , FeL^- . Значения рассчитанных констант устойчивости хорошо согласуются.

Потенциометрический метод не позволил идентифицировать наличие в системе комплекса $\text{FeH}_3\text{L}^{2+}$ из-за его существования в значениях pH менее, чем изученные. Установлено, что при значениях pH более 7 в растворе формируется моногидроксикомплекс состава $\text{Fe}(\text{OH})\text{L}^{2-}$. Константы устойчивости комплексов, установленных обоими методами, достаточно близки. При избытке ОЭДФК в интервале концентраций железа (III) от 10^{-4} до 10^{-3} моль/л в растворе образуются только растворимые комплексы: $\text{FeH}_3\text{L}^{2+}$ ($-\lg P = 29,8$); FeH_2L^+ ($-\lg P = 29,7$); FeHL ($-\lg P = 27,4$); FeL^- ($-\lg P = 23,4$); $\text{Fe}(\text{OH})\text{L}^{2-}$ ($-\lg P = 27,9$). В этих условиях формирование нерастворимых полиядерных комплексонов не отмечено. Для ОЭДФК характерно как и для остальных фосфорсодержащих комплексонов, формирование в сильноокислой среде протонированных комплексов с ионами железа (III). В пределах pH близкой к нейтральной в изученных растворах показано доминирование среднего комплексоновата FeL^- с устойчивостью $-\lg P = 22 - 23$.

При дальнейшем увеличении значений pH раствора показано формирование моногидроксикомплекса, который устойчив до pH чуть меньше 11. Полученные, таким образом, данные хорошо согласуются с литературными [61]. Большой интервал существования комплексоноватов железа (III) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой по шкале pH и высокая их устойчивость позволяют использовать эту кислоту для удаления путем растворения нерастворимых железокислотных отложений. Это свойство очень эффективно и широко используется на практике [58 – 60]. Комплексообразующие свойства ОЭДФК с катионами железа (III) позволяют применять этот комплексон для стабилизации пероксидов в составе отбеливающих и бытовых моющих средств [61, 62].

Методами электронной спектроскопии и ЯМР – релаксации изучено комплексообразование ионов Fe (III) с 4,5 – диоксибензол – 1,3 –

дисульфокислотой (тироном) [63]. Тирон образует прочные комплексы с высокозарядными катионами. Комплексы железа (III) с тироном предложены в качестве контрастных агентов для МР – томографии. Выявлены области рН существования комплексов FeL , FeL_2 и FeL_3 , определены их спектральные и магнитно – релаксационные параметры. В щелочной области выявлено образование смешанного гидроксокомплекса, количество которого зависит от соотношения концентраций металл: лиганд.

При эквимольном соотношении реагентов смешанный монотиронато моногидроксокомплекс в интервале рН 6 – 8 диспропорционирует с образованием соединения $\{Fe(OH)_2\}[FeL_2]^{4-}$, на что указывает появление в спектре полосы поглощения с максимумом при 550 нм, что соответствует присутствию хромофорного узла FeL_2 . Устойчивость соединений оценена путем математического моделирования ($-lgP = 33.6$).

При проведении экстракции Fe (III) в среде хлорид ионов из его золя гидроксида посредством гептанового раствора ди-2(-этилгексил) фосфорной кислоты, который обозначен (HX), получен комплекс следующего состава $Fe(OH)_{2,75}X_{1/6}Cl_{1/12}$. Этот комплекс обладает органофильными свойствами, достаточно хорошо растворяется в органических растворителях, но не растворяется в воде. Кроме того, это соединение является химически стойким по отношению к действию щелочей и кислот. Спектр водного золя и абсорбционный спектр органозоля идентичны. По многим признакам это вещество необходимо считать гомологом гидроксида железа $Fe(OH)_3$. Установлено, что генезисы водного золя и органозоля тесно взаимосвязаны друг с другом [64, 65].

Для функции образования оксигидрата железа (золь) авторами работы [66] созданы в хлоридных системах модели. Эти модели основаны на применении уравнений изотермы ионного обмена, произведения растворимости и адсорбции Ланге – Берга. Основным продуктом реакции гидролиза является гидроксид железа, который представляет из себя

нанодисперсную систему, на что указывает характерная окраска титруемых рабочих растворов. Полученные экспериментальные кривые имеют крутые участки, которые можно удовлетворительно объяснить на основе термодинамического моделирования равновесий растворения осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Обменная емкость золя, найденная с помощью моделирования, показывает существование в водных растворах коллоидных частиц состава $\text{Fe}(\text{OH})_{2,75}(\text{An})_{0,25}$ и органозоля $\text{Fe}(\text{OH})_{2,75}\text{X}_{1/6}\text{Cl}_{1/12}$. Генетическая связь между водным золем гидроксида железа и составом органозоля определена авторами при построении простой ионообменной модели. Значение константы ионообменного гидролиза, полученные ими, существенно меньше единицы. Это говорит о том, что ионообменные центры золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в хлоридном фоне проявляют слабокислотные свойства. Необходимо отметить, что обменная емкость золя, по мнению авторов, устанавливается конфигурацией активных центров поверхности мицеллы.

Наиболее известные комплексоны: этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУК), оксиэтимлидендифосфоновая кислота (ОЭДФК) и др. являются основным компонентом многих композиций для отмывки отложений с поверхности котлов, труб, теплообменников, парогенераторов. На связывании катионов металлов: Cu (II), Fe (III), Ba (II), Mg (II), Ca (II), которые входят в их состав, основано растворение отложений с образованием устойчивых водорастворимых комплексов [67]. Оптимизация условий растворения может быть осуществлена с помощью теоретического моделирования процессов, в которые входят компоненты гетерогенных систем, состоящих из раствора комплексона и малорастворимого соединения. Большая часть отложений представляют собой железооксидные соединения, которые образуются в результате применения воды, содержащей ионы железа, а также довольно часто вследствие коррозии металла. При коррозии железа, прежде всего, основными продуктами являются магнетит (Fe_3O_4 или $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), гематит ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$), вустит (FeO), гетит ($\alpha - \text{FeOOH}$ или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), ферригидрит ($\text{FeOOH} \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$).

Для растворения отложений, содержащих железогидроксидные соединения могут быть применены минеральные (H_2SO_4 , HCl) и органические кислоты. Из – за их высокой коррозионной активности при этом необходимо использование ингибиторов коррозии. Обычно, растворение отложений происходит под действием почти всех комплексонов при рН от 5 до 9. При этих значениях рН устойчивость комплексонов Fe (III) и Fe (II) высокая [68] .

Термодинамический расчет равновесий в изученных гетерогенных системах адсорбент – комплексон был осуществлен с применением компьютерной программы Visua 1 MINTEQA2 версия 2.61. При этом использована база данных по термодинамическим константам устойчивости комплексов этилендиаминтетраацетата (ЭДТА). При составлении моделей гидроксид железа представлял из себя бесконечно твердую фазу. Эта фаза находится в равновесии с раствором комплексона. Все расчеты были проведены для концентрации комплексонов 10 мкМ и постоянной ионной силы $I = 0,1$ моль/л.

При контакте комплексона с гидроксидами железа, происходит их растворение, так как при этом образуются водорастворимые комплексонаты железа (II) и железа (III) различного состава. Комплексоны ЭДТА и НТА, выбранные для исследования и моделирования по устойчивости существенно отличаются. Авторам необходимо было выяснить, может ли НТА быть альтернативной заменой.

При растворении гематита под действием ЭДТА образуются комплексонаты: FeH_2EDTA , $FeHEDTA$ и $Fe(OH)EDTA$. В среде с значением рН меньше 7 все количество ЭДТА (практически 100 %) участвует в растворении. Установлено, что процесс растворения гематита в более щелочной среде ухудшается. Для растворения гематита применение НТА возможно только в растворах с рН меньше 3, а в случае ЭДТА - в менее кислых средах вплоть до рН от 7 до 8. Анализ данных по растворению различных гидроксидов железа под действием указанных

выше двух комплексонов показал, что в составленном ряду: гематит – магнетит – гетит – ферригидрит – гидроксид железа (II) наблюдается повышение растворимости. Выявлено, что с уменьшением pH среды растворимость всех гидроксидов падает, минимальное значение достигается при pH от 8 до 10. С дальнейшим ростом pH растворимость увеличивается, так как происходит образованием гидроксокомплексов железа. Следует отметить, что в присутствии комплексонов растворимость гидроксидов также увеличивается, потому что образуются комплексонаты Fe (III) и Fe (II). Такая же зависимость отмечена и с ростом концентрации комплексонов, связанных с катионами железа.

В изученном ряду гематит – магнетит – гетит – ферригидрит диапазон pH, при котором отмечается уменьшение растворимости, смешается в более щелочную область. Растворение ферригидрита под действием ЭДТА, например, возможно только при pH до 10, для гематита такое происходит уже при pH менее 7. Гетит, ферригидрит, - частично гидратированные оксиды трехвалентного железа, лучше растворяются под действием ЭДТА, чем оксиды гематит и магнетит. Последний является смешанным оксидом, он растворяется лучше, чем гематит. Во всем интервале pH гидроксид Fe (II) под действием ЭДТА растворяется в отличие от гидроксидов Fe (III) хорошо. При применении НТА, все гидроксиды железа (III) растворяются только в кислой среде. С термодинамической точки зрения повышение температуры для улучшения растворения железооксидных отложений нецелесообразно [69].

На растворимость гидроксидов железа, кроме приведенных выше факторов, сильно влияет окислительно – восстановительный потенциал (E_h) системы. Моделирование может помочь установить [70, 71], как необходимо с учетом pH уменьшить окислительно-восстановительный потенциал среды, чтобы добиться процесса полного растворения всех гидроксидов железа. Например, для растворения гематита, а также других более растворимых

(гидр)оксидов трехвалентного железа в интервале рН 8 – 9 потенциал среды должен быть ниже, чем – 0,2 В.

При подготовке различных отмывочных композиций приходится часто использовать жесткую воду, содержащую катионы Mg (II) и Ca (II), поэтому рассмотрен вопрос их влияния на растворимость железистых осадков. Обычно при увеличении содержания Mg (II) или Ca (II) в растворе уменьшается растворимость как магнетита, так и других гидроксидов железа. Катионы Mg (II) и Ca (II) в интервале рН 7,0 – 9,0 связывают стехиометрическое количество ЭДТА. Таким образом, они препятствуют образованию комплексов железа. Поэтому, при использовании жесткой воды и применения ЭДТА для растворения гидроксидов железа следует всегда брать избыток ЭДТА, который расходуется на связывание катионов жесткости. Изучению гидроксокомплексов железа (III) методами электронной, Месс – бауэровской спектроскопией, ЯМР, спектроскопии комбинационного рассеяния посвящены работы [72 – 84].

1.3. Смешаннолигандные гидроксокомплексы, закономерности их образования и модели равновесий

Образование комплексных соединений в растворах происходит ступенчато и выражается в последовательном замещении координированных молекул воды в аквакомплексе металла на лиганды. Для исследования процессов комплексообразования в окислительно-восстановительных системах часто используют простой, но в тоже время чувствительный и воспроизводимый метод оксидометрии [85 – 87]. В водных растворах органических кислот, как показывают многочисленные исследования [88 – 114], комплексообразование металлов переменной валентности всегда сопровождается образованием смешаннолигандных гидроксокомплексов различного состава. Например, железо (II) и железо (III) с анионами одноосновных карбоновых кислот : муравьиной, уксусной, пропионовой, н- и

изомасляной, н- и изовалериановой образует всего шесть координационных соединений [89] следующего состава: $[FeOH(H_2O)_5]^{2+}$; $[FeL(H_2O)_5]^{2+}$; $[FeLOH(H_2O)_4]^+$; $[FeL_2(H_2O)_4]^+$; $[Fe_3L_6(OH)_2(H_2O)_{10}]^+$ и $[FeL(H_2O)_5]^+$. Составленные химические модели равновесий показывают, что три из них содержат гидроксильные группы. Рассчитанные модельные параметры комплексов свидетельствуют о том, что с присоединением гидроксильной группы к центральному атому иона и увеличении её количества в координационном соединении устойчивость комплексов возрастает. Конкуренция к комплексообразованию между гидроксильной группой и лигандами имеет место и в системах железа (II), железо (III) в водных растворах галогензамещённых уксусной кислоты [90]. Железо в растворах трибромуксусной кислоты образует, так же, шесть комплексов, половина из которых содержат гидроксильные группы. Закономерность в устойчивости комплексов идентична простым карбоновым кислотам. В случае с йодуксусной кислот составы и количество образующихся комплексов отличаются. Из 5 образующихся координационных соединений три содержат гидроксогруппы $[FeOH(H_2O)_5]^{2+}$; $[FeLOH(H_2O)_4]^+$; $[Fe_2L_2(OH)_2(H_2O)_8]^{2+}$. В этой системе наиболее устойчивым является двухядерный смешаннолигандный гидроксокомплекс ($-\lg K = 8,17 \pm 0,02$). Двух- и трехвалентное железо формирует с анионом уксусной кислоты только 6 комплексов, которые образуются и доминируют в кислой области pH. Со (II) и Со (III) образует уже 9 координационных соединений следующего состава: $[CoL(H_2O)_5]^{2+}$; $[Co_2L_4(H_2O)_4]^+$; $[CoL_2(H_2O)_4]^+$; $[Co_2L_4(OH)_2(H_2O)_6]^0$; $[Co^{III}Co^{II}L_5(H_2O)_7]^0$; $[Co_2L_2(OH)_4(H_2O)_8]^{2+}$; $[CoL(H_2O)_5]^+$ и $[CoL_2(H_2O)_4]^0$, а также $[Co_2L_4(H_2O)_8]^0$ (L^- – ацетат анион). Только два из перечисленных комплексов содержат гидроксильные ионы [88, 89]. Образующиеся смешаннолигандные гидроксокомплексы обладают невысокой устойчивостью. Со (II) в этой системе чистых гидроксокомплексов вообще не образует. Комплексы образуются и

существуют в широком диапазоне рН от 0,6 до 10,8. Большая протяженность по шкале рН процессов образования координационных соединений связана с устойчивостью этого металла к гидролизу. В отличие от кобальта железо подвержено этому процессу уже в кислой области рН. Из сравнения данных можно сказать, что металлы, подверженные, как железо, гидролизу образуют большее количество смешаннолигандных гидроксокомплексов. В системе железо (II) и (III) – водные растворы двухосновной янтарной кислоты $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_2\text{COOH}$, так же образуются гидроксокомплексы, но их количество меньше (2 из 5 образующихся). Интервал их доминирования и существования по шкале рН возрастает по сравнению с одноосновными карбоновыми кислотами [88, 89, 91 – 99].

Устойчивость смешаннолигандного двухядерного комплекса Fe (III) – $[\text{Fe}_2\text{L}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ ($-\lg\beta_{\text{qpslk}} = 13,34 \pm 0,03$) выше, чем гетеровалентного координационного соединения – $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_9]^0$ ($-\lg\beta_{\text{qpslk}} = 9,00 \pm 0,03$). Анализ литературных данных показывает, что с повышением основности кислоты тенденция к образованию гидроксокомплексов падает. Например, в системе железо (II) и (III) – растворы лимонной – 2 – окси – 1,2,3 – пропантрикарбоновой $\text{HOC}(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{COOH}$ кислоты формируется всего 5 комплексных соединений [88, 89] железа (III), имеющие следующий состав: $[\text{FeH}_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, $[\text{Fe}_2(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^+$, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$ (L^{3-} – анион лимонной кислоты), но ни одного гидроксо – или смешаннолигандного гидроксокомплекса не образуется. Двухвалентное железо участвует в образовании только двух гетеровалентных координационных соединений. В растворах аминокислот в гидролизе железа прослеживается другая тенденция [100 – 103]. При комплексообразовании железа с глицином (β -аминоуксусная кислота) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ образуются всего 11 моно – , би – и трехъядерных комплексных соединений состава: $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{FeOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{HL})_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$, $[\text{Fe}_2\text{L}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ и $[\text{Fe}_3\text{L}_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ для железа (III) и железа (II) – $[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ и

$[\text{Fe}_2\text{L}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, где L^- - глицин анион). Необходимо отметить одну важную особенность этой системы, в ней не формируются гетеровалентные комплексные частицы. В растворах глицина железо (III) склонно к формированию смешаннолигандных и чистых и гидроксокомплексов. Так, из 7 существующих комплексных соединений 5 содержат гидроксильные группы. Среди них комплексы $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ и $[\text{FeOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ являются наименее устойчивыми ($-\lg\beta_{\text{qpslk}} = -2,70$ и $-4,59$).

Комплексы состава $[\text{Fe}_2\text{L}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^0$, $[\text{Fe}(\text{HL})_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, и $[\text{Fe}_3\text{L}_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]^+$ являются смешаннолигандными. Они более устойчивы. С увеличением числа атомов металла-комплексобразователя во внутренней сфере комплекса устойчивость возрастает, $-\lg\beta_{\text{qpslk}} = 1,20$; $3,28$ и $42,0$, соответственно. Это, по-видимому, связано с тем, что увеличивается вероятность образования комплексов хелатного типа. В растворах глицина железо (II), также, склонно к образованию гидроксильных координационных соединений. Причем, 2 из 4 формирующихся комплексов содержат гидроксильные группы.

В водных растворах α - амино - η - валериановой кислоты (норвалина) - $\text{CH}_3(\text{CH})_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$ железо (II) и железо Fe (III) образуют всего 7 комплексов [88,89], из них 6 во внутренней сфере комплекса содержат гидроксильные группы: $[\text{Fe}_2(\text{HL})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Fe}_3\text{L}_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]^+$, $[\text{Fe}_2\text{L}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^0$, $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$, $[\text{FeL}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ и $[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, где L^- - норвалин анион. Координационные соединения формируются и доминируют в широком интервале pH от 0,4 до 11,0. Установлена одна особенность изученной системы, в ней формируется гетеровалентный комплекс, который включает во внутреннюю сферу два атома железа (III) и один атом железа (II). Это соединение доминирует в самом большом диапазоне pH от 3,6 до 9,0. Наиболее устойчивыми являются двухъядерный, трехъядерный и гетеровалентный комплексы, которые содержат во внутренней сфере по две гидроксильные группы. DL - аспарагиновая [DL - аминокислота -

HOOCCH₂CH(NH₂)COOH] кислота образует комплексы представленного состава: [FeL(H₂O)₄]⁺; [FeHL(H₂O)₅]²⁺; [Fe₂L₂(OH)₂(H₂O)₆]⁰; [Fe₂L₂(H₂O)₈]²⁺; [Fe₃L₃(OH)₃(H₂O)₉]⁰; [Fe₂^{III}Fe^{II}L₃(OH)₂(H₂O)₁₀]⁰; [Fe^{III}Fe^{II}L₂OH(H₂O)₇]⁰; [FeHL(H₂O)₅]⁺; [Fe₂L(OH)₂(H₂O)₈]⁰ и [FeL(H₂O)₄]⁰, где L³⁻ – аспарагинат анион). Половина из них содержат одну, две и три гидроксильные группы [88, 89, 103]. Образуются два гетеровалентных координационных соединения: [Fe^{III}Fe^{II}L₂OH(H₂O)₇]⁰ и [Fe₂^{III}Fe^{II}L₃(OH)₂(H₂O)₁₀]⁰, по сравнению с первым второй является более устойчивым (-lg β = 22,54), существует в большом интервале pH (от 5,8 до 10,5).

Из приведенных данных следует, что в окислительно-восстановительных системах Fe (II) – Fe (III) – водные растворы органических одно - , многоосновных кислот образованию чистолигандных координационных соединений всегда сопутствуют процессы гидроксильного и смешаннолигандного гидроксильного комплексообразования. Для осуществления всех термодинамических расчетов в таких системах необходимы данные по константам гидролиза металла. Кроме того, литературные данные и результаты исследований, проведенных в нашей лаборатории, показывают, что биологической активностью обладают и на практике используются в основном смешаннолигандные комплексы, следовательно, изучение процессов гидролиза железа (II) и (III) в различных средах имеет как теоретический, так и практический интерес.

1.4. Окислительная функция в исследовании равновесий образования координационных соединений и её применение

Профессором Юсуповым З.Н. была развита теория метода окислительного потенциала Кларка-Никольского для изучения процессов комплексообразования в растворах в широком интервале pH [115, 116]. Для термодинамических расчетов предложена новая окислительная функция,

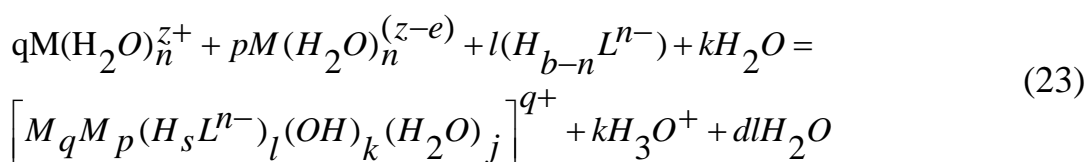
позволяющая достоверно и с меньшими временными затратами исследовать сложные окислительно – восстановительные системы с различными центральными атомами (даже в присутствии гетерокатионов), анионами полиосновных карбоновых кислот, нейтральными лигандами во всем интервале pH , не зависимо от сложности состава образующихся координационных соединений.

Рассмотрим уравнение окислительной функции и принцип её применения при исследовании процессов комплексообразования. Окислительно – восстановительная реакция в присутствии металлов переменной валентности имеет вид:



где: M -металл, составляющий окислительно-восстановительную систему; z^{+} , $(z-e)^{+}$ – заряды его катионов, e^{-} – число электронов, участвующих в реакции.

Допустим, что в водных растворах полиосновных кислот в реакциях комплексообразования ионы металла разной степени окисления участвуют одновременно:



где, q и p – ядерность комплексов окисленной и восстановленной форм металла, соответственно; n – координационное число металлов с зарядами M^{z+} и $M^{(z-e)+}$; $s = b - n$ – число протонов в комплексах; s и b – степень протолитической диссоциации и основность кислоты, соответственно; $j = n(q + p) - dl - k$, – число гидроксильных групп, координированных центральным атомом комплексообразователем; z^{+} и $(z-e)^{+}$ – заряды координационных соединений.

Для реакции (24) уравнение окислительного потенциала системы имеет следующий вид:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{\nu}{e} \cdot \lg \frac{[M^{z+}]}{[M^{(z-e)+}]} \quad (24)$$

Составляем материальный баланс с учетом степени протолитических равновесий, протекающих в системе, и образования гетеровалентного комплексного соединения. Найденные выражения равновесных концентраций ионов окисленной и восстановленной форм металла имеют вид:

$$[M^{z+}] = \left(C_o \sum_1^q \sum_0^p \sum_0^s \sum_0^l \sum_0^k pq\beta_{qpslk}^{1/q} G_{qpslk}^{(q-1)/q} \cdot [H_{b-n} L^{n-}]^{1/q} h^{-k/q} [M^{(z-e)+}]^{q/p} \right) \quad (25)$$

$$[M^{(z-e)+}] = \left(C_r \sum_0^q \sum_1^p \sum_0^s \sum_0^l \sum_0^k pq\beta_{qpslk}^{1/p} G_{qpslk}^{(p-1)/p} [H_{b-n} L^{n-}]^{1/p} h^{-k/p} [M^{z+}]^{p/q} \right) \quad (26)$$

В уравнениях 25 и 26 G_{qpslk} – равновесная концентрация гетеровалентного координационного соединения (ГВКС). Новое, общее уравнение окислительного потенциала для окислительно-восстановительной системы с лигандами кислот различной степени протонизации выведено с учетом равенств (23) – (26), а также и выражений констант равновесия. Оно имеет вид:

$$\varphi = \varphi^j + \frac{\nu}{e} \lg \frac{C_o}{C_r} + \frac{\nu}{e} \lg \sum_1^q \sum_0^p \sum_0^s \sum_0^l \sum_0^k pq\beta_{qpslk}^q G_{qpslk}^{\frac{(q-1)}{q}} [H_{b-n} L^{n-}]^q h^{\frac{-k}{q}} [M^{(z-e)+}]^{\frac{q}{p}} - \frac{\nu}{e} \lg \sum_0^q \sum_1^p \sum_0^s \sum_0^l \sum_0^k pq\beta_{qpslk}^{1/p} G_{qpslk}^{(p-1)/p} [H_{b-n} L^{n-}]^{1/p} h^{-k/p} [M^{z+}]^{p/q} \quad (27)$$

Равенство (1.4.6) выведено с учетом координации с центральным атомом лигандов различной степени протонизации, а также возможности образования гетеровалентных координационных соединений. Это уравнение может быть успешно использовано для изучения процессов формирования моноядерных, полиядерных, гетеровалентных, гетероядерных координационных соединений и гидроксильного комплексообразования.

При исследовании различных процессов комплексообразования в растворах при соблюдении материального баланса равенство (27) переходит в общее уравнение окислительного потенциала системы: $M^{z+} - M^{(z-e)+} -$

протонодонорный ион – вода. При этом, общая формула координационного соединения $[M_q M_p (H_{b-n} L^{n-1})(OH)_k]^{q+}$ переходит в конкретное моно-, поли-, гетероядерное, гомо-, гетеровалентное или гидроксильное комплексное соединение. Состав образующихся комплексов устанавливается предварительно по наклонам экспериментальных зависимостей окислительного потенциала φ от одного из переменных: pH , pC_{HL} , pC_0 и pC_r при постоянстве всех остальных [115, 116].

Расчет равновесий комплексообразование осуществляется по уравнениям экспериментальной (f_s^o) и теоретической (f_T^o) окислительной функции [117]. Приступают к расчетам с определения экспериментальной окислительной функции. Она вычисляется по экспериментально измеренным значениям окислительного потенциала, при соблюдении условия неравенства: $C_0 < C_r$ или $C_0 > C_r$ с использованием следующего уравнения:

$$f_s^o = C_r / C_o \exp \frac{(\varphi - \varphi^0)n}{\mathcal{A}} \quad (28)$$

где: φ – значение окислительного потенциала системы, измеренное экспериментально; φ^0 – значение стандартного окислительного потенциала, n – число электронов, участвующих в окислительно – восстановительной реакции, а $v = \frac{2,303 RT}{F}$.

Уравнение для теоретической окислительной функции f_T^o получают из выражения (1.4.6). Оно имеет вид:

$$f_T^o = \frac{C_r}{C_0} \cdot \frac{\left\{ \sum_0^q \sum_1^p \sum_0^s \sum_0^l \sum_0^k pq\beta_{qpslk}^{1/p} G_{qpslk}^{(p-1)/p} [H_s L^{n-}]^{l/p} h^{-k/p} [M^{Z+}]^{q/p} \right\}}{\left\{ \sum_1^q \sum_0^p \sum_0^s \sum_0^l \sum_0^k qp\beta_{qpslk}^{1/q} G_{qpslk}^{(q-1)/q} [H_s L^{n-}]^{l/q} h^{-k/q} [M^{(Z-e)+}]^{p/q} \right\}} \quad (29)$$

где: f_T^o – теоретическая окислительная функция; C_o и C_r – концентрации окисленной и восстановленной форм металла, соответственно; q – число

атомов окисленной формы металла; p – число атомов восстановленной формы металла; s – число протонов, l – количество лиганда, k – количество гидроксильных групп; β_{qpstk} – общая константа образования комплекса, G_{qpstk} – концентрация полиядерных форм комплекса, L – лиганд, H – водород, n – ступени ионизации поликарбоновой кислоты, M – металл-комплексообразователь, z – заряд металла или редокс лиганда, e – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции.

Перед осуществлением расчетов констант равновесия системы, предварительно рассчитывают с помощью уравнения (28) значения экспериментальной окислительной функции, затем строят график её зависимости от pH . Обычно, получаются зависимости, состоящие из четких наклонов определенного количества. Количество наклонов показывает число формирующихся комплексных соединений изучаемой системы. Рассчитывают константы образования комплексов на основе уравнения (28) приближением значений f_T^o к f_9^o несколькими итерациями. Так, можно после 6 – 10 приближений найти наиболее точные значения констант образования комплексов. В ходе расчетов достигаются близкие значения f_T^o и f_9^o в пределах погрешности эксперимента. Расчеты завершаются, когда максимально совпадают теоретическая и экспериментальная зависимости окислительной функции от pH . Термодинамические расчеты заканчиваются определением степеней накопления (мольных долей) координационных соединений и построением кривой их распределения. Для вычисления мольных долей комплексов с участием ионов восстановленной – α_{qpstk}^r и окисленной – α_{qpstk}^o форм металла используют следующие уравнения:

$$\alpha_{qpstk}^r = [M_q M_p H_s L(OH)_k]^{(q-1)+} / \sum_0^q \sum_1^p \sum_0^s \sum_0^l \sum_0^k pq \beta_{qpstk}^{1/p} G_{qpstk}^{(p-1)/p} [H_{b-n} L^{n-}]^{1/p} \cdot h^{-k/p} [M^{z+}]^{p/q} / [M^{(z-e)+}]^{q/p} \quad (30)$$

$$\alpha_{qpslk}^O = [M_q M_p H_s L(OH)_k]^{q+} / \sum_1^q \sum_0^p \sum_0^s \sum_0^l \sum_0^k q p \beta_{qpslk}^{1/q} G_{qpslk}^{(q-1)/q} [H_{b-n} L^{n-}]^{1/q} \cdot h^{-k/q} [M^{(z-e)+}]^{q/p} / [M^{z+}]^{p/q} \quad (31)$$

Детальный анализ литературных данных показал, что в настоящее время большое прикладное значение имеют материалы с наноразмерной структурой из продуктов гидролиза железа и его оксосоединений, различного состава и устойчивости, которые зависят от ионной силы раствора и рН среды. Такие соединения нашли широкое применение как новые магнитные носители, магнитоуправляемые датчики, аппликационные материалы и сорбенты, коллоидные носители для активной доставки лекарственных препаратов в магнитном поле, вспомогательные вещества лекарственных препаратов, катализаторов, сенсоров, пигментов.

Благодаря своим уникальным физико – химическим свойствам указанные структуры способны развиваться и трансформироваться по определенным схемам с переходом в различные кристаллографические модификации и не требуют больших вложений. Поэтому, изучение влияния фоновых электролитов и ионной силы раствора на процессы гидроксильного комплексообразования железа является приоритетным направлением физической химии. С другой стороны, для термодинамических расчетов равновесий в окислительно – восстановительных системах необходимы данные по процессам гидролиза металла. Точность расчетных работ возрастает при использовании новых методов, результаты которых проще применять на основе современных компьютерных программ. Для этого необходимо моделирование процессов гидролиза железа (III), о чем данные в литературе отсутствуют. Поэтому в настоящей работе подробно рассмотрены принцип использования оксредметрических экспериментальных данных по гидролизу железа (III) в водных растворах, содержащих различные фоновые электролиты, а для расчетов использована окислительная функция Юсупова З.Н.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Стандартизация используемых для эксперимента веществ, растворов

Получение экспериментальных данных, обычно, предусматривает некоторые предварительные работы. Это подготовка и проверка платинового, хлорсеребряного и стеклянных электродов, калибровка стеклянных электродов, синтез исходных веществ и стандартизация их растворов. В качестве исходных реактивов были использованы перхлораты, нитраты, хлориды Fe(II) и Fe(III). Эти соли были получены по методикам, описанным в работах [87, 118]. В присутствии индикатора вариамин голубого и 0,1 н раствора двухзамещенной соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) определялась концентрация Fe (III) титрованием 0,1 н раствором аскорбиновой кислоты. В качестве основного индикатора применялась салициловая кислота [119, 120].

В присутствии индикатора дифениламин сульфоната натрия бихроматометрическим методом была определена концентрация Fe(II) [121, 122]. Для рабочих растворов использовалась эквимолекулярная смесь растворов солей двух- и трехвалентного железа, которая готовилась в 1 М растворах соответствующих кислот. Для определения общей концентрации железа Fe (III) восстанавливалось до Fe (II) в редукторе Джонсона, который состоит из стеклянной трубки, содержащей амальгамированный цинк. Через редуктор пропускают анализируемый раствор. Длина стеклянной трубки должна быть такой, чтобы высота колонки цинка была не менее 25–30 см, а ее внутренний диаметр должен составлять приблизительно 20 мм. Объем восстанавливаемых растворов солей трехвалентного железа должен быть от 100 до 150 мл. В растворе концентрация свободной кислоты должна составлять около 2 М, а содержание железа менее 0,25 г. [123].

Титрованный раствор NaOH, был приготовлен и оттитрован согласно методик, описанных в работах [123, 124]. Использованные различные соли

натрия, калия, лития в зависимости от исследованной системы очищались фильтрацией, а затем перекристаллизацией насыщенного водного раствора. Растворы необходимых веществ готовились по навеске. Для определения их плотности использовали ариометр, а затем вычисляли концентрацию рабочего раствора [124, 125]. Имеющая марку «х.ч.» хлорная кислота (HClO_4) применялась без предварительной очистки и была оттитрована раствором NaOH известной концентрации. Концентрацию растворов HCl и HNO_3 , приготовленных из фиксанала, определяли титрованным раствором NaOH [124].

Калибровка стеклянного электрода. Для электрометрического определения значения pH растворов составляют гальванический элемент, а затем измеряют его ЭДС. Он состоит из сочетания электрода измерения (стеклянного) и электрода сравнения (хлорсеребряного). ЭДС гальванического элемента определяется с помощью следующего уравнения:

$$E = \varphi_{\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{Cl}^-} - \varphi_{\text{ст.эл.}} \quad (32)$$

где: $\varphi_{\text{ст.эл.}}$ – потенциал стеклянного электрода; $\varphi_{\text{Ag} / \text{AgCl}, \text{Cl}^-}$ – потенциал насыщенного хлорсеребряного электрода.

Стеклянные электроды, для восстановления их водородной функции, предварительно обрабатываются водяным паром. Затем, их следует выдерживать в 0,1М растворе HCl . Для работы были применены стеклянные электроды марки ЭСП – 43/07 и ЭСП – 63/07. При калибровке стеклянных электродов и измерении ЭДС соответствующих гальванических элементов соблюдались все правила, которые описаны в работе [87]. Для зависимости $\varphi - \text{pH}$ наклон составлял 59 мВ (298,16 К) и 63 мВ (318,16 К). Это соответствует в пределах ошибки опыта его теоретическим значениям [118].

2.2. Методика проведения потенциометрического эксперимента

При измерении в окислительно-восстановительных системах окислительного потенциала применяется установка, подробно описанная в работе [87]. Для получения экспериментальных зависимостей окислительного потенциала φ от одного из концентрационных переменных (pH , $pC_{Fe(III)}$, $pC_{Fe(II)}$, pC_L) при постоянстве всех остальных на оксидометрической установке измеряется ЭДС гальванических элементов, составленных сочетанием трех электродов без переноса. Используемые элементы состоят так: для определения pH стеклянный и хлорсеребряный; для измерения ЭДС цепи окислительно-восстановительный и хлорсеребряный; для контроля показаний первой и второй цепей хлорсеребряный и стеклянный.

Pt	исследуемый раствор	$NaNO_3$ (насыщен.)	KCl, AgCl (насыщен.)	Ag			
Pt	исследуемый раствор	стекло	0,1 моль/л HCl, AgCl	Ag			
Ag	AgCl	0,1 моль/л HCl	стекло	исслед. раствор	$NaNO_3$ насыщен.	KCl насыщен.	Ag

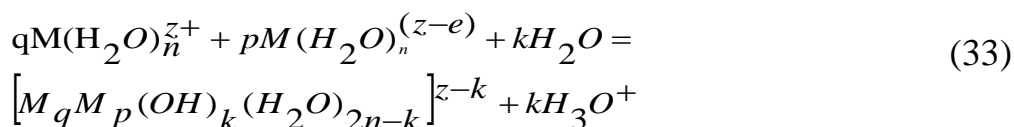
На иономере ЭВ – 74 с точностью ± 1 мВ проводились измерения ЭДС описанных выше гальванических элементов. В исследуемых растворах значение pH контролировалось с помощью стеклянного электрода по построенному калибровочному графику, который был составлен по значениям pH стандартных буферных растворов. При проведении всех измерений точность составляла $\pm 0,05$ единицы pH . Величина $\nu = 2,303RT/F$ и значения потенциала хлорсеребряного электрода при необходимых температурах в пределах $298,16 \div 318,16$ К взяты из справочников [118, 125]. Перед опытами платиновые электроды поляризовались в 5 % - ном растворе

серной кислоты. Специальная ячейка с рабочими растворами, погруженными в неё электродами и соединительными сосудами, выдерживались перед каждым опытом в термостате под током предварительного очищенного азота не менее получаса.

2.3. Расчет констант устойчивости гидроксокомплексов и констант гидролиза с помощью окислительной функции

Расчеты с помощью окислительной функции предусматривают вычисление констант равновесия или образования гидроксо соединений общей формулы: $[M_q M_p(OH)_k]^{q+p-k}$.

Уравнение реакции образования гидроксокомплексов можно представить как:



где, q и p – ядерность комплексных соединений; n – координационное число металлов M^{z^+} – окисленной и $M^{(z-e)^+}$ – восстановленной форм; z^+ и $(z-e)^+$ – заряды комплексных частиц; $j = 2n - k$ – число гидроксильных групп, координированных центральным атомом;

Для реакции (2.3.1) уравнение окислительного потенциала системы имеет следующий вид:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{\nu}{e} \cdot \lg \frac{[M^{z^+}]}{[M^{(z-e)^+}]} \quad (34)$$

Для составления материального баланса необходимо найти уравнения равновесных концентраций ионов металлов окисленной и восстановленной форм, они будут иметь следующий вид:

$$[M^{z+}] = \left(C_o \sum_1^q \sum_0^k q\beta_{qkj}^{1/q} G_{qkj}^{(q-1)/q} [M^{(z-e)+}]^q \right) \quad (35)$$

$$[M^{(z-e)+}] = \left(C_r \sum_1^p \sum_0^k p\beta_{pkj}^{1/p} G_{pkj}^{(p-1)/p} [M^{z+}]^p \right) \quad (36)$$

В этих равенствах G_{qkj} и G_{pkj} – равновесные концентрации гидроксокомплексов окисленной и восстановленной форм железа.

С учетом уравнений (35) и (36) найдено новое общее уравнение окислительного потенциала для систем: M_q – M_p –фоновый электролит– H_2O :

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{\nu}{e} \cdot \lg \frac{[M^{z+}]}{[M^{(z-e)+}]} = \varphi^0 + \frac{\nu}{e} \cdot \lg \frac{\left(C_o \sum_1^q \sum_0^k q\beta_{qkj}^{1/q} G_{qkj}^{(q-1)/q} [M^{(z-e)+}]^q \right)}{\left(C_r \sum_1^p \sum_0^k p\beta_{pkj}^{1/p} G_{pkj}^{(p-1)/p} [M^{z+}]^p \right)} \quad (37)$$

Уравнение (37) может быть применено для изучения процессов гидроксильного комплексообразования в различных окислительно-восстановительных системах любой сложности .

Все термодинамические расчеты равновесий гидроксильного комплексообразования можно осуществляется с помощью уравнений экспериментальной (f_{φ}^o) и теоретической (f_T^o) окислительной функций [117]. Предварительно, по экспериментально измеренным значениям окислительного потенциала при условии: $C_o < C_r$ или $C_o > C_r$, (их неравенстве) вычисляется экспериментальная окислительная функция согласно следующего выражения:

$$f_{\varphi}^o = C_r / C_o \exp \frac{(\varphi - \varphi^0)n}{\mathcal{A}} \quad (38)$$

где: \exp – основание натурального логарифма, φ – экспериментально измеренное значение окислительного потенциала, φ^0 – значение стандартного окислительного потенциала, n – число электронов, участвующих в окислительно – восстановительной реакции, а $\nu = \frac{2,303 RT}{F}$.

Уравнение теоретической окислительной функции f_T^o можно получить с учетом выражений (2.3.3), (2.3.4), которое будет иметь следующий вид:

$$f_T^o = \frac{C_r}{C_0} \cdot \frac{\left\{ \sum_1^P \sum_0^k p \beta_{pkj}^{1/p} G_{pkj}^{(p-1)/p} [M^{z+}]^p \right\}}{\left\{ \sum_1^q \sum_0^k q \beta_{qkj}^{1/q} G_{qkj}^{(q-1)/q} [M^{(z-e)+}]^q \right\}} \quad (39)$$

Истинные значения констант гидролиза Fe(III) можно рассчитать методом последовательных приближений (итерации) значений теоретической f_T^o и экспериментальной f_9^o окислительной функций.

Предварительно, перед осуществлением расчетов констант равновесия системы, необходимо по уравнению (38) рассчитать значения экспериментальной окислительной функции, затем построить график её зависимости от pH . Такая графическая зависимость состоит из четких прямолинейных наклонов определенного количества. Количество наклонов показывает число формирующихся комплексных соединений в изучаемой системе. Для расчета констант гидролиза используют метод последовательного приближения значений f_T^o и f_9^o . После 6 – 10 итераций обычно можно получить истинные значения констант гидролиза. В этом случае, расчетные данные достигают в пределах погрешности эксперимента близких значений f_T^o и f_9^o . Расчеты завершают, когда максимально совпадают экспериментальная и теоретическая зависимости окислительной функции от pH .

Далее, вычисляются степени накопления (мольные доли) координационных соединений и строится кривая их распределения по шкале pH . В растворах участвуют ионы окисленной – α_{qpk}^o и восстановленной – α_{qpk}^r форм металла. Их мольные доли с учетом констант образования комплексов вычисляются посредством следующих уравнений:

$$\alpha_{qpk}^r = \frac{[M_q M_p (OH)_k]^{q+p-k}}{\sum_1^p \sum_0^k p \beta_{pkj}^{1/p} G_{pkj}^{(p-1)/p} [M^{z+}]^p} \quad (40)$$

$$\alpha_{qpk}^o = \frac{[M_q M_p (OH)_k]^{q+p-k}}{\sum_1^q \sum_0^k q \beta_{qkj}^{1/q} G_{qkj}^{(q-1)/q} [M^{(z-e)+}]^q} \quad (41)$$

Численные значения констант гидролиза позволяют согласно уравнениям (40 и 41) рассчитать их мольные доли и построить диаграммы распределения свободных и связанных в комплексе ионов металла различной степени окисления.

2.4. Гидроксильное комплексообразование в модельной системе Fe (III) – Fe (II) – Na(H)Cl – H₂O

Познание природы растворов электролитов, в первую очередь, состояние растворителя и растворенных веществ, имеет большое значение для объяснения реакций происходящих в растворе. Основная проблема, возникающая при изучении взаимодействия между компонентами растворов электролитов, заключается во взаимном влиянии заряженных частиц и молекул воды как растворителя. При этом первостепенное значение приобретает явление гидролиза ионов металлов в силу его всеобщего характера.

При изучении реакции гидролиза железа (III) в растворах надо учитывать как взаимодействие ионов металла с растворителем, так и влияние ионов фонового электролита, применяемых для поддержания постоянства ионной силы на структуру гидратной оболочки аквакомплекса железа. В аквакомплексе $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ координированные молекулы воды постоянно обмениваются на молекулы воды из раствора. Поэтому природа и концентрация фонового электролита существенно влияет на структуру воды как растворителя и на процессы гидратации в аквакомплексах. Гидролиз

ионов железа (III) протекают ступенчато с последовательным образованием гидролитических продуктов и возможна их димеризация в любой стадии реакции. Для получения количественной информации о процессах, протекающих в системе Fe (III) – Fe (II) – Cl⁻ – H₂O и установления точного состава наиболее вероятных форм гидроксокомплексов Fe(III), вычисления константы гидролиза и определения областей их доминирования нами использован метод окислительного потенциала Кларка – Никольского [85 – 87]. В качестве фонового электролита выбран хлорид натрия. Исследования проведены при следующих концентрационных условиях: C_{Fe(III)} = C_{Fe(II)} = 0,001 моль/л, T = 298,16 – 308,16 К и ионных силах 0,1; 0,2; 0,25; 0,50; 1,00 и 3,00 моль/л [126 – 133].

Согласно теории метода оксредметрии [85 – 87] на основании совместного анализа тангенсов угла наклона экспериментальных зависимостей окислительного потенциала φ от pH раствора, pC₀, pC_r определяется состав образующихся гидроксокомплексов железа. На рисунке 6 приведена зависимость окислительного потенциала φ от pH при различных ионных силах, где окислительный потенциал с ростом pH уменьшается, что указывает на уменьшение концентрации Fe (III) в системе, т.к. часть железа расходуется на образование гидроксокомплекса. Кривые представленного рисунка получены по экспериментальным значениям окислительного потенциала системы и расчетом с помощью программы SigmaPlot 10.0. Если на кривые этого рисунка провести прямолинейные участки, то можно получить следующие значения угловых коэффициентов: 0, $-\nu$ и -2ν , что согласно теории метода оксредметрии [85, 86] указывает на общий состав гидролизных форм железа (III). Здесь и далее: $\nu = \frac{2,303RT}{F}$, где R – универсальная газовая постоянная, T – температура по Кельвину и F – число Фарадея. Кроме того, используются следующие выражения: q и p – количество атомов окисленной и восстановленной форм металла комплексообразователя, соответственно, k – общее количество

гидроксильных групп, s – количество протонов и l – количество лиганд в образовавшемся комплексе.

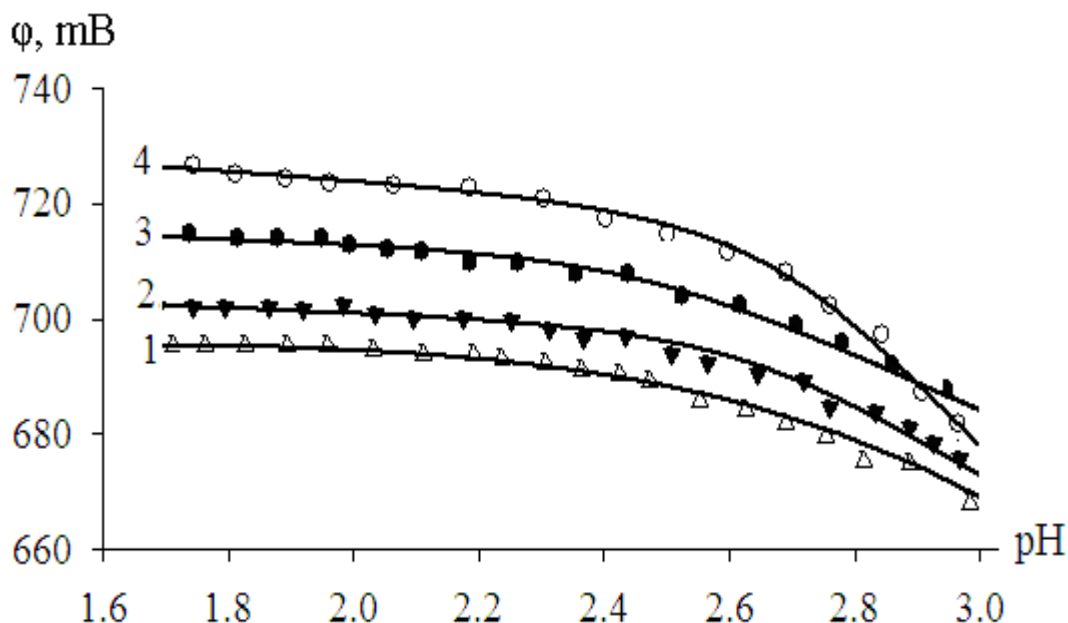


Рисунок 6 - Зависимость окислительного потенциала φ системы Fe (III) – Fe (II) – Na(H)Cl – H₂O от рН при температуре 308,16 К. Кривые относятся к растворам $C_{[Fe(III) = Fe(II)]} = 1 \cdot 10^{-3}$ и ионным силам (моль/л) равным: 1 – 0,10; 2 – 0,20; 3 – 0,25; 4 – 0,50. Точки получены экспериментально, кривые рассчитаны с помощью программы SigmaPlot 10.0.

Частные производные уравнения (2.3.5) по одному из перечисленных выше концентрационных переменных при постоянстве всех остальных позволяют определить величины q , p , k . По теории метода оксредметрии частное производное указанного выше уравнения от рН приобретает следующий вид:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial pH} \right)_{pC_0, pC_r} = v[(v/p) - (y/q)] \quad (42)$$

где v и y – количество гидроксильных групп, координированных окисленной и восстановленной формами металла. Выражение (2.4.1) дает общее число лигандов, координированных вокруг металла – комплексообразователя рассчитанное по наклону экспериментальной кривой φ от рН.

Чтобы установить число атомов Fe (III) в соединении необходимо иметь экспериментальные зависимости окислительного потенциала φ от pC_0 , полученные при значениях рН соответствующих наклонам $-v$ и $-2v$. Эта

зависимость представлена на рис. 7, где экспериментальные точки в пределах погрешности $\pm 1 - 3$ мВ отклоняются от кривой, рассчитанной по программе SigmaPlot 10.0. На этом рисунке можно выделить линейные участки с тангенсом угла наклонов равных $-\nu$ и $-\nu/2$. Для определения количества атомов Fe(III) в гидроксокомплексе (согласно теории метода оксредметрии) необходимо совместно проанализировать первую производную общего уравнения окислительного потенциала 38 по pC_0 :

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial pC_0} \right)_{pH, pC_1} = -\nu/q \quad (43)$$

а также тангенс угла наклона экспериментальной кривой зависимости φ от pC_0 , которые равны $-\nu$ и $-\nu/2$. Следовательно q равно 1 и 2, т.е. это свидетельствует об образовании растворимых в воде одноядерных $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ и двуядерных $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{11}]^{5+}$ гидроксосоединений железа [133].

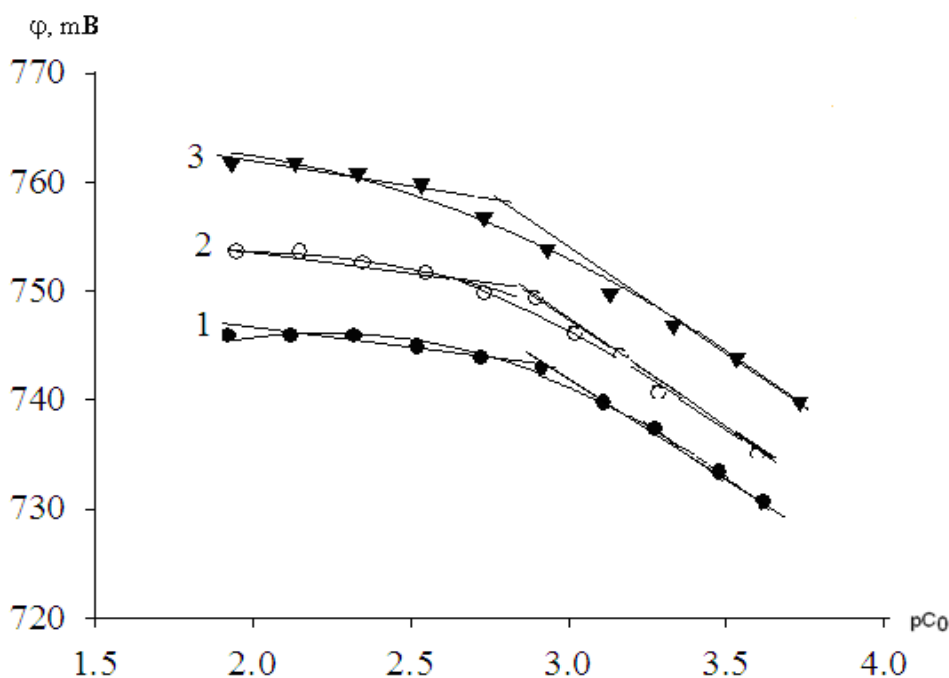


Рисунок 7 - Зависимость окислительного потенциала φ системы Fe (III) – Fe (II) – Na(H)Cl – H₂O от pC_0 (показатель обратного логарифма общей концентрации Fe(III)) при температуре 308,16 К. Кривые рассчитаны по программе SigmaPlot -10.0, а точки – экспериментально измеренные значения при ионных силах раствора: 1 – 0,25; 2- 0,5; 3 – 1,0; $C_{[\text{Fe}(\text{III}) = \text{Fe}(\text{II})]} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; pH = 2,20.

Данные рисунков позволяют определить число атомов железа (III) и ионов OH^- в образующихся соединениях. На втором рисунке уменьшение pC_0 указывает на увеличение концентрации железа (III). С увеличением концентрации металла комплексообразователя наклон $-v$ переходит в $-v/2$, что связано с образованием димера трехвалентного железа. Плавное уменьшение окислительного потенциала с увеличением pC_0 , т.е. уменьшение общей концентрации железа (III), связано с тем, что в растворах при одних и тех же условиях могут сосуществовать несколько частиц, что приводит к небольшой разнице в угловых коэффициентах теоретического и экспериментального наклонов. Изучение экспериментальной зависимости окислительного потенциала φ от pC_T в данном интервале pH раствора

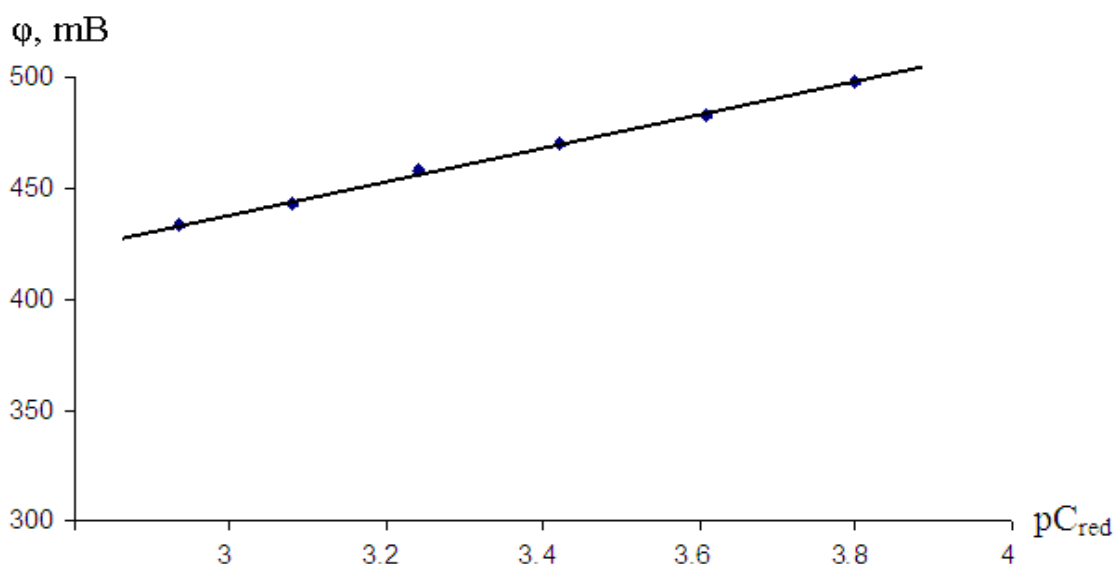


Рисунок 8 - Зависимость окислительного потенциала φ системы Fe (III) – Fe (II) – Na(H)Cl – H₂O от pC_T (показатель обратного логарифма общей концентрации Fe(II)). Кривая рассчитана по программе SigmaPlot 10.0, а точки – экспериментально измеренные значения, при ионной силе 0,5;

$$C_{[\text{Fe (III)} = \text{Fe (II)}]} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л; } \text{pH} = 2,50$$

свидетельствует о том, что двухвалентное железо не образует комплексов, но с учетом существования аквакомплексов $p =$ единице.

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial p C_r} \right)_{pH, pC_o} = \nu / p \quad (44)$$

Для осуществления необходимых расчетов с использованием компьютерных программ, нами использован принцип моделирования равновесий в окислительно – восстановительных системах [88].

Для этого, прежде всего, составлена стехиометрическая матрица (табл. 4), которая включает наклоны экспериментальных кривых, интервал их нахождения по шкале рН, предположительных состав образующегося комплекса и его константу гидролиза [126-133].

Исходя из полученных результатов, для изученной системы Fe (III) – Fe (II) – Na(H)Cl – H₂O с учетом таблицы 4, составлена химическая модель гидроксильного комплексообразования (табл. 5). Для составления моделей химических равновесий необходимо учесть все существующие и взаимодействующие между собой частицы системы. Эти частицы называются базисными. С помощью отдельных физических, химических или физико – химических методов определяются значения главных показателей. Затем, по найденным экспериментальным значениям показателей рассчитываются основные термодинамические параметры базисных частиц, которые называются модельными.

Модели равновесий представляют собой таблицы, которые как математические матрицы состоят из определенного количества столбцов, численно равных значению количества всех базисных частиц и строк. Количество строк определяет число существующих в системе вариантов их изменений. Если общее уравнение основного свойства системы и её зависимость от факторов существует, математическая матрица в виде таблиц позволяет быстро рассчитать с помощью компьютерных программ необходимый параметр [133].

В нашем случае можно получить соответствующую формулу так. При $p = 0$ и $q = k = 1$ (по данным рис. 6 и 7, а так же табл. 4) для изученной системы имеем следующую гидролизную форму железа (III) –

$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$. Когда $p = 0$ и $q = k = 2$ получим другой состав – $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$, а при $p = 0$ и $q = 1$ и $k = 2$ имеем – $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$. Образование $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$ происходит при тех значениях рН, когда система неустойчива, т.к. протекает процесс осаждения гидроксида железа (III). По результатам оксидометрических измерений зависимостей окислительного потенциала φ от рН (рис. 4) предварительно, при условии $C_0 \neq C_r$ вычислялись численные значения экспериментальной окислительной функции по уравнению (38). Используя общее уравнение окислительного потенциала (37), получили общее уравнение теоретической окислительной функции (39).

На основании этого уравнения с учётом предполагаемых составов комплексов и сложением фрагментов уравнений (табл. 6) получим уравнение теоретической окислительной функции для изученной системы Fe (III) – Fe (II) – Cl⁻ – H₂O:

$$f_t^0 = \frac{h^3}{h^3 + K_{101} \cdot h^2 + 2K_{202}^{1/2} \cdot G_{202}^{1/2} \cdot h^2 + K_{102} \cdot h + K_{103}} \quad (45)$$

где: f_t^0 – теоретическая окислительная функция,

$h = [\text{H}^+]$ – активность ионов водорода,

K_{101} , K_{202} , K_{102} и K_{103} – значения констант гидролиза следующих гидроксикомплексов: $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ и $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$, соответственно, G_{202} – равновесная концентрация димера $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$. Для предполагаемого состава (табл. 4) соединений с помощью фрагментов уравнения были вычислены приближенные значения констант гидролиза. С использованием значений окислительного потенциала при заданных значениях рН определены экспериментальные окислительные функции, построена её зависимость от рН.

Таблица 4

Система Fe (III) – Fe (II) – H₂O – Na(H)Cl . Стехиометрическая матрица значений наклонов экспериментальных зависимостей окислительного потенциала от концентрационных параметров

№ п/п	Диапазон образов. накл. по шкале рН	Наклоны exper. зав.-ти окис. потен. от показателей. конценр. параметров			Состав образующихся комплексов	Константа гидролиза (-lgK _{gpk})
		рН	рC _o	рC _r		
1	< до 1,5	0	-	-	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	lgK ₁₀₀
2	< до 3,2	0	-	-	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	lgK ₀₁₀
3	1,6 – 2,8	-v	-v	-	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	lgK ₁₀₁
4	2,6 – 3,0	-v	-v/2	-	[Fe ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺	lgK ₂₀₂
5	2,3 – 3,1	-v	-v/2, -v	-	[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	lgK ₁₀₂
6	2,7 – 3,2	-2 v	-v/2, -v	-	[Fe(OH) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁰	lgK ₁₀₃

Таблица 5

Реакции образования гидроксильных комплексных соединений в
системе Fe (III) – Fe (II) – Na(H)Cl – H₂O, их химическая модель

№ п/п	Базисные частицы			Состав образующихся Комплексов	Уравнения равновесий формирования комплексов
	Fe(III)	Fe(II)	ОН ⁻		
	q	p	k		
1	1	0	0	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺
2	0	1	0	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺
3	1	0	1	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ + HOH ↔ [Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺ + H ₃ O ⁺
4	2	0	2	[Fe ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺	2[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺ ↔ [Fe ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺
5	1	0	2	[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺ + HOH ↔ [Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺ + H ₃ O ⁺
6	1	0	3	[Fe(OH) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁰	[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺ + HOH ↔ [Fe(OH) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁰ + H ₃ O ⁺

В качестве примера (рис. 8) представлены зависимости теоретической и экспериментальной окислительных функций от рН при ионной силе 1,00 моль/л. Теоретическая кривая окислительной функции приближается с экспериментальной до совпадения в пределах ошибки опыта.

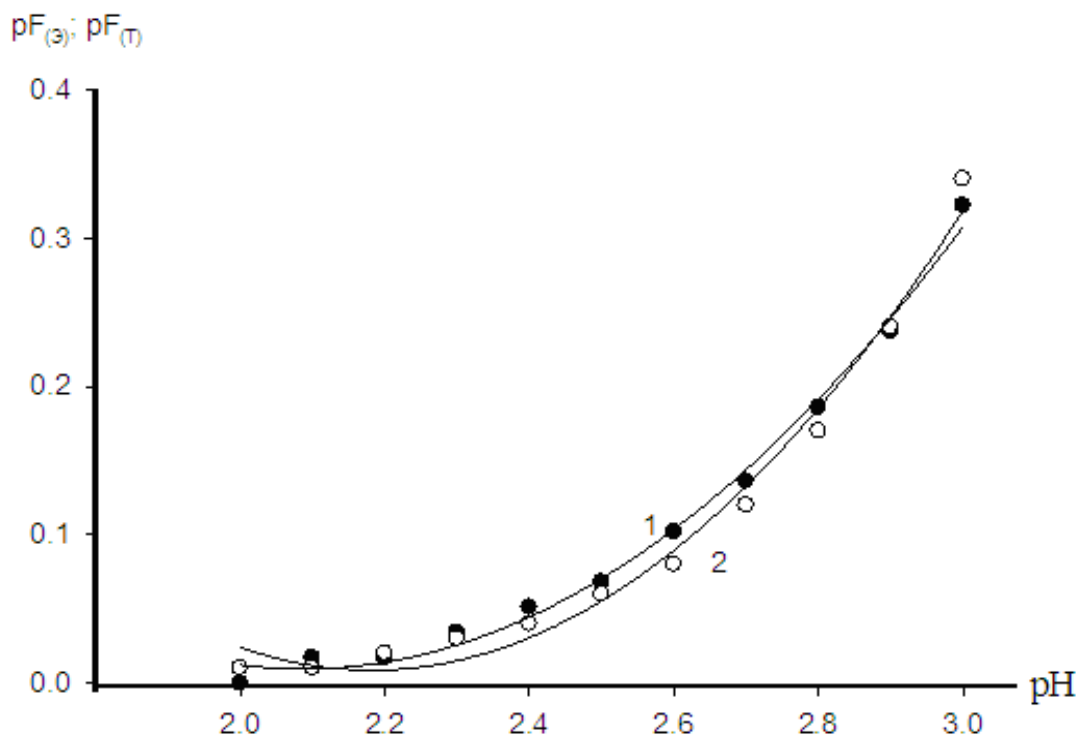


Рисунок 9- Зависимости экспериментальной $pf_{(э)}$ и теоретической $pf_{(т)}$ окислительной функций от рН раствора для системы Fe (III) – Fe (II) – Cl⁻ – H₂O при 308,16 К и ионной силе раствора 0,50 моль/л. Кривые: 1 и 2 – экспериментальная и теоретическая, соответственно.

Как видно из приведенного рисунка, теоретическая кривая хорошо совпадает с экспериментальной, что говорит о достоверности полученных результатов. Таким образом, методом итерации по программе Excel определены истинные значения констант гидролиза железа (табл. 6).

Значения истинных констант гидролиза, фрагменты уравнения окислительной функции, интервал существования, а так же максимальная доля формирующегося координационного соединения приведены в таблице 6. Эта таблица названа таблицей модельных параметров, т. к. включает все параметры, определенные с помощью составленной химической

Таблица 6

Система Fe (III) - Fe (II) - Na(H)Cl - H₂O. Модельные параметры равновесий образования гидроксильных комплексов при температуре 308,16 К, $C_{\text{Fe(III)}} = C_{\text{Fe(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$, ионной силе раствора $I = 0,50$ моль/л.

№, п/п	Состав образующихся комплексов	Диапазон образ. накл. по шкале рН	Константа устойчив. $-\lg \kappa_{\text{qpk}}$	Константа гидролиза $-\lg K_{\text{qpk}}$	α_{max} , %	рН	Частные уравнения окислительной функции
1	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	< до 1,5	–	–	98	2,0	1
2	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	< до 3,2	–	–	100	< до 3,2	1
3	$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	1,6 – 2,8	11,18	$2,82 \pm 0,03$	24	2,6	$1/K_{101}^{-1} \cdot h^{-1}$
4	$[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$	2,6 – 3,0	11,11	$2,89 \pm 0,04$	4,0	2,9	$1/2K_{202}^{1/2} \cdot G_{202}^{1/2} \cdot h^{-1}$
5	$[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	2,3 – 3,1	8,75	$5,25 \pm 0,06$	39	2,7	$1/K_{102} \cdot h^{-2}$
6	$[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$	2,7 – 3,2	-	$8,47 \pm 0,02$	18	3,0	$1/K_{103} \cdot h^{-3}$

модели и компьютерной программы Excel. Мольные доли (степени накопления) комплексов рассчитаны по уравнениям:

$$\alpha_{Fe^{3+}} = \frac{h^3}{h^3 + K_{101} \cdot h^2 + 2\sqrt{K_{202}} \cdot \sqrt{G_{\text{димер}}} \cdot h^2 + K_{102} \cdot h + K_{103}} \cdot 100 \quad (46)$$

$$\alpha_{[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}} = \frac{K_{101} \cdot h^2}{h^3 + K_{101} \cdot h^2 + 2\sqrt{K_{202}} \cdot \sqrt{G_{\text{димер}}} \cdot h^2 + K_{102} \cdot h + K_{103}} \cdot 100 \quad (47)$$

$$\alpha_{[Fe_2(OH)_2(H_2O)_{10}]^{4+}} = \frac{2\sqrt{K_{202}} \cdot \sqrt{G_{\text{димер}}} \cdot h^2}{h^3 + K_{101} \cdot h^2 + 2\sqrt{K_{202}} \cdot \sqrt{G_{\text{димер}}} \cdot h^2 + K_{102} \cdot h + K_{103}} \cdot 100 \quad (48)$$

$$\alpha_{[Fe(OH)_2(H_2O)_4]^+} = \frac{K_{102} \cdot h}{h^3 + K_{101} \cdot h^2 + 2\sqrt{K_{202}} \cdot \sqrt{G_{\text{димер}}} \cdot h^2 + K_{102} \cdot h + K_{103}} \cdot 100 \quad (49)$$

$$\alpha_{[Fe(OH)_3(H_2O)_3]^0} = \frac{K_{103}}{h^3 + K_{101} \cdot h^2 + 2\sqrt{K_{202}} \cdot \sqrt{G_{\text{димер}}} \cdot h^2 + K_{102} \cdot h + K_{103}} \cdot 100 \quad (50)$$

Рассчитанные значения степеней накопления использованы для построения диаграммы распределения гидроксокомплексов Fe (III), которая имеет следующий вид (рис. 10).

Максимальная степень накопления приходится на комплекс состава $[Fe(OH)_2(H_2O)_4]^+$ и составляет при pH 2,7 39 %. По устойчивости гидроксокомплексы Fe(III) образуют следующий ряд: $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+} < [Fe_2(OH)_2(H_2O)_{10}]^{4+} < [Fe(OH)_2(H_2O)_4]^+ < [Fe(OH)_3(H_2O)_3]^0$.

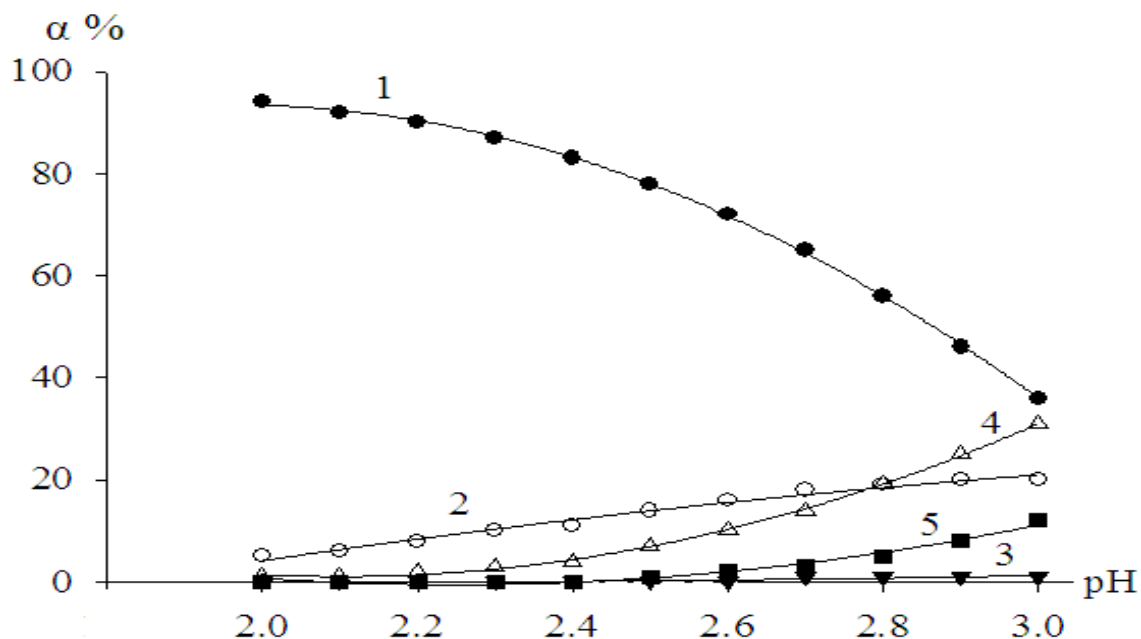


Рисунок 10 - Диаграмма распределения гидроксокомплексов Fe (III) в системе Fe (III) – Fe (II) – Na(H)Cl – H₂O при температуре 308,16 К ионной силе раствора I = 0,50; C_{Fe(III)} = C_{Fe(II)} = 1·10⁻³ моль/л.

1 – [Fe(H₂O)₆]³⁺; 2 – [Fe(OH)(H₂O)₅]²⁺; 3 – [Fe₂(OH)₂(H₂O)₁₀]⁴⁺; 4 – [Fe(OH)₂(H₂O)₄]⁺; 5 – [Fe(OH)₃(H₂O)₃]⁰.

В изученном интервале pH максимальное содержание гидроксокомплексов отличаются. Например, для [Fe (III)] содержание меняется от 99 до 39%, максимальное содержание для [Fe(OH)(H₂O)₅]²⁺ равно 24%, для [Fe₂(OH)₂(H₂O)₁₀]⁴⁺ – 4%, для дигидроксида железа [Fe(OH)₂(H₂O)₄]⁺ – 39%, а для [Fe(OH)₃(H₂O)₃]⁰ этот параметр составляет 18 %. Заметим, что хотя степень образования димера небольшая, тем не менее, без его учета нельзя достичь хорошего совпадения между теоретической и экспериментальной окислительных функций.

ГЛАВА 3. ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА В РАЗЛИЧНЫХ СИСТЕМАХ

3.1. Гидроксильное комплексообразование в системе



Количественная информация о процессах, протекающих в системе Fe (III) – Fe (II) – Na(H)ClO₄ – H₂O получена методом окислительного потенциала Кларка – Никольского [85 – 87]. Установлены точный состав наиболее вероятных форм гидроксокомплексов Fe (III), образующихся в этой системе, вычислены константы гидролиза, определены области их доминирования. Исследования проведены при следующих концентрационных условиях: [Fe (III)] = [Fe (II)] = 0,001 моль/л, T = 298,16 и 308,16 К и ионных силах раствора 0,1; 0,2; 0,25; 0,50; 1,00 и 3,00 моль/л. Для создания соответствующей ионной силы использовали рассчитанные количества перхлората натрия NaClO₄.

Состав образующихся гидроксокомплексов железа определялся согласно теории метода оксредметрии на основании совместного анализа тангенсов угла наклона экспериментальных зависимостей окислительного потенциала φ от pH раствора, pC₀ и pC_r. Зависимость окислительного потенциала φ с ростом pH уменьшается (рис. 11). Такой ход зависимости связан с уменьшением концентрации Fe (III) в системе, потому что часть железа расходуется на образование гидроксокомплекса [126-130].

Кривые приведенного рисунка получены по экспериментальным значениям окислительного потенциала системы и расчетом с помощью программы SigmaPlot 10.0. Проведем на кривые этого рисунка прямолинейные участки. Получены следующие значения угловых коэффициентов: 0; $-\nu$ и -2ν , что согласно теории метода оксредметрии [85 – 87] указывает на образование гидроксильных форм железа (III).

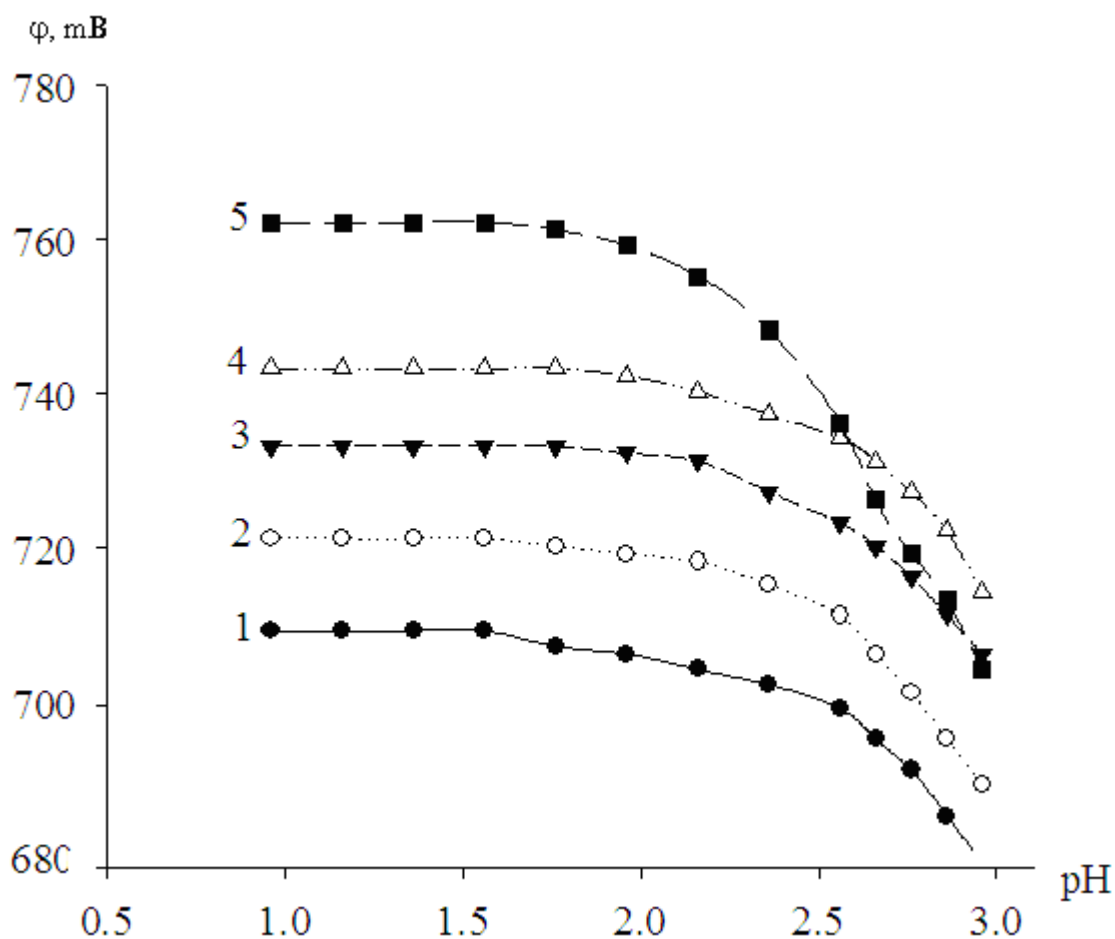


Рисунок 11 - Зависимость окислительного потенциала φ системы Fe (III) –Fe (II) – Na(H)ClO₄ – H₂O от pH при температуре 298,16 К. Кривые относятся к растворам с $C_{\text{Fe(III)}} = C_{\text{Fe(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ и ионным силам (моль/л) равным: 1 – 0,10; 2 – 0,25; 3 – 0,50; 4 – 1,0; 5 – 3,0.

Дальнейший анализ полученных данных проведем по подобию раздела 2.4. этой работы. Частные производные общего уравнения окислительного потенциала (2.3.5) по одному из концентрационных переменных: pH, pC_o , pC_r при постоянстве всех остальных позволяют определить величины q , p , k . Частное производное указанного выше уравнения от pH имеет вид:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial pH} \right)_{pC_o, pC_r} = v \left[\left(\frac{v}{p} \right) - \left(\frac{y}{q} \right) \right] \quad (51)$$

где все обозначения такие, как в разделе 2.3. Это уравнение дает общее число лигандов, координированных вокруг металла–комплексообразователя, рассчитанное по наклону экспериментальной кривой φ от pH.

Для нахождения числа атомов Fe (III) в соединении необходимо проанализировать экспериментальные зависимости окислительного потенциала φ от показателя обратного логарифма общей концентрации Fe (III) - pC_0 . Такая зависимость представлена на рисунке 12..

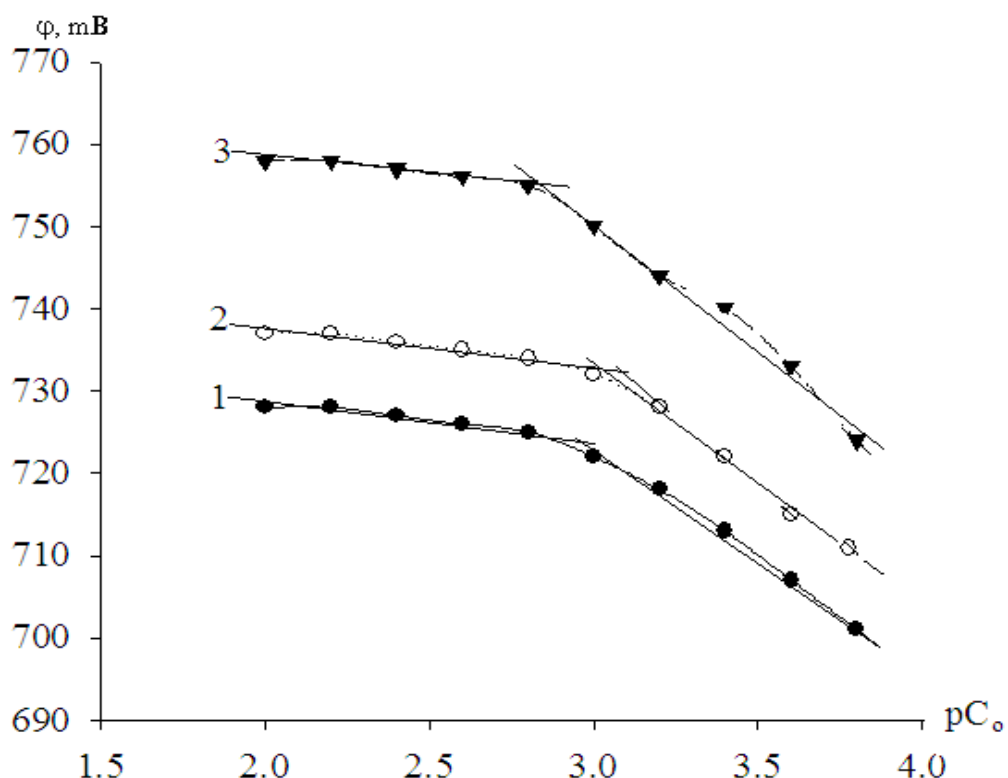


Рисунок 12 - Зависимость окислительного потенциала φ системы Fe (III) – Fe (II) – Na(H)ClO₄ – H₂O от pC_0 при температуре 298,16 К. Кривая рассчитана по программе SigmaPlot 10.0, а точки – экспериментально измеренные значения, pH = 2,25. Кривые относятся соответственно к ионным силам: 1-0,5; 2-1,0; 3-3,0 моль/л.

Экспериментальные точки этой кривой отклоняются в пределах погрешности $\pm 1 - 3$ мВ. На этом рисунке можно выделить линейные участки с тангенсом угла наклонов равных $-v$ и $-\frac{v}{2}$. Совместно проанализируем

первую производную общего уравнения окислительного потенциала (37) по pC_o , что необходимо для определения количества атомов Fe (III) в гидроксокомплексе:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial pC_o} \right)_{pH, pC_r} = -\frac{\nu}{q} \quad (52)$$

Тангенс угла наклона экспериментальной кривой зависимости φ от pC_o равен $-\nu$ и $-\frac{\nu}{2}$. Это означает, что q равно 1 и 2, т.е. образуются растворимые в воде одноядерные $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ и двухядерные $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ и $[\text{Fe}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{11}]^{5+}$ гидроксосоединения железа. Таким образом, данные зависимостей окислительного потенциала от pH и pC_o позволили определить число атомов железа (III) и ионов OH^- в гидроксосоединениях. На втором рисунке уменьшение pC_o указывает на увеличение общей концентрации железа (III), а с увеличением концентрации металла комплексообразователя наклон $-\nu$ переходит в $-\frac{\nu}{2}$, что говорит об образовании димера трехвалентного железа.

Изучение экспериментальной зависимости окислительного потенциала φ от pC_r в данном интервале pH раствора показало, что двухвалентное железо не образует комплексов, но с учетом существования аквакомплексов $p =$ единице.

Для осуществления необходимых расчетов с использованием компьютерных программ согласно принципа моделирования равновесий в окислительно-восстановительных системах [88] составлена стехиометрическая матрица (табл. 7). Она включает наклоны экспериментальных кривых, интервал их нахождения по шкале pH , предположительных состав образующегося комплекса и его константу образования [136].

Таблица 7

Система Fe (III) – Fe (II) – Na(H)ClO₄ – H₂O. Стехиометрическая матрица значений наклонов экспериментальной зависимости окислительного потенциала от концентрационных параметров при температуре 298,16 К

№ п/п	Диапазон образов. накл. по шкале рН	Наклоны экспер. зав.-ти окис. потен. от показателей. конценр. параметров			Состав образующихся комплексов	Константа гидролиза (-lgK _{гpk})
		рН	рC _o	рC _r		
1	< до 1,3	0	-	-	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	lgK ₁₀₀
2	< до 3,0	0	-	-	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	lgK ₀₁₀
3	1,4 – 2,6	-ν	-ν	-	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	lgK ₁₀₁
4	2,3 – 2,8	-ν	-ν/2	-	[Fe ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺	lgK ₂₀₂
5	2,1 – 2,9	-ν	-ν/2, -ν	-	[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	lgK ₁₀₂
6	2,5 – 3,0	-2ν	-ν/2, -ν	-	[Fe(OH) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁰	lgK ₁₀₃

Для изученной системы Fe (III) – Fe (II) – Na(H)ClO₄ – H₂O [121, 125] с использованием данных таблицы 7 составлена химическая модель реакций образования гидроксокомплексов (табл. 8) по принципу, описанному в разделе 2.4. Модель включает предположительный состав образующихся гидроксокомплексов, количество атомов Fe (III) и Fe (II) в координационных частицах и гидроксильных групп, а также уравнения реакций образования всех комплексных форм [133, 135].

Расчет констант с помощью окислительной функции предусматривает вычисление констант равновесия или гидролиза. По данным рис. 11 и 12, а так же таблицы 9, для изученной системы имеем следующие гидролизные формы железа (III): $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ и $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$. При значениях pH выше 3,2 идет осаждение гидроксида железа (III) – $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$. Поэтапно, осуществляя все расчеты как в разделе 2.4. для предполагаемого состава соединений (табл. 7) с помощью фрагментов уравнения окислительной функции были вычислены приближенные значения констант гидролиза и устойчивости гидроксокомплексов.

Методом последовательного приближения теоретической кривой окислительной функции с экспериментальной до совпадения в пределах ошибки опыта, по программе Excel определены истинные значения констант гидролиза железа (табл. 9). Константы гидролиза были обработаны статистически с помощью программы SigmaPlot 10.0. Значения истинных констант гидролиза и устойчивости гидроксокомплексов, фрагменты уравнения окислительной функции, интервал существования, а так же максимальная доля формирующих гидроксосоединений приведены в таблице 9. Это таблица модельных параметров, т. к. включает все данные, определенные с помощью составленной химической модели и компьютерной программы.

Таблица 8

Система Fe (III) – Fe (II) – H₂O – Na(H)ClO₄. Реакции образования гидроксильных комплексных соединений, их химическая модель

№ п/п	Базисные частицы			Состав образующихся комплексов	Уравнения равновесий формирования комплексов
	Fe (III)	Fe (II)	ОН ⁻		
	q	p	k		
1	1	0	0	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	Fe ³⁺ + 6H ₂ O ↔ [Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺
2	0	1	0	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	Fe ²⁺ + 6H ₂ O ↔ [Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺
3	1	0	1	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺ + H ₂ O ↔ [Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺ + H ₃ O ⁺
4	2	0	2	[Fe ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺	2[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺ ↔ [Fe ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺
5	1	0	2	[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺ + HOH ↔ [Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺ + H ₃ O ⁺
6	1	0	3	[Fe(OH) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁰	[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺ + HOH ↔ [Fe(OH) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁰ + H ₃ O ⁺

Таблица 9

Система Fe (III) –Fe (II) – Na(H)ClO₄ – H₂O. Модельные параметры образования гидроксильных комплексов при температуре 298,16 К, C_{Fe(III)} = C_{Fe(II)} = 1·10⁻³, ионной силе раствора I = 0,50 моль/л

№, п/п	Состав образующихся комплексов	Диапазон формиров. по шкале рН	Константа устойчивост – lg κ _{крк}	Константа гидролиза -lgK _{крк}	α _{мах} , %	рН	Частные уравнения окислительной функции
1	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	< до 1,3	–	–	96	1,8	1
2	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	< до 3,0	–	–	100	< до 3,0	1
3	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	1,4 – 2,6	10,93	2,28±0,03	24	2,4	K ₁₀₁ ⁻¹ · h ⁻²
4	[Fe ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺	2,3 – 2,8	9,83	3,17±0,04	4	2,6	(2K ₂₀₂ ^{1/2}) ⁻¹ · (G ₂₀₂ ^{1/2}) ⁻¹ · h ⁻²
5	[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	2,1 – 2,9	8,72	4,28±0,06	46	2,8	K ₁₀₂ ⁻¹ · h ⁻³
6	[Fe(OH) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁰	2,5 – 3,0	-	8,21±0,02	23	3,0	K ₁₀₃ ⁻¹ · h ⁻⁴

Используя значения окислительного потенциала при заданных значениях рН, определены экспериментальные окислительные функции, построена её зависимость от рН (рис. 13).

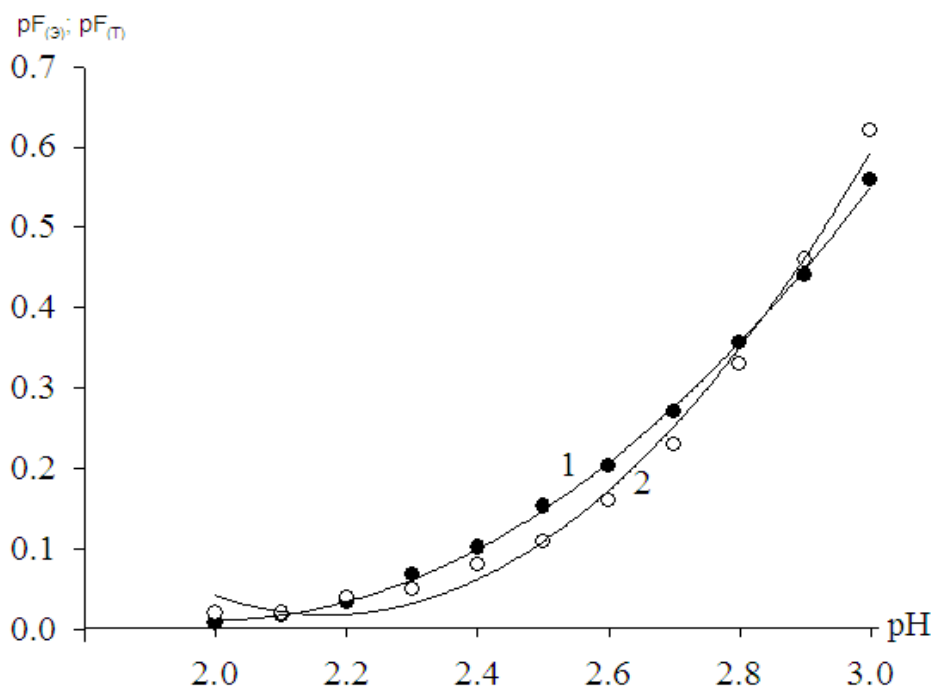


Рисунок 13 - Зависимости теоретической $pf_{(т)}$ и экспериментальной $pf_{(э)}$ окислительных функций от рН раствора для системы Fe (III) – Fe (II) – Na(H)ClO₄ – H₂O при 298,16 К и ионной силе раствора 0,50 моль/л. Кривые: 1 – проведены по экспериментально полученным точкам, 2 – теоретически рассчитанные точки.

Мольные доли (степени накопления) комплексов рассчитаны по уравнениям:

$$\alpha_{Fe^{3+}} = \frac{h^3}{h^3 + K_{101} \cdot h^2 + 2\sqrt{K_{202} \cdot \sqrt{G_{\text{димер}}} \cdot h^2 + K_{102} \cdot h + K_{103}} \cdot 100 \quad (53)$$

$$\alpha_{[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}} = \frac{K_{101} \cdot h^2}{h^3 + K_{101} \cdot h^2 + 2\sqrt{K_{202} \cdot \sqrt{G_{\text{димер}}} \cdot h^2 + K_{102} \cdot h + K_{103}} \cdot 100 \quad (54.)$$

$$\alpha_{[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}} = \frac{2\sqrt{K_{202}} \cdot \sqrt{G_{\text{димер}}} \cdot h^2}{h^3 + K_{101} \cdot h^2 + 2\sqrt{K_{202}} \cdot \sqrt{G_{\text{димер}}} \cdot h^2 + K_{102} \cdot h + K_{103}} \cdot 100 \quad (55.)$$

$$\alpha_{[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+} = \frac{K_{102} \cdot h}{h^3 + K_{101} \cdot h^2 + 2\sqrt{K_{202}} \cdot \sqrt{G_{\text{димер}}} \cdot h^2 + K_{102} \cdot h + K_{103}} \cdot 100 \quad (56.)$$

$$\alpha_{[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0} = \frac{K_{103}}{h^3 + K_{101} \cdot h^2 + 2\sqrt{K_{202}} \cdot \sqrt{G_{\text{димер}}} \cdot h^2 + K_{102} \cdot h + K_{103}} \cdot 100 \quad (57.)$$

Рассчитанные значения степеней накопления гидроксокомплексов использованы для построения диаграммы их распределения (рис.14).

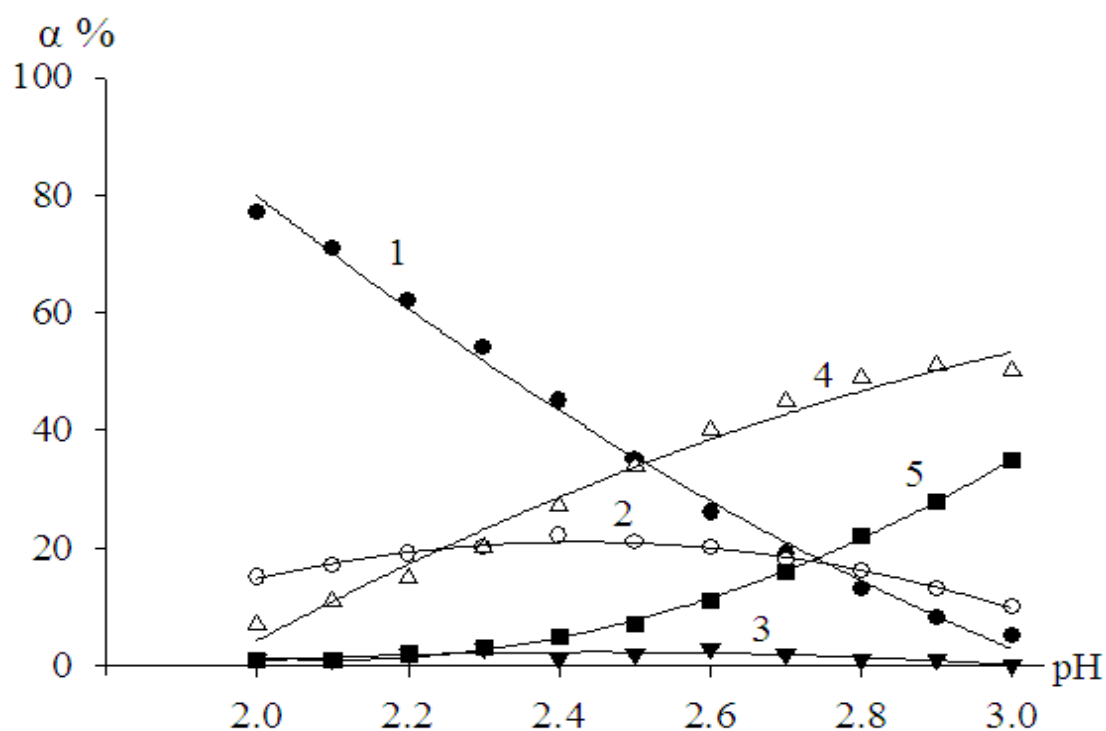


Рисунок 14 - Диаграмма распределения гидроксокомплексов Fe (III) в системе Fe (III) – Fe (II) – Na(H)ClO₄ – H₂O при температуре 298,16 К ионной силе раствора I = 0,50; C_{Fe(III)} = C_{Fe(II)} = 1·10⁻³ моль/л.

1 – [Fe(H₂O)₆]³⁺; 2 – [Fe(OH)(H₂O)₅]²⁺; 3 – [Fe₂(OH)₂(H₂O)₁₀]⁴⁺;
4 – [Fe(OH)₂(H₂O)₄]⁺; 5 – [Fe(OH)₃(H₂O)₃]⁰.

Максимальная степень накопления приходится на комплекс состава [Fe(OH)₂(H₂O)₄]⁺ при pH 2,8 и составляет 46%. Для комплекса

$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ максимальная доля накопления приходится на pH 2,4 и составляет 24%. Максимальная доля димера $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ отмечена при pH 2,6 которая равна 4%.

Анализ устойчивости гидроксокомплексов Fe(III) показывает, что они образуют следующий ряд: $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} < [\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+} < [\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+ < [\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$.

Методом окислительного потенциала Кларка-Никольского исследованы процессы гидроксильного комплексообразования железа в модельной системе Fe (III) – Fe (II) – Na(H)ClO₄ – H₂O. Показано, что в небольшом интервале pH растворов (1,8-3,0) сосуществуют несколько мономерных $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$ и димерный гидроксокомплекс железа (III) состава $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$. Составлены химические модели равновесий изученной системы.

Для расчетов модельных параметров комплексов использована окислительная функция З.Н. Юсупова. Небольшая доля димерной формы $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ при изученных концентрационных условиях при pH = 2,6 говорит о преимущественном процессе образования моноядерного комплекса $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$, который при возрастании pH раствора > 3,0 выпадает в осадок. Совпадение теоретической и экспериментальной окислительных функций свидетельствует о получении достоверных данных и возможности использования окислительной функции и принципа моделирования равновесий гидроксильного комплексообразования для расчета модельных параметров координационных соединений с использованием компьютерных программ.

3.2. Гидроксильное комплексообразование в системе

Fe (III) – Fe (II) – Na(H)NO₃ – H₂O

Разные электролиты, применяемые в качестве фона, по разному оказывают влияние на процессы, протекающие в растворах. Одни ионы приводят к упорядоченности системы и к энергетическому эффекту, другие ослабляют или даже разрушают часть водородных связей. Солевая среда может способствовать как увеличению, так и уменьшению закомплексованности центрального иона. Нами изучено влияние нитратного фона на процессы гидроксильного комплексообразования железа [138, 139].

Исследования проводились в следующих экспериментальных условиях: $C_{\text{Fe(III)}} = C_{\text{Fe(II)}} = 0,001$ моль/л, $T = 308,16$ К и ионных силах раствора 0,25; 0,50; 1,00 и 3,00 моль/л. В качестве фонового электролита для создания определенной ионной силы применяли нитрат натрия и азотную кислоту. Совместный анализ экспериментальных зависимостей окислительного потенциала системы: Fe (III) – Fe (II) – Na(H)NO₃ – H₂O от pH раствора и обратного логарифма концентраций железа (III) (pC_0), железо (II) (pC_1) позволил выявить состав, области существования и устойчивость гидроксокомплексов [134-141]. Зависимость окислительного потенциала от pH раствора приведена на рисунке 15. Уменьшение значения окислительного потенциала свидетельствует о процессе комплексообразования железа (III). Количество атомов железа в координационном соединении определяется по тангенсу угла наклона зависимости окислительного потенциала от концентрации окисленной формы металла, pC_0 (рис..16). На представленном рисунке можно выделить линейные участки с тангенсом угла наклонов равных $-v$ и $-\frac{v}{2}$.

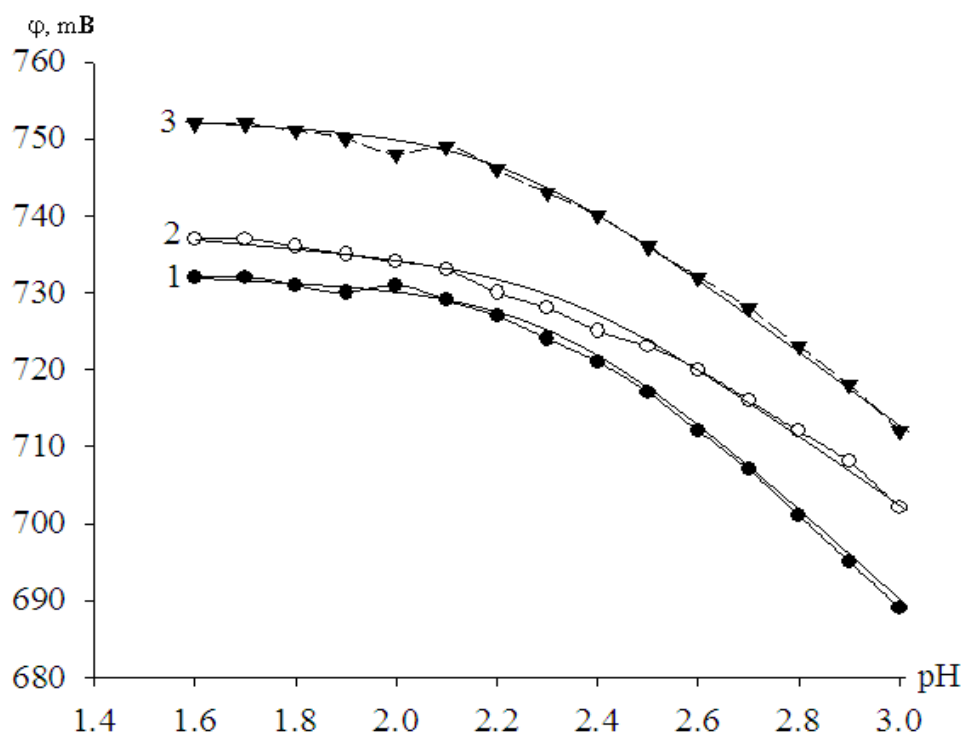


Рисунок 15 - Зависимость окислительного потенциала φ системы Fe (III) – Fe (II) – Na(H)NO₃ – H₂O от pH при 308,16 К. Кривые относятся к растворам с $C_{\text{Fe(III)}} = C_{\text{Fe(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ и ионным силам (моль/л) равным: 1 – 0,50; 2 – 1,0; 3 – 3,0.

Анализ первой производной общего уравнения окислительного потенциала (37) по pC_o показывает:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial pC_o} \right)_{pH, pC_r} = - \frac{\nu}{q} \quad (58)$$

При тангенсе угла наклона экспериментальной кривой зависимости φ от pC_o равных $-\nu$ и $-\frac{\nu}{2}$ получаются значения q равные 1 и 2, т.е. образуются растворимые в воде одноядерные $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ и двухядерные $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ и $[\text{Fe}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{11}]^{5+}$ гидроксосоединения железа.

Таким образом, данные зависимостей окислительного потенциала от pH и pC_o позволили определить число атомов железа (III) и ионов OH⁻ в гидроксосоединениях.

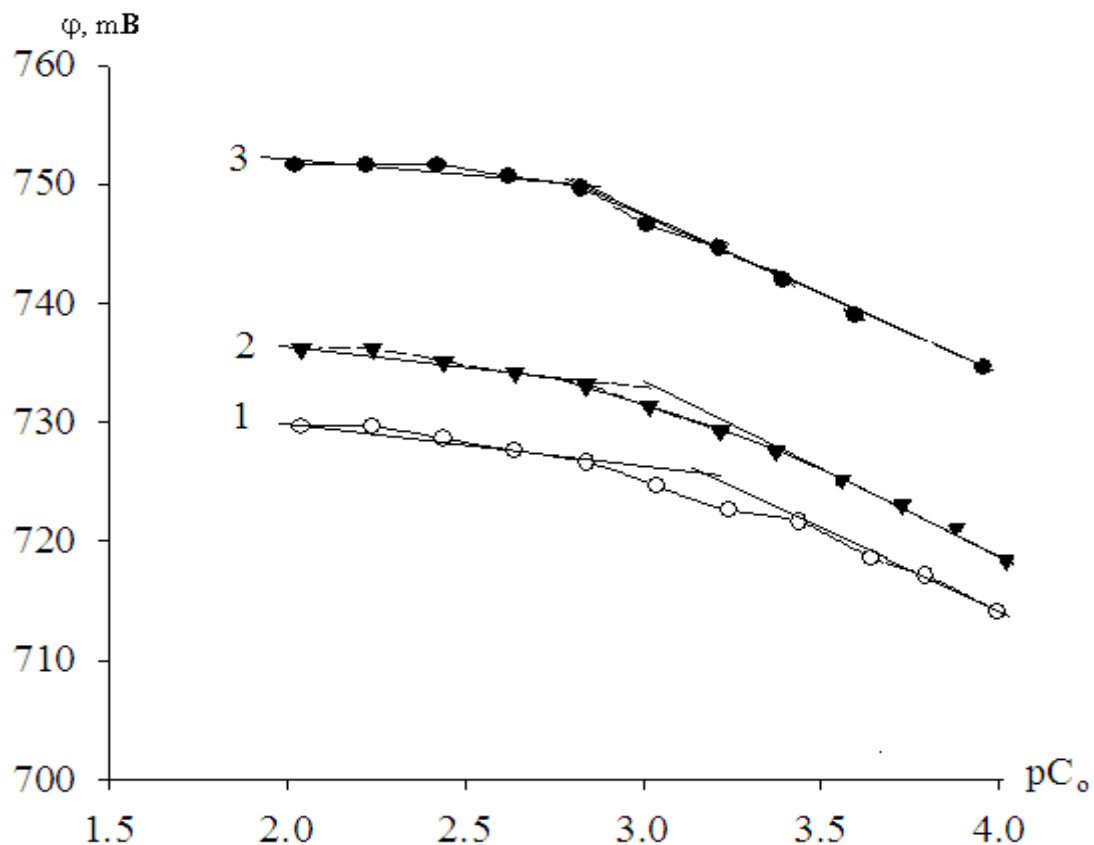


Рисунок 16 - Зависимость окислительного потенциала φ от показателя обратного логарифма общей концентрации Fe (III) (pC_0) для системы Fe (III) – Fe (II) – Na(H)NO₃ – H₂O при температуре 308,16 К; $I = 0,50; 1,0; 3,0$. $C_{Fe(III)} = C_{Fe(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л . Кривая рассчитана по программе SigmaPlot 10.0, а точки – экспериментально измеренные значения. $pH = 2,20$

С увеличением концентрации металла комплексообразователя наклон $-v$ переходит в $-\frac{v}{2}$, что говорит об образовании димера трехвалентного железа. Следовательно на фоне NaNO₃ образуются гидроксосоединений следующего состава: $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$, $[Fe(OH)_2(H_2O)_4]^+$, $[Fe_2(OH)_2(H_2O)_{10}]^{4+}$, $[Fe(OH)_3(H_2O)_3]^0$. Значение кажущегося стандартного окислительно-восстановительного потенциала изученной системы при ионной силе раствора 0,5 моль/л составляет 732 мВ (рис. 15). Начало образования гидроксокомплексов трехвалентного железа в нитратном фоне по сравнению с перхлоратным смещается в более щелочную область раствора. Анализ

наклона экспериментальной зависимости окислительного потенциала φ от pC_T показал, что в данном интервале pH раствора двухвалентное железо не образует комплексов. Для необходимых расчетов с использованием компьютерных программ согласно принципа моделирования равновесий в окислительно – восстановительных системах [88] составлена стехиометрическая матрица (табл. 10). Она включает наклоны экспериментальных кривых, интервал их нахождения по шкале pH, предположительных состав образующегося комплекса и его константу устойчивости [136]. Анализ стехиометрической матрицы (табл. 10.), наклонов всех экспериментальных кривых помог выявить количество модельных частиц [134 – 136, 142 – 144] q , p и k , составить химическую модель равновесий системы (табл. 11). Далее для расчета ионных равновесий в изученной системе была использована окислительная функция Юсупова [104], составленная химическая модель и компьютерная программа Excel. Предварительно из известных уравнений вычислялись численные значения экспериментальной окислительной функции при условии $C_0 \neq C_T$, строилась ее зависимость от pH. На основании общего уравнения окислительного потенциала с учётом предполагаемых составов комплексов получено уравнение теоретической окислительной функции (см. предыдущий раздел). В качестве примера на рис. 16 представлены зависимости теоретической и экспериментальной окислительных функций от pH при ионной силе 0,50 моль/л. Методом последовательного приближения теоретической окислительной функции с экспериментальной после 8 – 10 итераций получены истинные значения констант гидролиза и устойчивости гидроксокомплексов. Численные значения констант гидролиза железа, степени их накопления, области существования составляют модельные параметры равновесий и представлены в отдельной таблице 12.

Таблица 10

Система Fe (III) – Fe (II) – Na(H)NO₃ – H₂O. Стехиометрическая матрица значений наклонов экспериментальной зависимости окислительного потенциала от концентрационных параметров при температуре 308,16 К, $C_{\text{Fe(III)}} = C_{\text{Fe(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$, $I = 0,50$ моль/л

№ п/п	Диапазон образов. накл. по шкале рН	Наклоны exper. зав.-ти окис. потен. от показателей. конценр. параметров			Состав образующихся комплексов	Константа гидролиза (-lgK _{гpk})
		рН	рC _o	рC _r		
1	< до 1,4	0	-	-	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	lgK ₁₀₀
2	< до 3,1	0	-	-	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	lgK ₀₁₀
3	1,9 – 2,9	-v	-v	-	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	lgK ₁₀₁
4	2,4 – 2,9	-v	-v/2	-	[Fe ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺	lgK ₂₀₂
5	2,3 – 3,0	-v	-v/2, -v	-	[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	lgK ₁₀₂
6	2,4 – 3,1	-2v	-v/2, -v	-	[Fe(OH) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁰	lgK ₁₀₃

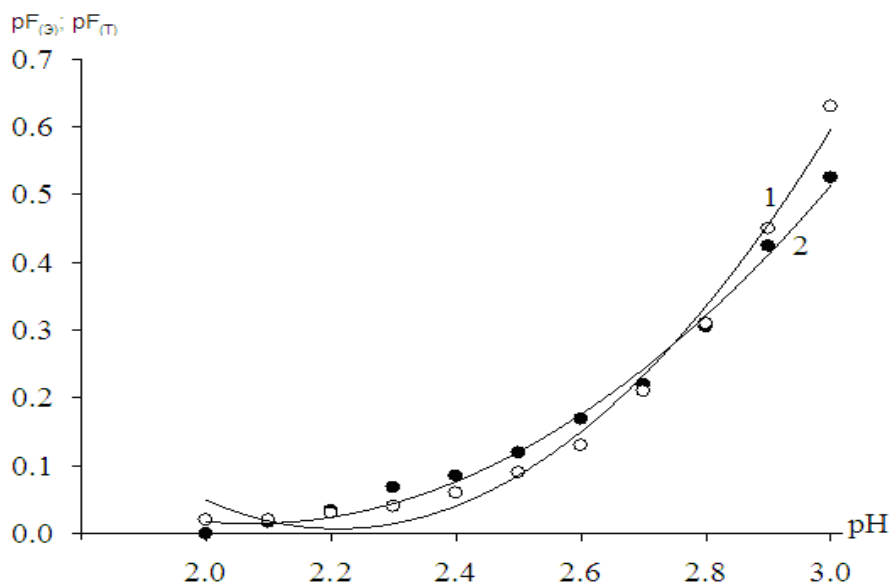


Рисунок 17 - Зависимости теоретической $pf_{(т)}$ и экспериментальной $pf_{(э)}$ окислительных функций от pH раствора для системы Fe (III) – Fe (II) – Na(H)NO₃ – H₂O при температуре 308,16 К и ионной силе раствора 0,50 моль/л. Кривые: 1 – проведены по экспериментально полученным точкам, 2 – теоретически рассчитанные точки.

Анализ модельных параметров показывает, что наиболее устойчивой формой после Fe(OH)₃, является координационное соединение состава [Fe(OH)₂(H₂O)₄]⁺ (-lgK₁₀₂ = 5,22 ± 0,05) с максимальной степенью накопления 17 % при pH = 2,7. Константа гидролиза димерной формы [Fe₂(OH)₂(H₂O)₁₀]⁴⁺ -lgK₂₀₂ = 3,06 ± 0,02. Первый комплекс состава [Fe(OH)(H₂O)₅]²⁺, который образуется в интервале pH 2,3 – 2,9 имеет максимальную долю накопления 5 %. Мольные доли (степени накопления) комплексов рассчитаны по уравнениям:

$$\alpha_{Fe^{3+}} = \frac{h^3}{h^3 + K_{101} \cdot h^2 + 2\sqrt{K_{202}} \cdot \sqrt{G_{\text{димер}}} \cdot h^2 + K_{102} \cdot h + K_{103}} \cdot 100 \quad (59)$$

$$\alpha_{[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}} = \frac{K_{101} \cdot h^2}{h^3 + K_{101} \cdot h^2 + 2\sqrt{K_{202}} \cdot \sqrt{G_{\text{димер}}} \cdot h^2 + K_{102} \cdot h + K_{103}} \cdot 100 \quad (60)$$

$$\alpha_{[Fe_2(OH)_2(H_2O)_{10}]^{4+}} = \frac{2\sqrt{K_{202}} \cdot \sqrt{G_{\text{димер}}} \cdot h^2}{h^3 + K_{101} \cdot h^2 + 2\sqrt{K_{202}} \cdot \sqrt{G_{\text{димер}}} \cdot h^2 + K_{102} \cdot h + K_{103}} \cdot 100 \quad (61)$$

Таблица 11

Система Fe (III) – Fe (II) – H₂O – Na(H)NO₃. Химическая модель равновесий системы
при температуре 308,16 К, C_{Fe(III)} = C_{Fe(II)} = 1·10⁻³, I = 0,50 моль/л

№, п/п	Fe (III) (q)	Fe (II) (p)	ОН (k)	Состав образующихся комплексов	Уравнения формирования гидроксокомплексов
1	1	0	0	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺
2	0	1	0	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺
3	1	0	1	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ + HOH ↔ [Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺ + H ₃ O ⁺
4	2	0	2	[Fe ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺	2[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺ ↔ [Fe ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺
5	1	0	2	[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺ + HOH ↔ [Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺ + H ₃ O ⁺
6	1	0	3	[Fe(OH) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁰	[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺ + HOH ↔ [Fe(OH) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁰ + H ₃ O ⁺

$$\alpha_{[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+} = \frac{K_{102} \cdot h}{h^3 + K_{101} \cdot h^2 + 2\sqrt{K_{202}} \cdot \sqrt{G_{\text{димер}}} \cdot h^2 + K_{102} \cdot h + K_{103}} \cdot 100 \quad (62)$$

$$\alpha_{[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0} = \frac{K_{103}}{h^3 + K_{101} \cdot h^2 + 2\sqrt{K_{202}} \cdot \sqrt{G_{\text{димер}}} \cdot h^2 + K_{102} \cdot h + K_{103}} \cdot 100 \quad (63)$$

Рассчитанные значения степеней накопления гидроксокомплексов использованы для построения диаграммы их распределения (рис. 18).

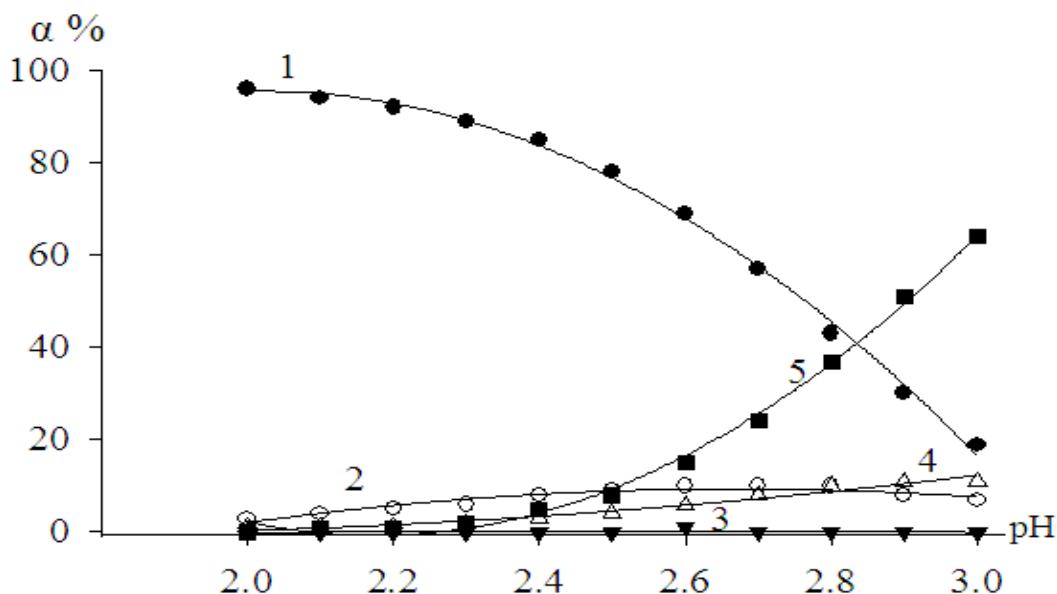


Рисунок 18 - Диаграмма распределения гидроксокомплексов Fe (III) в системе Fe (III) – Fe (II) – Na(H)NO₃ – H₂O при температуре 308,16 К, ионной силе раствора I = 0,5; C_{Fe(III)} = C_{Fe(II)} = 1·10⁻³ моль/л. 1 – [Fe(H₂O)₆]³⁺; 2 – [Fe(OH)(H₂O)₅]²⁺; 3 – [Fe₂(OH)₂(H₂O)₁₀]⁴⁺; 4 – [Fe(OH)₂(H₂O)₄]⁺; 5 – [Fe(OH)₃(H₂O)₃]⁰.

Максимальная степень накопления комплекса состава [Fe(OH)₂(H₂O)₄]⁺ при pH 2,9 составляет всего 17 %. Для комплекса [Fe(OH)(H₂O)₅]²⁺ максимальная доля накопления приходится на pH 2,5 и составляет 15%. Максимальная доля димера [Fe₂(OH)₂(H₂O)₁₀]⁴⁺ отмечена при pH 2,7, которая равна 3%. В отличие от перхлоратного фона в нитратном вторая гидроксоформа [Fe(OH)₂(H₂O)₄]⁺ образуется при небольших значениях ионной силы раствора.

Таблица 12

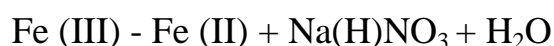
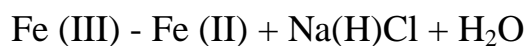
Система Fe (III) – Fe (II) – Na(H)NO₃ – H₂O. Модельные параметры реакций образования гидроксильных комплексов при температуре 308,16 К, C_{Fe(III)} = C_{Fe(II)} = 1·10⁻³, ионной силе раствора I = 0,5 моль/л.

№, п/п	Составобразующихся комплексов	Диапазон образ. по шкале рН	Константа устойчивост – lg κ _{крк}	Константа гидролиза -lgK _{крк}	α _{мах} , %	рН	Частные уравнения окислительной функции
1	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	< до 1,4	–	–	97	1,8	1
2	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	< до 3,1	–	–	100	< до 3,1	1
3	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	1,9 – 2,9	11,17	2,83 ± 0,03	15	2,5	K ₁₀₁ ⁻¹ · h ⁻²
4	[Fe ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺	2,4 – 2,9	11,14	2,86 ± 0,02	3	2,7	(2K ₂₀₂ ^{1/2}) ⁻¹ · (G ₂₀₂ ^{1/2}) ⁻¹ · h ⁻²
5	[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	2,3 – 3,0	8,78	5,22 ± 0,05	17	2,9	K ₁₀₂ ⁻¹ · h ⁻³
6	[Fe(OH) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁰	2,4 – 3,1	-	8,46 ± 0,06	63	3,0	K ₁₀₃ ⁻¹ · h ⁻⁴

3.3. Влияние аниона солевого фона на процесс гидролиза железа (III)

Известно, что разные электролиты, применяемые в качестве фона, по-разному оказывают влияние на процессы, протекающие в растворах. Одни ионы приводят к упорядоченности системы и к энергетическому эффекту, другие ослабляют или даже разрушают часть водородных связей [134-137]. Солевая среда может способствовать как увеличению, так и уменьшению закомплексованности центрального иона.

Исследования процессов гидроксильного комплексообразования железа в системах :



проводились при $C_{\text{Fe(III)}} - C_{\text{Fe(II)}} = 0,001$ моль/л, температуре 308,16 К и ионных силах раствора 0,25; 0,50; 1,00 и 3,00 моль/л. В качестве фонового электролита для создания определенной ионной силы применялись хлорид, перхлорат, нитрат натрия. Совместный анализ экспериментальных зависимостей окислительного потенциала систем от pH раствора (рис. 19) показал, что замена фонового электролита приводит к повышению стандартного окислительного потенциала. Если в системе Fe (III) - Fe (II) + Na(H)Cl + H₂O стандартный окислительный потенциал равен 722 мВ, то в Fe (III) - Fe (II) + Na(H)NO₃ + H₂O эта величина составляет 731 мВ, а в Fe (III) - Fe (II) + Na(H)ClO₄ + H₂O имеем значение 739 мВ.

Причем, это изменение соблюдается при различных ионных силах. На состав и количество образующихся комплексов замена фонового электролита не влияет, во всех трех системах образуются $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^0$ но их область существования и устойчивость изменяются.

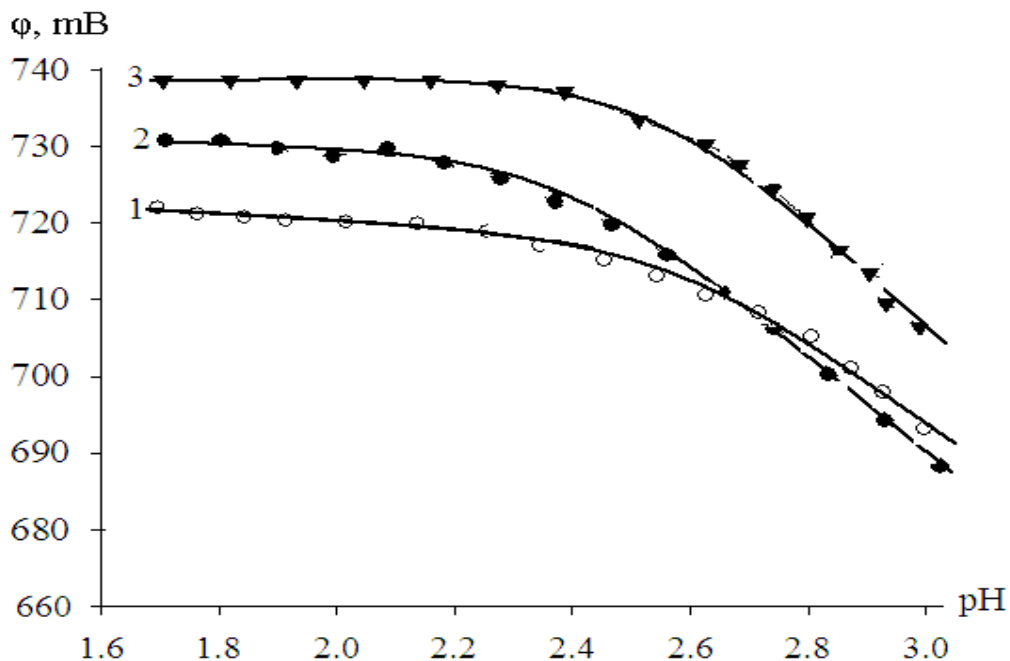
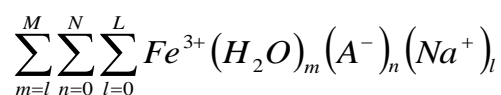


Рисунок 19 - Зависимость окислительного потенциала φ от pH раствора при температуре 298К, $I = 0,5$ моль/л. Кривые относятся к следующим фоновым электролитам: 1- NaCl; 2- NaNO₃ 3- NaClO₄.

Начало образования гидроксокомплексов трехвалентного железа, также, смещается при переходе от одной системы к другой. Это смещение в ряду: NaCl - NaNO₃ - NaClO₄ - происходит в более кислой области раствора. Такое влияние природы солевого фона, очевидно, связано с влиянием аниона на процессы гидратации и различной способностью их к образованию комплексов с ионами Fe (III). Нитрат ионы, так же как и перхлорат, хлорид ионы сами образуют ассоциаты с катионом трехвалентного железа, которые можно представить в виде:



где A^- = анион Cl⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, . С изменением солевой среды изменяется состав и структура данных ассоциатов. Увеличение склонности анионов соли к взаимодействию с центральным ионом в данном ряду повышает их закомплексованность с металлом-комплексобразователем [133-135]. Константы образования гидроксильных координационных соединений железа (III), рассчитаны описанными в предыдущих главах методами, с

использованием указанных фоновых электролитов при ионных силах раствора 0,1-3,0 моль/л. В таблице 3.3.1 приводятся данные при ионной силе раствора 0,5 моль/л.

Таблица 13

pK гидроксильных комплексов железа (III) при различных фоновых электролитах, температуре 308,16 К ионной силе раствора $I = 0,50$; $C_{\text{Fe(III)}} =$

$$C_{\text{Fe(II)}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Фон	Состав гидроксокомплексов и константы гидролиза			
	$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	$[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$	$[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	$[\text{Fe}(\text{OH})_3]^0$
NaCl	$2,82 \pm 0,03$	$2,89 \pm 0,04$	$5,25 \pm 0,06$	$8,47 \pm 0,02$
NaNO ₃	$2,83 \pm 0,03$	$2,86 \pm 0,02$	$5,22 \pm 0,05$	$8,46 \pm 0,06$
NaClO ₄	$2,76 \pm 0,03$	$2,72 \pm 0,04$	$5,15 \pm 0,06$	$8,44 \pm 0,02$

Анализ данных приведенной таблицы показывает, что устойчивость комплексов от первого состава к $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^0$ при всех использованных фоновых электролитах возрастает (рис. 20), что согласуется с литературными данными.

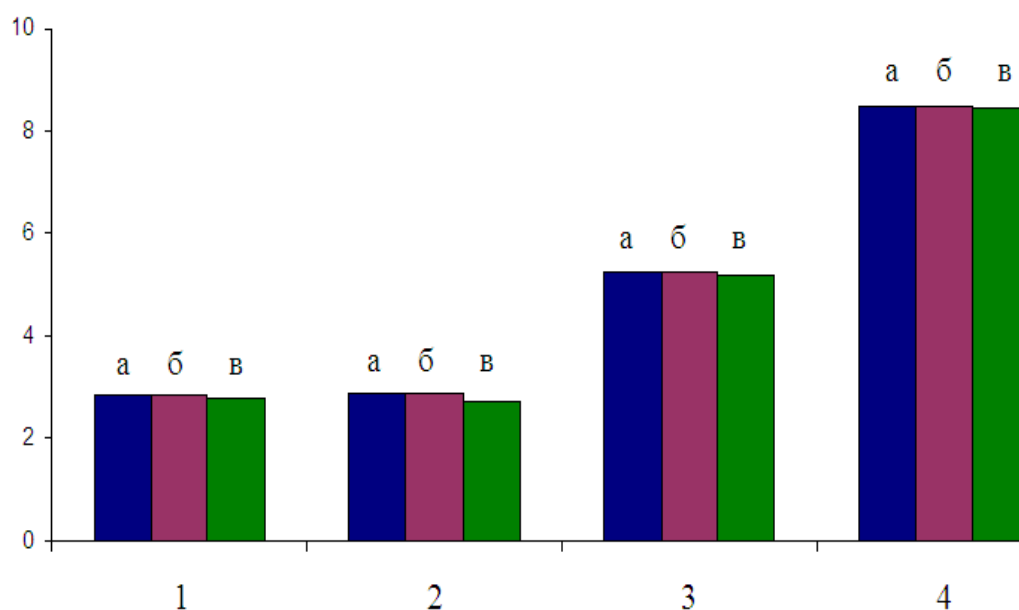


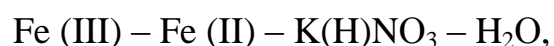
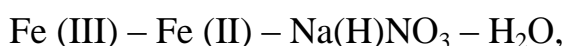
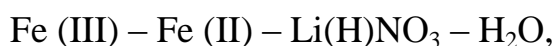
Рисунок 20 - Диаграмма зависимости устойчивости комплексов от фонового электролита: 1- $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$; 2- $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$; 3- $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$; 4- $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^0$; в фоновых электролитах: а- NaCl; б- NaNO₃; в- NaClO₄.

3.4. Процессы гидроксильного комплексообразования железа (III) и влияние катионов электролита

Не ослабевает интерес исследователей к изучению процессов гидролиза железа в водных растворах различных солей, что связано с его широким распространением в природе, биологических объектах и применением в технологических процессах [133, 138]. Из многообразия гидроксокомплексов железа по составу и устойчивости, полученных исследователями при различных условиях и различными методами, доказанным является образование соединений $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ и $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$. Однако, литературные данные о константах гидролиза железа (III) значительно отличаются друг от друга. Это объясняется тем, что на процессы гидролиза существенно влияют как аниона фонового электролита, применяемого для поддержания постоянной ионной силы раствора, так и его катиона [138-143].

Нами изучено влияние катионов фонового электролита на гидроксильное комплексообразование железа (III). В качестве фонового электролита для создания определенной, постоянной ионной силы раствора применялись нитраты калия, натрия и лития. Исследования проводились в следующих экспериментальных условиях: $C_{\text{Fe(III)}} = C_{\text{Fe(II)}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, температуре 308,16 К и ионных силах раствора 0,10; 0,50 и 1,00 моль/л.

Совместный анализ экспериментальных зависимостей окислительного потенциала систем:



от pH раствора и обратного логарифма концентраций железа (III) (pC_0), железа (III) (pC_T) позволил выяснить влияние катионов фонового электролита на состав, области существования и устойчивость комплексов.

В качестве примера на рисунке 11 представлена зависимость окислительного потенциала изученных систем от рН.

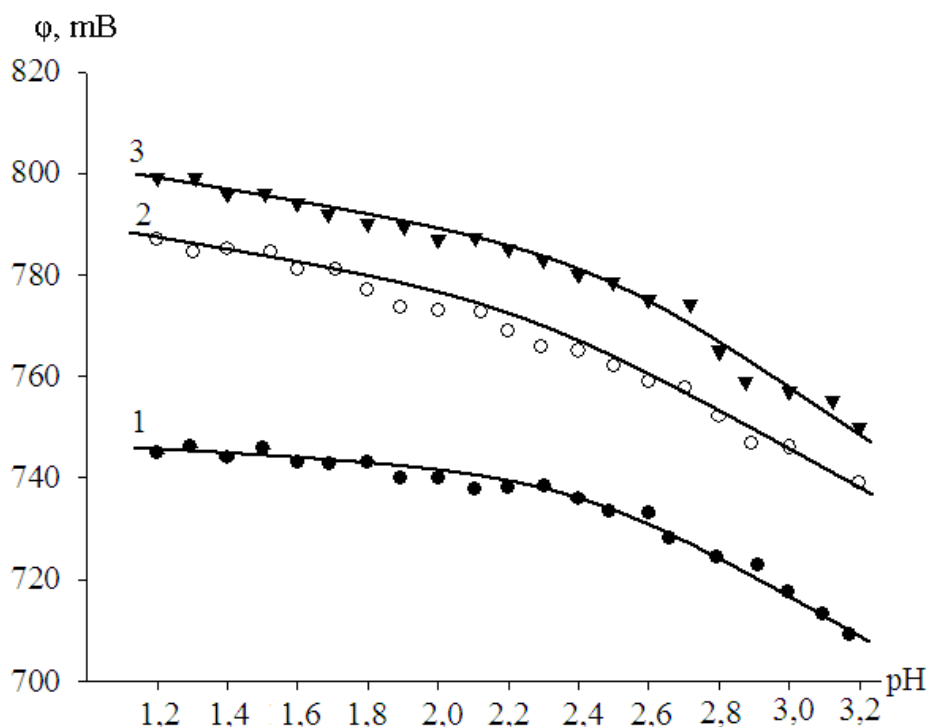


Рисунок 21 - Зависимость окислительного потенциала φ от рН раствора для систем: Fe (III) – Fe (II) – Li(H)NO₃ – H₂O, Fe (III) – Fe (II) – Na(H)NO₃ – H₂O и Fe (III) – Fe (II) – K(H)NO₃ – H₂O. $C_{\text{Fe(III)}} = C_{\text{Fe(II)}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, температуре 308,16 К и ионный сил раствора 0,50 моль/л. Кривые относятся к следующим фоновым электролитам: 1 – KNO₃; 2 – NaNO₃; 3 – LiNO₃.

Из представленного рисунка видно, что во всех трех изученных системах гидроксильное комплексообразование идет от рН 1,8 до рН 3,2. Замена катионов солей в ряду – Li⁺, Na⁺ и K⁺ смещает интервал образования гидроксокомплексов в более щелочную область. На кривых образуются прямолинейные наклоны равные $-\nu$ и -2ν , что согласно теории метода оксредметрии (см. предыдущие разделы) говорит о присоединении одного и двух лигандов к металлу комплексообразователю во всех трех изученных системах. Зависимость окислительного потенциала от рН и rC_0 позволила определить число атомов железа (III) в гидроксосоединениях (рис. 22.). С увеличением концентрации металла комплексообразователя наклон $-\nu$

переходит в $-\frac{\nu}{2}$, что говорит об образовании вслед за мономером димера трехвалентного железа.

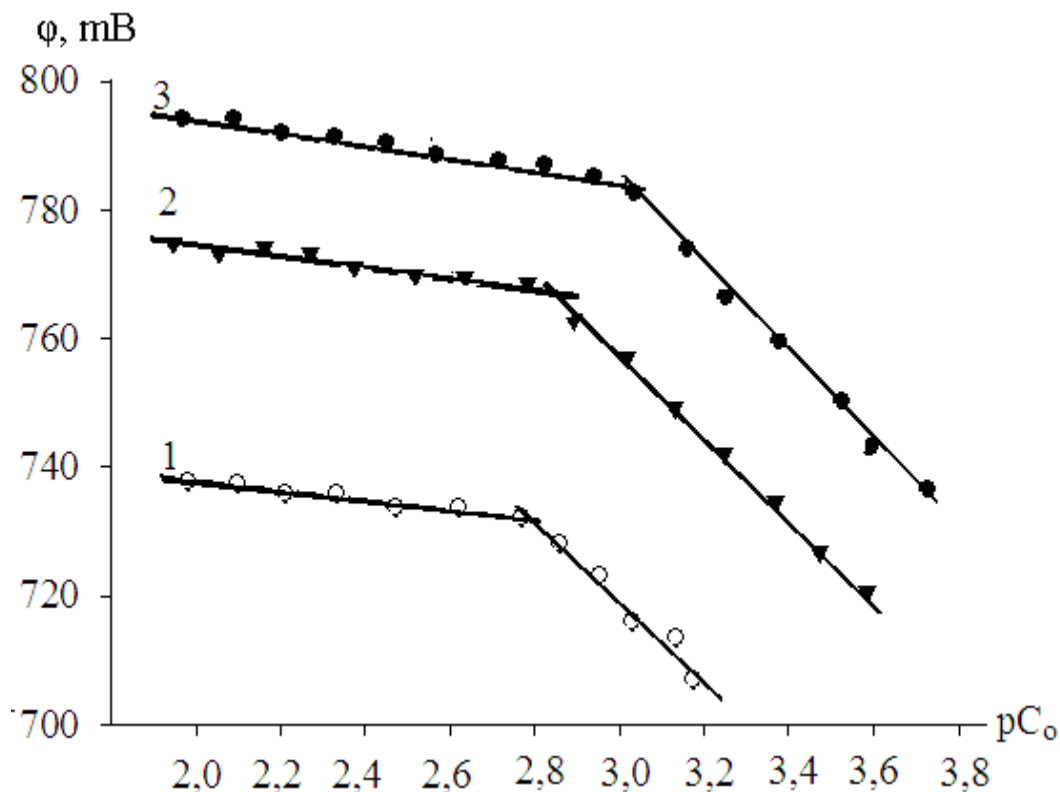


Рисунок 22 - Зависимость окислительного потенциала φ от показателя обратного логарифма общей концентрации Fe (III), pC_0 для систем: Fe (III) – Fe (II) – K(H)NO₃ – H₂O, Fe (III) – Fe (II) – Na(H)NO₃ – H₂O и Fe (III) – Fe (II) – Li(H)NO₃ – H₂O. Кривые относятся к следующим фоновым электролитам: 1 – KNO₃; 2 – NaNO₃; 3 – LiNO₃. T = 308,16 K, pH = 2,3

Следовательно, на всех фонах: LiNO₃; NaNO₃; KNO₃, образуются гидроксосоединения следующего состава: [Fe(OH)(H₂O)₅]²⁺, [Fe(OH)₂(H₂O)₄]⁺, [Fe₂(OH)₂(H₂O)₁₀]⁴⁺, [Fe(OH)₃(H₂O)₃]⁰. Значение кажущегося стандартного окислительно-восстановительного потенциала изученных систем при ионной силе раствора 0,50 моль/л составляют 795; 776; 739 мВ (рис. 21). Начало образования гидроксокомплексов трехвалентного железа смещается в более щелочную область раствора.

Для того, чтобы определить, входит ли железо (II) в состав

образующихся комплексов, получены экспериментальные кривые зависимости окислительного потенциала систем от pC_r , которые свидетельствуют об отсутствии гидроксокомплексов железа (II). И так, показано, что при изученном интервале pH 1,5-3,0 гидроксильные комплексы образует только трехвалентное железо.

Анализ экспериментальных наклонов на всех видах представленных кривых дают величины q , p и k для всех трех систем. В изученных системах состав образующихся гидроксокомплексов идентичный, поэтому стехиометрическая матрица и модель будут одинаковыми, Используем их для составления химической модели равновесий (табл. 14), и далее для осуществления расчетов с помощью окислительной функции по принципу, описанному в других разделах.

Расчёт ионного равновесия позволяет количественно описать влияние природы катионов фона на процесс гидролиза железа (III). Предварительно вычислялись численные значения экспериментальной окислительной функции при условии $C_0 \neq C_r$ и строился график зависимости окислительной функции от pH (рис. 23). Прямолинейные участки этой кривой определяют общее количество образующихся комплексов. В изученной системе образуется 3 гидроксокомплекса, т.к. всего 3 прямолинейных участка. Константы образования комплексов рассчитываются с помощью метода итерации, последовательного приближения.

Таблица 14

Химическая модель ионных равновесий систем: Fe (III) – Fe (II) – K(H)NO₃ – H₂O, Fe (III) – Fe (II) – Na(H)NO₃ – H₂O и Fe (III) – Fe (II) – Li(H)NO₃ – H₂O C_{Fe(III)} – C_{Fe(II)}=1·10⁻⁴ моль/л, температуре 308,16 К и ионный сил раствора 0,50 моль/л.

№, п/п	Fe (III) (q)	Fe (II) (p)	ОН ⁻ (k)	Состав образующихся комплексов	Уравнения формирования гидроксикомплексов
1	1	0	0	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺
2	0	1	0	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺
3	1	0	1	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ + HOH ↔ [Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺ + H ₃ O ⁺
4	2	0	2	[Fe ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺	2[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺ ↔ [Fe ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺
5	1	0	2	[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺ + HOH ↔ [Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺ + H ₃ O ⁺
6	1	0	3	[Fe(OH) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁰	[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺ + HOH ↔ [Fe(OH) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁰ + H ₃ O ⁺

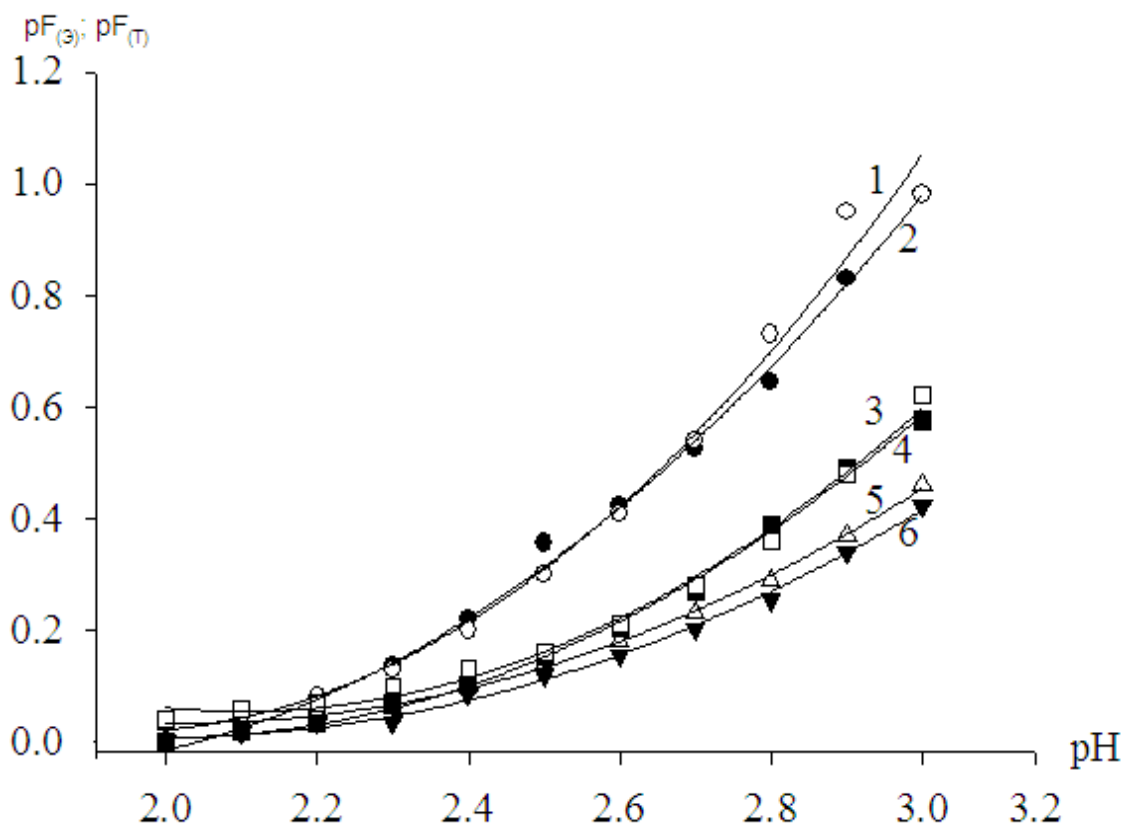


Рисунок 23 - Зависимость логарифма теоретической (pf_T) и экспериментальной pf_3 окислительной функций от pH для систем: Fe (III) – Fe (II) – Li(H)NO₃ – H₂O, Fe (III) – Fe (II) – Na(H)NO₃ – H₂O и Fe (III) – Fe (II) – K(H)NO₃ – H₂O. Кривые относятся к следующим фоновым электролитам: 1 (экспериментальная) и 2 (теоретическая) – LiNO₃; 3 (экспериментальная) и 4 (теоретическая) – NaNO₃; 5 (экспериментальная) и 6 (теоретическая) – KNO₃, при температуре 308,16 К, I = 1,00 моль/л

Используя общее уравнение окислительного потенциала (37), преобразуем его в теоретическое уравнение окислительной функции (39) с учётом предполагаемых составов комплексов теоретическая окислительная функция изученных систем представляется следующим уравнением:

$$f_{\circ}^0 = h^3/h^3 + K_{101} \cdot h^2 + 2K_{202}^{1/2} \cdot G_{202}^{1/2} \cdot h^2 + K_{102} \cdot h + K_{103} \quad (64)$$

где: f_{\circ}^0 – теоретическая окислительная функция; $h_{\square} = [H^+]$ – активность ионов водорода; K_{101} , K_{202} , K_{102} и K_{103} – значения констант гидролиза следующих гидроксокомплексов: $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$, $[Fe_2(OH)_2(H_2O)_{10}]^{4+}$,

$[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, соответственно, G_{202} – равновесная концентрация димера $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$. С помощью фрагментов уравнения для окислительной функции были вычислены приближенные константы гидролиза. Затем, эти значения подставлялись в общее уравнение и на компьютере по программе Excel методом последовательного приближения теоретической окислительной функции с экспериментальной, после 9 – 10 итераций определялись численные значения констант гидролиза всех образующихся гидроксокомплексов. Обработка результатов расчетов проводилась с доверительной вероятностью $P = 0,95$. Приближение констант гидролиза проводилось до совпадения теоретической окислительной функции с экспериментальной в пределах $\pm 1-3$ мВ. В изученных трех системах количество и состав образующихся гидроксокомплексов идентичны. Однако, области образования и существования по шкале pH, а так же устойчивость комплексов и максимальная степень их накопления отличаются (табл. 15 – 17). Анализ полученных данных показывает, что область существования первого комплекса состава: $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ при замене катионов в установленном ряду сдвигается в более щелочную среду, его максимальная степень накопления, при этом, увеличивается от 10 до 26 %. От лития к калию константа гидролиза уменьшается. Димерный комплекс состава $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ образуется в пределах pH 2,4-2,5 и максимальная его доля составляет от 1 до 4 %, а константа гидролиза незначительно изменяется в пределах 3,32 – 3,40. Комплекс состава $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ образуется в пределах pH 2,4-3,0, максимальная степень его образования при pH 2,1 -3,0 увеличивается от 17, 24 до 55%, соответственно. Константа гидролиза указанного соединения в зависимости от системы изменяется от $-\lg K_{\text{гpk}} = 5,19 \pm 0,03$ до $-\lg K_{\text{гpk}} = 6,02 \pm 0,03$. Гидроксид Fe(III) состава $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$ образуется в пределах pH 2,5-3,2, максимальная степень его образования изменяется от 31 до 34 и 46 %, при значениях констант $-\lg K_{\text{гpk}} = 8,44 \pm 0,018$;

Таблица 15

Система Fe (III) – Fe (II) – Li(H)NO₃ – H₂O . Модельные параметры реакций образования гидроксильных комплексов при температуре 308,16 К, C_{Fe(III)} = C_{Fe(II)} = 1·10⁻⁴, ионной силе раствора I = 1,0 моль/л

№, п/п	Состав образующихся комплексов	Диапазон образ. по шкале рН	Константа устойчивост – lg κ _{qpk}	Константа гидролиза -lgK _{qpk}	α _{max} , %	рН	Частные уравнения окислительной функции
1	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	< до 1,2	–	–	98	1,7	1
2	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	< до 3,0	–	–	100	< до 3,0	1
3	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	1,7 – 2,5	10,77	3,23 ± 0,02	10	2,1	K ₁₀₁ ⁻¹ · h ⁻²
4	[Fe ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺	2,4 – 2,6	10,60	3,40 ± 0,021	1	2,5	(2K ₂₀₂ ^{1/2}) ⁻¹ · (G ₂₀₂ ^{1/2}) ⁻¹ · h ⁻²
5	[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	2,2 – 2,9	8,81	5,19 ± 0,03	55	2,6	K ₁₀₂ ⁻¹ · h ⁻³
6	[Fe(OH) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁰	2,5 – 3,2	-	8,44 ± 0,018	31	3,0	K ₁₀₃ ⁻¹ · h ⁻⁴

Таблица 16

Система Fe (III) – Fe (II) – Na(H)NO₃ – H₂O. Модельные параметры реакций образования гидроксильных комплексов при температуре 308,16 К, C_{Fe(III)} = C_{Fe(II)} = 1·10⁻⁴, ионной силе раствора I = 1,0; моль/л

№, п/п	Состав комплекса	Обл. существ. по шкале рН	Константа устойчивост – lg κ _{qpk}	Константа образов. -lgK _{qpk}	α _{max} , %	рН	Фрагменты уравнения окислительной функции
1	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	< до 1,3	–	–	98	1,6	1
2	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	< до 2,9	–	–	100	< до 2,9	1
3	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	1,7 – 2,8	10,69	3,31 ± 0,031	21	2,4	K ₁₀₁ ⁻¹ · h ⁻²
4	[Fe ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺	2,0 – 2,6	10,42	3,58 ± 0,03	4	2,4	(2K ₂₀₂ ^{1/2}) ⁻¹ · (G ₂₀₂ ^{1/2}) ⁻¹ · h ⁻²
5	[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	2,1 – 2,9	8,02	5,98 ± 0,032	17	2,6	K ₁₀₂ ⁻¹ · h ⁻³
6	[Fe(OH) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁰	2,6 – 3,0	-	8,65 ± 0,016	46	2,8	K ₁₀₃ ⁻¹ · h ⁻⁴

Таблица 17

Система Fe (III) – Fe (II) – K(H)NO₃ – H₂O. Модельные параметры реакций образования гидроксильных комплексов при температуре 308,16 К, C_{Fe(III)} = C_{Fe(II)} = 1·10⁻⁴, ионной силе раствора I = 1,0 моль/л

№, п/п	Состав образующихся комплекса	Диапазон. образ. по шкале рН	Константа устойчивост – lg κ _{крк}	Константа гидролиза -lgK _{крк}	α _{мах} , %	рН	Частные уравнения окислительной функции
1	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	< до 1,4	–	–	97	1,7	1
2	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	< до 2,9	–	–	100	< до 3,0	1
3	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	2,2 – 2,9	10,50	3,50 ± 0,031	26	2,6	K ₁₀₁ ⁻¹ · h ⁻²
4	[Fe ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺	2,3 – 2,7	10,33	3,67 ± 0,03	2	2,5	(2K ₂₀₂ ^{1/2}) ⁻¹ · (G ₂₀₂ ^{1/2}) ⁻¹ · h ⁻²
5	[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	2,4 – 3,0	7,98	6,02 ± 0,03	24	2,7	K ₁₀₂ ⁻¹ · h ⁻³
6	[Fe(OH) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁰	2,5 – 3,2	-	8,82 ± 0,016	34	2,9	K ₁₀₃ ⁻¹ · h ⁻⁴

$-\lg K_{\text{гpk}} = 8,65 \pm 0,016$ и $-\lg K_{\text{гpk}} = 8,82 \pm 0,016$. Константа гидролиза мономерного гидроксокомплекса железа (III) $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ в ряду $\text{K}(\text{H})\text{NO}_3 - \text{Na}(\text{H})\text{NO}_3 - \text{Li}(\text{H})\text{NO}_3$ увеличивается, причем влияние концентрации фоновых электролитов на процесс гидролиза при малых значениях ионной силы идентичны, но отличаются с возрастанием $I > 0,50$ моль/л.

Таблица 18

Значения pK гидроксокомплексов железа (III) при температуре 298,16 К различных фоновых электролитах и ионной силе раствора 0,5 моль/л

№, п/п	Состав комплекса	$\text{pK}_{\text{гpk}}$	Электролитный фон		
			LiNO_3	NaNO_3	KNO_3
1	$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	pK_{101}	$2,74 \pm 0,040$	$2,93 \pm 0,03$	$3,39 \pm 0,030$
2	$[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$	pK_{202}	$3,19 \pm 0,020$	$3,26 \pm 0,02$	$3,72 \pm 0,030$
3	$[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	pK_{102}	$5,18 \pm 0,010$	$5,22 \pm 0,05$	$5,66 \pm 0,06$
4	$[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$	pK_{102}	$8,52 \pm 0,02$	$8,63 \pm 0,06$	$8,94 \pm 0,060$

Устойчивость гидроксокомплексов состава $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$ в указанном ряду возрастает. Известно [142], что катионы индифферентных электролитов по-разному действуют на структуру растворителя. Катионы одновалентных металлов сами образуют аквакомплексы в растворах, причем константы гидролиза уменьшается в ряду $\text{Li}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+$. Более резкое изменение основности при переходе от Na к Li, чем от калия к натрию обусловлено увеличением ковалентности связи у лития, по сравнению с ионными связями натрия и калия. Возрастание pK гидролиза Fe (III) в ряду $\text{Li}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+$ (табл. 18), очевидно, является следствием возрастания структурирующего действия катиона в этом ряду. Так как анион NO_3^- действует деструктурирующе, вероятно, в случае LiNO_3 и NaNO_3 преобладает действие аниона на структуру воды, а в случае KNO_3 - катиона.

3.5. Влияние ионной силы раствора на гидроксильное комплексообразование железа

Состав образующихся гидроксокомплексов железа в системах железо (II) - железо (III) - водные растворы различных фоновых электролитов определялся, как описано в предыдущих разделах, методом окислительного потенциала, а для расчета констант устойчивости гидроксильных координационных соединений железа (III) использована окислительная функция Юсупова [116]. Получено количественное описание влияние природы анионов фонового электролита на процесс гидролиза железа (III) при различных ионных силах раствора [133, 144-146].

Гидроксильное комплексообразование железа (III) изучено при 7 ионных силах (от 0,1 до 3,0 моль/л) при фоновых электролитах NaCl (табл. 19) и NaClO₄ (табл. 20). Как видно из приведенных в таблицах данных, в изученных системах, независимо от фонового электролита и ионной силы раствора, образуются одни и те же гидроксокомплексы, т.е. на состав координационных соединений фоновый электролит и ионная сила раствора не влияют. Если проанализировать значения констант гидролиза, то можно заметить, что с изменением фонового электролита и ионной силы раствора их величины изменяются существенно. Так, например, в системе железо (II) - железо (III) - NaCl - H₂O комплекс состава $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ образуется при всех ионных силах раствора, но с её увеличением константа гидролиза железа (III) увеличивается, что согласуется с литературными данными. При ионной силе 0,1 моль/л $pK_{101} = 3,21 \pm 0,01$, постепенно уменьшаясь, при ионной силе 3,0 моль/л эта величина равняется $2,85 \pm 0,02$. Такая закономерность прослеживается для всех образующихся гидроксокомплексов состава: $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ и $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$, которые имеют различную устойчивость. Среди указанных координационных соединений наиболее устойчивой является $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$. Рассмотрим систему

железо (II) - железо (III) – NaClO₄ - H₂O, где образуются комплексы того же состава. Следует отметить, что устойчивость их возрастает от первого комплекса к четвертому. Состав, так же, от ионной силы раствора не зависит, но устойчивость всех координационных частиц с увеличением ионной силы падает (табл. 20.). Определена зависимость устойчивости гидроксокомплексов железа (III) от ионной силы раствора для систем: железо (II) - железо (III) – NaCl - H₂O (рис. 24) и железо (II) - железо (III) – NaClO₄ - H₂O (рис. 25).

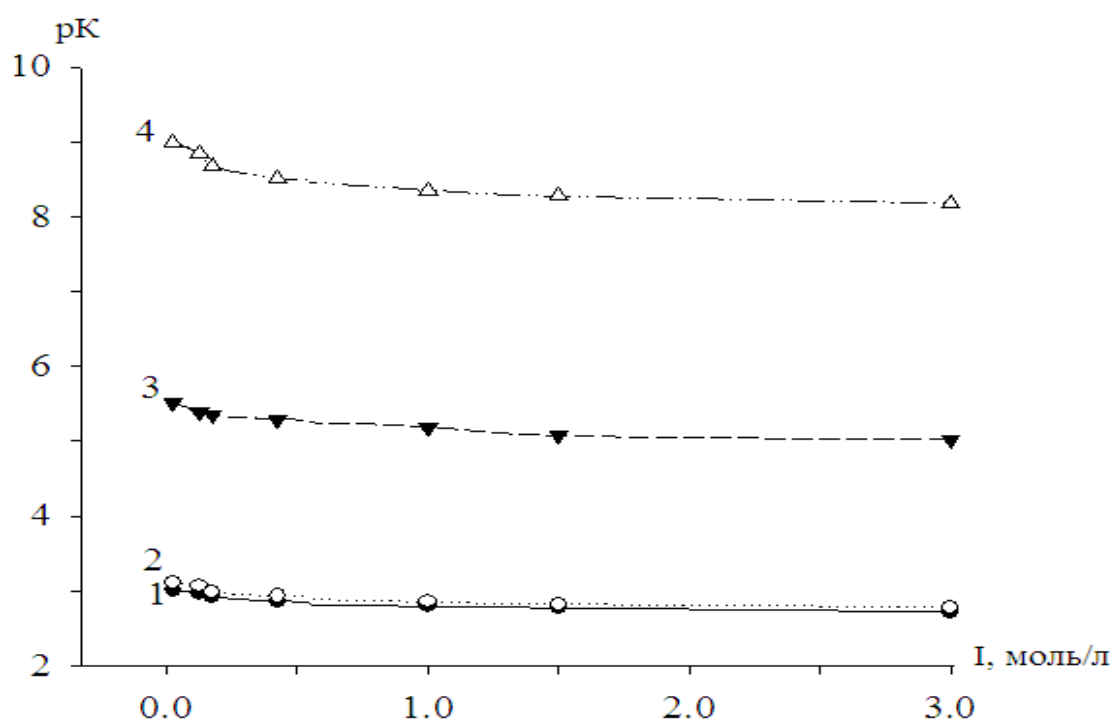


Рисунок 24 - Зависимость констант гидролиза железа (III) от ионной силы раствора для системы железо (II) - железо (III) – NaCl - H₂O при температуре 308,16 К и $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, для комплексов: 1- $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, 2- $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$, 3- $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, 4- $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$.

Таблица 19

Численные значения величин pK гидроксокомплексов железа(III) системы железо (II) - железо (III) - NaCl - H₂O при температуре 308,16 К и различных ионных силах раствора, $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

№	Состав комплекса	pK_{gpk}	Ионная сила раствора, моль/л						
			0,10	0,20	0,25	0,50	1,00	1,50	3,0
1	$[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$	pK_{101}	2,97±0,01	2,93±0,01	2,88±0,01	2,82±0,03	2,79±0,07	2,77±0,07	2,72±0,02
2	$[Fe_2(OH)_2(H_2O)_{10}]^{4+}$	pK_{202}	3,07±0,02	3,02±0,08	2,94±0,08	2,89±0,04	2,85±0,06	2,82±0,06	2,78±0,01
3	$[Fe(OH)_2(H_2O)_4]^+$	pK_{102}	5,47±0,04	5,34±0,03	5,30±0,03	5,25±0,06	5,19±0,04	5,07±0,04	5,02±0,01
4	$[Fe(OH)_3(H_2O)_3]^0$	pK_{103}	8,95±0,03	8,79±0,04	8,63±0,04	8,47±0,02	8,35±0,02	8,27±0,02	8,18±0,02

Таблица 20

Численные значения величин pK гидроксокомплексов железа(III) системы железо (II) - железо (III) - NaClO₄ - H₂O при температуре 298,16 К и различных ионных силах раствора, $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

№	Состав комплекса	pK_{gpk}	Ионная сила раствора, моль/л						
			0,10	0,20	0,25	0,50	1,00	1,50	3,0
1	$[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$	pK_{101}	2,61±0,01	2,48±0,01	2,42±0,01	2,28±0,03	2,19±0,07	2,11±0,07	2,05±0,02
2	$[Fe_2(OH)_2(H_2O)_{10}]^{4+}$	pK_{202}	3,43±0,02	3,34±0,08	3,28±0,08	3,17±0,04	3,11±0,06	2,99±0,06	2,91±0,01
3	$[Fe(OH)_2(H_2O)_4]^+$	pK_{102}	4,56±0,04	4,39±0,03	4,34±0,03	4,28±0,06	4,22±0,04	4,17±0,04	4,13±0,01
4	$[Fe(OH)_3(H_2O)_3]^0$	pK_{103}	8,72±0,03	8,49±0,04	8,32±0,04	8,21±0,02	8,15±0,02	8,06±0,02	7,86±0,02

Расчеты и статистическая обработка данных осуществлены с использованием программы SigmaPlot 10.0. Полученные зависимости описываются уравнением: $f = y + a \cdot x + b \cdot x^2$, значения коэффициентов которой для каждой кривой приведены в табл. 21.

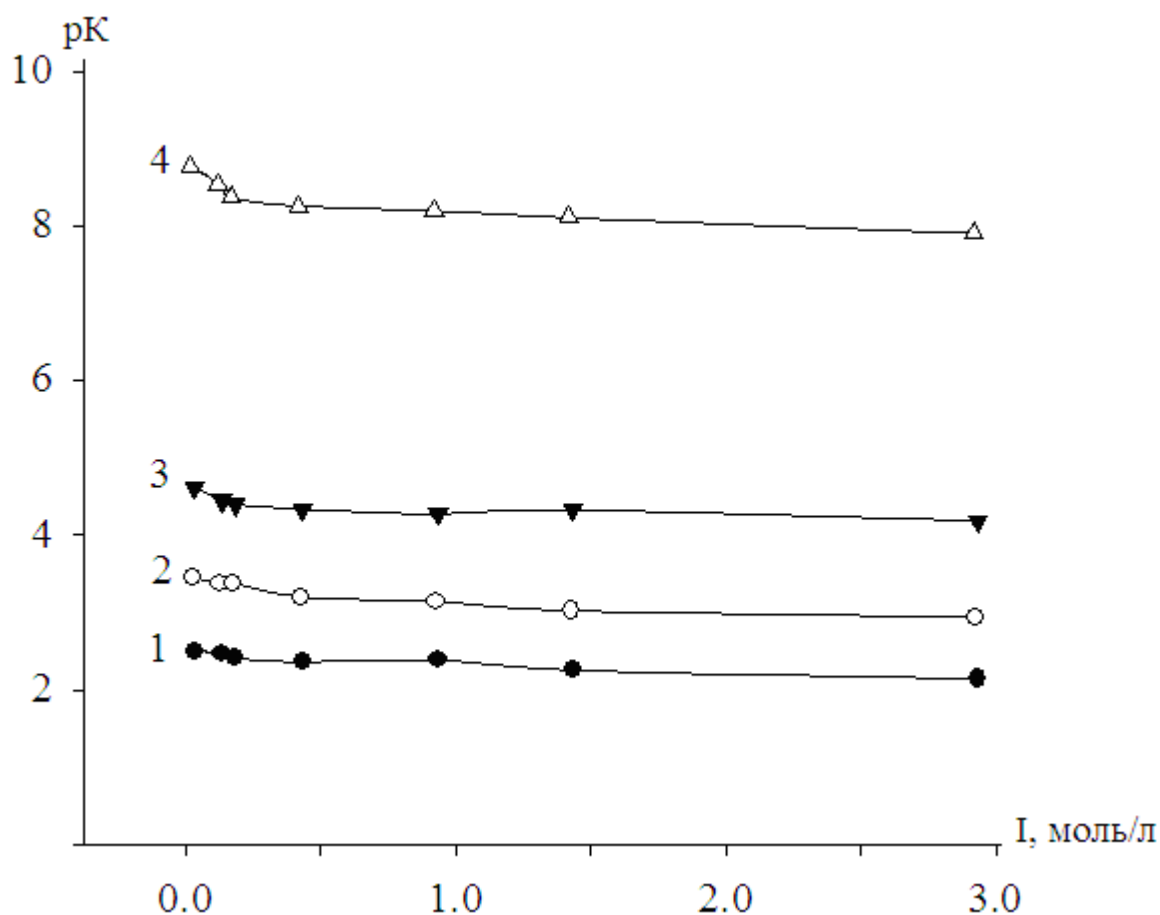


Рисунок 25 - Зависимость констант гидролиза железа (III) от ионной силы раствора для системы железо (II) - железо (III) – NaClO₄ - H₂O при температуре 298,16 К и $C_{\text{Fe(III)}} = C_{\text{Fe(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, для комплексов: 1- [Fe(OH)(H₂O)₅]²⁺, 2-[Fe₂(OH)₂(H₂O)₁₀]⁴⁺, 3- [Fe(OH)₂(H₂O)₄]⁺, 4- [Fe(OH)₃(H₂O)₃]⁰.

Аналогичные расчеты проведены и по данным системы на перхлоратном фоне, а значения коэффициентов уравнения приведены в таблице 22.

Таблица 21

Численные значения коэффициентов уравнения кривой зависимости устойчивости комплексов от ионной силы раствора в системе железо (II) - железо (III) – NaCl - H₂O при температуре 298,16 К, C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1·10⁻³ моль/л.

№	Состав Комплекса	Урав. кривой зависим. устойчив. комп. от ионной силы p-ра	Значения коэффициентов уравнения		
			y	a	b
1	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	$f = y + a \cdot x + b \cdot x^2$	2,95	-0,204	0,0425
2	[Fe ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺		3,04	-0,251	0,055
3	[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺		5,43	-0,341	0,068
4	[Fe(OH) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁰		8,89	-0,691	0,153

Таблица 22

Численные значения коэффициентов уравнения кривой зависимости устойчивости комплексов от ионной силы раствора в системе железо (II) - железо (III) – NaClO₄ - H₂O при температуре 298,16 К, C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1·10⁻³ моль/л.

№	Состав комплекса	Урав. кривой зависим. устойчив. комп. от ионной силы p-ра	Значения коэффициентов уравнения		
			y	a	b
1	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	$f = y + a \cdot x + b \cdot x^2$	2,58	-0,179	0,021
2	[Fe ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺		3,39	-0,438	0,088
3	[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺		4,41	-0,254	0,049
4	[Fe(OH) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁰		8,66	-0,567	0,109

Методом окислительного потенциала Кларка-Никольского изучены процессы гидроксильного комплексообразования железа (III) в зависимости от природы катиона, аниона фонового электролита и ионной силы раствора. Показано образование во всех изученных системах гидроксокомплексов следующего состава: $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$; $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$; $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$; $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$. Установлено, что изменение условий среды не влияет на состав комплексов, но при этом их области существования смещаются по шкале рН, увеличивается стандартный окислительный потенциал системы. Показано, что с увеличением ионной силы раствора устойчивость образующихся гидроксокомплексов повышается. Такая зависимость прослеживается и при изменении фонового электролита в ряду: NaCl – NaNO₃ - NaClO₄. Влияние природы солевого фона, очевидно, связано с влиянием аниона на процессы гидратации и различной способностью к гидроксильному комплексообразованию ионов железа (III). Хлорид, нитрат, перхлорат ионы сами формируют ассоциаты с катионом Fe(III). Такие ассоциаты можно представить в следующем общем виде:

$$\sum_{m=1}^M \sum_{n=0}^N \sum_{l=0}^L \text{Fe}^{3+} (\text{H}_2\text{O})_m (\text{Na}^+)_l (\text{A}^-)_n,$$

где A⁻ - анион Cl⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻. С изменением солевой среды изменяются все силы взаимодействия между ионами. Увеличение склонности анионов соли к взаимодействию с центральным ионом в данном ряду повышает их закомплексованность с металлом-комплексообразователем. Установлено, что замена одного катиона на другой в ряду Li⁺ - Na⁺ - K⁺ при одинаковом анионе приводит к смещению областей существования одних и тех же гидроксокомплексов в более щелочную область, уменьшается стандартный окислительный потенциал и возрастает рК гидролиза Fe (III). Такое влияние природы катионов фона можно объяснить конкурирующим влиянием катиона и аниона фонового электролита на процессы гидратации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Детальный анализ литературных данных показал, что в настоящее время большое прикладное значение имеют материалы с наноразмерной структурой из продуктов гидролиза железа и его оксосоединений, различного состава и устойчивости, которые зависят от ионной силы раствора и рН среды. Такие соединения нашли широкое применение как новые магнитные носители, магнитоуправляемые датчики, аппликационные материалы и сорбенты, коллоидные носители для активной доставки лекарственных препаратов в магнитном поле, вспомогательные вещества лекарственных препаратов, катализаторов, сенсоров, пигментов.

Благодаря своим уникальным физико – химическим свойствам указанные структуры способны развиваться и трансформироваться по определенным схемам с переходом в различные кристаллографические модификации и не требуют больших вложений. Поэтому изучение влияния фоновых электролитов и ионной силы раствора на процессы гидроксильного комплексообразования железа является приоритетным направлением физической химии.

С другой стороны, для термодинамических расчетов равновесий в окислительно – восстановительных системах необходимы данные по процессам гидролиза металла. Точность расчетных работ возрастает при использовании новых методов, результаты которых проще применять на основе современных компьютерных программ. Для этого необходимо моделирование процессов гидролиза железа (III), о чем данные в литературе отсутствуют. В связи с этим, в настоящей работе подробно рассмотрены принцип использования оксидометрических экспериментальных данных по гидролизу железа (III) в водных растворах, содержащих различные фоновые электролиты, а для расчетов использована окислительная функция З.Н. Юсупова.

Методом окислительного потенциала Кларка-Никольского исследованы процессы гидроксильного комплексообразования железа в модельной системе Fe (III) – Fe (II) – Na(H)Cl – H₂O. Показано, что в небольшом интервале pH растворов (1,8-3,0) сосуществуют несколько мономерных $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$ и димерный гидроксокомплекс железа (III) состава $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$. Составлены химические модели равновесий изученной системы. Для расчетов модельных параметров комплексов использована окислительная функция З.Н. Юсупова. Небольшая доля димерной формы $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ при изученных концентрационных условиях при pH = 2,6 говорит о преимущественном процессе образования моноядерного комплекса $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$, который при возрастании pH раствора > 3,0 выпадает в осадок. Совпадение теоретической и экспериментальной окислительных функций свидетельствует о получении достоверных данных и возможности использования окислительной функции и принципа моделирования равновесий гидроксильного комплексообразования для расчета модельных параметров координационных соединений.

Методом окислительного потенциала Кларка-Никольского изучены процессы гидроксильного комплексообразования железа (III) в зависимости от природы катиона, аниона фонового электролита и ионной силы раствора. Показано образование во всех изученных системах гидроксокомплексов следующего состава: $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$; $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$; $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$; $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$. Установлено, что изменение условий среды не влияет на состав комплексов, но при этом их области существования смещаются по шкале pH, увеличивается стандартный окислительный потенциал системы. Показано, что с увеличением ионной силы раствора устойчивость образующихся гидроксокомплексов повышается. Такая зависимость прослеживается и при изменении фонового электролита в ряду: NaCl – NaNO₃ – NaClO₄. Влияние природы солевого фона, очевидно, связано с влиянием аниона на процессы гидратации и различной способностью к

гидроксильному комплексообразованию ионов железа (III). Хлорид, нитрат, перхлорат анионы сами формируют ассоциаты с катионом Fe(III). Такие ассоциаты можно представить в следующем общем виде:

$$\sum_{m=l}^M \sum_{n=0}^N \sum_{l=0}^L Fe^{3+} (H_2O)_m (Na^+)_l (A^-)_n,$$

где: A^- - анион Cl, NO_3^- , ClO_4^- . С изменением солевой среды изменяются все силы взаимодействия между ионами. Увеличение склонности анионов соли к взаимодействию с центральным ионом в данном ряду повышает их закомплексованность с металлом-комплексообразователем. Установлено, что замена одного катиона на другой в ряду Li^+ - Na^+ - K^+ при одинаковом анионе приводит к смещению областей существования одних и тех же гидроксокомплексов в более щелочную область, уменьшается стандартный окислительный потенциал и возрастает рК гидролиза Fe (III). Такое влияние природы катионов фона можно объяснить конкурирующим влиянием катиона и аниона фонового электролита на процессы гидратации.

ВЫВОДЫ

1. Методом окислительного потенциала Кларка - Никольского исследованы процессы гидроксильного комплексообразования железа в окислительно-восстановительных системах Fe (III) - Fe(II) на электролитных фонах: катионы- Li^+ , Na^+ , K^+ , анионы - Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- и семи ионных силах раствора.
2. Впервые показано, что в небольшом интервале pH растворов (1,8 – 3,0), при различных средах сосуществуют три мономерные $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и димерный $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ комплексы Fe (III) различной устойчивости.
3. Выявлено, что замена одного катиона на другой в ряду Li^+ - Na^+ - K^+ при одинаковом анионе приводит к смещению областей существования одних и тех же гидроксокомплексов в более щелочную область, уменьшается стандартный окислительный потенциал и возрастает рК гидролиза Fe (III).
4. Впервые установлено, что при увеличении концентрации фонового электролита в ряду Cl^- - NO_3^- - ClO_4^- процесс гидролиза возрастает. В указанном ряду впервые выявлено деструктурирующее действие анионов фона на процессы гидроксильного комплексообразования Fe (III).
5. Установлено влияние ионной силы раствора на процессы образования гидроксокомплексов Fe (III) и их устойчивость. Выведены уравнения зависимости констант гидролиза четырех гидроксоформ железа (III) от ионной силы раствора.
6. Предложен принцип составления химической модели процессов образования гидроксокомплексов железа (III) для термодинамических расчетов с использованием различных компьютерных программ.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bernal, J.D. The oxides and hydroxides of iron and their structural interrelationships. / J.D. Bernal, D.R. Dasgupta, A.L. Mackay // Clay Mineral. 1959. – V. 4. – No. 21. – PP. 15 – 30.
2. Чалый, В.П. Гидроокиси металлов. / В.П. Чалый // Киев: Наукова думка. 1972. – 158 с.
3. Киселев, Ю.М. Восьмивалентное железо. / Ю.М. Киселев, Н.С. Копелев, В.И. Спицын, Л.И. Мартыненко // Докл. АН СССР. 1987. – Т. 292. – № 3. – С. 628 – 631.
4. Перфильев, Ю.Д. Месс-бауэровское исследование восьмивалентного железа. / Ю.Д. Перфильев, Н.С. Копелев, Ю.М. Киселев, В.И. Спицын // Докл. АН СССР. 1987. – Т. 296. – № 6. – С. 1406 – 1409.
5. Music, S. Mossbauer spectroscopic characterization of the mixed oxides containing iron ions. / S.Music // Handbook of Ceramics and Composites Ed. by N.P. Cheremisinoff. – N.Y.: Marcel Dekker. 1992. – PP. 423 – 463.
6. Cornell, R.M. The effect of nickel on the conversion of amorphous iron (III) hydroxide into more crystalline iron oxides in alkaline media. / R.M. Cornell, R. Giovanolli, W. Schneider // J. Chem. Technol. Biotechnol. 1992. – V. 53. – PP. 73 – 79.
7. Верещагина, Л.А. Структура и свойства поверхности совместно осажденных гидроксидов никеля и кобальта с гидроксидом железа. / Л.А. Верещагина // Автореф. дис. канд. хим. наук. Саратов: Саратовский госуниверситет. 1987. – 19 с.
8. Music, S. Mossbauer effect in magnetic oxides. / S. Music, A. Vertes, Z. Homonnay//. Budapest: Akad. Kiado. 1997. – Chapter 3. – PP. 88 – 158
9. Павлюхина, Л.А. Исследование ультрадисперсных частиц Fe_2O_3 , полученных разложением $Fe(CO)_5$ в матрице $\gamma - Fe_2O_3$. / Л.А. Павлюхина, Г.В. Одегова, Я.Я. Медиков, Ю.Т. Павлюхин // Докл. РАН. 1996. – Т. 350, – № 3. – С. 348 – 352.

10. Sigel, A. Iron Transport and Storage in Microorganisms Plants and Animals. / A. Sigel, H. Sigel. // Metal Ions in Biological Systems. 1998. –Vol. 35. –824 pp.
11. Brown, G.E. Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: a molecular – scale perspective. / G.E. Brown, A.L. Foster, J.D. Ostergren // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1999. – V. 96. – PP. 3388 – 3395.
12. Konhauser, K.O. Bacterial iron biomineralisation in nature. / K.O. Konhauser // FEMS Microbiol. Rev. 1997. – V. 20. – No. 3 – 4. – PP. 315 – 326.
13. Pierre, J.L. Iron and activated oxygen species in biology: the basic chemistry. / J.L. Pierre, M. Fontecave // BioMetals. 1999. – V. 12. – PP. 195 – 199.
14. Cohen, M. Dissolution of iron. / M. Cohen // Amer. Chem. Soc., Washington. 1979. ACS Symposium Series 89. – P. 127 – 152.
15. Suzuki I. Nature of atmospheric rust on iron. / I. Suzuki, Y. Hisamatsu, N. Masuko // J. Electrochem. Soc. 1980. – V. 127, – No. 10. – PP. 2210 – 2215.
16. Ни, Л.П. Переработка высокожелезистых бокситов. / Л.П. Ни, М.М. Гольдман, Т.В. Соленко // М.: Metallurgy. 1979. – 248 с.
17. Русин, А.И. Состояние и основные проблемы дальнейшего развития свинцовых и щелочных аккумуляторов. / А.И. Русин // Тез. докл. VI Всес. конф. по электрохимии. Москва. ВИНТИ. 1982. – С. 41 – 42.
18. Takahashi, S. To answer the urgent needs for secondary batteries. / S. Takahashi // J. Power Sources. 1984. – V. 11. – No. 1 – 2. – PP. 167 – 169.
19. Dell, R.M. Competitive systems: ambient temperature rechargeable batteries. / R.M. Dell // Solid State Batteries. Proc. NATO Adv. 1985. – vol. 15. – PP. 319 – 335.
20. Клещева, Р.Р. Влияние температуры и рН на фазообразование в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ /Р.Р. Клещева, Д.А. Жеребцов, В.Ш. Мирасов, Д.Г. Клещев // Вестник ЮУрГУ. – Серия «Химия». 2012. – вып. 7. – № 1. – С. 17 – 21.
21. Tolchev, A.V. Temperature and pH effect on composition of a precipitate formed in $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ / \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}_2$ system / A.V. Tolchev, R.R.

- Bagautdinova, D.G. Kleshev, V.Yu. Pervushin // Materials Chem. Phys. 2002. – Vol. 74. – № 1. – PP. 336 – 339.
22. Клещева, Р.Р. Влияние параметров синтеза на фазообразование в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ / \text{OH}^- - \text{O}_2$ ($3,5 < \text{pH} < 13,0$) / Р.Р. Клещева, А.В. Толчев, Д.Г. Клещев и др. // Журн. прикл. химия. 2003. – Т. 76. – №9. – С. 1419 – 1423.
23. Акатьева, О.В. Гидролиз железа (III) в нитратных растворах, содержащих соли свинца. / О.В. Акатьева, М.Н. Лихацкий, Т.В. Кадетова, А.С. Казаченко, Т.В. Ступко // Вестник КрасГУ. – серия Естественные науки. № 2. 2003. – С. 106-110.
24. Зюзиков, В.Е. Изучение поведения ионов железа (III) в сульфатных растворах в присутствии ионов калия / В.Е. Зюзиков // Журн. неорганической химии. 1990. – Т.35. – № 11. – С. 2786 – 2790
25. Пыхтеев, О.Ю. Гетерополиядерное комплексообразование при совместном гидролизе железа (III) и хрома (III) в нитратных растворах / О.Ю. Пыхтеев, А.А. Ефимов // Журн. неорганической химии. 1992. – Т. 37. – № 4. – С.845 – 853.
26. Пыхтеев, О.Ю. Влияние способов приготовления растворов на состав аквагидроксикомплексов железа (III) / О.Ю. Пыхтеев, А.А. Ефимов, Л.Н. Москвин // Журн. неорганической химии. 1998. – Т. 43, – № 1. – С. 67 – 71.
27. Копылович, М.Н. Кинетика реакций образования полиядерных гидроксокомплексов хрома(III) и железа(III) в нитратных средах / М.Н. Копылович, А.К. Баев, А.А. Черник // Журн. неорганической химии. 1997. – Т. 42. – № 10. – С.1697 – 1702.
28. Копылович, М.Н. Изучение системы $\text{Fe}^{3+} - \text{M} - \text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+} - \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) при подщелачивании раствора / М.Н. Копылович, Е.А. Евсей, А.К. Баев // Журн. прикладной химии. 2000. – Т. 73. – № 7. – С. 1137 – 1142.
29. Пыхтеев, О.Ю. Гидролиз аквакомплексов железа (III) / О.Ю. Пыхтеев, А.А. Ефимов // Журн. прикладной химии. 1999. – Т.72. – № 1. – С.11-21.

30. Пыхтеев, О.Ю. Гидролитическая полимеризация железа (III) в частично нейтрализованных нитратных растворах / О.Ю. Пыхтеев, А.А. Ефимов // Журн. неорган. химии. 1999. – Т. 44. – № 4. – С.549 – 555.
31. Прокопенко, В. А. Влияние значений pH среды на формирование структур в системе $Fe^0 - H_2O - O_2$ / В.А. Прокопенко, Е. Н. Лавриненко, С. В. Мамуня, Ш. Н. Буданкова. // Наноструктурное материаловедение. 2008. – №1. – С. 59 – 72.
32. Прокопенко, В.А. Локализация процессов образования наноразмерных железо-кислородных структур в системе $Fe^0 - H_2O - O_2$. / В.А. Прокопенко, Е. Н. Лавриненко, С. В. Мамуня // Сб. научн. тр. «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии». Минск: НАН Беларуси. 2005. – Т.3. –№ 2. – С. 511 – 519.
33. Прокопенко, В.А. Адаптация традиционных физико-химических методов разделения для дисперсных фаз железокислородных соединений. / В.А. Прокопенко, Е.Н. Лавриненко, А.А. Ващенко, Л.Г. Надел. // Экотехнологии и ресурсосбережение. 2005. – № 6. – С. 36 – 42.
34. Прокопенко, В.А. Оптимізація вилучення мцзводних розчищв при цементационних і гальванокоагуляційних процесах в системі $Fe^0 - C - Cu^{2+}$ / В.А. Прокопенко, Е. Н. Лавриненко, С. В. Мамуня // Хімічна промисловість України. 2005. – № 5(70). – С. 49 – 57.
35. Прокопенко, В.А. Роль гальваноконтакта железо – углерод в образовании дисперсных оксидов – гидроксидов железа в воде и растворах электролитов / В.А. Прокопенко, Е.Н. Лавриненко, Н.В. Перцов // Коллоидный журнал. 2001. – Т. 63. – № 4. – С. 505 – 509.
36. Давыдов, Д.Ю. Влияние анионов на гидролиз катионов железа с образованием полиядерных гидроксокомплексов в растворе. / Д.Ю. Давыдов // Препринт ИРЭП – 28. Минск: НАН Беларуси. 2000. – 24 с.
37. Печенюк, С.И. Оксигидраты, получаемые быстрым гидролизом концентрированных растворов солей железа (III). / С.И. Печенюк, Д.Л.

- Рогачев, А.Г. Касиков, Р.А. Попова, О.А. Залкинд, Л.Ф. Кузьмич // Ж. неорган. химии. 1985. – Т. 30. – № 2. – С. 311 – 316.
38. Копелев, Н.С. Синтез и свойства производных железа в высших степенях окисления. / Н.С. Копелев // Автореф. дисс. канд. хим. наук. – М.: МГУ. 1988. – 20 с.
39. Камнев, А.А. Физико – химические закономерности взаимодействия гидроксидов железа со щелочными электролитами. / А.А. Камнев, Б.Б. Ежов, О.Г. Маландин // Вопросы прикладной электрохимии. – Саратов: Изд-во СГУ. 1987. – С. 30 – 37.
40. Kamnev, A.A. Surface structure of Fe (III) – containing binary hydroxide systems. / A.A. Kamnev Yu.D. Perfilyev. //J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles. 1995. – V. 190. – No. 2. – P. 321 – 325.
41. Камнев, А.А. Кинетика растворения и кристаллизации гетита (α – FeOOH) в растворах щелочей. / А.А. Камнев, Б.Б. Ежов // Ж. прикл. химии. 1988. – Т. 61. – №7. – С. 1464 – 1468.
42. Камнев, А.А. Исследование процесса растворения гетита (α – FeOOH) в щелочных растворах. / А.А. Камнев, Б.Б. Ежов, О.Г. Маландин, А.В. Васев // Ж. прикл. химии. 1986. – Т. 59. – № 8. – С. 1689 – 1693.
43. Верещагина, Л.А. Физико – химическое исследование соосажденных гидроксидов Ni (II) Fe (III). / Л.А. Верещагина Л.А. Пайкина С.М. Раховская, Р.Э. Тугушев В.С. Боримская, И.Я. Гвоздюков. // Ж. неорган. химии. 1986. – Т. 31. – № 10. – С. 2466 – 2470.
44. Верещагина, Л.А. Исследование процесса термической дегидратации бинарных гидроксидов никеля (II) железа (III). / Л.А. Верещагина, Р.Э. Тугушев, С.М. Раховская, Л.А. Ильина // Ж. неорган. химии. 1986. – Т. 31. – № 8. – С. 2028 – 2031.
45. Камнев, А.А. Электронная спектроскопия растворимых форм гидроксосоединений железа в водных растворах щелочей II Ко–орд. химия. / А.А. Камнев, Б.Б. Ежов // 1990. – Т. 16. – №12. – С. 1650 – 1656.

46. Скуденко, А.П. О фазовых превращениях гидроокиси железа в зависимости от условий ее приготовления. / А.П. Скуденко, И.П. Кириллов, Ю.Г. Широков // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1973. – Т. 16. – № 2. – С. 171 – 175.
47. Гончаров, Г.Н. Исследование механизма гидролитического осадкообразования при гидролизе Fe (III) в нитратных растворах. / Г.Н. Гончаров, А.А. Ефимов, А.В. Калямин, С.Б. Томилов // Ж. общ. химии. 1978. – Т. 48. – № 11. – С. 2398 – 2408.
48. Music, S. Structural properties of precipitates formed by hydrolysis of Fe³⁺ ions in Fe₂(SO₄)₃ solutions. / S. Music, Z. Orehovec, S. Popovic, I. Czako-Nagy // J. Mater. Sci. 1994. – V. 29. – P. 1991 – 1998.
49. Давыдов, Ю. П. Формы нахождения металл – ионов (радионуклидов) в растворе / Ю. П. Давыдов, Д. Ю. Давыдов // Монография. –Минск: Беларуская навука. 2011. – 302 с.
50. Бурков, К.А. Гидролитическая полимеризация ионов металлов в растворах. / К.А. Бурков // Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах. Материалы III Всес. совещания. Ленинград: Изд-во ЛГУ. 1983. –С. 18 – 35.
51. Сидоров, Ю.В. Изменение мольного объема растворов при гидролитической полимеризации ионов железа (III). / Ю.В. Сидоров, О.Ю. Ныхтеев, К.А. Бурков, Е.Ю. Кусей, Ю.В. Крюков // Вест. СПб ун-та. Сер 4. 2000. – Вып 2. – №12. – С. 81-86.
52. Давыдов, Ю.П. Влияние ряда катионов на гидролиз катионов Fe³⁺ с образованием полиядерных гидроксокомплексов в растворе. / Ю.П. Давыдов, Д.Ю. Давыдов, В.В. Торопова // Журн. Неорган. Хим. 2005. – Т.50. – №7. – С.1199 - 1203.
53. Давыдов, Д.Ю. Гидролиз катионов металлов с образованием полиядерных гидроксокомплексов. / Д.Ю. Давыдов, В.В. Торопова, Н.И. Торопова, А.С. Титов // Журнал неорган. химии. 2005. – Т. 50. – № 3. – С 527 – 531.

54. Давыдов, Д.Ю. Гидролиз катионов железа (III) с образованием полиядерных гидроксокомплексов в присутствии анионов ClO_4^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} в растворе / Д.Ю. Давыдов // Журнал неорган. химии. 2005. – Т. 50. – № 6. – С. 1043 – 1046.
55. Исмоилова, М.А. Термодинамическое исследование комплексообразования Fe (III) в водных растворах хлорной, валериановой и изовалериановой кислот. / М.А. Исмоилова // Дисс. канд. хим. наук – Душанбе. – 1978. – 169 с.
56. Перевощикова, Н.Б. Исследование комплексообразования железа (III) с некоторыми органическими красителями в водных растворах. / Н.Б. Перевощикова, Е.А. Суханова // Вестник Удмурт. ун-та. 2011. – вып. 2. – С. 64 – 76.
57. Персвощикова, Н.Б. К вопросу о гидролизе ионов железа(III) в водных растворах / Н.Б. Персвощикова, В.И. Корнев // Вестн. Удм. ун-та. 2006. – №8. – С. 189 – 198.
58. Кропачева, Т.Н. Комплексообразование железа (III) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой в водных растворах / Т.Н. Кропачева, А.Н. Пагин, В.И. Корнев // Вестник Удмурт. ун-та. 2012. – вып. 4. – С. 63 – 68.
59. Knepper, T.P. Synthetic chelating agents and compounds exhibiting complexing properties in the aquatic environment. / T.P. Knepper // Trends Anal. Chem. 2003. – Vol. 22. – PP. 708 – 724.
60. Горичев, И.Г. Сравнительная оценка эффективности действия водных растворов ЭДТА и ОЭДФ при растворении магнетита. / И.Г. Горичев, И.В. Артамонова, Э.Е. Нифантьев, Е.О. Забенькина, В.В. Курилкин, Н.А. Кишкина // Журн. неорг. химии. 2009. – Т. 54 – №5. – С. 869 – 880.
61. Nowack, V. Environmental chemistry of phosphonates. / V. Nowack // Water Research. 2003. – Vol. 37. – PP. 2533 – 2546.
62. Popov, K. Critical evaluation of stability constants of phosphonic acids. / K. Popov, H. Ronkkomaki, H.J. Lajunen // Pure Appl. Chem. 2001. – Vol. 73. –

РР. 1641 – 1677.

63. Зиятдинова, А.Б Особенности комплексообразования ионов железа (III) с тироном в водных растворах. / А.Б. Зиятдинова, А.В. Кононова, С.А. Мирсайзянова, Р.Р. Амиров // Сб. тезисов конференции « Структура и динамика молекулярных систем. Казань. 2009. – № 6.А. - С. 37-41.
64. Шабанова, Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов. – М.: ИКЦ «Академкнига». 2007. – 309 с.
65. Давыдов, Ю.П. Определение заряда полиядерных гидроксокомплексов Fe (III) в растворе / Ю.П. Давыдов, Н.Е. Прокшин, И.Г. Торопов, Д.Ю. Давыдов // Журн. неорган. химии. 1999. – Т. 44. – № 7. – С. 1115 – 1119.
66. Голованов, В.И. Состав и обменная емкость коллоидного оксигидрата железа (III) при гидролизе и экстракции./ В.И. Голованов, И.В. Иняев // Вестник ЮУрГУ. Серия химия. 2011. – вып. 6. – № 33. – С. 73 – 80.
67. Кропачева, Т.Н. Моделирование растворения железоксидных отложений в присутствии комплексонов. / Т.Н. Кропачева, В.И. Корнев // Вестник Удмурт. ун-та. 2012. – вып. 1. – С. 92 – 97.
68. Горячев, И.Г. Сравнительная оценка эффективности действия водных растворов ЭДТА и ОЭДФ при растворении магнетита / И.Г. Горячев, И.В. Артамонова, Э.Е. Нифантьев, Е.О. Забенькина, В.В. Курилкин, Н.А. Кишкина // Журн. неорг. химии. 2009. – Т. 54. – №5. – С. 869 – 880.
69. Меркулов, Д.А. Исследование процесса растворения магнетита в отмывочных композициях на основе оксиэтилидендифосфоновой и дикарбоновых кислот. / Д.А. Меркулов, В.И. Корнев, С.П. Чернова, О.А. Костюкович// Вестн. Удм. ун-та. 2007. – №8. – С. 108 – 112.
70. Tamuraa, H. Modeling of the kinetics of metal oxide dissolution with chelating agent. /H.Tamura, M. Kitano, N. Ito, S.Takasakib, R. Furuichia // Stud. Surf. Sci. Catal. 2001. – Vol. 32. – PP. 715 – 718.
71. Noren, K. Adsorption mechanisms of EDTA at the water- iron oxide interface: implications for dissolution/ K. Noren, J.S. Loring, J.R. Bargar,

- P.Persson // J. Phys. Chem. C. 2009. – Vol. 113– №18. – PP. 7762 – 7771.
72. Камнев, А. А. Физико – химические свойства гидроксидных соединений железа (III) и систем на основе никеля (II) – железа (III). автореферат дисс. док. хим. наук. /А. А. Камнев// – Саратов. 2001. – 395 с.
73. Камнев, А.А. Электронная спектроскопия гидроксокомплексов железа (III) в водных растворах щелочей. / А.А. Камнев Б.Б. Ежов, О.Г. Маландин // Ко-орд. химия. 1988. – Т. 14. – № 1. – С. 25 – 29.
74. Gotic, M. Structural properties of precipitates formed by hydrolysis of Fe^{3+} ions in aqueous solutions containing NO_3^- and Cl^- ions. / M. Gotic, S. Popovic, N. Ljubetic S. Music // J. Mater. Sci. 1994. – V. 29. – PP. 2474 – 2480.
75. Май, Л.А. Кислотно – основные свойства и термодинамические характеристики 5 – модификации $FeO(OH)$. / Л.А. Май // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. 1982. – №3. – С. 292 – 295.
76. Ежов, Б.Б. Электрохимическое поведение гидроксокомплексов железа (III). / Б.Б. Ежов, А.А. Камнев, О.Г. Маландин, А.В. Васев // Электрохимия. 1987. – Т. 23. – № 7. – С. 997 –1000.
77. Ежов, Б.Б. Исследование образования гидроксокомплексов в щелочных растворах. / Б.Б. Ежов, А.А. Камнев // Ж. физ. химии. 1983. – Т. 57. – № 11. – С. 2846 –2848.
78. Белозерский, Г.Н. Образование гидролитических осадков в растворе нитрата $Fe(III)$. / Г.Н. Белозерский, А.А. Ефимов, А.В. Калямин, М.Ю. Силин, С.Б. Томилов // Ж. общ. химии. 1980. – Т. 50. – № 6. – С. 1209 – 1213.
79. Копелев, Н.С. Месс – бауэровское исследование гидроксокомплексов железа (III) в водных растворах щелочи. / Н.С. Копелев, А.А. Камнев, Ю.Д. Перфильев, Ю.М. Киселев // Вестн. Моск. ун-та. Сер 2. Химия. 1991. – Т. 32. – № 1. – С. 102 – 103.
80. Kamnev, A.A. Singleline Mossbauer spectra of iron (III) hydroxo species in highly alkaline media. / A.A. Kamnev, Yu.D. Perfilyev, V. Angelov //

Internat. Conf. on the Applications of the Mossbauer Effect, Vancouver, Canada. 1993. – №3. – PP. 19 – 25.

81. Камнев, А.А. Месс – бауэровское исследование координационной симметрии гидроксопроизводных железа (III) в щелочной матрице и в твердой фазе. / А.А. Камнев, Ю.Д. Перфильев // Изв. РАН. Сер. физ. 1994. – Т. 58. – № 4. – С. 110 –114.
82. Кожевникова, Г.В. Аква – и гидроксокомплексы ионов металлов в растворах. / Г.В. Кожевникова, К.А. Бурков, Л.С. Лилич, Л.А. Мюнд // Проблемы современной химии координационных соединений. Л.: 1983. – № 7. – С. 118 – 135.
83. Бурков, К. А. Изменения объема как критерий химических взаимодействий в растворах . / К.А. Бурков, Ю. В. Сидоров, Ю.О. Пыхтеев // Тез докл XIV Междунар. конф по хим термодинамике. – СПб.: 2002. – С. 141.
84. Костромина, Н.А. Исследование гидролиза и полимеризации в водных растворах методами ядерного магнитного резонанса и релаксации ^{11}B Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах. / Н.А. Костромина // Матер. III Всес. совещ. Ленинград: Изд-во ЛГУ. 1983. – С. 57 – 67.
85. Никольский, Б.П. Оксредметрия / Б.П. Никольский, В.В Пальчевский, А.А. Пендин, Х.М. Якубов // – Л.: Химия. 1975. – 304 с.
86. Захарьевский, М.С. Оксредметрия / М.С. Захарьевский // – Л.: Химия. 1968. – 118 с.
87. Якубов, Х.М. Применение оксредметрии в комплексообразовании / Х.М. Якубов // – Душанбе: Дониш. 1966. –119 с.
88. Рахимова, М.М. Комплексообразование ионов Fe, Co, Mn и Cu с одно- и многоосновными органическими кислотами, нейтральными лигандами в водных растворах. Дисс. д.х.н. .Душанбе. 2013. – 328 с.

89. Юсупов, З.Н. Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах. Монография. /З.Н. Юсупов, М.М. Рахимова // – Душанбе: ТНУ Сино. 2013. – 270 с.
90. Рахимова, М.М. Термодинамика процессов образования комплексов железа с анионами галогенозамещенных уксусной кислоты / М.М. Рахимова, З.Н. Юсупов // Вестник Казанского хим. технолог. университета. – Казань: КХТУ. 2010. – С. 579 – 684.
91. Рахимова, М.М. Термодинамические функции сукцинатных комплексов железа (III) и железа (II). / М.М. Рахимова, З.Н. Юсупов // В кн. Комплексообразование в растворах. – Душанбе: ТГУ. 1991. – С.22 – 26.
92. Юсуфов, З.Н. Исследование, получение и применение координационных соединений некоторых металлов с органическими лигандами: в кн. Достижения в области физики и химии (на тадж. яз.) / З.Н. Юсуфов, М.М. Рахимова // – Душанбе: Сино. 1994. – вып. 1. – С. 52 – 75.
93. Рахимова, М.М. Гетеровалентные координационные соединения железа с органическими лигандами. / М.М. Рахимова, Т.М. Нурматов, З.Н. Юсупов, Дж. А. Давлатшоева, Р. Бахтибекова // Материалы международной конференции «Синтез, выделение и изучение комплексных свойств новых биологически активных соединений». – Душанбе: ТНУ. Сино. 2011. – С.170 – 177.
94. Юсупов, З.Н. Термодинамическая характеристика процессов комплексообразования в системе Fe (III) – Fe (II) – органическая кислота – вода. / З.Н. Юсупов, М.М. Рахимова, Ш.Т. Юсупов // В кн. Комплексообразование в растворах. – Душанбе: ТГУ. 1991. – С. 8 – 22.
95. Рахимова, М.М. Процессы образования сукцинатных, этилендиамин дисукцинатных комплексов Fe(III) – Fe(II) и их применение: дис. к. х. н. / М.М. Рахимова // – Душанбе: 1990. –156 с.
96. Юсупов, З.Н. Протолитические и комплексообразующие свойства

- янтарной кислоты./ З.Н. Юсупов, М.М. Рахимова, Т.М. Нурматов // Материалы международной научно практической конференции – Душанбе: ТТУ. 1998. – С.41 – 42.
97. Рахимова, М.М. Комплексообразование Fe(III) и Fe(II) в водно – сукцинатных растворах. / М.М. Рахимова, З.Н. Юсупов, К.Д. Суяров // В кн. Комплексообразование в растворах. Отв. ред. Аминджанов А.А. – Душанбе: ТГУ. 1991. – С.42 – 47.
98. Рахимова, М.М. Сукцинатные координационные соединения Fe(II)–Fe(III) / М.М. Рахимова, З.Н. Юсупов, Т.М. Нурматов // Координационные соединения и аспекты их применения. – Душанбе: Эр – Граф. 2002. – Вып. 4. –С.34–38.
99. Юсупов, З.Н. Термодинамические функции сукцинатных комплексов железа (III) и железа (II). / З.Н. Юсупов, М.М. Рахимова // В кн. Комплексообразование в растворах. – Душанбе: 1991. – С. 22 – 26.
100. Раджабов, У.Р. Оксредметрический, спектрофотометрический и кинетический методы установления состава смешанолигандных комплексов Fe (II, III) в водных растворах различных лигандов. / У.Р. Раджабов, Е.Я. Оффенгенден, З.Н. Юсупов // Сб. Координационные соединения и аспекты их применения. – Душанбе: ТГУ. 1991, часть 2. – С.126 – 139.
101. Якубов, Х.М. Глицинатные комплексы железа. / Х.М. Якубов, В.И. Щербакова, В.В. Пальчевский, Р.А. Бухоризода // Докл. АН Тадж. ССР. 1975. – Т.18. – №4. – С. 36 – 39.
102. Якубов, Х.М. Координационные соединения железа с глицином в процессе жидкофазного окисления цистеина молекулярным кислородом. / Х.М. Якубов, Г.М. Винниченко, Е.Я. Оффенгенден // Журн. Неорганической химии. 1985. – Т. 30.– вып. 8. – С. 2018 – 2022.
103. Исмаилова, М.А. Аспарагинатные комплексы железа и их биологическая активность. / М.А. Исмаилова, Х.М. Якубов, М.М. Рахимова // Ж. Общая химия. 1991. – Т. 61. – Вып. 5. – С. 1162 – 1166.

104. Юсупов, З.Н. Координационные соединения некоторых 3d – переходных элементов с биоактивными лигандами: дис. док. хим. наук / З.Н. Юсупов // – Душанбе. 1998. – 330 с.
105. Раджабов, У.Р. Термодинамические характеристики процессов комплексообразования Fe (III), Fe (II) и Cu (II) с некоторыми азолами: дис. док. хим. наук / У.Раджабов // – Душанбе. –2011. – 433 с.
106. Раджабов, У.Р. Имидазольные и бензимидазольные комплексы железа / У.Р. Раджабов, М.М. Рахимова, З.Н. Юсупов// Естественные и технические науки. – М.: ООО Спутник. 2011. – № 3(53). – С. 63 – 70.
107. Раджабов, У.Р. Синтез, идентификация и биологические свойства координационных соединений Fe (II) и Cu (II) с азолами / У.Р. Раджабов, М.М. Рахимова, И.Т. Саттори, Н.Р. Сатторов, З.Н.Юсупов // Естественные и технические науки. – М.: ООО Спутник. 2011. – № 3(53). – С. 57 – 62.
108. Раджабов, У.Р. Координационные соединения железа с азолами как катализаторы процессов жидкофазного окисления серосодержащих соединений молекулярным кислородом / У.Р.Раджабов, М.М.Рахимова, З.Н.Юсупов // Естественные и технические науки. – М.: ООО Спутник. 2011. – № 3(53). – С.71 – 79.
109. Назарова, Х. Д. Термодинамическая характеристика реакций комплексообразования в системе Fe (III) – Fe (II) – бензимидазол – вода: дисс. канд. хим. наук / Х. Д. Назарова // – Душанбе. 2005. – 124 с.
110. Раджабов, У.Р. Влияние ионной силы на образование координационных соединений в системе железо (III) – железо (II) – дибазол – сложный растворитель при 288 К / У.Р.Раджабов, С.Г. Ёрмамадова, З.Н.Юсупов // Доклады АН РТ. – Т. XLVIII. – №8 . – Душанбе: 2005. – С. 69 – 73.
111. Раджабов, У.Р. Влияние ионной силы на процесс комплексообразования в системе Fe (III) – Fe (II) – дибазол – сложный растворитель при 298,16 К / У.Р. Раджабов., С.Г. Ёрмамадова, З.Н. Юсупов // Доклады АНРТ – Т

XLVIII. – № 8. – Душанбе: 2005. – С. 101 – 105.

112. Кудайбергенов, С.Е. Изучение комплексообразования гидролизированных полиакриламидов с хлоридом железа (III). / С. Е. Кудайбергенов, В. А. Фролова, Г. Я. Кананьянова, В. Я. Кабо, Е. А. Бектуров. // Изв. АН Каз. ССР. сер. хим. 1987. – №2. С. 35 – 38.
113. Якубов, Х.М. Влияние природы ацидолиганда на рН начала образования осадка гидроксида железа (III) в растворах. / Х.М. Якубов, З.Н. Юсупов, М.М. Рахимова // Тез. докладов III Всесоюзного совещания по термодинамике и структуре гидроксокомплексов в растворах. – Л.: Наука. 1980. – С. 91.
114. Нурматов, Т.М. Синтез и исследование гидроксоацетатного гетеровалентного координационного соединения железа. / Т.М. Нурматов, З.Н. Юсупов, М.М. Рахимова // Сб. статей: Координационные соединения и аспекты их применения. – Душанбе: ТГНУ. 2007. вып.V. – С. 65 – 71.
115. Юсупов, З.Н. Способ определения состава и констант образования координационных соединений / З.Н. Юсупов // Патент РТ № ТЈ 295. Заявка № 37000501. Оpub. в бюлл.№ 21. – 2001г.
116. Юсупов, З.Н. Координационные соединения некоторых 3d – переходных элементов с биоактивными лигандами: автореф... дис. док. хим. наук / З.Н. Юсупов // – Душанбе. 1998 . – 40 с.
117. Рахимова, М.М. Окислительная функция и её возможности в изучении процессов комплексообразования / М.М. Рахимова // Материалы республиканской конференции «Проблемы современной координационной химии» – Душанбе: ТНУ. 2011. – С. 137 – 138.
118. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя// –Л.: – Химия. 1974. – С.138.
119. Кольтгоф, И.М. Объемный анализ. Т.3. / И.М. Кольтгоф, Р. Бельгер, В.А. Стенгер, Дж. Матсуяма // – М.: – Госхимиздат. 1961. – 840 с.

120. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Пер. с франц. Ю.Ю. Лурье. – М.: – Химия. 1969. – С. 930.
121. Гиллебранд, В.Ф. Практическое руководство по неорганическому анализу. / В.Ф. Гиллебранд, Г.Э. Лендель, Г.А. Брайт, Д.И. Гофман.// – М.: – Химия. 1966. – 1111с.
122. Пршибил, Р. Комплексоны в химическом анализе/ / Пер.счешского под ред. Ю.Ю. Лурье.// – М.: 1960. – С.383 – 386.
123. Сусленникова, В.М. Руководство к приготовлению титрованных растворов. / В.М. Сусленникова, Е.К. Киселева// – Л.: – Химия. 1968. – С. 45 – 71.
124. Коростелев, П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ./ П.П. Коростелев// – М.: АН СССР. 1962. – 311 с.
125. Волков, А.И. Большой химический справочник, РУП / А.И. Волков, И.М. Жарский // Белорусский Дом печати. – Минск. 2003.
126. Файзуллоев, Э.Ф. Методы расчета констант гидролиза Fe (III) в водных растворах. / Э.Ф. Файзуллоев, М.А. Исмаилова // Материалы научно – теоретической конференции профессорского–преподавательского состава и студентов ТНУ. – Душанбе. 2008. – С. 91 – 92.
127. Файзуллоев, Э.Ф. Расчёт констант гидролиза железа (III) методом окислительной функции. / Э.Ф. Файзуллоев, З.Н. Юсуфов, М.А. Исмаилова // Материалы республиканской научно – теоретической конференции профессорского – преподавательского состава и сотрудников ТНУ. – Душанбе. 2009. – С. 71 – 73.
128. Юсупов, З.Н. Применение окислительной функции для расчета констант гидролиза железа (III). / З.Н. Юсупов, М.А. Исмаилова, Э.Ф. Файзуллоев // Материалы VI Нумановских чтений. – Душанбе. Дониш. 2009. – С. 16 –20.

129. Файзуллоев, Э.Ф. Новые аспекты изучения гидролиза железа (III). / Э.Ф. Файзуллоев, З.Н. Юсупов, М.А. Исмаилова // Известия АН РТ. – №4(141). 2010. – С. 51 – 58.
130. Юсупов, З.Н. Новые аспекты изучения гидролиза железа (III). / З.Н. Юсупов, М.А. Исмаилова, Э.Ф. Файзуллоев // Материалы республиканской научно – теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ. – Душанбе. 2010. – С. 41 – 43.
131. Yusupov, N.Z. Complication of Iron (II) (III) in aqueous solutions of monobasic organic acid, models of the processes /N.Z. Yusupov, E.F. Faizullaev, A.K. Ismatov, Sh. Bekbudova, M.M. Rakhimova, N.O. Rakhimova// Материалы VIII Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). – Иваново. ОАО Издательство «Иваново». 2013. – С. 45.
132. Yusupov, N.Z. Coordination compounds of Iron (III) with anions of aspartic acid, Models of the process of their formation. // N.Z. Yusupov, E.F. Faizullaev, A.K. Ismatov, R. Bakhtibekova, M.M. Rakhimova, K.G. Khasanova, N.O. Rakhimova// Материалы VIII Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). –Иваново: ОАО Издательство «Иваново». 2013.– С. 46.
133. Файзуллоев, Э.Ф. Способ определения состава гидроксокомплексов железа и констант их образования. / Э.Ф. Файзуллоев, М.М. Раѣимова, М.А. Исмоилова, Д.А. Давлатшоева, Н.О. Рахимова, Н.З. Юсупов // Патент ТЈ626 (Заявка № 1300789 от 19.06.2013). Зарегистрировано в бюл. №97. 27.07. 2014.
134. Файзуллоев, Э.Ф. Влияние аниона солевого фона на процесс гидролиза железа (III) . / Э.Ф. Файзуллоев, М.А. Исмаилова, З.Н. Юсупов, М.М. Рахимова // Вестник ТНУ. –№6(70). –Душанбе. –Сино. 2011. –С.37– 41.

135. Рахимова, М.М. Гидроксильное комплексообразование железа (III) в водных растворах соляной, хлорной и азотной кислот. / М.М. Рахимова, Э.Ф. Файзуллоев, М.А. Исмаилова. // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и студентов ТНУ – Душанбе. 2011. – С. 35-36
136. Файзуллоев, Э.Ф. Моделирование процессов гидроксильного процессов комплексообразования железа. / Э.Ф. Файзуллоев. М.М. Рахимова, Дж.А. Давлатшоева, М.А. Исмаилова. // Наука и инновация ТНУ. Серия естественных и экономических наук. – Душанбе. Сино. – № 1. 2014. – С. 112–115.
137. Файзуллоев, Э.Ф. Гидроксильное комплексообразование Fe(III) в растворах различного состава. / Э.Ф. Файзуллоев, М.М. Рахимова, М.А. Исмаилова, Х.Ч. Камиллов // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. – 1/4(153). – Душанбе. Сино. 2014. – С. 76 – 81.
138. Исмаилова, М.А. Влияние природы катионов электролита на процесс гидролиза Fe (III) в нитратном фоне. / М.А. Исмаилова, Э.Ф. Файзуллоев, М.М. Рахимова, З.Н. Юсупов. // Материалы республиканской конференции «Координационная химия и ее значение в развитии народного хозяйства» с международным участием. – Душанбе. 2011. – С. 82 – 87.
139. Файзуллоев, Э.Ф. Влияние температуры на процесс гидролиза Fe (III) в нитратном фоне. / Э.Ф. Файзуллоев, М.А. Исмаилова, М.М. Рахимова. // Материалы республиканской научно – теоретической конференции профессорского-преподавательского состава и сотрудников ТНУ. – Душанбе. 2012. – С. 42 – 45.
140. Rakhimova, M. M. Iron Complexes with Monocarboxylate Anions: Models of Their Formation /M. M. Rakhimova, T. M. Nurmatov, N. Z. Yusupov, M. A. Ismailova, E. Faizullaev. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2013. – Vol. 58. – No. 6. – PP. 719 – 723.

141. Юсупов, Н.З. Комплексообразование железа (II) (III) в водных растворах одноосновных органических кислот, модели процессов. / Н.З. Юсупов, Э.Ф. Файзуллоев, А.К. Исматов, Ш. Бекбудова, Н.О. Рахимова. // Материалы VIII Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем». – Иваново. ОАО Иваново. 2013.
142. Назаренко, В.А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. / В.А. Назаренко, В.П. Антонович, Е. М. Невская. // - М.: - Атомиздат. 1979. -С.139-152.
143. Исмаилова, М.А. Влияние катионов фонового электролита на процесс гидролиза Fe (III). / М.А. Исмаилова, Э.Ф. Файзуллоев, М.М. Рахимова, З.Н. Юсупов. // Материалы XXV Международная чугуевская конференция по координационной химии. – Суздаль. 2011 г. ОАО «Иваново». - С. 301.
144. Файзуллоев, Э.Ф. Модели и модельные параметры ацетатных гидроксокомплексов железа. / Э.Ф. Файзуллоев, М.М. Рахимова, Дж.А. Давлатшоева, К.Дж. Суяров, М.У. Бобоев //Вестник ТНУ. Серия естественных наук. – 1/4(153). – Душанбе. Сино. 2014. –С. 66 – 72.
145. Исмаилова, М.А. Влияние ионной силы на значения констант гидролиза железа (III). / М.А. Исмаилова, Э.Ф. Файзуллоев, З.Н. Юсуфов // Материалы международной научной конференции «Координационные соединения и аспекты их применения». – Душанбе. - 2009. –С.71-72.
146. Исмаилова, М.А. Влияние ионной силы на гидролиз железа (III) в хлоридном фоне. / М.А. Исмаилова, Э.Ф. Файзуллоев, З.Н.Юсупов // Вестник ТНУ. - № 2 (66). – Душанбе. Сино. 2011. - С. 33-37.

ПРИЛОЖЕНИЕ

«УТВЕРЖДАЮ»



проректор по учебной работе
Таджикского национального
университета, профессор

Миралиев Миралиев А.М.

«20» 02 2015 г.

А К Т

внедрения результатов научно-исследовательской и патентной работы в учебный процесс

Мы, нижеподписавшиеся: декан химического факультета, доцент Саидов С.С., заместитель декана по учебной работе, доцент Рафиев Р.С., доцент кафедры физической и коллоидной химии Суяров К.Дж. составили настоящий акт о внедрении результатов научно-исследовательской и патентной работы по теме: «Способ определения состава и устойчивости гидроксокомплексов железа» (малый патент на изобретение № ТД 626 действительный с «19» 06. 2013 г. по «19» 06. 2023 г.), полученный преподавателями кафедры физической и коллоидной химии Таджикского национального университета Файзуллоевым Э.Ф., Рахимовой М.М., Давлатшоевой Дж.А., Рахимовой Н.О., препродавателем ТГУ Исмоиловой М.А.. Эта разработка внедрена в учебный процесс и используется при выполнении курсовых, дипломных работ, кандидатских диссертаций, при проведении лекционных и практических занятий по спецкурсам «Окредметрия» и «Моделирование в химии» с 2013 года по настоящее время.

Внедрены в учебный процесс следующие результаты.

Изучение способов определения состава и устойчивости гидроксокомплексов железа (II) и железа (III), составление моделей равновесий с использованием окислительной функции f , определение окислительного потенциала систем и экспериментальной окислительной функции ($f_{\text{эк}}$), построение её зависимости от pH, установление количества образующихся комплексов по числу прямолинейных наклонов экспериментальных зависимостей, итерация экспериментальной и теоретической окислительных функций от pH и расчет констант устойчивости комплексов. В учебном процессе студенты и соискатели получают полную информацию по следующим вопросам: экспериментальное определение значений окислительного потенциала окислительно-восстановительных систем, установление экспериментальных зависимостей от концентрационных параметров,

расчет значения экспериментальной окислительной функции и её итерация с теоретической, расчет истинных значений констант устойчивости образующихся комплексов и рК гидролиза. По полученным результатам опубликовано несколько статей в рецензируемых журналах России и Таджикистана, а также подготовлено методическое пособие для издания

Декан химического факультета
Таджикского национального
университета, доцент



Саидов С.С.

Заместитель декана по учебной
работе, доцент



Рафиев Р.С.

Доцент кафедры физической
и коллоидной химии



Суяров К.Ч.