

Академик Б. П. НИКОЛЬСКИЙ, А. В. КАЛЯМИН, В. А. КУВШИНОВ,  
В. В. ПАЛЬЧЕВСКИЙ, С. Б. ТОМИЛОВ, Х. М. ЯКУБОВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОЛИЗА В РАСТВОРАХ  
ПЕРХЛОРАТА Fe(III) МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ Я.Г.Р.**

В настоящей работе поставлена задача определения состава гидроксо-комплексов Fe(III) в растворах хлорной кислоты путем изучения зависимости площадей под соответствующими им линиями в спектре я.г.р. замороженного раствора (поглотителя) от рН и концентрации Fe(III) в растворе. Было показано (<sup>1, 2</sup>), что если использовать добавки стеклообразующего вещества, например глицерина, то в быстро охлажденном до стеклообразного состояния растворе сохраняются состав и концентрационное распределение комплексов Fe(III), свойственные жидкой фазе перед замораживанием. Для определения концентраций комплексов Fe(III) можно воспользоваться приближением тонкого поглотителя, в рамках которого площадь спектра я.г.р. прямо пропорциональна толщине поглотителя — количеству резонансно поглощающего изотопа <sup>57</sup>Fe в поглотителе.

Для приготовления растворов были использованы перхлорат Fe(III) (80% <sup>57</sup>Fe), глицерин дистиллированный, хлорная кислота и бикарбонат натрия марок х.ч. Концентрация глицерина (0,4 М) и ионная сила ( $\mu=1$ ) поддерживались постоянными во всех растворах. Глицерин, сдуживший стеклообразователем, в условиях эксперимента не взаимодействует с Fe(III). Значения рН измерялись при 298° К по обычной методике. Спектры я.г.р. всех поглотителей регистрировались при 78° К с источником Co(Cu) при той же температуре на установке с линейным законом движения. Толщина поглотителей была 0,3–0,7 мг <sup>57</sup>Fe на 1 см<sup>2</sup>. Изомерные сдвиги приведены относительно металлического железа.

Влияние рН на гидролиз Fe<sup>2+</sup>-ионов было прослежено по спектрам я.г.р. двух серий свежеприготовленных растворов с рН от 0,0 до 2,3 и постоянными концентрациями Fe(III) равными  $2,40 \cdot 10^{-2}$  и  $4,84 \cdot 10^{-2}$  М соответственно. По кинетическим признакам изученный интервал рН можно разделить на две области. Первая включает растворы с рН от 0,0 до 1,8 и

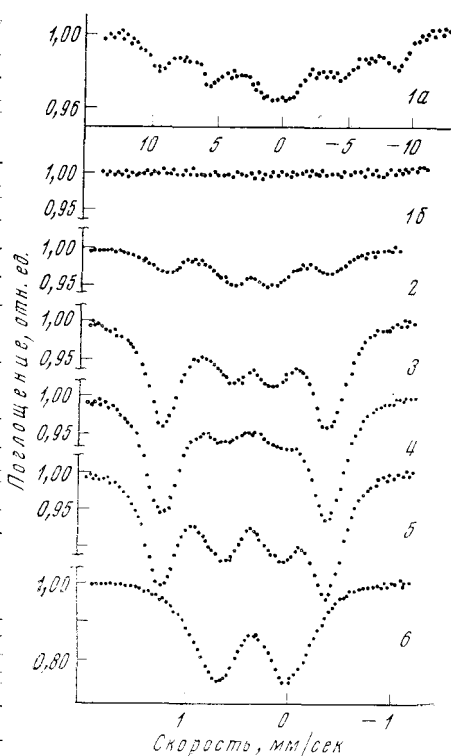


Рис. 1. Спектры я.г.р. растворов перхлората Fe(III) при 78° К. Значения рН: 1а, б — 0,0; 2 — 0,43; 3 — 1,80; 4 — 2,03; 5 — 1,90 (раствор с рН 2,03 через 16 час.); 6 — 2,20

характеризуется быстрым установлением равновесного значения рН. В растворах с рН от 0,0 до 1,0 наблюдается сложный магнитный спектр сверхтонкой структуры (с.т.с.) (рис. 1, 1), который обусловлен процессами электронной релаксации<sup>(3)</sup> в замороженных растворах, содержащих парамагнитный гексааквакомплекс Fe(III), а начиная с рН 1,2 наряду с с.т.с. появляются два дублета, что указывает на образование в растворах двух типов гидроксокомплексов Fe(III). Квадрупольное расщепление, изомерный сдвиг и ширина линий дублетов равны соответственно (мм/сек):  $\Delta=0,40\pm 0,05$ ,  $\delta=0,36\pm 0,05$ ,  $\Gamma_{1/2}=0,35\pm 0,05$  и  $\Delta=1,60\pm 0,05$ ,  $\delta=0,44\pm 0,05$ ,  $\Gamma_{1/2}=0,37\pm 0,05$ .

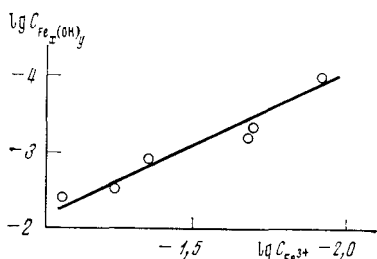


Рис. 2. Зависимость  $\lg C_{\text{Fe}_x(\text{OH})_y}$  от  $\lg C_{\text{Fe}^{3+}}$  при постоянном рН 1,50

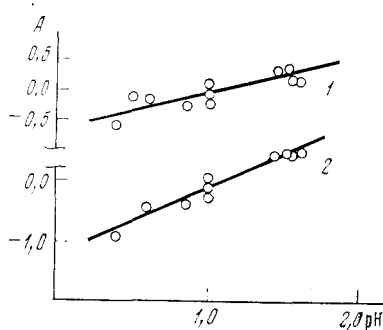
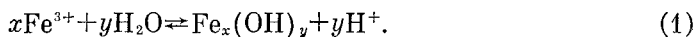


Рис. 3. Зависимость  $A = \lg(C_{\text{Fe}_x(\text{OH})_y}/C_{\text{Fe}^{3+}}^x)$  от рН. Квадрупольное расщепление: 1 — 0,40, 2 — 1,60 мм/сек

Вторая из упомянутых областей рН включает растворы с рН > 1,9. Химическое равновесие в них не достигается: рН медленно изменяется во времени, сдвигаясь в сторону меньших значений; в спектрах я.г.р. дополнительно появляется дублет с квадрупольным расщеплением  $0,70\pm 0,05$  мм/сек, интенсивность линий которого возрастает во времени (ср. спектры 4, 5 рис. 1); по истечении нескольких суток выпадает осадок. Все это свидетельствует о протекании медленных процессов полимеризации продуктов гидролиза Fe(III), приводящих к появлению в растворе высокомолекулярных гидроксополимеров неизвестного состава. В спектрах я.г.р. растворов, имеющих рН 2,2 (рис. 1, спектр 6), сохраняется только дублет ( $\Delta=0,73\pm 0,05$  мм/сек,  $\delta=0,35\pm 0,05$  мм/сек,  $\Gamma_{1/2}=0,52\pm 0,05$  мм/сек), идентичный спектру я.г.р. геля гидроксида трехвалентного железа.

Состав гидроксокомплексов Fe(III), существующих в растворах, где имеет место химическое равновесие, был найден с использованием следующих представлений.

Запишем реакцию образования гидроксокомплекса Fe(III) произвольного состава уравнением:



Представим константу гидролиза  $K_{xy}$  реакции (1) в виде

$$\lg C_{\text{Fe}_x(\text{OH})_y} = \lg K_{xy} + x \lg C_{\text{Fe}^{3+}} + y\text{pH}, \quad (2)$$

где  $C_{\text{Fe}_x(\text{OH})_y}$  и  $C_{\text{Fe}^{3+}}$  — равновесные концентрации гидроксокомплекса и гексааквакомплекса соответственно. Из уравнения (2) следует, что угловой коэффициент зависимости  $\lg C_{\text{Fe}_x(\text{OH})_y}$  от  $\lg C_{\text{Fe}^{3+}}$  при постоянстве рН равен  $x$ -ядерности гидроксокомплекса, тогда как угловой коэффициент зависимости  $\lg(C_{\text{Fe}_x(\text{OH})_y}/C_{\text{Fe}^{3+}}^x)$  от рН равен числу гидроксильных ионов в комплексе. Концентрации комплексных соединений находили из соотношения

$C_i = S_i C_T / x S_T$  ( $C_i$  и  $S_i$  — концентрация  $i$ -го комплекса и площадь под соответствующей ему линией в спектре я.г.р.;  $C_T$  — общая концентрация Fe(III) в растворе;  $S_T$  — суммарная площадь спектра я.г.р. в предположении, что доля безотдачного поглощения при 78° К одинакова для всех комплексов). Максимальная относительная погрешность определения площади составляла 10%.

С целью определения ядерности гидроксокомплексов были изучены спектры я.г.р. серии растворов, в которых общая концентрация Fe(III) менялась от  $1 \cdot 10^{-2}$  до  $1 \cdot 10^{-1}$  М и поддерживался рН 1,50. Обнаружилось, что отношение площадей дублетов с квадрупольными расщеплениями 0,40 и 1,60 мм/сек не зависит от общей концентрации Fe(III) в растворе. Этот факт говорит об одинаковой ядерности соответствующих гидроксокомплексов. Угловой коэффициент прямой на рис. 2 равен  $1,8 \pm 0,2$ , и, следовательно, оба гидроксокомплекса являются димерами ( $x=2$ ). С учетом найденного значения  $x$  построены зависимости, представленные на рис. 3. Угловые коэффициенты прямых 1 и 2 равны  $1,1 \pm 0,2$  и  $2,1 \pm 0,2$  соответственно. Согласно (2), это означает, что в состав комплекса с квадрупольным расщеплением 0,40 мм/сек входит один, а в состав комплекса с квадрупольным расщеплением 1,60 мм/сек — два гидроксильных иона. Таким образом, первый из комплексов будет описываться формулой  $[\text{Fe}_2\text{OH}]^{5+}$ , а второй — формулой  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ . Графически оценены константы гидролиза  $\lg K_{21} = -1,5 \pm 0,3$  и  $\lg K_{22} = -3,1 \pm 0,2$ . Приведенные значения констант удовлетворительно согласуются с литературными ( $\lg K_{21} = -0,98$ ;  $\lg K_{22} = -3,0$ ) (4). Форма  $[\text{FeOH}]^{2+}$  в спектрах я.г.р. не проявляется, так как ее спектр, по-видимому, мало отличается от спектра гексааквакомплекса Fe(III).

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступило  
13 III 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. П. Никольский, А. В. Калямин и др., Сборн. Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах, Душанбе, 1972, стр. 135. <sup>2</sup> R. L. Cohen, K. W. West, J. Chem. Phys. Lett., v. 13, 482 (1972). <sup>3</sup> A. J. Nozik, M. Kaplan, J. Chem. Phys., v. 47, 8, 8960 (1967). <sup>4</sup> C. Ropars, M. Rougee et al., J. chim. phys. et phys.-chim. biol., v. 65, 816 (1968).