

ГИДРОЛИЗ ЖЕЛЕЗА И ОБРАЗОВАНИЕ СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ ГУМАТ-ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ В ВОДЕ

²Жаркынбаева Р.А., ¹Худайбергенова Э.М., ¹Жоробекова Ш.Ж.

¹*Институт химии и фитотехнологий НАН КР, Бишкек, e-mail: h_elnura@mail.ru;*

²*Ошский государственный университет, Ош*

В условиях гидролиза ионов металлов возможны реакции образования гидроксокомплексов, характеризующихся соответствующими константами устойчивости. Ионы железа (Fe^{3+}) сильно подвержены гидролизу и формированию оксо-, гидроксо соединений. Формирование любых форм гидроксоаквакомплексов металлов определяется полнотой протекания реакции гидролиза, которая определяется температурой и pH в реакционной среде. В диапазоне pH 2,5–4,0 может происходить процесс полимеризации гидроксокомплексов. Однако существенную роль при этом играет концентрация катионов в растворе. В частности, было показано, что в разбавленных растворах с концентрацией ионов металлов $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ М полиядерные гидроксокомплексы не образуются. Вероятность образования полиядерных форм уменьшается в присутствии комплексобразующих анионов, при этом формируются смешаннолигандные моноядерные гидроксокомплексы различного состава. Как правило, такие комплексы обладают высокой биологической активностью и используются в качестве основы для получения лечебных препаратов и микроудобрений. В этой связи особый интерес вызывают смешаннолигандные гидроксокомплексы, формирующиеся с участием гуминовых веществ (ГВ), обладающих уникальными свойствами, включая биосовместимость, стабильность и многофункциональность. Особое преимущество применения продуктов на основе гуминов связано с тем, что ГВ снижают токсичность загрязняющих веществ и повышают устойчивость растений к химическому стрессу, стимулируют развитие корней и увеличивают биомассу растений. В связи с вышеизложенным в настоящей статье рассмотрены процессы образования, устойчивость и распределение гидроксоформ и смешаннолигандных гумат-гидроксокомплексов железа (III) в воде.

Ключевые слова: гидролиз, гидроксокомплекс, моноядерный, гуминовые вещества, смешаннолигандные комплексы, константа устойчивости

HYDROLYSIS OF IRON AND THE FORMATION OF MIXED LIGAND HUMAT- HYDROXO COMPLEXES IN WATER

²Jarkynbaeva R.A., ¹Khudaibergenova E.M., ¹Jorobekova Sh.J.

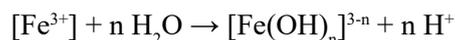
¹*Institute of Chemistry and Phytotechnologies of NAS KR, Bishkek, e-mail: h_elnura@mail.ru;*

²*Osh State University, Osh*

The formation of hydroxo complexes, which are characterized by the corresponding stability constants, are possible under the conditions of hydrolysis of metal ions. Iron ions Fe^{3+} are highly susceptible to hydrolysis and formation of oxo-, hydroxo compounds. The formation of any forms of metal hydroxo complexes is determined by the completeness of the hydrolysis reaction which is determined by the temperature and pH in the reaction medium. In the pH range of 2.5 – 4.0 the process of polymerization of hydroxocomplexes can occur. However, the concentration of cations in the solution plays a significant role. In particular, it was shown that in dilute solutions with a metal ion concentration of $\sim 10^{-5}$ M polynuclear hydroxo complexes are not formed. The probability of the formation of polynuclear forms also decreases in the presence of complexing anions, in this case mixed-ligand mononuclear hydroxo complexes of various compositions are formed. As a rule such complexes have high biological activity and are used as a basis for the production of medicinal preparations and microfertilizers. In this regard, mixed-ligand hydroxo complexes formed with the participation of humic substances (HS) are of particular interest. HS have unique properties, including biocompatibility, stability, and multifunctionality. Humic acids reduce the toxicity of pollutants and increase plant resistance to chemical stress, stimulate root development and increase plant biomass, therefore using humic-based products is a particular advantage. In connection with the foregoing, this article considers the processes of formation, stability, and distribution of hydroxoforms and mixed-ligand hydroxo-humate complexes of iron (III) in water.

Keywords: hydrolysis, hydroxocomplex, mononuclear, humic substances, mixed-ligand complexes, stability constant

Взаимодействие ионов металлов с водой является одним из важнейших химических взаимодействий, встречающихся в природе. В условиях гидролиза возможны реакции образования гидроксокомплексов, характеризующихся соответствующими константами устойчивости. Ионы железа (Fe^{3+}) сильно подвержены гидролизу и формированию оксо-, гидроксо соединений. Формирование любых форм гидроксокомплексов железа (III) определяется полнотой протекания реакции гидролиза (величиной n):



Величина n изменяется с увеличением значений температуры и pH. При pH 1,5 начинается гидролиз катионов Fe^{3+} со стадийным образованием моноядерных гидроксокомплексов $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, где на их долю приходится до 50% находящегося в системе ионизированного железа. При низких значениях указанных параметров необходимо ожидать присутствия в растворе наряду с положительно заряжен-

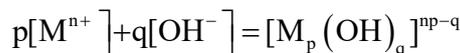
ными гидроксоаквакомплексами железа(III) составов $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^{2+}$ или $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^+$ и электронейтральных частиц $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^0$. В диапазоне pH 2,5-4,0 может происходить процесс полимеризации гидроксокомплексов с образованием димера $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ и в меньшей степени $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3]^+$. При pH 4,5-5,5 в водной среде доминируют гидратированные катионы Fe^{3+} [1; 2]. Такое распределение гидролизующихся форм железа(III) отмечено и в других исследованиях [3; 4]. Однако существенную роль при этом играет концентрация катионов в растворе. В частности, в работе [4] на примере Fe(III) показано, что в растворе с концентрацией ионов $\text{Fe}^{3+} \sim 10^{-5}$ М полиядерные гидроксокомплексы не образуются. Вероятность образования полиядерных форм уменьшается также в присутствии комплексообразующих анионов, при этом формируются смешаннолигандные моноядерные гидроксокомплексы различного состава. Склонность металлов переменной валентности, в том числе и железа, к образованию смешаннолигандных гидроксокомплексов различного состава отмечена во многих исследованиях [5-7]. Подверженное гидролизу железо (III) образует большое количество смешанных гидроксокомплексов. Как правило, такие комплексы обладают высокой биологической активностью и используются в качестве основы для получения лечебных препаратов и микроудобрений [8]. В этой связи особый интерес вызывают смешаннолигандные гидроксокомплексы, формирующиеся с участием гуминовых веществ (ГВ). Особый интерес к гуминовым веществам обусловлен их уникальными биологическими свойствами, включая биосовместимость, стабильность и многофункциональность. Основными структурными единицами молекул ГВ являются ароматическое ядро и периферические функциональные группы, которые обеспечивают их высокую реакционную способность в реакциях комплексообразования и образования хелатных структур [9-11]. В частности, в работе [12] установлено формирование стабильных пятичленных хелатных комплексов Fe(III) с гуминовыми кислотами в области pH 3,0-7,2. Было показано, что Fe(III) при концентрациях $\sim 10^{-3}$ М встречается преимущественно в виде моноядерных комплексов с природ-

ными органическими веществами (ПОВ), а также с фульвокислотами. Органические комплексы Fe(III) обладают более высокой реакционной способностью по сравнению с железом в гидроксидных фазах. Несмотря на актуальность, все перечисленные выше вопросы изучены недостаточно.

Цель исследования – изучение гидролиза железа (III) в водном растворе в присутствии ГВ. Определение вида, состава, устойчивости и распределения в системе образующихся гидроксокомплексов, в том числе и смешаннолигандных гумат-гидроксокомплексов.

Материалы и методы исследования

В работе использован хлорид железа(III) марки ч.д.а. Гуминовые кислоты выделены из бурого окисленного угля. Состав и свойства описаны в работе [9]. Гидролиз ионов железа(III), а также образование смешаннолигандных гумат-гидроксокомплексов изучали в водных растворах в интервале концентраций ионов металла 10^{-5} – 10^{-4} М. В работе использован катионит КУ-2.8 в Na^+ -форме. Ионит подвергался предварительной обработке для удаления примесей. К 0,25 г смолы добавляли 25 мл 0,1 М раствора NaClO_4 ($I=0,1$ М) с определенным pH, которое варьировало от 1,5 до 10. В систему вносили раствор с заданной концентрацией иона металла и реакцию проводили до наступления равновесия. Отбирали аликвоту и определяли концентрацию ионов Fe^{3+} методом атомно-абсорбционной спектроскопии [13]. Образование как однородных, так и смешаннолигандных комплексов ионов металлов в растворе исследовано с методом ионообменного равновесия [14]. В условиях гидролиза при образовании гидроксокомплексов



$$(p = 1, 2 \dots P; q = 1, 2 \dots Q),$$

характеризуемых константой устойчивости

$$\beta_{pq} = \frac{[\text{M}_p(\text{OH})_q]^{np-q}}{[\text{M}^{n+}]^p [\text{OH}^-]^q},$$

катионный обмен описывается общим уравнением:

$$K_d = \frac{[\text{MR}]}{C_M} = K_d^0 \cdot \frac{\sum_{p=1}^P \sum_{q=0}^Q p^1 \beta_{pq} [\text{M}^{n+}]^{p-1} [\text{OH}^-]^q}{\sum_{p=1}^P \sum_{q=0}^Q p \beta_{pq} [\text{M}^{n+}]^{p-1} [\text{OH}^-]^q},$$

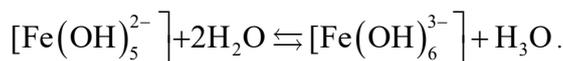
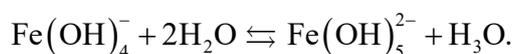
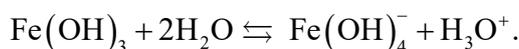
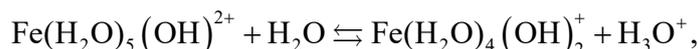
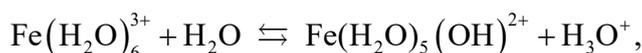
где K_d – коэффициент распределения металла между раствором и ионитом, здесь 1_{pq} – функция, характеризующая сорбируемость комплексного иона, K_d^0 – коэффициент рас-

предела его при мольной доле $\alpha_{\text{pq}} = 1$. Решение этого уравнения путем введения функции ϕ , которая зависит от $1/K_d$ и $[\text{OH}^-]$, позволяет определить состав и устойчивость комплексов, образующихся при каждой фиксированной концентрации металла в растворе.

Анализ ионных равновесий в системе был проведен классическим методом [12].

Результаты исследования и их обсуждение

Состав и константы устойчивости гидроксокомплексов. В водных растворах солей ионы железа могут присутствовать в различной форме в зависимости от концентрации и pH. В общем случае, реакции гидролиза ионов железа (III) можно описать следующими уравнениями:



Помимо указанных в этих уравнениях гидроксокомплексов, могут присутствовать и другие. При увеличении pH протекают процессы оляции и оксоляции, в результате которых образуются полимеры состава $\text{OH}/\text{Fe} \approx 1.1$ и $\text{OH}/\text{Fe} \approx 5.2$. Одновременно происходит образование двойных цепей октаэдров $\text{FeO}(\text{OH})_6$. Конденсация двойных цепей приводит сначала к образованию сферических частиц диаметром 2-4 нм, содержащих порядка 100 атомов Fe, а затем и анизотропных частиц $\alpha\text{-FeOOH}$ или $\beta\text{-FeOOH}$ в зависимости от условий эксперимента и прекурсоров [3].

Состав и константы устойчивости гидроксокомплексов железа (III), рассчитанные по методу Фронеуса на основе данных ионообменного равновесия в системе гидролиза, представлены в таблице.

Данные о распределении в системе ионов железа (III) и их гидроксокомплексов, рассчитанные на основе констант устойчивости (таблица), представлены на рисунке 1.

Как показано на рисунке 1, в интервале pH от 1,5 до 5,5 в составе раствора домини-

руют частицы Fe^{3+} . Но начиная от pH 3,0 наблюдается гидролиз этих ионов с образованием гидроксоформ $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$. Содержание этих частиц достигает максимального значения при pH 4,0. При этом для $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ $\alpha=0,34$, а для $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ $\alpha=0,21$.

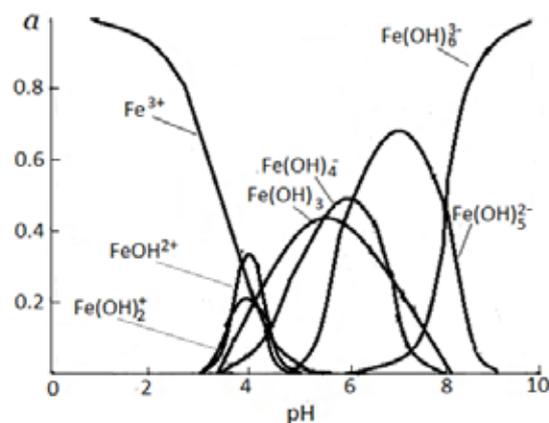


Рис. 1. Распределение в системе ионов железа (III) и их гидроксокомплексов

Состав и константы устойчивости образующихся гидроксокомплексов

Комплекс	$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_4^-$	$\text{Fe}(\text{OH})_5^{2-}$	$\text{Fe}(\text{OH})_6^{3-}$
$\lg\beta_{\text{pq}}$	5,84	8,61	10,17	10,68	12,00	14,31

Образование $\text{Fe}(\text{OH})_3$ начинается при pH 3,4. Содержание этих частиц увеличивается с повышением pH и достигает 44% при pH 5,8. Далее происходит снижение этой величины, и при pH 8,0 в растворе частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$ уже не существует. Максимальное содержание $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ ($\alpha=0,50$) наблюдается при pH 6,0. Образование этих частиц прекращается при pH 8,4. При pH 5,0 начинается образование $\text{Fe}(\text{OH})_5^-$. При pH 7,5 для этих частиц $\alpha=0,6$. В интервале pH 6,0-10,0 в растворе присутствуют $\text{Fe}(\text{OH})_6^{3-}$. При этом содержание их возрастает 0,1 до 90%.

Ионные равновесия и распределение частиц в процессе гидролиза ионов железа(III) в присутствии гуминовых кислот. Для оценки кривой распределения частиц, образующихся при гидролизе ионов металлов в водном растворе в присутствии гуминовых кислот, было составлено несколько моделей равновесий, из которых на основании расчетов по программе

CPRESSP [15] была выбрана модель, имеющая наименьшее значение критерия Фишера. Согласно этой модели в рассматриваемых системах наряду со свободными ионами металлов и их гидроксоформами присутствуют гуматные и смешанные гумат-гидроксикомплексы. При этом модель включала гидроксикомплексы только следующих составов: $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Смешаннолигандные гумат-гидроксикомплексы представлены формами $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{L}$, $\text{Fe}(\text{OH})\text{L}_2$ и полностью замещенным гуматом железа, таким как FeL_3 . В соответствии с моделью были составлены уравнения материального баланса, рассчитаны молярные доли всех частиц в растворе и построены кривые их распределения (рис. 2). Уравнение материального баланса в присутствии гумат-лигандов, то есть в системе « $\text{Fe}^{3+} - \text{OH}^- - \text{L}^- - \text{H}_2\text{O}$ », с допущением того, что имеет место образование трех форм гумат-содержащих комплексов, имеет вид:

$$C_{\text{Fe,L}} = \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}(\text{OH})_2^{2+} + \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Fe}(\text{OH})_2\text{L} + \text{Fe}(\text{OH})\text{L}_2 + \text{FeL}_3$$

С учетом констант образования комплексов долевая концентрация Fe^{3+} в системе, включающей гумат-анионы, выразится как:

$$\alpha_{\text{Fe}^{3+}} = \left(\text{Fe}^{3+} / C_{\text{Fe,L}} \right) = \{ 1 + \beta_{11} [\text{OH}^-] + \beta_{12} [\text{OH}^-]^2 + \beta_{13} [\text{OH}^-]^3 + \beta_{121} [\text{OH}^-]^2 [\text{L}] + \beta_{112} [\text{OH}^-] \cdot [\text{L}]^2 + \beta_{13} [\text{L}]^3 \}^{-1}$$

Концентрация гуматных донорных центров, образующихся при ионизации протонных функциональных групп (HL), может быть определена через константу ионизации последних:

$$K_{\text{ион.}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{L}^-]}{[\text{HL}]}$$

Отсюда $[\text{L}^-] = K_{\text{ион.}} [\text{HL}] \cdot [\text{H}^+]^{-1}$ или $[\text{L}^-] = K_{\text{ион.}} [\text{HL}] \cdot [\text{OH}^-] / K_w$, где K_w – ионное произведение воды.

Тогда долевая концентрация смешанных гумат-гидроксикомплексов железа (III) определится следующими выражениями:

$$\begin{aligned} \alpha_{121} &= \beta_{121} \cdot \alpha_{\text{Fe}^{3+}} \cdot K_{\text{ион.}} [\text{HL}] \cdot [\text{OH}^-]^2 / K_w && \text{для } \{ \text{Fe}(\text{OH})_2\text{L} \} \\ \alpha_{112} &= \beta_{112} \cdot \alpha_{\text{Fe}^{3+}} \cdot K_{\text{ион.}}^2 [\text{HL}]^2 [\text{OH}^-]^3 / K_w^2 && \text{для } \{ \text{Fe}(\text{OH})\text{L}_2 \} \\ \alpha_{13} &= \beta_{13} \cdot \alpha_{\text{Fe}^{3+}} \cdot K_{\text{ион.}}^3 [\text{HL}]^3 [\text{OH}^-]^3 / K_w^3 && \text{для } \{ \text{FeL}_3 \} \\ \alpha_{121} &= \beta_{121} \cdot \alpha_{\text{Fe}^{3+}} \cdot K_{\text{ион.}} [\text{HL}] \cdot [\text{OH}] / [\text{H}^+] && \text{для } \{ \text{Fe}(\text{OH})_2\text{L} \} \\ \alpha_{112} &= \beta_{112} \cdot \alpha_{\text{Fe}^{3+}} \cdot K_{\text{ион.}}^2 [\text{HL}]^2 \text{OH} / [\text{H}^+]^2 && \text{для } \{ \text{Fe}(\text{OH})\text{L}_2 \} \\ \alpha_{13} &= \beta_{13} \cdot \alpha_{\text{Fe}^{3+}} \cdot K_{\text{ион.}}^3 [\text{HL}]^3 / [\text{H}^+]^3 && \text{для } \{ \text{FeL}_3 \} \end{aligned}$$

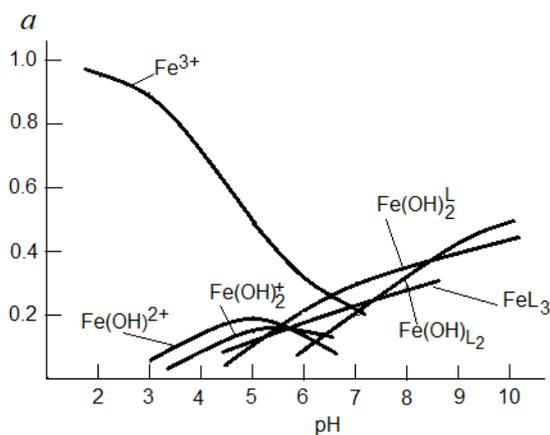


Рис. 2. Кривые распределения гидроксиокомплексов и смешанных гумат-гидроксиокомплексов железа

Величины констант образования смешанных гумат-гидроксиокомплексов рассчитаны на основе данных о константах устойчивости гидроксиокомплексов и ступенчатых констант образования гуматных комплексов [9]. $\lg\beta_{\text{Fe}(\text{OH})_2\text{L}} = 14,23$; $\lg\beta_{\text{Fe}(\text{OH})\text{L}_2} = 13,57$; $\lg\beta_{\text{FeL}_3} = 16,86$.

В присутствии гуминовых кислот кривая распределения смещается в щелочную область. Содержание свободных ионов Fe^{3+} доминирует до pH 6,5. $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ присутствуют в системе в области pH от 3,2 до 6,5. Максимальное содержание их ($\alpha=0,2$) наблюдается при pH 5,0. Образование $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ начинается при pH 3,4. Мольная доля этих частиц в присутствии ГК понижается, достигнув максимального значения $\alpha=0,18$ при pH 6,0. Начиная от pH 6,0 и до pH 10,0 в растворе присутствуют смешанные гумат-гидроксиокомплексы $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{L}$ и $\text{Fe}(\text{OH})\text{L}_2$. Для $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{L}$ $\alpha=0,43$ и для $\text{Fe}(\text{OH})\text{L}_2$ $\alpha=0,50$ при pH 10. В области pH 4,5 начинается образование тернарных гуматных комплексов FeL_3 , которое прекращается при pH 8,5 при достижении $\alpha=0,3$.

Заключение

Степень гидролиза ионов железа (III) в водном растворе при введении гуминовых кислот понижается, и область образования гидроксиокомплексов смещается в область более высоких pH. Наряду с этим уменьшается концентрация свободных ионов

металла за счет образования смешаннолигандных гумат-гидроксиокомплексов различного состава.

Список литературы

1. Файзуллоев Э.Ф. Процессы образования гидроксиокомплексов железа(III): автореф. дис. ... канд. хим. наук. Душанбе, 2015. 149 с.
2. Файзуллоев Э.Ф., Рахимова М.М., Исмоилова М.А., Камиллов Х.Ч. Гидроксильное комплексообразование Fe(III) в растворах различного состава // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. 2014. № 1/4(153). С. 76-81.
3. Михайлов В.И. Получение и физико-химические свойства материалов на основе нанодисперсных оксидов алюминия и железа (III): дис. ...канд. хим. наук. Сыктывкар, 2016. 120 с.
4. Файзуллоев Э.Ф., Рахимова М.М., Давлатшоева Дж.А., Исмоилова М.А. Моделирование процессов гидроксильного процессов комплексообразования железа // Наука и инновации ТНУ. Серия естественных и экономических наук. 2014. № 1. С. 112-115.
5. Rakhimova M.M., Nurmatov T.M., Yusupov N.Z., Ismailova M.A., Faizullaev E. Iron Complexes with Monocarboxylate Anions: Models of Their Formation. Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2013. Vol. 58. No. 6. P. 719-723.
6. Юсупов З.Н., Рахимова М.М. Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах. Душанбе: ТНУ Сино, 2013. 270 с.
7. Yusupov N.Z., Faizullaev E.F., Ismatov A.K., Bekbudova Sh., Rakhimova M.M., Rakhimova N.O. Complication of Iron (II) (III) in aqueous solutions of monobasic organic acid, models of the processes // Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения): материалы VIII Всероссийской школы-конференции молодых ученых. Иваново: ОАО Издательство «Иваново», 2013. С. 45.
8. Рахимова, М.М. Комплексообразование ионов Fe, Co, Mn и Cu с одно- и многоосновными органическими кислотами, нейтральными лигандами в водных растворах: дис. ...док. хим. наук. Душанбе, 2013. 328 с.
9. Жоробекова Ш.Ж. Нековалентные комплексы гуминовых веществ. Бишкек: Илим, 2021. 268 с.
10. Bercovic A.M., Einschlag F.S.G., Gonzalez M.C., et al. Evaluation of the Hg^{2+} binding potential of fulvic acids from fluorescence excitation-emission matrices. Photochem. Photobiol. Sci. 2013. Vol. 12. 384 p.
11. Orsetti S., Macro-Brown J.I., Andrade E.M. et al. Pb(II) binding to humic substances an equilibrium and spectroscopic study. Environ. Sci. Technol. 2013. Vol. 7. P. 657-670.
12. Karlsson T., Persson P., Skyllberg U., Morth C-M., Giesler R. Characterization of iron (III) in organic soils using extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. Environ. Sci. Technol. 2008. Vol. 42. P. 5449-5454.
13. Бабуев М.А. Атомно- абсорбционное определение железа, кобальта и никеля в природных водах // Известия ВУЗов Северо-Кавказск.Регион. Естественные науки. 2011. № 1-3. С. 3001-3005.
14. Шлеффер Г.Л. Комплексообразование в растворах. Методы определения состава и констант устойчивости комплексных соединений в растворах. М.; Л.: Химия, 1964. 380 с.
15. Gans P., Sabatini A., Vassa A. Investigation of equilibria in solution. Determination of equilibria constants with Hyperquad Suite of programs. Talanta. 1996. Vol. 43. № 10. P. 1739-1753.