

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ОКСАЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА

В. Ф. Торопова

Лаборатория аналитической химии Казанского Государственного университета

Реакции комплексообразования широко применяются в аналитической химии и, в частности, в полярографическом анализе для разделения ионов. Однако еще очень малое число комплексных соединений, используемых в анализе, изучено с количественной стороны, что обуславливает эмпирический подход к выбору комплексообразователя.

Знание констант устойчивости позволит более правильно ориентироваться в подборе соответствующей среды.

В этих целях было предпринято определение констант устойчивости оксалатных комплексов железа полярографическим методом.

Существование оксалатных комплексов Fe^{+2} и Fe^{+3} описано еще в работах Эдера и Валента [1].

Эти соединения подробно изучались Шефером и Абеггом [2], которые рассматривают их как соли ферри- и феррозавелевых кислот: $\text{Me}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $\text{Me}_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$.

Авторы определяют константу образования комплекса $\text{Me}_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ из FeC_2O_4 и $\text{Me}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Однако для характеристики устойчивости комплекса гораздо большее значение имеет не эта величина, а константа диссоциации комплексного аниона $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$.

Полярографический способ определения констант диссоциации комплексных ионов подробно описан в работах Гейровского [3] и Штакельберга [4,5].

Сдвиг потенциала восстановления иона при связывании его в комплекс характеризует устойчивость этого комплекса

$$\pi = \frac{-0.058}{v} \lg C_x^n K, \quad (1)$$

откуда константа устойчивости K может быть определена:

$$\lg K = - \left(\frac{\pi v}{0.058} + n \lg C_x \right), \quad (2)$$

где π — величина сдвига потенциала в вольтах,
 v — число элементарных зарядов, необходимых для восстановления данного иона,
 n — число молекул комплексообразователя,
 C_x — концентрация комплексообразователя.

В том случае, когда не только восстанавливающееся вещество, но и продукт восстановления образует комплекс, то из величины сдвига потенциала можно определить лишь отношение констант устойчивости.

$$\pi = \frac{-0.058}{v} \lg \left(C_x^{n_1-n_2} \frac{K_1}{K_2} \right), \quad (3)$$

$$\lg \frac{K_1}{K_2} = - \left(\frac{\pi v}{0.058} + (n_1 - n_2) \lg C_x \right). \quad (4)$$

Дифференцируя уравнение (3) по $\lg C_x$, получим для разности $n_1 - n_2$:

$$n_1 - n_2 = \frac{-v}{0.058} \frac{d\pi}{d \lg C_x} \quad (5)$$

Из уравнения (1) имеем для n :

$$n = \frac{-v}{0.058} \frac{d\pi}{d \lg C_x} \quad (6)$$

Измеряя сдвиг потенциала при различных концентрациях комплексообразователя, можно определить число его молекул, связанных в комплекс.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение производилось с помощью полярографа Украинфилиала Государственного Института редких металлов. Применялся зеркальный гальванометр Физического института при Ленинградском Государственном университете с чувствительностью $2.9 \cdot 10^{-9}$ А/мм, $T = 4.4$ сек.

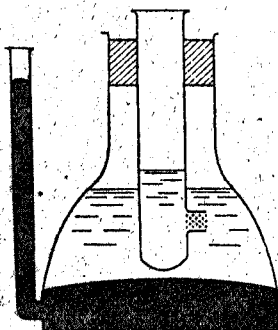


Рис. 1. Сосуд для электролиза.

Растворы поляризовались в сосудике с боковым отводом, заполненным 3% раствором агар-агара, содержащим KCl (10%). Этот сосудик погружался в 1 н. раствор KCl (рис. 1).

Потенциал анода, таким образом, для всех определений оставался постоянным.

Применение такого сосуда для электролиза дает возможность работать с малыми объемами растворов и имеет преимущество перед обычными вынесенными анодами в значительно меньшем сопротивлении вследствие небольшого слоя агара.

Определение потенциала восстановления Fe^{+++} производилось в обычном электролизере ($\pi_A = 0.41$ V). Из 10^{-2} мол. раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ железо восстанавливается до двухвалентного при напряжении -0.05 V. Отсюда $\pi_k = 0.41 - 0.05 = 0.36$ V.

Потенциал восстановления $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$ из 1 мол. раствора:

$$\pi_k = -\frac{RT}{nF} \ln C + \pi_k = 0.476 \text{ V.}$$

Из раствора оксалата волна $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$ наблюдалась около 0.3 V в зависимости от концентрации оксалата (рис. 2).

В табл. 1 приведены значения потенциалов восстановления Fe^{+++} из растворов оксалата различных концентраций. Потенциал восстановления определялся как точка перегиба волны.

ТАБЛИЦА 1

Концентрация $[\text{C}_2\text{O}_4]^-$ в мол./л	Потенциал восстановления, в V
0.03	-0.26
0.06	-0.275
0.105	-0.29
0.12	-0.30

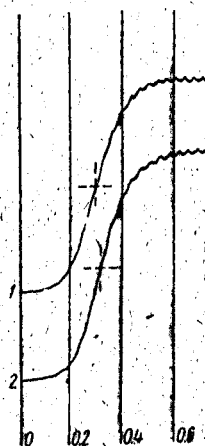


Рис. 2. Волна $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$.

1 — концентрация $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} = 0.1$ мол.; 2 — концентрация $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} = 0.2$ мол.; $\Delta \pi = -0.02$ V; чувствительность гальванометра $= \frac{1}{200}$.

Рассчитывая по уравнению (5), получаем для $n_1 - n_2$ значение, близкое к 1.

Штакельберг и Фрейгольд^[5], изучая восстановление Fe^{+++} из оксалатной среды, нашли, что положение волны не зависит от концентрации оксалата. Следовательно,

$$n_1 - n_2 = 0.$$

Таким образом, если для оксалатного комплекса Fe^{+++} известна формула $\text{Me}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, то для комплексного соединения Fe^{++} следует формула $\text{Me}_4[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.

Однако многими исследователями доказана для этого комплекса формула $\text{Me}_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (Шефер и Абегг^[2]).

Значение для $n_1 - n_2$, равное 1, согласуется с результатами этих исследований.

Из данных табл. 1 можно рассчитать по уравнению (4) отношение констант диссоциации комплексных анионов (величин, обратных константам устойчивости).

$$\frac{K_{[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^-}}{K_{[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-}} = 0.45 \cdot 10^{-14}.$$

Результаты приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Концентрация $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в мол./л	π , в В (сдвиг потенциала)	$\frac{K_{[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^-}}{K_{[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-}}$
0.03	-0.736 ± 0.007	$0.43 \cdot 10^{-14} \pm 0.09 \cdot 10^{-14}$
0.06	-0.751 ± 0.007	$0.5 \cdot 10^{-14} \pm 0.13 \cdot 10^{-14}$
0.105	-0.766 ± 0.007	$0.45 \cdot 10^{-14} \pm 0.11 \cdot 10^{-14}$
0.12	-0.776 ± 0.007	$0.36 \cdot 10^{-14} \pm 0.08 \cdot 10^{-14}$

Отсюда следует, что оксалатный комплекс Fe^{+++} в 10^{14} раз более устойчив, чем оксалатный комплекс Fe^{++} .

Определив константу диссоциации аниона $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$, мы сможем из полученного отношения найти константу диссоциации $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^-$.

Штакельберг и Фрейгольд указывают, что волна Fe^{++}/Fe в оксалатной среде исчезает совсем, т. е. сдвигается за волны щелочных металлов. Тогда определение константы диссоциации $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ невозможно.

Однако нами в пределах до 0.2 мол. концентрации $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ волна Fe^{++}/Fe наблюдалась при потенциале ~ 1.7 В (рис. 3).

В табл. 3 приведены значения потенциалов полуволны Fe^{++} при различных концентрациях раствора оксалата.

Вычисляя по уравнению (6), находим $n=2$. Это еще раз подтверждает правильность формулы $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$. По уравнению (2) рассчитывается величина константы диссоциации

$$K_{[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-} = 2.7 \cdot 10^{-10}.$$

Отсюда константа диссоциации $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^- = 2.7 \cdot 10^{-10} \times 4.5 \cdot 10^{-15} = 1.2 \cdot 10^{-24}$.

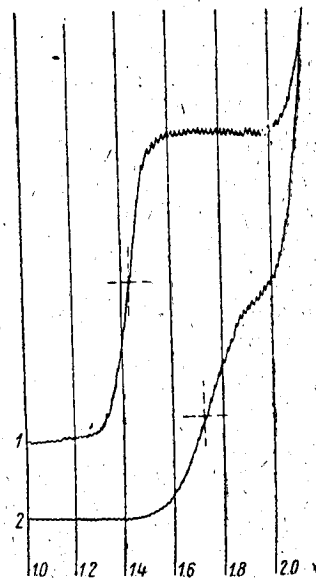


Рис. 3.

1 — поларограмма $2 \cdot 10^{-3}$ мол. Fe^{++} на фоне 0.1 мол. раствора KCl ;
2 — поларограмма Fe^{++} в присутствии 0.2 мол. раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$;
чувствительность гальванометра = $\frac{1}{200}$.

ТАБЛИЦА 3

Концентрация $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ в мол./л	π , в В
0.044	-0.195
0.0685	-0.21
0.0885	-0.22
0.175	-0.24

Выводы

1. Из сдвига потенциала восстановления $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$ в оксалатной среде подтверждена правильность формулы Шефера и Абегга для феррооксалатного комплекса $\text{Me}_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ в противоположность формуле $\text{Me}_4[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, выведенной полярографически Штакельбергом и Фрейгольдом, и определено отношение констант диссоциации комплексных анионов $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ ($0.45 \cdot 10^{-14}$).

2. Найдено, в противоположность результатам Штакельберга и Фрейгольда, что Fe^{++} в растворе оксалата восстанавливается при потенциале 1.65—1.7 V, в зависимости от концентрации оксалата.

3. Определена константа диссоциации феррооксалатного комплекса $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ ($2.7 \cdot 10^{-10}$).

4. Вычислена константа диссоциации ферриоксалатного комплекса $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ($1.2 \cdot 10^{-24}$).

ЛИТЕРАТУРА

[1] Eder u. Valenta. Monatsh., 7, 775 (1880). — [2] Schäfer u. Abegg. Z. allg. anorg. Ch., 45, 293 (1905). — [3] Гейровский. Полярографический метод, теория и практическое применение (1937). — [4] Stackelberg. Z. Elektroch., 45, 466 (1939). — [5] Stackelberg u. Freyhold. Z. Elektroch., 46, 120 (1940).

Поступило в Редакцию
26 декабря 1940 г.