

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ
КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА С ВИННОЙ КИСЛОТОЙ

В. Ф. Торопова

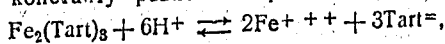
Лаборатория аналитической химии Казанского Государственного университета.

В предыдущей работе [1] нами было проведено исследование устойчивости оксалатных комплексов железа. В продолжение этого исследования мы предприняли изучение устойчивости комплексов железа с винной кислотой (а в дальнейшем и с другими органическими кислотами), избрав для этой цели полярографический метод.

Винная кислота как комплексообразователь широко применяется в аналитической практике для маскировки иона 3-валентного железа.

Комплексная соль винной кислоты с 3-валентным железом была впервые получена Бодраном в 1900 г. при действии битартрата калия на гидрат окиси железа [2]. Полученный желтый кристаллический продукт имел состав: $(C_4H_4KO_6)_3Fe + 0.5H_2O$. В 1914 г. Паира [3] получил комплексный тартрат 3-валентного железа действием на раствор $FeCl_3$ раствором тартрата натрия в присутствии соды. Соль имела состав $Na(C_4H_2O_6Fe) + 5H_2O$.

Устойчивость комплексного тартрата железа изучалась Еллинеком и Гордоном [4]. Авторы определяли константу равновесия реакции:



необоснованно приписывая комплексному тартрату железа состав нормальной соли. В зависимости от кислотности среды получены различные значения „константы“, которая по этой причине вряд ли может характеризовать устойчивость комплекса.

Впервые существование двух различных комплексов 3-валентного железа с винной кислотой в зависимости от кислотности среды было отмечено Франке в 1931 г. [5]. Колориметрическое определение интенсивности окраски раствора комплексного тартрата железа показало, что в области pH от 4 до 7 существует комплекс желтого цвета, который Франке отождествляет с соединением, полученным Паира. В щелочном растворе устойчив комплекс зеленого цвета, который по Франке аналогичен соединению, полученному Бодраном.

Комплексное соединение 2-валентного железа с винной кислотой изучалось также Франке, который получил его при нагревании соли железа с избытком тартрата и определил его состав: $Na_2Fe(Tart)_2 \cdot 2H_2O$. Устойчивость этого комплекса невелика, так как раствор его дает все реакции на Fe^{++} . Автор определил константу распада этого соединения на $FeTart$ и Na_2Tart , равную $1,4 \cdot 10^{-8}$.

Однако эта величина не является количественным выражением склонности к комплексообразованию.

Таким образом, устойчивость комплексных ионов, образуемых винной кислотой с 3- и 2-валентным железом, с количественной стороны не изучалась. А между тем только константа устойчивости комплексного иона имеет значение для аналитической характеристики комплексообразователя.

Экспериментальная часть

Работа выполнена с помощью полярографа Укрфилиала Гиредмет № 6. Зеркальный гальванометр Физического института при Ленинградском Государственном университете, чувствительность $2,9 \cdot 10^{-9}$ А/мм, $T = 4,4$ сек. Электролиз растворов производился в сосудике с вынесенным анодом, описанным нами [1].

При электролизе Fe^{+++} , в присутствии тартрата (рН раствора 4.3) на полярограмме были обнаружены 2 волны (кроме волны Fe^{+++}) — одна при напряжении 0.2 вольта, другая, значительно меньшая, при 1.2 вольта. При постепенной нейтрализации раствора щелочью первая волна уменьшается, вторая растет и, наконец, при $\text{pH}=7$ первая исчезает совсем (рис. 1). При этом цвет раствора из желтого переходит в зеленый. Здесь, очевидно, имеет место явление, которое наблюдал Франке — переход одного комплекса, существующего в кислом растворе ($\text{pH}=3.5-7$), в другой, устойчивый в щелочном растворе. Полярографическая волна „зеленого“ комплекса,

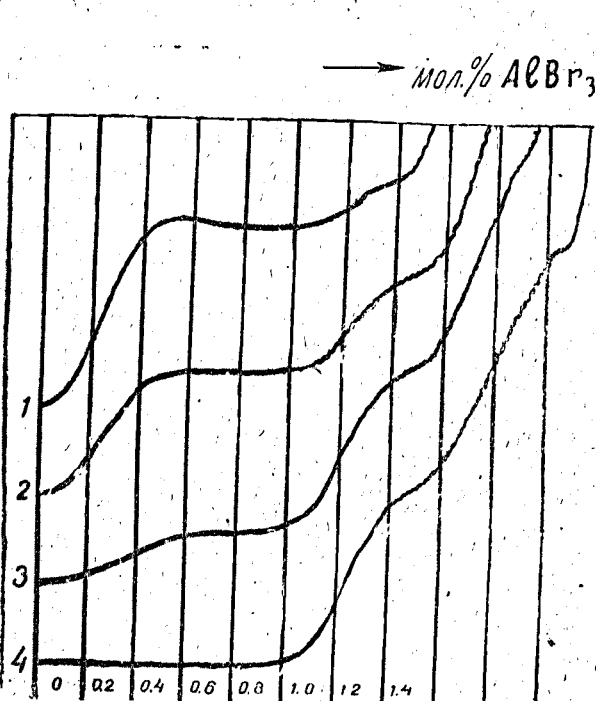


Рис. 1. Восстановление 0.005 мол. Fe^{+++} из 0.1 мол. раствора тартрата.

1 — $\text{pH}=4.3$; 2 — $\text{pH}=5.1$; 3 — $\text{pH}=6.5$; 4 — $\text{pH}=7.5$.

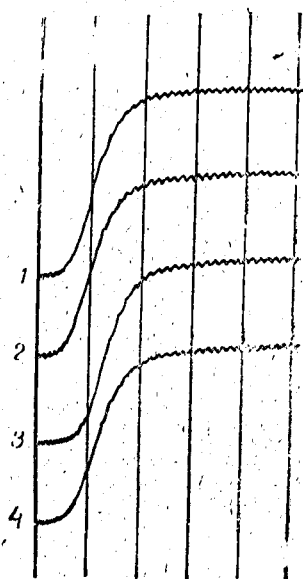


Рис. 2. Полярограмма Fe^{+++} (0.005 мол.) из раствора тартрата в слабокислой среде ($\text{pH}=4$) в присутствии 0.01% агар-агара на фоне 2 мол. Na_2SO_4 при концентрациях тартрата.

1 — 0.0312 мол.; 2 — 0.0312 мол.;
3 — 0.25 мол.; 4 — 0.125 мол.

устойчивого в щелочном растворе, значительно сдвинута в сторону отрицательных значений потенциала по сравнению с „желтым“ комплексом и, следовательно, первый значительно устойчивее последнего.

Для определения состава комплексов и устойчивости их каждая волна была исследована в отдельности.

На рис. 2 представлены полярограммы Fe^{+++} из раствора желтого комплекса при различных концентрациях тартрата. Полярограммы показывают отрицательный сдвиг потенциала полуволны Fe^{+++} с увеличением концентрации тартрата. Известно, что из величины этого сдвига можно определить разность числа молекул комплексообразователя ($p_1 - p_2$), связанных с восстанавливаемым веществом и продуктом восстановления по следующей формуле:

$$p_1 - p_2 = \frac{-n}{0.0577} \cdot \frac{d\Delta\pi}{d \lg(x)},$$

где n — число элементарных зарядов, присоединяющихся к восстанавливаемому иону;

$\Delta\pi$ — сдвиг потенциала полуволны в растворе комплексной соли,

(x) — концентрация комплексообразователя.

ТАБЛИЦА 1

$d\Delta\pi$	$d \lg(x)$	$p_1 - p_2$
-0.02	0.3	1.15
-0.038	0.62	1.05
-0.056	0.94	1.03
-0.07	1.16	1.03
-0.08	1.36	1.01
-0.09	1.51	1.03

Результаты, рассчитанные для $(p_1 - p_2)$ из сдвига потенциала в растворе желтого комплекса, сведены в табл. 1.

Постоянство найденных значений не оставляет сомнений в том, что $p_1 - p_2 = 1$.

Ниже будет показано, что состав комплексного тартрата 2-валентного железа (т. е. продукта восстановления) выражается формулой $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$. Это не противоречит и литературным данным. Следовательно, $p_2 = 2$. Тогда $p_1 = 3$, и формула желтого комплекса будет $\text{Me}_3[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3]$. Очевидно, что он тождествен соединению, полученному Бодраном $(\text{C}_4\text{H}_4\text{KO}_6)_3\text{Fe} = \text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3]$, а не Паира, как считает Франке.

Отношение констант диссоциации желтого комплекса и комплекса 2-валентного железа определялось путем измерения сдвига потенциала восстановления Fe^{++} при различных концентрациях тартрата (нормальный окислительно-восстановительный потенциал $\text{Fe}^{++} = +0.47$) и рассчитывалось по формуле:

$$\lg k_1/k_2 = \frac{\Delta\pi n}{0.0577} - (p_1 - p_2) \lg(x).$$

Обозначения даны выше. Результаты этого определения даны в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

$[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{--}]$	π_1	$\Delta\pi$	k_1/k_2
0.0312	-0.20	-0.67	$7.6 \cdot 10^{-14}$
0.0624	-0.22	-0.69	$6.8 \cdot 10^{-14}$
0.125	-0.238	-0.708	$6.2 \cdot 10^{-14}$
0.25	-0.256	-0.726	$6.5 \cdot 10^{-14}$
0.495	-0.27	-0.74	$6.1 \cdot 10^{-14}$
0.715	-0.28	-0.75	$7.1 \cdot 10^{-14}$
0.99	-0.29	-0.76	$6.3 \cdot 10^{-14}$
Среднее			$6.4 \cdot 10^{-14}$

Рис. 3. Восстановление Fe^{++} (0.005 мол.) из щелочного раствора тартрата (pH = 8.1) при концентрациях тартрата.

1 — 0.0333 мол.; 2 — 0.0165 мол.;
3 — 0.008 мол.

Исследование 2-й волны Fe^{+++} в среде тартрата

Увеличение концентрации OH^- не изменяет положения волны, но по форме она становится несколько более растянутой. С увеличением концентрации тартрата 2-я волна сдвигается, в противоположность первой, в сторону более положительных потенциалов (рис. 3).

Из полярографических кривых определено изменение сдвига потенциала полуволны с изменением концентрации тартрата (табл. 3). И в этом случае для значения $p_1 - p_2$ получаются весьма близкие величины:

$$p_1 - p_2 = -1,$$

откуда:

$$p_1 = -1 + 2 = 1.$$

ТАБЛИЦА 3

$d\Delta\pi$	$d \lg [C_4H_4O_6^{--}]$	$p_1 - p_2$
+ 0.01	0.18	— 0.96
+ 0.02	0.3	— 1.15
+ 0.04	0.6	— 1.1
+ 0.06	0.91	— 1.12
+ 0.08	1.35	— 1.02

ТАБЛИЦА 4

Концентрация тартрата	Потенциал полуволны	Сдвиг потенциала	k_1/k_2
0.0165	— 1.28	— 1.75	$2.9 \cdot 10^{-29}$
0.0333	— 1.26	— 1.73	$2.7 \cdot 10^{-29}$
0.0661	— 1.24	— 1.71	$3.5 \cdot 10^{-29}$
0.1	— 1.23	— 1.70	$3.4 \cdot 10^{-29}$
0.133	— 1.22	— 1.69	$4.0 \cdot 10^{-29}$
0.25	— 1.212	— 1.682	$2.9 \cdot 10^{-29}$
0.375	— 1.204	— 1.674	$2.8 \cdot 10^{-29}$
		Среднее .	$3.2 \cdot 10^{-29}$

среде образуется при более положительном потенциале (до потенциала полуволны простых ионов Fe^{++}) еще одна волна. Первая волна при этом не сдвигается. Очевидно, новая волна соответствует восстановлению Fe^{++} в Fe^{+} в щелочном растворе тартрата. При долгом стоянии на воздух эта волна заметно возрастает.

В связи с этим следует отметить, что полярографическое определение железа часто производят в вино-аммиачной среде, восстанавливая его предварительно до 2-валентного. Вряд ли это целесообразно по выше изложенным причинам. Между тем можно с успехом определять в этой среде железо в виде 3-валентного.

Поскольку волна Fe^{++} в щелочной среде не сдвигается, можно заключить, что 2-валентное железо образует только один комплекс с винной кислотой. Изменение потенциала восстановления при увеличении концентрации тартрата показывает, что число молекул комплексообразователя равно в данном случае 2, как это можно видеть из табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

$d\Delta\pi$	$d \lg [C_4H_4O_6^{--}]$	p
— 0.018	0.30	2.06
— 0.028	0.44	2.20
— 0.036	0.60	2.05
— 0.046	0.75	2.16

ТАБЛИЦА 6

$[C_4H_4O_6^{--}]$	$\Delta\pi$	k
0.045	— 0.05	$1.6 \cdot 10^{-5}$
0.0625	— 0.07	$1.4 \cdot 10^{-5}$
0.125	— 0.88	$1.4 \cdot 10^{-5}$
0.250	— 0.105	$1.3 \cdot 10^{-5}$
	Среднее .	$1.4 \cdot 10^{-5}$

Результаты определения константы диссоциации комплекса 2-валентного железа с винной кислотой приведены в табл. 6.

Зная k_2 , можно рассчитать константы диссоциации обоих комплексов 3-валентного железа с винной кислотой.

$$k [\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3]^{3-} = 6.4 \cdot 10^{-14} \cdot 1.4 \cdot 10^{-5} = 0.9 \cdot 10^{-18}$$

$$k [\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]^{-} = 3.2 \cdot 10^{-29} \cdot 1.4 \cdot 10^{-5} = 4.5 \cdot 10^{-34}$$

Порядок последней величины хорошо объясняет известную в аналитической химии растворимость гидрата окиси железа ($L_p = 10^{-36}$) в щелочах в присутствии тартратов.

Выводы

1. 3-валентное железо образует два различных комплекса с винной кислотой в зависимости от pH среды. При этом в кислой среде (pH = 3.4 — 7) существует комплексный ион состава $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3]^{3-}$, в щелочной $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)]^{-}$.

2. Константа диссоциации комплексного иона $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3]^{3-}$ равна $0.9 \cdot 10^{-18}$, а $k [\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)]^{-} = 4.5 \cdot 10^{-34}$.

3. Константа диссоциации комплексного тартрата 2-валентного железа, имеющего состав $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^{2-}$, равна $1.4 \cdot 10^{-5}$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] В. Ф. Торопова. ЖОХ, 11, 1211 (1941). — [2] Baudran. Ann. chim. ph. (7), 19, 563 (1900). — [3] Paira. Ber., 47, 1773 (1914). — [4] Jellinek u. Gordon. Z. ph. chem., 112, 207 (1924). — [5] Franke. Lieb. Ann., 485, 242 (1931).

Поступило в Редакцию
1 марта 1944 г.

POLAROGRAPHIC STUDY OF THE STABILITY OF THE COMPLEXES FORMED BY IRON AND TARTARIC ACID

V. F. Toropova

Summary

1. Tri-valent iron forms two different complexes with tartaric acid depending on the pH of the medium. In an acid medium (pH = 3.4—7) a complex ion is formed having the composition $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3]^{3-}$, and in an alkaline medium — $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)]^{-}$.

2. The dissociation constant of the complex ion $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3]^{3-}$ is $0.9 \cdot 10^{-18}$, and that of $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)]^{-}$ is $4.5 \cdot 10^{-34}$.

3. The dissociation constant of the complex tartrate of bi-valent iron, the composition of the ion being $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^{2-}$, equals $1.4 \cdot 10^{-5}$.