

Комплексообразование железа (III) с органическими лигандами в растворах

В.Г. Свириденко, Е.Л. Зыкова

Живые организмы существуют в постоянном динамическом равновесии с окружающей средой. Разнообразные формы воздействия на окружающую среду нарушают сбалансированность между отдельными ее компонентами и их нормальное функционирование. Промышленные выбросы химических соединений в атмосферу (в том числе и тяжелых металлов: железа, цинка, свинца и др.), которые затем включаются в биогеохимический круговорот, относятся к важнейшим антропогенным факторам, способствующим разрушению окружающей среды.

Вопросы влияния тяжелых металлов на физиологические процессы в растительных и животных организмах представляют определенный интерес. Накоплен большой теоретический и практический материал по изучению элементного состава растений; выявлены закономерности между поглощением и накоплением тяжелых металлов и продуцированием ими биологически активных веществ.

Железо относится к элементам, биологические функции которых изучены наиболее полно. Входя в состав большого числа ферментных систем, железо участвует в сложных биохимических процессах, выполняя в организме многогранную роль. Оно является составной частью гема гемоглобина, осуществляющего транспорт кислорода, входит в состав дыхательных ферментов – каталазы, пероксидазы, цитохрома с, которые способствуют перемещению электронов в дыхательной цепи, а также является составной частью коэнзимов, участвующих в переносе водородных комплексов и перемещении электронов в митохондриях [1].

Железо находится в больших количествах в биологических системах, в частности, в почве, и по цепи питания попадает в живые организмы. Являясь хорошим комплексообразователем, оно образует комплексные соединения различного типа. Количественные данные о содержании железа не дают полной информации о его метаболизме в организме, поэтому необходимо изучение реакций этого металла с различными компонентами для установления химического состава образующихся соединений [2].

Для понимания поведения ионов металлов в растворах необходимо знать природу и устойчивость комплексов, образующихся при взаимодействии этих ионов с растворителем и возможными лигандами. Факторы, определяющие преимущественную склонность иона к сочетанию с данным анионом и регулирующие величины координационного числа, сводятся к зарядам, радиусам и поляризационной характеристике взаимодействия компонентов.

Ионы железа дают характерные и устойчивые комплексы с самыми разнообразными молекулами, при этом образуются амиакаты, аминаты, гидраты, эфираты, двойные соли, внутренние комплексные соли и т.д. Соль трехвалентного железа и трехосновной лимонной кислоты ($K_1=7 \cdot 10^{-4}$, $K_2=2 \cdot 10^{-5}$, $K_3=4 \cdot 10^{-7}$) – хорошо растворима в воде. Так как этот цитрат очень малодиссоциирован ($K=1 \cdot 10^{-12}$), то трехвалентное железо прочно связывается лимонной кислотой.

Целью настоящих исследований явилось изучение процессов комплексообразования трехвалентного железа с лимонной кислотой в зависимости от pH среды и определение состава образующихся комплексов.

Изучение процессов комплексообразования проводилось при pH=3,6 и 7,4 с использованием католита и анолита, полученных в результате электрохимической обработки воды[4].

Объект и методы исследования

Объектом настоящих исследований были модельные растворы трехвалентного железа и лимонной кислоты.

Изучение реакций комплексообразования железа с органическими лигандами проводилось по следующим направлениям:

- образование цитратного комплекса железа (III) в водном растворе;
- образование цитратного комплекса железа (III) при различных рН.

В системе Fe(III) – лимонная кислота – H₂O образовывался один комплекс, состав которого определяли по методу изомолярных серий (метод Остромысленского-Жоба). На основе этих определений рассчитывали величину константы образования комплекса [4].

Метод изомолярных серий использовали по следующей схеме: готовили растворы с переменным отношением концентрации металла-комплексообразователя к концентрации лиганда (C_M/C_L) при $C_M + C_L = \text{const}$. При исследовании комплексов слабых кислот необходимо поддерживать также pH на постоянном уровне. Если D_M и D_L – оптическая плотность растворов иона металла и лиганда, соответственно, то оптическая плотность их смеси при отсутствии комплексообразования ($D_{\text{адд}}$) была бы равна $x \cdot D_L + (1-x) \cdot D_M$. Через x здесь обозначено отношение $C_L/(C_M+C_L)$. Разность реально измеренной оптической плотности D и $D_{\text{адд}}$ называется отклонением от аддитивности: $\Delta D = D_{\text{изм}} - D_{\text{адд}}$. Значение $x/(1-x)$, соответствующее экстремуму кривой ΔD – состав, равно отношению коэффициентов β и α в доминирующем комплексе $M_\alpha L_\beta$ (рис.1).

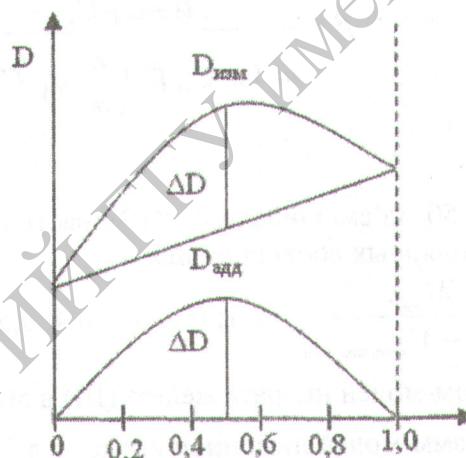


Рис.1. График зависимости оптической плотности от состава комплекса

Если этот комплекс одноядерный, то отношение $x/(1-x)$ равно n в формуле ML_n . Метод малопригоден для определения состава комплексов с $3 \leq n \leq 5$, поскольку значения x , соответствующие этим n , близки.

x	0,50	0,67	0,75	0,80	0,83
$n=x/(1-x)$	1	2	3	4	5

Определение константы образования комплекса по методу изомолярных серий проводилось с использованием любых двух точек кривой оптическая плотность – состав раствора. В системе имела место реакция $M + L = ML$, для которой:

$$\beta = \frac{C'_K}{(C'_L - C'_K)(C'_M - C'_K)} = \frac{C''_K}{(C''_L - C''_K)(C''_M - C''_K)},$$

где, C_K , C_L , C_M – общие концентрации комплекса, аддента (лиганда), металла в первом (C') и втором (C'') растворах.

В случае, когда поглощением комплексов в растворе пренебрегали, $C_K = D/E_K$. Откуда после соответствующих преобразований находили E_K :

$$E_K = \frac{1}{C} \sqrt{\frac{D'D''^2 - D''D'^2}{D''(x' - x'^2) + D'(x''^2 - x'')}}.$$

Таким образом, зная E_K и C_K , находили константу образования комплекса (β).

При разбавлении раствора, состав которого отвечал составу образующегося комплекса, растворителем в "р" раз, степень диссоциации комплекса изменялась в соответствии с уравнением Бабко[5]:

$$\frac{D_1 - pD_p}{D_1} = \alpha_1 (\sqrt{p} - 1),$$

где D_1 – оптическая плотность исходного раствора;

D_p – оптическая плотность в "р" раз разбавленного раствора;

α_1 – степень диссоциации комплекса в исходном растворе.

Определив величину α_1 , вычисляли величину β в соответствии с уравнением:

$$\beta = \frac{1 - \alpha_1}{\alpha_1^2 \cdot C_M}.$$

При образовании в растворе комплекса $M_m L_n$ эта формула имела вид:

$$\beta = \frac{(1 - \alpha) \cdot C_M}{m \cdot (\alpha \cdot C_M)^m \cdot \left(\frac{n}{m} \cdot \alpha_1 \cdot C_M \right)^n}.$$

Техника эксперимента

В мерных колбах на 50 мл смешивали 0,001 М растворы лимонной кислоты и нитрата железа (III) в следующих молярных соотношениях:

$$\frac{M_{Fe^{3+}}}{M_{Fe^{3+}} + M_{цитрат-ион}} = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9,$$

где $M_{Fe^{3+}}$ – количество грамм-молей нитрата железа (III) в 50 мл смеси,

$M_{цитрат-ион}$ – количество грамм-молей лимонной кислоты в 50 мл смеси.

Сумма $M_{Fe^{3+}}$ и $M_{цитрат-ион}$ в данной изомолярной серии растворов оставалась постоянной. Спектр поглощения растворов снимали в области от 340 до 600 нм. По полученным данным строили график зависимости оптической плотности раствора от его концентрации. По положению максимума на кривой судили о составе образующегося комплекса.

Определение устойчивости цитратного комплекса железа проводили по методу последовательного разбавления (метод Бабко). Готовили серию растворов с соотношением концентраций C_{Fe} : $C_{цитрат-ион} = 1:1$, но разными значениями C_{Fe} : $C_{цитрат-ион}$. Для этого в колбах на 100 мл смешивали 0,001 М растворы нитрата железа и лимонной кислоты в следующих соотношениях:

Кол-во 0,001 М раствора $Fe(NO_3)_3$, мл	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Кол-во 0,001 М лимонной кислоты, мл	10	15	20	25	30	35	40	45	50

Растворы доводили до метки дистиллированной водой. При исследовании влияния pH раствора на процесс комплексообразования дистиллированную воду заменяли на католит и анолит. Оптическую плотность полученных растворов измеряли при длине волны, отвечающей полосе поглощения на спектре.

Результаты исследований и их обсуждение

По реакции комплексообразования получали комплексное соединение трехвалентного железа с лимонной кислотой.

При использовании в качестве растворителя дистиллированной воды лимонная кислота вступала во взаимодействие с ионами железа уже при малом количестве последнего ($0,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л), при этом концентрация комплексного соединения имела наименьшее значение ($5,97 \cdot 10^{-7}$ моль/л). С возрастанием концентрации трехвалентного железа, а следовательно и с убыванием содержания лиганда, количество цитрата железа (III) увеличивалось и достигало максимума в растворе с одинаковой концентрацией металла-комплексообразователя и лиганда ($5,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л). При дальнейшем увеличении содержания железа в растворе первоначальная зависимость не сохранялась: концентрация цитрата железа (III) падала, что связано с недостаточным содержанием лиганда – лимонной кислоты (табл. 1). Полученные результаты хорошо согласовывались с литературными данными [6]. Так, в присутствии избытка одного из компонентов (в данном случае металла-комплексообразователя) комплекс был достаточно прочен, и равновесие реакции смешалось в правую сторону. По мере приближения состава раствора к составу комплекса избыток одного из компонентов M или L снижался, отношение количеств M и L приближалось к стехиометрическому. При дальнейшем увеличении концентрации лиганда соотношение M и L отклонялось от стехиометрического и начиналась диссоциация комплекса.

Таблица 1

Образование цитратного комплекса при различных значениях pH раствора

Концен- трация Fe^{3+} , моль/л 10^{-4}	Концентра- ция лимон- ной к-ты, моль/л, 10^{-4}	Дист. вода		Католит (pH=7,4)		Анолит (pH=3,6)	
		Концентра- ция ком- плекса, моль/л, 10^{-6}	$K_{уст},$ 10^6	Концентра- ция ком- плекса, моль/л, 10^{-6}	$K_{уст},$ 10^6	Концентра- ция ком- плекса, моль/л, 10^{-6}	$K_{уст},$ 10^4
0,5	4,5	0,59	2,08	1,46	2,60	1,83	1,12
1,0	4,0	1,06	1,54	4,51	2,56	2,92	1,21
1,5	3,5	2,59	1,79	4,58	2,67	3,67	1,21
2,0	3,0	2,96	1,92	5,61	2,63	5,74	1,13
2,5	2,5	5,00	1,98	5,80	2,50	6,43	1,14
3,0	2,0	4,80	2,03	6,12	2,58	14,02	1,11
3,5	1,5	3,05	1,97	6,94	2,56	13,07	1,17
4,0	1,0	1,51	2,04	8,09	2,60	5,71	1,12
4,5	0,5	0,64	1,89	8,13	2,54	4,05	1,18

Таким образом, в тот момент, когда оптическая плотность раствора принимала максимальное значение, образовывалось комплексное соединение, состав которого соответствовал соотношению стехиометрических коэффициентов уравнения реакции. Так как это соотношение составило 1:1, то предполагали, что состав комплекса соответствовал формуле $[ML]$.

При исследовании комплексообразования в системе железо(III) – лимонная кислота – католит железо активно вступало в реакцию взаимодействия с лимонной кислотой, о чем свидетельствовали данные о концентрации комплекса в растворе и константы устойчивости комплексов (табл. 1). Процесс комплексообразования шел как при избытке лиганда, так и при избытке металла-комплексообразователя. Вычисленное значение константы устойчивости ($K_{уст} = 2,58 \cdot 10^6$) больше теоретического ($_m K_{уст} = 2,00 \cdot 10^6$), что указывало на большую прочность цитратного комплекса в щелочной среде. В данных условиях образовывался устойчивый комплекс, не способный к диссоциации, а, следовательно, этим методом нельзя было установить его состав.

Изучение процесса комплексообразования в кислой среде показало, что и в данных условиях образовывался цитратный комплекс железа (III), концентрация которого при содержании железа $0,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л и лиганда $4,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л составляла $1,83 \cdot 10^{-6}$. Затем его концентрация увеличивалась до $1,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, в этой точке комплексообразование протекало согласно уравнению реакции взаимодействия трехвалентного железа и лимонной кислоты с учетом стехиометрических коэффициентов. Комплекс железа (III) диссоциировал в условиях дальнейшего увеличения концентрации железа и уменьшения концентрации лиганда. Вычисленное значение константы устойчивости цитратного комплекса составляло $1,15 \cdot 10^4$. Константа устойчивости этого же комплекса в нейтральной среде была $1,90 \cdot 10^6$, в щелочной – $2,58 \cdot 10^6$, что указывало на образование в кислой среде наименее прочного соединения. При $pH=3,6$ концентрации комплекса имела наибольшее значение – $1,40 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Устойчивость цитратного комплекса в растворах изучалась путем анализа степени диссоциации и константы устойчивости комплексов [7].

При концентрации железа $4,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л в растворе с дистиллированной водой степень диссоциации комплексного иона составила 0,339 (33,9%), константа устойчивости $1,28 \cdot 10^5$. При концентрации металла-комплексообразователя $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л – степень диссоциации 0,766 (76,6%), константа устойчивости $1,60 \cdot 10^4$. В точке максимального разбавления – первоначальный раствор разбавили в 5 раз – а стремилась к 1 и принимала значение равное 0,900 (90,0%), а константа устойчивости комплексного иона продолжала уменьшаться $K_{уст}=1,23 \cdot 10^4$ (табл.2).

По мере разбавления раствора трехвалентного железа и лимонной кислоты дистиллированной водой значения степени диссоциации увеличивались, а константы устойчивости уменьшались, следовательно, устойчивость и прочность цитратного комплекса уменьшалась. В сильно разбавленном растворе практически 90% комплексных ионов было диссоциировано и находилось в виде катиона Fe^{3+} и аниона $[(CH_2)C(OH)(COOH)(COO)_2]^{2-}$, и только 10% комплексных ионов сохранялось в растворе и имело константу устойчивости $1,23 \cdot 10^4$.

Таблица 2
Определение устойчивости цитратного комплекса железа (III)

Концентрация Fe^{3+} , моль/л 10^{-4}	Разбавление раствора	Дист. вода		Католит ($pH=7,4$)		Анолит ($pH=3,6$)	
		Степень диссоциации	$K_{уст}$	Степень диссоциации	$K_{уст}$	Степень диссоциации	$K_{уст}$
5,0	-	-	-	-	-	-	-
4,5	1,11	0,34	$1,28 \cdot 10^5$	0,01	$2,56 \cdot 10^6$	0,70	$1,15 \cdot 10^4$
4,0	1,25	0,64	$2,24 \cdot 10^4$	0,01	$2,00 \cdot 10^6$	0,71	$1,13 \cdot 10^4$
3,5	1,43	0,70	$1,75 \cdot 10^4$	0,01	$1,61 \cdot 10^6$	0,76	$1,10 \cdot 10^4$
3,0	1,67	0,73	$1,69 \cdot 10^4$	0,02	$1,45 \cdot 10^6$	0,79	$1,05 \cdot 10^4$
2,5	2,00	0,77	$1,60 \cdot 10^4$	0,02	$1,83 \cdot 10^5$	0,80	$6,41 \cdot 10^3$
2,0	2,50	0,81	$1,52 \cdot 10^4$	0,02	$1,70 \cdot 10^5$	0,81	$4,00 \cdot 10^3$
1,5	3,33	0,84	$1,49 \cdot 10^4$	0,03	$1,67 \cdot 10^5$	0,90	$2,57 \cdot 10^3$
1,0	5,00	0,90	$1,23 \cdot 10^4$	0,03	$1,23 \cdot 10^5$	0,91	$2,20 \cdot 10^3$

При использовании в качестве растворителя католита ($pH=7,4$) степень диссоциации комплекса в растворе с концентрацией железа $4,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л составляла 0,010 (1,0%), константа устойчивости равна $2,56 \cdot 10^6$. С разбавлением раствора степень диссоциации увеличивалась и достигала 0,030 (3,0%) в точке максимального разбавления раствора, константа устойчивости снижалась и составляла $1,23 \cdot 10^5$. Таким образом, в системе трехвалентное железо – лимонная кислота – католит прочность комплексного иона также уменьшалась по мере разбавления раствора.

При использовании в качестве растворителя анонита степень диссоциации комплексного иона увеличивалась от 0,700 (70,0%) при концентрации железа $4,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л до 0,910 (91,0%) при концентрации $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Значение констант устойчивости снижалось от $1,15 \cdot 10^4$ до $2,20 \cdot 10^3$. Следовательно, по мере разбавления раствора устойчивость и прочность комплекса железа (III) уменьшалась.

Степень диссоциации комплекса в растворе с дистиллированной водой изменялась от 33,9 до 90,0%, а в растворе с католитом от 1,0 до 3,0%, с анонитом от 70,0 до 91,0%. Значение констант устойчивости было выше в растворе с $\text{pH}=7,4$ ($1,28 \cdot 10^5 - 1,23 \cdot 10^4$ – для дистиллированной воды, $2,56 \cdot 10^6 - 1,23 \cdot 10^5$ – для католита, $1,15 \cdot 10^4 - 2,20 \cdot 10^3$ – для анонита), что свидетельствовало об образовании в щелочной среде более прочного комплекса железа (III) с малым значением степени диссоциации.

Раствор католита электрохимически активированной воды характеризовался повышенным содержанием гидроксо-групп, которые, в отличие от лимонной кислоты, являлись лигандами сильного поля, поэтому в составе цитратного комплекса происходило постепенное замещение ионов лимонной кислоты на гидроксо-группы. Однако произведение растворимости, равное 10^{-17} , не было достигнуто и поэтому осадок гидроксида железа (III) не выпадал. Образовывался новый комплекс, во внутреннюю сферу которого входили группы OH^- . Константа устойчивости такого комплекса гораздо выше, чем у цитратного комплекса.

Присутствие в растворе с анонитом иона гидроксония приводило к разрушению цитратного комплекса, поэтому первоначально образующийся комплекс с высоким значением степени диссоциации разрушался и в растворе преобладали катионы Fe^{3+} и анионы лимонной кислоты $[(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})(\text{COO})_2]^{2-}$.

Изучение состава комплекса трехвалентного железа и лимонной кислоты проводили по построенным диаграммам оптическая плотность – состав раствора. На диаграмме, отражающей процесс комплексообразования в системе железо (III) – лимонная кислота – дистиллированная вода (рис.2), в точке максимума, когда процесс взаимодействия металла-комплексообразователя и лиганда протекал количественно, возможно определение его состава. Величина x , соответствующая максимуму кривой, была равна 0,5, что соответствовало соотношению комплексообразователя и лиганда в составе комплекса 1:1.

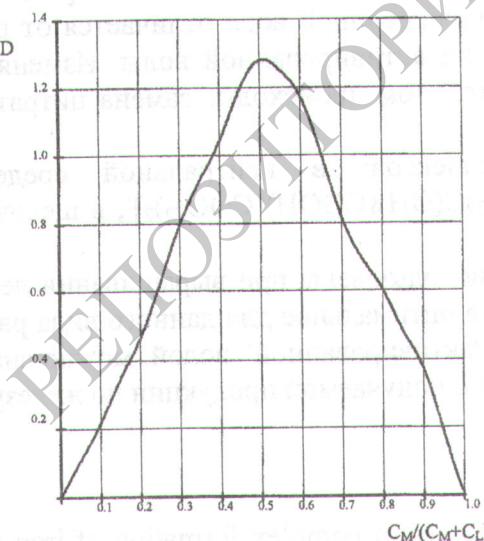


Рис.2. Зависимость оптической плотности раствора от его состава (растворитель – дистиллированная вода)

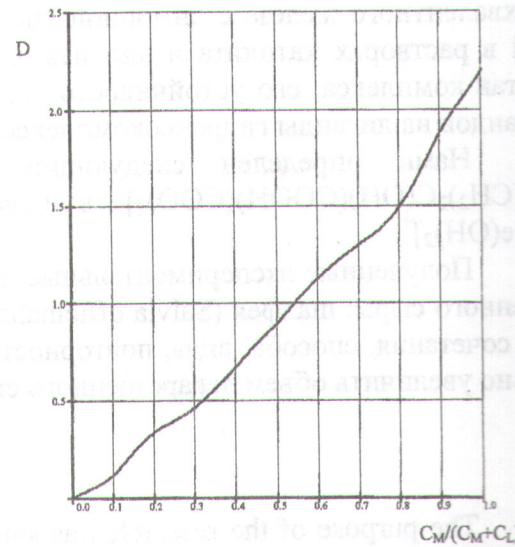


Рис.3. Зависимость оптической плотности раствора от его состава (растворитель – католит)

В нейтральной среде образовывался моногидроцитрат-ион железа (III) следующего состава: $[\text{Fe}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})(\text{COO})_2]^+$.

Использование в качестве растворителя католита приводило к изменению зависимости оптической плотности от состава раствора. На графике (рис. 3) отмечалась прямая зависимость, указывающая на образование прочного комплекса железа. Однако в силу отсутствия пика было невозможно определить его состав. Поэтому можно предположить, что в щелочной среде образовывался гидроксокомплекс железа (III) состава $[Fe(OH)_2]^+$.

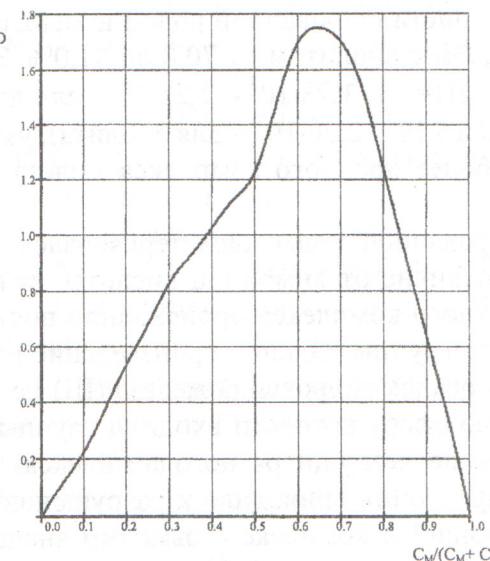


Рис.4. Зависимость оптической плотности раствора от его состава (растворитель – анолит)

Таким образом, в зависимости от величины pH в растворах образовывались комплексы различного состава: в нейтральной – $[ML]$, в щелочной – $[Fe(OH)_2]^+$, в кислой – малопрочное соединение состава $[ML_2]$.

Заключение

Результаты проведенных исследований показали, что процесс комплексообразования трехвалентного железа с лимонной кислотой в дистиллированной воде отличается от реакций в растворах католита и анолита электрохимически активированной воды. Изменяется состав комплекса, его устойчивость, а в случае с католитом происходит замена цитратных лигандов на лиганды гидроксокомплексов.

Нами определен следующий состав комплексов: в нейтральной среде – $[Fe(CH_2)_2C(OH)(COOH)(COO)_2]^+$, в кислой – $[Fe((CH_2)C(OH)(COOH)(COO)_2)]^-$, в щелочной – $[Fe(OH)_2]^+$.

Полученные экспериментальные данные были использованы при выращивании лекарственного сырья шалфея (*Salvia officinalis L.*). Подобрав оптимальное для данного вида растения сочетания, способа, вида, повторности обработки “активированной” водой, можно значительно увеличить объем лекарственного сырья и качество получаемой продукции по железу.

Abstract

The purpose of the research was studying the processes of complex formation of iron (III) with a citric acid depending on pH of the environment and definition of the structure of the formed complexes.

Литература

1. Войнар А. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека – М.: Наука, 1985. – 208 с.

2. Желиговская Н. Н., Черняев И.И. Химия комплексных соединений. – М.: Высшая школа, 1966. – 388 с.
 3. Бахир В.Н. Электрохимическая активация. – М.: Наука, 1992. – 175 с.
 4. Шлефер Г.А. Комплексообразование в растворах. – Л.: Химия, 1964. – 438 с.
 5. Бабко А.К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. – М.: Высшая школа, 1955. – 255 с.
 6. Бек М., Надьпал Ч. Исследование комплексообразования новейшими методами. – М.: Мир, 1989. – 413 с.
 7. Костромина Н.А., Кумак В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. – М.: Высшая школа, 1990. – 432 с.

Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины

Поступило 21.02.03