

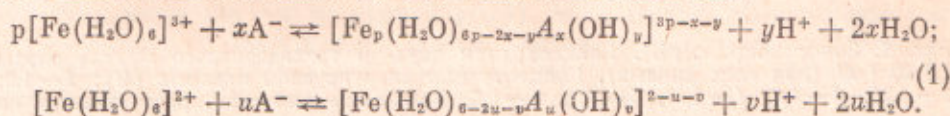
Академик Б. П. НИКОЛЬСКИЙ, В. В. ПАЛЬЧЕВСКИЙ, А. А. ПЕНДИН,
Е. Х. ТКАЧУК, С. Н. ИСАЕВА, Х. М. ЯКУБОВ

ДВУХЪЯДЕРНЫЕ ХЛОРАЦЕТАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Fe (III)

Комплексообразование железа с хлоруксусной кислотой изучено значительно меньше, чем комплексообразование с другими алифатическими кислотами. При высокой концентрации кислоты показано (¹⁻³) существование комплекса $[Fe_2A_2(OH)_2]^+$, где $A = ClCH_2COO^-$. Подобный комплекс, а также комплекс FeA^{2+} обнаружены Перреном (⁴) в растворах с низкой концентрацией кислоты и найдены их константы устойчивости $K_{FeA} = 1,26 \cdot 10^3$ и $\beta_{[Fe_2A_2(OH)_2]} = 1,58 \cdot 10^{41}$ при 20° и $I = 1$ ($NaClO_4$).

В настоящей работе изучалось комплексообразование в системе Fe^{3+} , Fe^{2+} — хлорацетат $-OH^-$ в растворителе $H_2O - HA$ при ионной силе $I = 1$ ($NaClO_4$) и температуре 25° методом окислительного потенциала (⁵). Установка и методика, а также очистка веществ, приготовление растворов и их анализ описаны в работах (⁶⁻⁸). Величина константы ионизации хлоруксусной кислоты при $I = 1$ ($NaClO_4$) и 25° , согласно нашим определениям, равна $(2,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$.

Реакции комплексообразования трех- и двухвалентного железа с бидентатным аддендом A^- в том случае, когда двухвалентное железо не образует многоядерного комплекса, могут быть записаны в виде:



Окислительный потенциал системы равен:

$$\varphi = \varphi^0 + \theta \lg \frac{C_0}{C_r} - \theta \lg \left(1 + \sum_{p=1}^m \sum_{x=0}^l \sum_{y=0}^k \beta_{pxy}^{1/p} [Fe_p(H_2O)_{6p-2x-y}A_x(OH)_y] \times \right. \\ \left. \times (OH)_y^{(p-1)/p} [A^-]^{x/p} [H^+]^{-y/p} \right) + \theta \lg \left(1 + \sum_{u=0}^n \sum_{v=0}^f \beta_{1uv} [A^-]^u [H^+]^{-v} \right), \quad (2)$$

где $x + y \leq 6p$, β_{pxy} и β_{1uv} — общие константы устойчивости окисленной и восстановленной форм комплексов и C_0 и C_r — соответственно брутто-концентрации трехвалентного и двухвалентного железа (в эквивалентах на литр).

Задача определения состава и устойчивости доминирующих в растворе комплексов сводится к определению во всем поле исследуемых составов раствора частных производных окислительного потенциала φ по независимым переменным pC_0 , pC_r , pH , pA :

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial pC_0} \right)_{pC_r, pC_{HA}, pH} = -\frac{\theta}{p}; \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial pC_r} \right)_{pC_0, pC_{HA}, pH} = \theta; \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial pH} \right)_{pA, pC_0, pC_r} = -\left(\frac{y}{p} - V \right) \theta; \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \text{pH}}\right)_{\text{pC}_{\text{HNA}}, \text{pC}_0, \text{pC}_r} = -\left(\frac{x+y}{p} - u + v\right) \theta; \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \text{pA}}\right)_{\text{pH}, \text{pC}_0, \text{pC}_r} = \left(\frac{x}{p} - u\right) \theta. \quad (7)$$

Изменение потенциала в зависимости от каждого из параметров (при постоянстве остальных) выражается кривой, состоящей, как правило, из линейных участков, тангенс угла наклона которых определяется соотношениями (3) — (7).

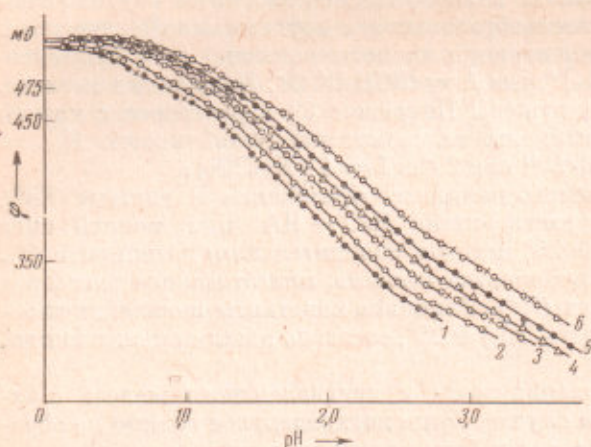


Рис. 1. Зависимость $\varphi(\text{pH})$. Концентрации двух- и трехвалентного железа равны $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (для всех кривых). Концентрация хлоруксусной кислоты (M): 1—1,6; 2—1,25; 3—1,0; 4—0,87; 5—0,7; 6—0,5. Крестики — значения, рассчитанные по уравнению (8)

Рис. 2. Зависимость $\varphi(\text{pC}_r, \text{pC}_0)$ при постоянных значениях pH и C_{HNA} . В скобках приведены значения наклонов прямых указанных зависимостей. Зависимость $\varphi(\text{pC}_r)$: 1— $\text{C}_{\text{HNA}} = 0,9$, $\text{pH} = 3,4$ (θ); 2— $\text{C}_{\text{HNA}} = 1,0 \text{ M}$, $\text{pH} 2,8$ (θ). Зависимость $\varphi(\text{pC}_0)$: 3— $\text{C}_{\text{HNA}} = 1,0 \text{ M}$, $\text{pH} 3,4$ ($-\frac{1}{2}\theta$); 4— $\text{C}_{\text{HNA}} = 1,0 \text{ M}$, $\text{pH} 2,8$ ($-\frac{1}{2}\theta$); 5— $\text{C}_{\text{HNA}} = 0,3 \text{ M}$, $\text{pH} 2,88$ ($-\frac{1}{2}\theta$); 6— $\text{C}_{\text{HNA}} = 1,0 \text{ M}$, $\text{pH} 1,7$ ($-\frac{1}{2}\theta$); 7— $\text{C}_{\text{HNA}} = 0,3 \text{ M}$, $\text{pH} 2,5$ ($-\frac{1}{2}\theta$); 8— $\text{C}_{\text{HNA}} = 1,0 \text{ M}$, $\text{pH} 1,05$ ($-\frac{1}{2}\theta$)

На рис. 1 приводятся экспериментально полученные кривые зависимости окислительного потенциала от pH раствора при условии $\text{pC}_0 = \text{pC}_r = \text{const}$ и $\text{pC}_{\text{HNA}} \approx \text{const}$. По аналогичным кривым в случае достаточно слабых кислот ($\text{pH} \ll \text{pK}$) можно определить, согласно (6), общее число аддендов (анион кислоты и OH^-), входящих в комплексные соединения, поскольку в этих условиях $\text{C}_A^- \ll \text{C}_{\text{HNA}}$ и, следовательно, $d\text{pOH} = d\text{pA}$ ($^{\circ}$). В исследуемой системе степень диссоциации хлоруксусной кислоты меняется от 0 до значений, близких 1, и концентрации ионов A^- и OH^- меняются непропорционально. В силу этой причины наклоны кривых, представленных на рис. 1, не определяются частной производной (6) и не позволяют установить общее число аддендов. Однако эти кривые используются для установления очередности образования комплексов и нахождения их констант устойчивости.

Состав комплексных соединений может быть найден по формулам (3) — (7) при совместном рассмотрении зависимостей от каждого из параметров (pH , pA , pC_0 , pC_r) при постоянстве всех остальных. На рис. 2 приводятся зависимости $\varphi(\text{pC}_r)$ и $\varphi(\text{pC}_0)$, полученные для растворов, состав которых соответствует серединам линейных участков кривых $\varphi(\text{pH})$

(рис. 1). Наклон прямых 1, 2, равный θ , указывает в соответствии с соотношением (4), что двухвалентное железо не образует многоядерных комплексов. Трехвалентное железо в интервале рН 0,5 ÷ 1,3 может образовать одноядерные комплексы, так как $\partial\varphi/\partial pC_0 = -\theta$ для прямой 8 (рис. 2), а в интервале рН 1,5 ÷ 3,8 — двухъядерные (наклоны прямых (3) — (7) $\partial\varphi/\partial pC_0 = -\theta/2$).

Кривые зависимости $\varphi(pA)$ при постоянстве рН и $pC_0 = pC_r$ (кривые 5, 6) и $\varphi(pH)$ при $pA = \text{const}$ и $pC_0 = pC_r = \text{const}$, представленные на рис. 3, прежде всего показывают, что в изученных условиях Fe(II) не образует комплексов, так как в противном случае должно бы происходить увеличение наклонов линейных участков, что не наблюдается. Наклоны кривых зависимости $\varphi(pA)$ позволяют установить число хлорацетатных ионов, а наклоны кривых $\varphi(pH)$ при $pA = \text{const}$ число OH^- -ионов, приходящихся на один ион трехвалентного железа. Нулевой наклон начальных линейных участков на обоих типах кривых в области $C_{A^-} = 0,0001 - 0,012$ (рН 0 ÷ 1,0) свидетельствует от отсутствию комплексообразования. Образование комплекса FeA^{2+} в области рН 0,5 ÷ 1,6 и $C_{A^-} = 0,012 - 0,045$ доказывается наличием линейного участка с наклоном $-\theta$ на кривой $\varphi(pA)$, что в соответствии с формулой (7) указывает на координацию одного хлорацетатного иона, и нулевым наклоном начального участка кривой $\varphi(pH)$ ($pA = \text{const}$). При дальнейшем увеличении рН образуются, как было показано выше, двухъядерные комплексы. Поскольку в области $C_{A^-} 0,045 \div 0,5$ и рН 1,2 ÷ 2,5 линейные участки кривых зависимости $\varphi(pA)$ и $\varphi(pH)$ имеют соответственно наклоны -2θ и 0, состав комплекса определяется как $[\text{Fe}_2\text{A}_4]^{2+}$. С увеличением C_{A^-} (0,5 ÷ 1,0) и рН (2,5 ÷ 3,5) линейные участки кривых имеют наклоны -2θ и $-\theta/2$, поэтому состав комплекса будет $[\text{Fe}_2\text{A}_4\text{OH}]^+$.

Анализ полученных зависимостей приводит к выводу, что образуются только комплексы трехвалентного железа составов $[\text{FeOH}]^{2+}$, $[\text{FeA}]^{2+}$, $[\text{Fe}_2\text{A}_4]^{2+}$, $[\text{Fe}_2\text{A}_4\text{OH}]^+$. Для этого случая уравнение (2) примет вид:

$$\varphi = \varphi^0 + \theta \lg \frac{C_0}{C_r} - \theta \lg \left(1 + \frac{K_{01}}{a_{\text{H}^+}} + K_{110}C_{A^-} + 2\beta_{240}^{1/2} [\text{Fe}_2\text{A}_4^{2+}]^{1/2} C_{A^-}^2 + 2\beta_{241}^{1/2} [\text{Fe}_2\text{A}_4\text{OH}^+]^{1/2} a_{\text{H}^+}^{-1/2} C_{A^-}^2 \right), \quad (8)$$

где K_{01} , K_{110} — ступенчатые константы устойчивости комплексов $[\text{FeOH}]^{2+}$, $[\text{FeA}]^{2+}$ и β_{240} , β_{241} — общие константы устойчивости комплексов $[\text{Fe}_2\text{A}_4]^{2+}$, $[\text{Fe}_2\text{A}_4\text{OH}]^+$.

Определение состава комплексов может быть осуществлено также путем рассмотрения зависимости φ от сложного переменного $Z \equiv g pA + h p\text{pOH}$ (¹⁰), где $g = x/p$ и $h = y/p$. Если величины g и h выбраны так, что удовлетворяют составу доминирующего комплекса, т. е. набору величин p , x и y , то указанная зависимость должна быть линейной, причём $d\varphi/dZ = 1$. На рис. 4 в качестве примера приводятся $\varphi(Z)$, рассчитанные по экспериментальным данным для общей концентрации хлоруксусной кислоты равной 0,87 M при трех различных предположениях.

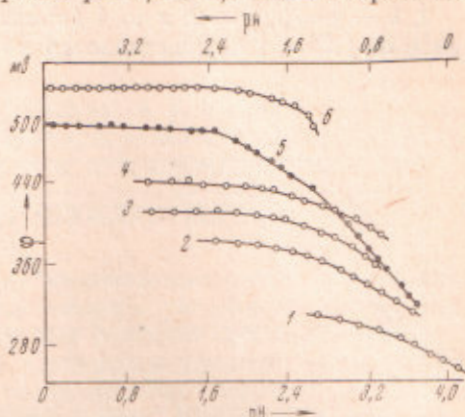


Рис. 3. Зависимость $\varphi(pA)$ при постоянных значениях рН и $pC_0 = pC_r = 1,0 \cdot 10^{-3} M$. 5 — рН 1,5 и 2,0 ($0, -\theta, -2\theta$). Зависимость $\varphi(pH)$ при постоянных значениях рА. 1 — $C_{A^-} = 1,167$; 2 — $C_{A^-} = 0,436$; 3 — $C_{A^-} = 0,202$; 4 — $C_{A^-} = 0,104$; 6 — $C_{A^-} = 0$ (кривая гидролиза Fe(III)) для $I = 1$ (NaClO_4) и 25°

1. $h = y = 0, p = 1, x = 1$ (кривая 3). В этом случае $d\varphi/dZ = 1$ и в области значений $Z/\theta = pA$ от 1,67 до 1,19 (рН 1,0 ÷ 1,5). Следовательно, в этой области доминирует комплекс $[\text{FeA}]^{2+}$.

2. $h = y = 0, p = 2, x = 4$ (кривая 2). В этом случае $Z = 2\theta pA$ и значение $d\varphi/dZ = 1$ осуществляется в области значений pA от 1,19 ÷ 0,54 (рН 1,5 ÷ 2,3). Следовательно, в этой области доминирует комплекс $[\text{Fe}_2\text{A}_4]^{2+}$.

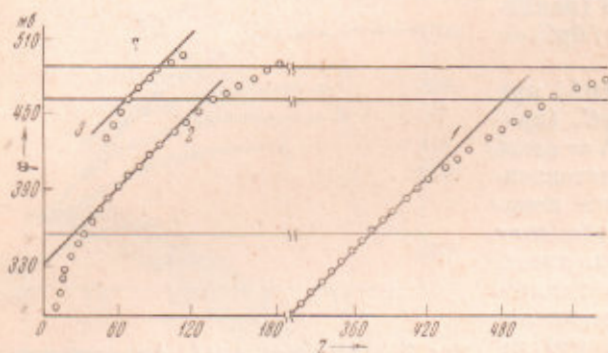


Рис. 4. Зависимость φ от $Z = g\theta pA + h\theta p\text{OH}$; горизонтальные прямые — границы доминирования по критическим $\varphi(\text{pH})$. 1 — $Z = 2\theta pA + \frac{1}{2}\theta p\text{OH}$; 2 — $Z = 2\theta pA$; 3 — $Z = \theta pA$

3. $y = 1, p = 2, x = 4$ (кривая 1). В этом случае $Z = 2\theta pA + \frac{1}{2}\theta p\text{OH}$ и значение $d\varphi/dZ = 1$ осуществляется в области значений pA от 0,54 ÷ 0,11 (рН 2,3 ÷ 3,5). Следовательно, в этой области доминирует комплекс $[\text{Fe}_2\text{O}_4 \cdot \text{OH}]^+$.

Таким образом, для трехвалентного железа при возрастании в растворе C_A^- и C_{OH^-} последовательно доминируют комплексы $[\text{FeA}]^{2+}$,

$[\text{Fe}_2\text{A}_4]^{2+}$ и $[\text{Fe}_2\text{A}_4\text{OH}]^+$ в соответствии с установленным выше.

Значения констант устойчивости рассчитываются из кривых $\varphi(\text{pH})$ с помощью уравнения (8). Найденные значения ступенчатых констант устойчивости комплексов FeA^{2+} , FeOH^{2+} и общих констант устойчивости комплексов $\text{Fe}_2\text{A}_4^{2+}$, $\text{Fe}_2\text{A}_4\text{OH}^+$ равны $(0,85 \pm 0,05) \cdot 10^2$, $(1,65 \pm 0,15) \cdot 10^{-2}$, $(0,9 \pm 0,06) \cdot 10^9$ и $(0,5 \pm 0,1) \cdot 10^7$ соответственно. С помощью найденных значений констант устойчивости комплексов был произведен теоретический расчет кривых $\varphi - \text{pH}$ по уравнению (8). Совпадение экспериментальных и теоретических значений окислительного потенциала с точностью до 1—2 мВ (см. рис. 1) свидетельствует о том, что значения констант устойчивости комплексных соединений определены с удовлетворительной точностью.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Таджикский государственный университет
им. В. И. Ленина
Душанбе

Поступило
30 VI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Weinland, O. Loebich, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 151, 273 (1926).
² W. D. Tredwell, W. Fisch, Helv. chim. acta, 13, 1219 (1930). ³ N. I. Naggar, F. E. E. Germann, J. phys. chem., 35, 3, 2210 (1931). ⁴ D. D. Perrin, J. Chem. Soc., 1959, 1710. ⁵ М. С. Захарьевский, В. В. Пальчевский, Сборн. Химия и термодинамика растворов, Л., 1964, стр. 184. ⁶ Х. М. Якубов, Применение оксидометрии к изучению комплексобразования, Душанбе, 1966. ⁷ Б. П. Никольский, М. С. Захарьевский, И. Н. Кузнецова, ЖНХ, 13, № 3, 738 (1968).
⁸ S. Ahrland, Acta chem. scand., 3, № 7, 783 (1949). ⁹ Б. П. Никольский, Г. С. Марков и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2687. ¹⁰ Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский и др., X Всесоюз. совещ. по химии компл. соед., тез., докл. Киев, 1969, стр. 33.