

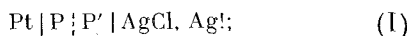
Академик Б. П. НИКОЛЬСКИЙ, В. В. ПАЛЬЧЕВСКИЙ, ФАН ТЫ БАНГ

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА В КИСЛЫХ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ

Согласно литературным данным (¹⁻⁷), трехвалентное железо образует сульфатные и, возможно, бисульфатные комплексы. Вопрос о составе и устойчивости этих комплексов, исключая FeSO_4^+ , остается нерешенным.

Исследование комплексообразования трехвалентного железа в кислых сульфатных растворах было осуществлено с помощью метода окислительного потенциала (⁸⁻¹⁰). Образование комплексов в растворе, содержащем двух- и трехвалентное железо, должно отразиться на величине окислительного потенциала системы, для оценки измерения которого применялись гальванические элементы (I) и (II):

а) для умеренно кислых растворов



б) для кислых растворов

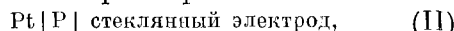
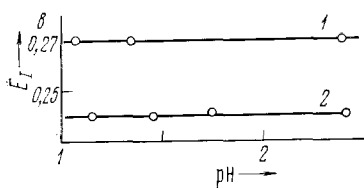
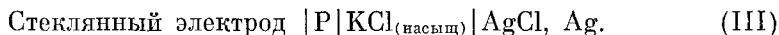


Рис. 1. Зависимость э.д.с. E_I элемента (I) от pH при постоянстве концентрации сульфатных ионов. 1 — $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,19$, 2 — $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,48$ г-ион/л



где $\text{P} \equiv \text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 (1,0 \cdot 10^{-4} \text{M})$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot (1,0 \cdot 10^{-4} \text{M})$, Na_2SO_4 , HClO_4 , NaClO_4 ; $\text{P}' \equiv \text{NaCl} (1,0 \cdot 10^{-3} \text{M})$, Na_2SO_4 , HClO_4 , NaClO_4 .

Элемент (I) рассматривается как элемент без переноса. Концентрация ионов водорода в растворе Р элемента (I) была определена путем графического сравнения потенциалов стеклянных электродов, погруженных в растворы Р и Р' (¹¹). Для нахождения концентрации ионов водорода раствора элемента (II) был использован гальванический элемент



При этом учитывалось изменение диффузионного потенциала на границе раствор Р — насыщенный раствор хлорида калия при замене Na^+ на H^+ .

Все реактивы очищались известными методами (¹²). Ионная сила растворов поддерживалась равной $(3 \pm 0,02)$ и была вычислена с помощью полученных нами значений константы $K_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ диссоциации серной кислоты (¹¹). Измерения производились при 25° в атмосфере очищенного углекислого газа.

Для установления состава комплексных соединений в кислых растворах были рассмотрены зависимости $E_I - \text{pH}$ при постоянстве pSO_4 (рис. 1) и $E_{II} - \text{pSO}_4$ при постоянстве pH (рис. 2). Первая из названных зависимостей выражается прямыми, параллельными оси абсцисс, что служит доказательством того, что при достаточно больших концентрациях сульфатных ионов не образуются бисульфатные, гидроксильные и смешанные гидроксосульфатные комплексы.

Зависимость $E_I - \text{pSO}_4$ (где $\text{pSO}_4 = -\lg[\text{SO}_4^{2-}]$) представляет собой довольно плавную кривую. Наклоны касательных, проведенных в точках кривых, по мере уменьшения pSO_4 повышаются, становятся равными и

($v = 2,3RT / F$) и больше. Наблюдаемый вид кривой этой зависимости, согласно теории метода окислительного потенциала, может быть объяснен образованием сначала комплекса FeSO_4^+ , а затем частичным переходом последнего в комплекс $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$, так как двухвалентное железо не образует сульфатных комплексов ⁽¹³⁾ и в исследуемых растворах, согласно

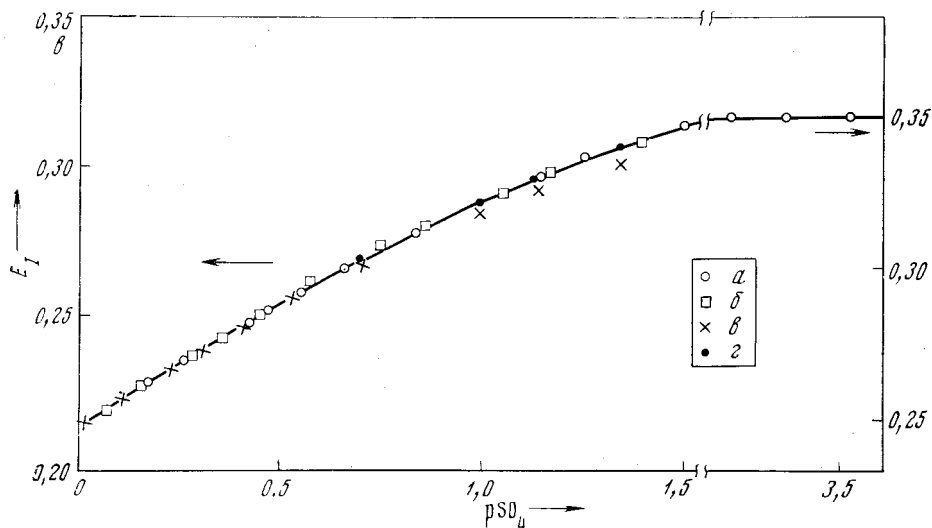


Рис. 2. Зависимость э.д.с. E_1 элемента (I) от $p\text{SO}_4$. а — $\text{pH} = 1,52$, б — $2,00$, в — $3,00$, г — $3,00$ (с коррекцией на гидролиз)

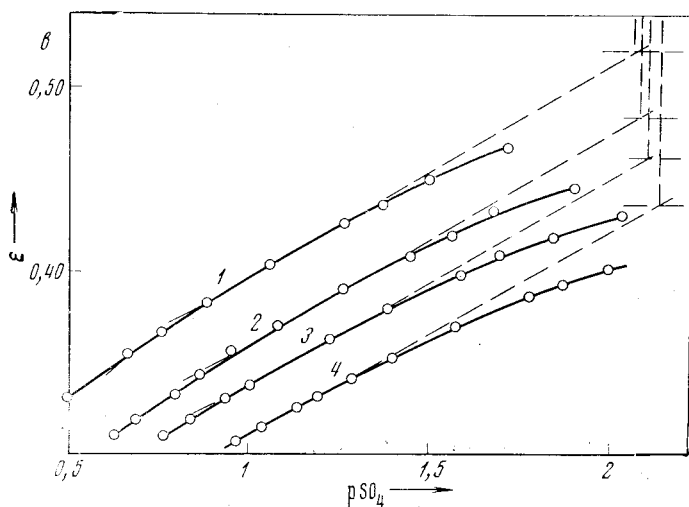
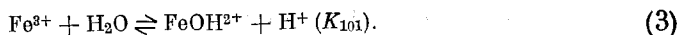
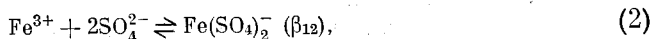
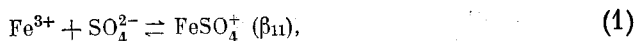


Рис. 3. Зависимость окислительного напряжения ε от $p\text{SO}_4$ при разных постоянных значениях pH : 1 — $1,00$; 2 — $0,70$; 3 — $0,52$, 4 — $0,30$

литературным и нашим данным, не идет полиядерное комплексобразование.

Реакции образования комплексов указанных составов, а также гидролиз трехвалентного железа в растворах с малой концентрацией сульфатных ионов представим уравнениями:



Уравнение э.д.с. E_I элемента (I) можно записать в виде:

$$E_I = E^0 - v \lg (1 + \beta_{11} [\text{SO}_4^{2-}] + \beta_{12} [\text{SO}_4^{2-}] + K_{101}/[\text{Fe}^{3+}]), \quad (4)$$

где E^0 — постоянная величина, которая найдена при условии отсутствия сульфата натрия в исследуемых растворах.

В том случае, когда концентрация сульфатных ионов достаточно большая, гидролиз подавлен, уравнение (4) может быть преобразовано к виду

$$Z = (10^{(E^0 - E_I)/v} - 1) \frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \beta_{11} + \beta_{12} [\text{SO}_4^{2-}]. \quad (5)$$

Решение системы уравнений (4) и графическое решение уравнения (5) дали следующие значения констант: $\beta_{11} = 85 \pm 8$ и $\beta_{12} = 130 \pm 20$.

Для выяснения вопроса о бисульфатном комплексообразовании трехвалентного железа была рассмотрена зависимость окислительного напряжения ε , равного э.д.с. элемента (II), от pSO_4 в условиях постоянства других концентрационных параметров системы. Участок с нулевым наклоном на кривых $\varepsilon - \text{pSO}_4$ (на рис. 3) отвечает значениям окислительного напряжения в растворах, не содержащих сульфатных и бисульфатных ионов. Ход кривых $\varepsilon - \text{pSO}_4$ почти аналогичен ходу кривых $E_I - \text{pSO}_4$ для умеренно кислых растворов (рис. 2). По мере уменьшения pSO_4 намечается формирование линейного участка с наклоном v , который вскоре изгибается, что отражает тенденцию к образованию линейного участка с наклоном $2v$. Это свидетельствует в пользу того, что в кислых растворах образуются комплексы, содержащие один и два иона SO_4^{2-} .

Если бы в растворах существовали только сульфатные комплексы FeSO_4^+ и $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$, то касательные с одним и тем же наклоном (например v) ко всем этим кривым при разных значениях pH должны были бы пересечь горизонтальные участки в точках, имеющих одну и ту же абсциссу. Поскольку точки этих пересечений сдвигаются вправо с повышением концентрации ионов водорода, т. е. с повышением концентрации бисульфатных ионов, то этот сдвиг по теории метода окислительного потенциала отражает образование комплекса трехвалентного железа с бисульфатными ионами.

Бисульфатный комплекс, вероятно, образуется прямым присоединением бисульфатного иона к трехвалентному железу:



В соответствии с тем, что в растворах протекают процессы (1), (2) и (6), уравнение окислительного напряжения при постоянстве pH можно выразить в виде

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - v \lg (1 + \beta_{11} [\text{SO}_4^{2-}] + \beta_{12} [\text{SO}_4^{2-}] + \beta_{1101} [\text{HSO}_4^-]), \quad (7)$$

где ε^0 — постоянная величина.

$$\beta_{1101} = [\text{FeHSO}_4^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] [\text{HSO}_4^-].$$

Определив изменения окислительного напряжения $\Delta\varepsilon$ ($\Delta\varepsilon = \varepsilon^0 - \varepsilon$) можно вычислить константы устойчивости комплексов. Оказалось, что константа устойчивости β_{1101} мала и равна $1,0 \pm 0,5$. Полученные значения констант β_{11} , β_{12} практически не отличаются от их значений в умеренно кислых растворах.

Большое различие между комплексообразующими способностями сульфатных и бисульфатных ионов не является неожиданным. Оно согласует-

ся с эмпирическим правилом, в соответствии с которым прочность дативной связи и, следовательно, прочность комплексных соединений тем больше, чем больше родство к протону лиганда — аниона, сопряженного с данной кислотой.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
26 IX 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. A. Whiteker, N. Davidson, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3081 (1953). ² M. W. Lister, D. E. Rivington, Canad. J. Chem., **33**, 1591 (1955). ³ G. G. Davis, W. Mac, F. Smith, Canad. J. Chem., **40**, 1836 (1962). ⁴ R. L. S. Willis, Trans. Farad. Soc., **59**, 1315 (1963). ⁵ B. N. Mattoo, Zs. phys. Chem., **19**, 3—4, 156 (1959). ⁶ R. Broszkiewicz, S. Minc, Nukleonika, **7**, 251 (1962). ⁷ О. Е. Звягинцев, С. Б. Ляхманов, ЖНХ, **14**, 1822 (1969). ⁸ Б. П. Никольский, В кн. Термодинамика и строение растворов, Изд. АН СССР, 1959, стр. 122. ⁹ М. С. Захарьевский, В. В. Пальчевский, в сборн. Химия и термодинамика растворов, Л., 1964. ¹⁰ В. Б. Пальчевский, Х. М. Якубов, в сборн. Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах, 1972, стр. 5. ¹¹ В. В. Пальчевский, Фан Ты Банг, Вестн. Ленингр. унив., № 10, 144 (1972). ¹² Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов, Чистые химические реактивы, М.—Л., 1951. ¹³ M. Ehrenfreund, J. L. Leibenguth, Bull. Soc. Chem. France, 1970, 2498.