

З. Г. ГАЛАНЕЦЬ

ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЙ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ІОНІВ МІДІ З ІОНАМИ ЛИМОННОЇ КИСЛОТИ *

Комплексні сполуки іонів лимонної кислоти з металкатіонами застосовуються в аналітичній хімії і технології для відокремлення близьких за властивостями катіонів і їх очистки.

Склад і стійкість лимоннокислих комплексів залежить від рН середовища.

Лимоннокислі комплекси міді вивчалися рядом авторів (1—5). П. К. Мігаль і А. Я. Сичов (4) досліджували ці комплекси методами електропровідності, фотометричним, вимірювання рН і методом потенціометричного титрування і прийшли до висновку, що в не дуже кислому середовищі утворюється комплексний іон $\text{CuC}_6\text{H}_5\text{O}_7^-$, а в лужному середовищі — $\text{CuC}_6\text{H}_4\text{O}_7^{2-}$, логарифм константи стійкості якого дорівнює 13,22.

О. Д. Талалаєва і А. С. Тихонов (5) вивчали лимоннокислі комплекси фотометрично, методом розчинності і візуальним титруванням.

Ці автори вважають, що при рН 2—3 в розчині існують іони $\text{CuH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^+$, при рН 3—5 іони $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)(\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7)]^-$ з константою нестійкості $1 \cdot 10^{-4}$, при рН 7—11,5 іони $\text{CuOHC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$ з константою нестійкості $4,5 \cdot 10^{-17}$, а при рН більше 12 $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{6-}$ з константою нестійкості $1,7 \cdot 10^{-19}$.

Р. Дас, Р. Паттанайк, С. Пані (2) вивчали комплексоутворення між іонами Cu^{2+} і лимонною кислотою методом вимірювання рН і кондуктометричного титрування і знайшли, що при малих значеннях рН утворюється комплекс $\text{CuHC}_6\text{H}_5\text{O}_7$. При рН > 3,3 утворюється $\text{CuC}_6\text{H}_5\text{O}_7^-$, а при високих значеннях рН — $\text{CuC}_6\text{H}_4\text{O}_7^{2-}$.

Як видно з наведених літературних даних, різні автори дають різний склад цитратних сполук міді.

Метою нашої роботи було дослідження складу і стійкості лимоннокислих комплексів міді в залежності від рН середовища полярографічним методом.

Ми користувалися полярографом заводу «Геоприборцветмет». Характеристика капіляра $m^{2/3}t^{1/6} = 1,29 \text{ мг.}^{2/3} \text{ сек.}^{-1/2}$. Як електрод порівняння вживався насичений каломелевий електрод. Досліди проводилися при температурі $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Кисень видалявся пропусканням електролітичного водню протягом 35 хв. Максимуми усували 0,1-проц. розчином декстрину. Для створення фону застосовували розчин азотнокислого натрію, який приливали в такий кількості, щоб іонна сила полярографова-

* Науковий керівник — доц. В. К. Золотухін.

ного розчину дорівнювала двом. Потенціал півхвилі відновлення міді на фоні 1 М розчину NaNO_3 дорівнює $+0,02$ в.

Введення в розчин солі міді іонів лимонної кислоти зміщує потенціал півхвилі в сторону від'ємних значень. Величина потенціалу півхвилі не змінюється з часом. Концентрація $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в усіх досліджуваних розчинах була постійною і дорівнювала $3,0 \cdot 10^{-2}$ мол/л. Загальна концентрація лимонної кислоти змінювалась від 0,02 до 0,32 мол/л. До досліджуваних розчинів приливали розчин КОН до потрібного значення рН, який визначався скляним електродом на потенціометрі ЛП-5.

У кислому середовищі, тобто при рН нижче 7, в розчині можуть існувати такі форми лимонної кислоти: $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^-$, $\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$. Концентрація кожної форми залежить від загальної концентрації цитрату і від рН середовища і розраховувалась за формулами, виведеними з констант іонізації лимонної кислоти (5).

Число іонів аденда визначали на основі графіка залежності $E_{1/2}$ від $\lg C$. Згідно з рівнянням прямої $E_{1/2} = \frac{0,059}{n} p \lg C$ тангенс кута нахилу для двовалентних катіонів при $p=1$ повинен дорівнювати 0,029, при $p=2$ 0,059 і т. д.

Тангенс кута нахилу прямої для рН 4,0; 5,0; 10,0 дорівнює відповідно 0,032; 0,031; 0,035. Отже, кількість іонів аденда в усіх трьох випадках дорівнює одиниці.

Константу нестійкості комплексної сполуки розраховували за формулою:

$$\lg K = \frac{\Delta E_{1/2} \cdot n}{0,059} + p \lg C,$$

де: $\Delta E_{1/2}$ — різниця потенціалів півхвилі відновлення комплексного і простого іонів металу,

n — кількість електронів, що беруть участь у відновленні,

p — кількість іонів аденда.

C — концентрація іонів аденда.

Нами досліджувались також цитратно-мідні розчини при рН 7. У цих розчинах спостерігається значне зміщення потенціалу півхвилі відновлення міді в сторону від'ємних значень у порівнянні з величиною потенціалу півхвилі відновлення міді з простого іона. Величина зміщення майже такого порядку як при рН 10,0. Але розрахунок координаційного числа і константи нестійкості затруднений, тому що нема достатньої сходимості результатів; на графіку залежності $E_{1/2}$ від $\lg C$ спостерігається розсіювання точок. Можна допустити, що тут відбувається перехід одного виду комплексів в другий.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Результати полярографічного дослідження лимоннокислих сполук міді показують, що в кислому середовищі утворюються комплекси, які складаються з одного іона міді і одного іона лимонної кислоти. Це співпадає з більшістю результатів, одержаних іншими авторами при дослідженні цитратів міді.

З таблиці 2 видно, що константи нестійкості цитратних комплексів міді, які утворюються в розчині при рН 4,0 і при рН 5,0, відрізняються між собою тільки на один порядок, а від константи нестійкості сполук, що

утворюються при рН 10,0 відрізняються на 9—10 порядків. При рН 4,0 лимоннокислого розчину в ньому існують іони $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^-$ (55%) і іони $\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$ (40%). В розчині з рН 5,0 переважають іони $\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$ (77%) і при рН 10,0 існують практично тільки іони $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$.

Виходячи з того, що при титруванні суміші солі міді і лимонної кислоти в еквімолярних кількостях їдким лугом витрачається чотири еквіваленти лугу, деякі дослідники (2,4) вважають, що при цьому титрується іон водню гідроксильної групи цитрат-іона і що в нейтральній і лужній областях домінуючим процесом є реакція:



Інші вчені (5) вважають, що луг витрачається на утворення іонів CuOH^+ і що в нейтральному і лужному середовищах утворюється $\text{CuONC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$.

При комплексоутворенні має місце зміщення потенціалу півхвилі відновлення міді з комплексного іона із зміною концентрації аденда, що й лежить в основі полярографічного визначення складу і стійкості комплексів.

Іон $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ помітно не дисоціює за рівнянням



у нейтральному і слаболужному середовищі (константа іонізації гідроксильної групи лимонної кислоти $K_4 = 2,5 \cdot 10^{-12}$) (4).

Якщо іони Cu^{2+} збільшують ступінь дисоціації водню гідроксильної групи цитрат-іонів (4), то тільки тих іонів, з якими вони вступають в реакцію; решта іонів $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ залишаються без зміни. Тому зміщення

Таблиця 1

Середні результати вимірювань потенціалів півхвилі відновлення міді з лимоннокислого комплексу при різних значеннях рН

Концентрація лимонної кислоти мол./л.	рН=4,0		рН=5,0		рН=10,0	
	$[\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^-]$ мол./л.	$E_{1/2^6}$	$[\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}]$ мол./л.	$E_{1/2^6}$	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}]$ мол./л.	$E_{1/2^6}$
0,020	0,011	— 0,081	0,016	— 0,123	0,020	— 0,403
0,040	0,022	— 0,090	0,031	— 0,131	0,040	— 0,411
0,080	0,044	— 0,102	0,062	— 0,141	0,080	— 0,421
0,160	0,088	— 0,112	0,124	— 0,157	0,160	— 0,427
0,320	0,176	— 0,123	0,248	— 0,165	0,320	— 0,437

$E_{1/2}$ при дальшому збільшенні концентрації $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ при рН 10,0 (табл. 1) підтверджує, що реакція комплексоутворення іонів міді йде з іонами $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$, а не з іонами $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7^{4-}$. Тут слід зазначити, що за даними потенціометричного рН-титрування цитратно-мідних сумішей лугом добавка одного еквіваленту лугу підвищує рН від 5 до 7 і супроводжується далі різким стрибком до рН більше 10. Із сказаного вище зрозуміло, що в нейтральному і слаболужному середовищах утворюється не $\text{CuC}_6\text{H}_4\text{O}_7^{2-}$, а $\text{CuONC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$, константа нестійкості якого

$$K = \frac{[\text{CuOH}^+][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}]}{[\text{CuOH}\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]} = 1 \cdot 10^{-16}$$
. Ця величина не дуже відрізняється від величини $K_{\text{нейстійк. CuC}_6\text{H}_4\text{O}_7^{2-}}$, знайденої іншими методами і оціненої в $1 \cdot 10^{-13,22}$ і $1 \cdot 10^{-14}$ (4).

Як нами вказано вище, величина $E_{1/2}$ для цитратно-мідних розчинів з рН 7 приблизно такого ж порядку, як для розчинів з рН 10. Це свідчить про те, що утворення сполук $\text{CuOH}\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$ відбувається вже в нейтральному середовищі (концентрація іонів $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ в розчині 94%).

При рН 4,0 в лимоннокислому розчині існує 55% $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^-$ і 40% $\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$ іонів, тому при цьому значенні рН в цитратно-мідному розчині, очевидно, існує суміш $\text{CuH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^+$ і $\text{CuHC}_6\text{H}_5\text{O}_7$. В розчині з рН 5,0 переважають іони $\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$, тому тут в основному утворюється комплекс $\text{CuHC}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Константи нестійкості комплексів, розраховані за концентраціями домінуючих при рН 4 і 5 іонних форм лимонної кислоти, відрізняються дещо більше, як на один порядок (табл. 2).

Результати обчислення констант нестійкості

Таблиця 2

рН=4,0			рН=5,0			рН=10,0		
$\lg[\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^-]$	$\Delta E_{1/2}$ в	$K \cdot 10^6$	$\lg[\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}]$	$\Delta E_{1/2}$ в	$K \cdot 10^7$	$\lg[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}]$	$\Delta E_{1/2}$ в	$K \cdot 10^{16}$
-1,9586	-0,101	4,1	-1,7959	-0,143	2,2	-1,6990	-0,423	0,9
-1,6576	-0,110	4,1	-1,5087	-0,151	2,4	-1,3979	-0,431	1,0
-1,3565	-0,122	3,2	-1,2076	-0,161	2,2	-1,0969	-0,441	0,9
-1,0555	-0,132	3,0	-0,9066	-0,177	1,3	-0,7959	-0,447	1,1
-0,7545	-0,143	2,5	-0,6058	-0,185	1,3	-0,4949	-0,457	1,0
		3,4			1,9			1,0

Тому можна вважати, що константи нестійкості $\text{CuH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^+$ і $\text{CuHC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ відрізняються між собою на один порядок і що вони є величинами порядку 10^{-6} , 10^{-7} .

ВИСНОВКИ

1. Проведено дослідження лимоннокислих сполук міді в розчинах з рН 4, 5, 7, 10 полярографічним методом.

2. Показано, що в розчинах з рН 4, 5, 10 утворюються сполуки, які складаються з одного іона міді і одного іона лимонної кислоти.

3. На основі аналізу одержаного експериментального матеріалу і літературних даних запропоновані формули цитратних комплексних сполук міді, які утворюються в розчинах з рН 4, 5, 10.

4. Константа нестійкості $\text{CuOH}\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$ дорівнює $1 \cdot 10^{-16}$, а константи нестійкості $\text{CuH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^+$ і $\text{CuHC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ мають величини порядку 10^{-6} і 10^{-7} відповідно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bobtelsky M. a Jordan J., J. Am. Chem. Soc. 67, 10, 1824, 1945.
2. Das R., Pattanaik R. K., Pani S., J. Indian Chem. Soc. 37, 1, 59—68, 1960.
3. Lefebvre Jean. J. chim.-phys et phys.-chim. biol., 54, 7—8, 581—600, 1957.
4. Мигаль П. К., Сычев А. Я. Журн. неорг. химии, 3, 309—324, 1958.
5. Талалаева О. Д., Тихонов А. С. ЖОХ, 23, 2067, 1953.

З. Г. ГАЛАНЕЦ

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ МЕДИ
С ИОНАМИ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

Резюме

В представленной статье приведены результаты исследования лимоннокислых соединений меди в растворах с рН 4, 5, 7, 10 полярографическим методом.

В растворах с рН 4, 5, 10 образуются комплексные лимоннокислые соединения меди, состоящие из одного иона меди и одного иона лимонной кислоты. Рассчитаны константы нестойкости этих комплексов и предложены возможные их формулы.