

УДК 542.8

Е.Н. Аликина, О.Ю. Александрова, П.М. Староверова, Э.С. Заплатаина

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ЖЕЛЕЗО (III) – САЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – ДИФЕНИЛГУАНИДИН В ВОДНО-АЦЕТОНОВЫХ И ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Исследовано комплексообразование ионов железа (III) с салициловой кислотой и дифенилгуанидином в водно-органических растворах. Найдены оптимальные условия спектрофотометрического определения железа. Различными методами установлены соотношения компонентов в комплексных соединениях.

Ключевые слова: салициловая кислота; дифенилгуанидин; комплексные соединения железа (III); водно-органические растворы.

E.N. Alikina, O.Yu. Aleksandrova, P.M. Staroverova, E.S. Zaplatina

Perm State University, Perm, Russia

THE INVESTIGATION OF COMPLEXATION IN THE SYSTEM IRON (III) – SALYCILIC ACID – DIPHENYLGUANIDINE IN WATER-ACETONE AND WATER-ETHANOL SOLUTIONS BY SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

The complexation of iron (III) with salicylic acid and diphenylguanidine in an aqueous-organic solutions was investigated. The optimal conditions for the spectrophotometric determination of iron were found. The ratio of components in complex compounds were defined by various methods.

Keywords: salicylic acid; diphenylguanidine; complex compounds of iron (III); aqueous-organic solutions.

Введение

Комплексообразование ионов железа с салициловой (СК) или сульфосалициловой кислотой (ССК) в водных растворах было исследовано ранее и очень подробно [1, 2]. Как известно, комплексные соединения ионов железа с данными кислотами используются в практике химического анализа, а именно в титриметрическом и спектрофотометрическом методах анализа.

В нейтральных водных растворах СК реагирует с ионами железа (III) с образованием трех различно окрашенных комплексных соединений, поэтому кислоту применяют для качественного или количественного фотометрического анализа. В зависимости от кислотности и концентрации реагента образуются внутрикомплексные соединения состава 1:1, 1:2 или 1:3, которые в большинстве случаев содержат еще сольватационные молекулы растворителя или другие монодентатные комплексообразующие лиганды [2].

Сульфосалициловая кислота реагирует с ионами железа аналогично, однако, салициловая кислота менее растворима в водных растворах [2, 3]. Это обстоятельство способствует более эффективному растворению и экстрагированию таких комплексных ионов в органические растворители.

Однако использование комплексных соединений железа с салициловой или сульфосалициловой кислотами в спектрофотометрии ограничено вследствие их недостаточно интенсивной окраски и низкой устойчивости комплекса [4]. Для повышения устойчивости нами предложено ввести в систему третий компонент – органическое основание. Комплексные соединения железа (III) с дифенилгуанидином не исследованы, но известно, что железо может участвовать в комплексообразовании с N-содержащими органиче-

скими соединениями [1]. Из-за низкой растворимости ДФГ в водном растворе комплексообразование исследовали в водно-органических растворах: вода – ацетон и вода – этиловый спирт.

Экспериментальная часть

Комплексообразование ионов железа (III) с салициловой кислотой и дифенилгуанидином изучали в водно-ацетоновых и водно-этанольных растворах.

Раствор хлорида железа (III) с концентрацией 0,1 моль/л готовили растворением навески $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде. Точную концентрацию устанавливали комплексонометрически [5]. Растворы салициловой кислоты и дифенилгуанидина с концентрацией 0,1 моль/л готовили растворением точных навесок в ацетоне или в этиловом спирте (96 мас. %). Их точные концентрации устанавливали методом кислотно-основного потенциометрического титрования с комбинированным стеклянным электродом [6]. Растворы с меньшей концентрацией готовили методом последовательного разбавления.

Комплексообразование исследовали при различных значениях pH раствора. В качестве буферных растворов (БР) использовали аммиачно-ацетатные растворы, которые готовили растворением в дистиллированной воде необходимых количеств уксусной кислоты (80 мас. %) и аммиака (15 мас. %). Значение pH буферных растворов проверяли на иономере ИПЛ-101 с комбинированным стеклянным электродом.

При изучении влияния различных факторов на комплексообразование железа с салициловой кислотой в мерные колбы на 25 мл помещали необходимое количество водного раствора хлорида железа, ацетоновых или спиртовых

растворов салициловой кислоты и (ФР) составлял 25 мл. дифенилгуанидина, водного буферного раствора, доводили до метки используемым органическим растворителем (ацетоном или этиловым спиртом), перемешивали, выстаивали растворы в течение 3 мин. и фотометрировали на спектрофотометре СФ-2000.

Соотношение компонентов в образующихся комплексных соединениях устанавливали методами насыщения, прямой линии (Асмуса), изомолярных серий, сдвига равновесия, логарифмическим методом (Бента-Френча). Во всех случаях объем фотометрируемого раствора

Результаты и обсуждение

Исследованы спектры поглощения водно-этанольного и водно-ацетонового растворов комплексов Fe (III) и СК при различных значениях pH. На рис. 1 представлены спектры светопоглощения комплексов Fe (III) и СК в водно-ацетоновом растворе при значениях pH 2,41; 3,37 и 4,64. Как видно из рис. 1, максимальное светопоглощение наблюдается при pH 2,41 и $\lambda = 530$ нм.

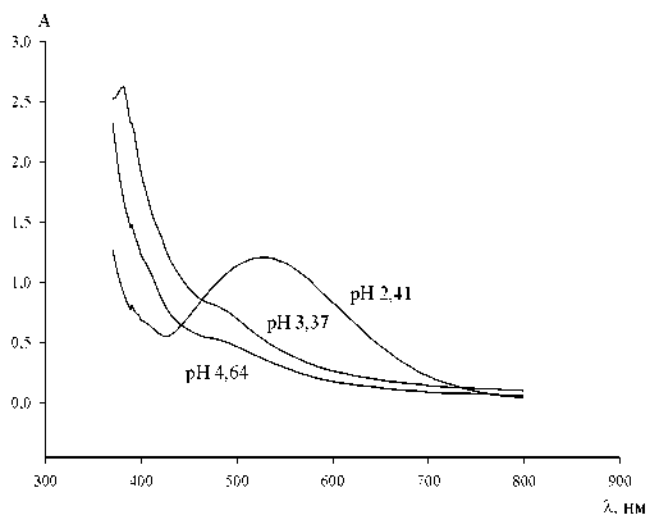


Рис. 1. Спектры поглощения водно-ацетоновых растворов комплексов Fe (III) и СК при различных значениях pH среды (СФ-2000. $C_{Fe} = 0,0020$ моль/л, $C_{СК} = 0,0020$ моль/л, $V_{EP} = 5,0$ мл, $V_{ФР} = 25,0$ мл, $l = 1$ см)

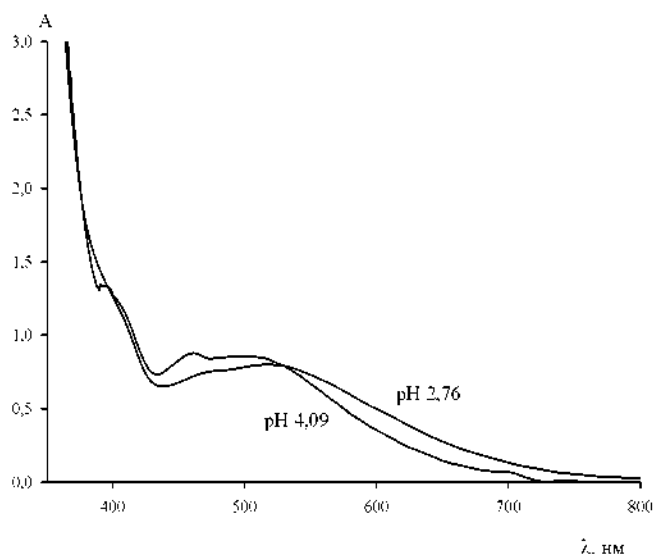


Рис. 2. Спектры поглощения водно-этанольных растворов комплексов Fe (III) и СК при различных значениях pH среды ($C_{Fe} = 0,01$ моль/л, $C_{СК} = 0,01$ моль/л, $V_{EP} = 5$ мл)

Спектры водно-этанольных растворов комплексов Fe и СК представлены на рис. 2. Максимальное значение светопоглощения наблюдается при $\lambda = 520$ нм и pH = 2,76.

Кроме того, изучено влияние количества БР на комплексообразование железа (III) и СК. Объем буферного раствора изменяли от 0,5 до 5,0 мл. По данным, представленным в табл. 1, видно, что для водно-ацетоновых растворов оптимальный объем буферного раствора составляет 2,0 мл, для водно-этанольных растворов – 1,0 мл.

Такую зависимость можно объяснить конкурирующим процессом комплексообразования между железом и компонентами БР,

а именно уксусной кислотой. Ионы железа (III) образуют достаточно прочные комплексы с ацетат-ионами:

$$(\beta(Fe(OOCCH_3)^{2+}) = 1,6 \cdot 10^{-3};$$

$$\beta(Fe(OOCCH_3)_2^-) = 1,3 \cdot 10^{-6};$$

$$\beta(Fe(OOCCH_3)_3) = 2,0 \cdot 10^{-8}) [4].$$

Вследствие того, что ацетатные комплексы железа окрашены в темно-оранжевый цвет, происходит заметное уменьшение оптической плотности растворов в данной области спектра.

Таблица 1

Зависимость комплексообразования между Fe (III) и СК от объема буферного раствора (СФ-2000, $V_{ФР} = 25,0$ мл, $C_{Fe} = 0,0020$ моль/л, $C_{СК} = 0,0020$ моль/л)

| Водно-этанольный раствор (pH 2,76, $\lambda = 520$ нм; l = 0,1 см) | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $V_{БР}$, мл | 0,5 | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 4,0 | 5,0 |
| A | 0,715 | 0,774 | 0,512 | 0,415 | 0,258 | 0,209 |
| Водно-ацетоновый раствор (pH 2,41, $\lambda = 530$ нм; l = 1,0 см) | | | | | | |
| $V_{БР}$, мл | 0,5 | 1,0 | 2,0 | 0 | 4,0 | 5,0 |
| A | 0,870 | 1,337 | 1,458 | 1,263 | 1,084 | 1,075 |

Другие кислые буферные растворы, не содержащие ацетат-ионы, не подходят для изучения комплексообразования вследствие того, что образуют с ионами железа малорастворимые соединения.

Влияние количества СК на комплексообразование в водно-ацетоновом растворе исследовали при оптимальном значении pH (2,41) и количестве БР (2,0 мл). Было выяснено, что оптимальной концентрацией СК в водно-ацетоновом растворе является 0,010 моль/л.

На рис. 3 представлена зависимость

оптической плотности от концентрации СК. Можно увидеть, что оптимальной концентрацией СК является 0,010–0,012 моль/л. Следует отметить, что для комплексообразования необходима большая концентрация СК, чем это предполагается по стехиометрическому составу комплекса. Это, предположительно, может быть связано со сравнительно небольшой устойчивостью комплексного соединения. Кроме того, по данным рис. 3 видно, что в водно-этанольном растворе комплексное соединение является более устойчивым.

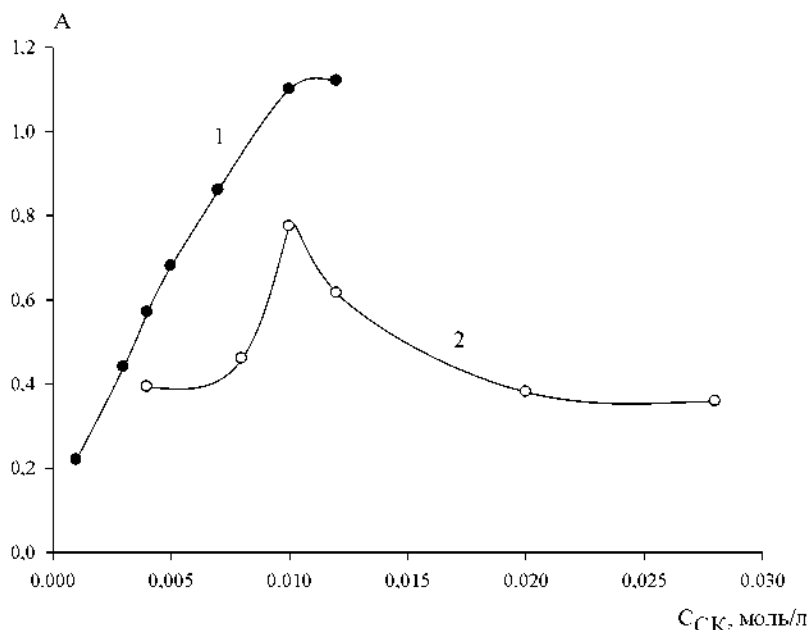


Рис. 3. Зависимость комплексообразования между Fe (III) и СК от концентрации СК.
 1 – водно-ацетоновый раствор ($\lambda = 530$ нм; $l = 1,0$ см, pH 2,41, $V_{BP} = 2,0$ мл)
 2 – водно-этанольный раствор ($\lambda = 520$ нм; $l = 0,1$ см, pH 2,76, $V_{BP} = 1,0$ мл);
 (СФ-2000, $V_{ФР} = 25,0$ мл, $C_{Fe} = 0,0010$ моль/л)

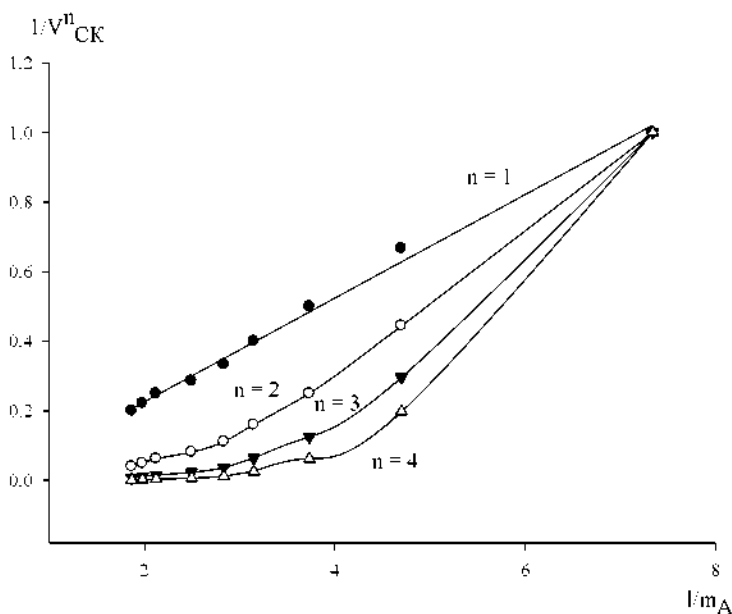


Рис. 4. Графическое определение стехиометрического коэффициента n по методу Асмуса
 (СФ-2000, $V_{ФР} = 25,0$ мл, $C_{Fe} = 0,0010$ моль/л, pH = 2,41, $V_{BP} = 2,0$ мл, $\lambda = 530$ нм, $l = 1$ см)

Для определения стехиометрического отношения реагирующих компонентов Fe (III) и СК в водно-ацетоновых растворах использовали метод Асмуса (рис. 4), метод Бента-Френча и метод сдвига равновесия.

В соответствии с данными рис. 4 можно сделать вывод, что стехиометрическое отношение

компонентов Fe:СК в изучаемом комплексе составляет 1:1 ($n = 1$). Таким образом, и в водных, и в водно-ацетоновых растворах в кислой среде (pH 2,41) образуется моносалицилатный комплекс железа.

После исследования процессов взаимодействия железа с салициловой кислотой

в водно-органических растворах было исследовано влияние органического основания на комплексообразование. В качестве основания был выбран дифенилгуанидин. По приведенным спектрам (рис. 5 и 6) самого дифенилгуанидина и

его смеси с ионами железа видно, что в системе Fe (III) – ДФГ происходит комплексообразование, так как наблюдается bathochromный сдвиг ($\Delta\lambda = 130$ нм) и гиперхромный эффект ($\Delta A \approx 2,5$).

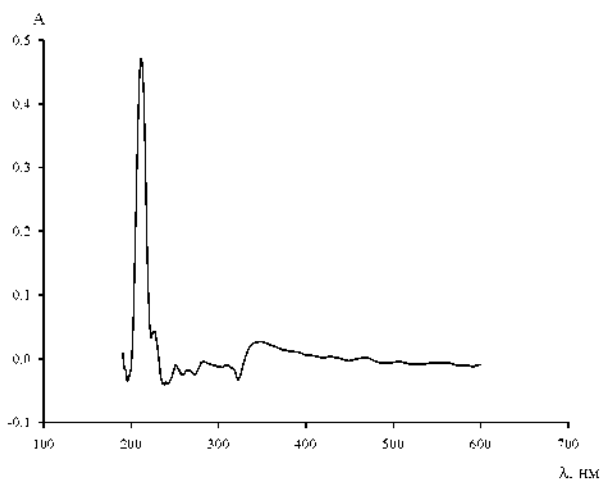


Рис. 5. Спектр водно-ацетонового раствора ДФГ ($C_{ДФГ} = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, СФ-2000, рН = 2,41, $V_{БР} = 2,0$ мл, $l = 1$ см)

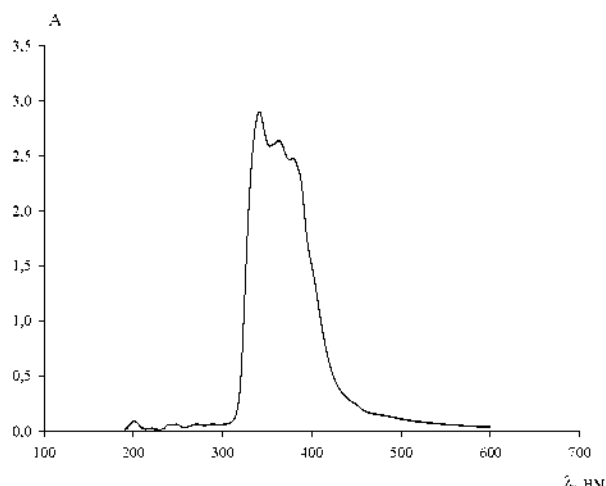


Рис. 6. Спектр водно-ацетонового раствора комплекса Fe (III) с ДФГ ($C_{Fe} = C_{ДФГ} = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, СФ-2000, рН = 2,41, $V_{БР} = 2,0$ мл, $l = 1$ см)

Исследован спектр поглощения водно-ацетонового раствора комплекса в системе Fe (III) – СК – ДФГ при значении рН 2,41 (рис. 7). Максимальная оптическая плотность водно-ацетонового раствора в присутствии ДФГ наблюдается при длине волны равной 530 нм, и

составляет 1,82 по сравнению с водно-ацетоновым раствором системы Fe (III) – СК ($A = 1,46$). Таким образом, введение ДФГ увеличивает оптическую плотность растворов, т.е. наблюдается гиперхромный эффект.

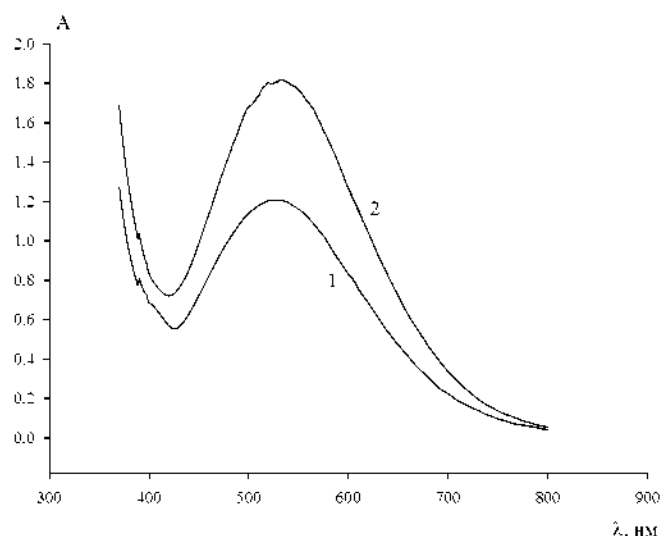


Рис. 7. Спектры поглощения водно-ацетоновых растворов систем Fe (III) – СК (кривая 1) и Fe (III) – СК – ДФГ (кривая 2) (СФ-2000, $V_{БР} = 25,0$ мл, $C_{Fe} = 0,0020$ моль/л, $C_{СК} = 0,0020$ моль/л, $C_{ДФГ} = 0,0020$ моль/л, рН = 2,41, $V_{БР} = 5,0$ мл, $l = 1$ см)

Исследована зависимость оптической плотности от концентрации ДФГ для водно-ацетоновых растворов.

Таблица 2

Зависимость комплексообразования в системе Fe (III) – СК – ДФГ от концентрации ДФГ (СФ-2000, $V_{ФР} = 25,0$ мл, $C_{Fe} = 0,0010$ моль/л, $C_{СК} = 0,010$ моль/л, pH = 2,41, $\lambda = 530$ нм, $l = 1$ см)

| $C_{ДФГ}, \text{моль/л}$ | 0,00012 | 0,00016 | 0,00020 | 0,00040 | 0,00080 | 0,0012 | 0,0016 | 0,0020 |
|--------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|--------|--------|
| A | 0,925 | 0,928 | 0,974 | 0,983 | 0,921 | 0,838 | 0,720 | 0,660 |

Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что ДФГ участвует в комплексообразовании с салицилатным комплексом железа, так как при его введении в систему наблюдается гиперхромный эффект. Оптимальной концентрацией ДФГ следует считать $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. При дальнейшем увеличении концентрации основания происходит уменьшение оптической плотности при 530 нм, что связано с усилением

комплексообразования железа с ДФГ (максимум поглощения которого находится при 350 нм).

Для определения стехиометрического отношения реагирующих компонентов в системе Fe (III) – СК – ДФГ использовали также метод Асмуса. По полученным данным проведен расчет и построена серия кривых в координатах

$$\frac{1}{V^n} - \frac{1}{m_A}$$

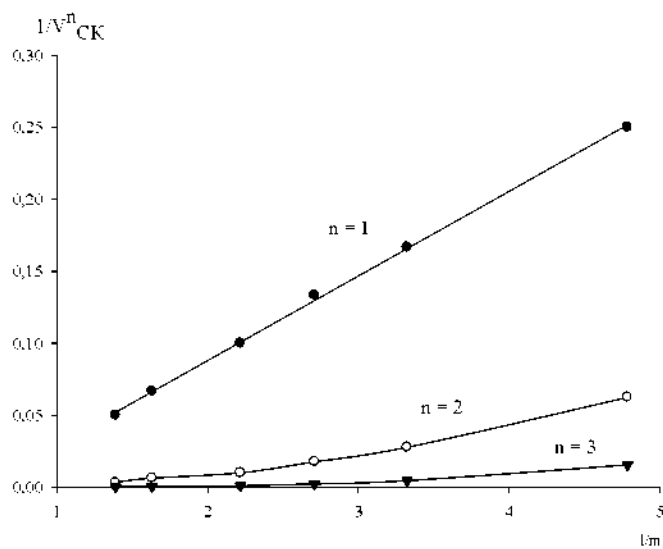


Рис. 8. Графическое определение стехиометрического коэффициента n (Fe:СК) по методу Асмуса ($C_{Ф-2000}, V_{ФР} = 25,0$ мл, $C_{Fe} = 0,0010$ моль/л, $C_{ДФГ} = 0,00040$ моль/л, pH = 2,41, $V_{БР} = 2,0$ мл, $\lambda = 530$ нм, $l = 1$ см)

В соответствии с данными рис. 8 можно сделать вывод, что стехиометрическое отношение компонентов Fe:СК в изучаемом комплексе составляет 1:1 ($n = 1$). Таким образом, происходит образование комплекса салицилата железа (III) состава 1:1 в кислой среде в водно-

ацетоновом растворе и в присутствии ДФГ.

Заключение

Исследовано комплексообразование в системе Fe (III) – СК – ДФГ. Доказано, что в данной системе происходит взаимодействие между отдель-

ными компонентами: Fe (III) – СК и Fe (III) –ДФГ. Определены оптимальные условия для комплексообразования железа, СК и ДФГ в водно-ацетоновых растворах и водно-этанольных растворах. С точки зрения устойчивости комплекса наиболее подходящим растворителем для комплексообразования является этиловый спирт.

С использованием различных методов установлено стехиометрическое соотношение Fe:СК в изучаемом комплексе, которое оказалось равно 1:1. В присутствии ДФГ соотношение Fe:СК в изучаемом комплексе также оказалось равным 1:1. Таким образом, при замене водного растворителя на водно-ацетоновый соотношение Fe:СК в изучаемых комплексах не меняется.

Библиографический список

1. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д. и др. Комплексные соединения в аналитической химии / пер. с нем. О.М. Петрухина. М.: Мир, 1975. 532 с.
2. Марченко З. Фотометрическое определение элементов / пер. с польского И.В. Матвеевой и А.А. Немодрука; под ред. Ю.А. Золотова. М.: Мир, 1971. 502 с.
3. Химическая энциклопедия: в 5 т. / под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. Т.4. 639 с.
4. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии / пер. с англ. О.М. Петрухина и Б.Я. Спивакова. М.: Мир, 1979. 376 с.
5. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование / пер. с нем. Ю.И. Вайнштейн. М.: Химия, 1970. 360 с.
6. Крешков А.П., Быкова Л.Н., Казарян Н.А. Кислотно-основное титрование в неводных средах. М.: Химия, 1967. 192с.

References

1. Umland, F., Janssen, A., Thierig, D., et al. (1975) Kompleksnie soedinenia v analiticheskoi khimii [Theorie und praktische anwendung von komplexbildern], Translated by Petruhin O.M., Moscow, Russia. (In Russ.).
2. Marczenko, Z. (1971), Photometricheskoe opredelenie elementov [Kolorymetryczne oznaczanie pierwiastków]: Translated by Matveeva I.V., Nemodruk A.A., in Zolotov Yu.A. (ed.), Moscow, Russia. (In Russ.).
3. Khimicheskaya ensyklopediya [Chemical encyclopedia] (1995), V.4., in Knunyans I.L. (ed.), Bolshaya Rossiiskaya ensyklopediya, Moscow, Russia. (In Russ.).
4. Inczedy, J. (1979), Primenenie kompleksov v analiticheskoi khimii [Analytical applications of complex equilibria]: Translated by Petruhin O.M., Spivakov B.Ya, Moscow, Russia. (In Russ.).
5. Schwarzenbach, G. and Flaschka, G. (1970), Kompleksonometricheskoe titrovaniye [Die komplexometrische titration], Translated by Vainshtein Yu.I., Moscow, Russia. (In Russ.).
6. Kreshkov, A.P., Bykova, L.N., Kazaryan, N.A. (1967), Kislотно-osnovnoe titrovaniye v nevodnyh sredah [Acid-base titration in non-aqueous solutions], Khimiya, Moscow, Russia. (In Russ.).

Поступила в редакцию 09.03.2016

Об авторах

Аликина Екатерина Николаевна,
кандидат химических наук, доцент
кафедра аналитической химии
ФГБОУ ВПО «Пермский государственный на-
циональный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
alikina-en@yandex.ru
Александрова Ольга Юрьевна,
студент,
ФГБОУ ВПО «Пермский государственный на-
циональный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
Староверова Полина Михайловна,
бакалавр химии, выпускник,
ФГБОУ ВПО «Пермский государственный на-
циональный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
Заплата Эльвира Сергеевна,
магистр химии, выпускник,
ФГБОУ ВПО «Пермский государственный на-
циональный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

About the authors

Alikina Ekaterina Nikolaevna,
candidate of chemistry, associate professor of the
Department of analytical chemistry
614990, Perm State University. 15, Bukirev st.,
Perm, Russia.
alikina-en@yandex.ru
Aleksandrova Ol'ga Jur'evna,
student,
614990, Perm State University. 15, Bukirev st.,
Perm, Russia.
Staroverova Polina Mikhaylovna,
bachelor of chemistry, graduate,
614990, Perm State University. 15, Bukirev st.,
Perm, Russia.
Zaplatina El'vira Sergeevna,
master of chemistry, graduate,
614990, Perm State University. 15, Bukirev st.,
Perm, Russia.

Информация для цитирования:

Аликина Е.Н., Александрова О.Ю., Староверова П.М. и др. Исследование комплексообразования в системе железо (III) – салициловая кислота – дифенилгуанидин в водно-ацетоновых и водно-этанольных растворах спектрофотометрическим методом // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2016. Вып. 1(21). С. 60–68.

Alikina, E.N., Aleksandrova, O.Ju., Staroverova, P.M. et al. (2016), "The investigation of complexation in the system iron (III) – salicylic acid – diphenylguanidine in water-acetone and water-ethanol solutions by spectrophotometric method", *Bulletin of Perm University. CHEMISTRY*, no. 1(21), pp. 60–68. (In Russ.).