

Komplexe zwischen Eisen(II)- und Tartrat-Ion*

Von

E. Bottari und A. Rufolo

Istituto di Chimica Analitica dell'Università, Napoli (Italien)

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 28. August 1968)

Die Bildung der Komplexe zwischen Eisen(II)- und Tartrat-Ion (L) wurde bei 25° C und in 1*m*-NaClO₄ mit Hilfe einer Glas-Elektrode untersucht. Die Daten werden aus den folgenden Gleichgewichten



erklärt. Die Protonierungskonstanten der Weinsäure wurden ebenfalls bestimmt:



The formation of complexes between iron(II) and tartrate ion (L) has been studied at 25° C in 1*m*-NaClO₄, by using a glass electrode. The e.m.f. data are explained with the following equilibria:



The protonation constants of the tartaric acid have been determined:

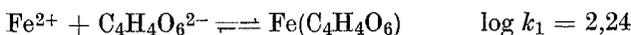


* Diese Arbeit ist mit einem Beitrag des CNR, des italienischen Forschungsrats, durchgeführt worden.

Wenige Autoren haben sich für die Bildung der Komplexe zwischen Eisen(II)- und Tartrat-ion interessiert.

*Toropova*¹ nahm, um ihre polarographischen Messungen zu erklären, die Bildung eines Komplexes der Formel $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2^{2-}$, an; sie gab die Dissoziationskonstante dieses Komplexes zu $1,4 \cdot 10^{-5}$ an.

Im Jahre 1964 erkannte *Tiberlake*² mittels Ionenaustausches, daß sich bei 20° C und 0,1*m*-Ionenstärke, aus Fe(II)- und (+)-Weinsäure-Lösung ein Komplex nach der Reaktion:



bildet.

In der vorliegenden Arbeit wird mit potentiometrischen Methoden die Reaktion Fe(II)—Tartrat-Ion untersucht und die Konstanten der Komplexe bestimmt.

Symbole

B = gesamte Fe(II)-Konzentration

b = Konzentration an freiem Fe^{2+}

H = gesamte H^+ -Konzentration

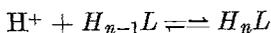
h = Konzentration an freiem H^+

A = gesamte Tartrat-Konzentration

a = Konzentration an freiem Tartrat-Ion

L = Tartrat-Ion der Formel $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$

k_n = Gleichgewichts-Konstanten einer allgemeinen Reaktion:



β_n = Gleichgewichts-Konstanten einer allgemeinen Reaktion:



Die Ladungen wurden durchwegs nicht angeschrieben.

Meßverfahren

Die Reaktion zwischen Fe^{2+} und L wurde bei 25° C potentiometrisch bestimmt, indem man mit einer Glas-Elektrode die H^+ -Konzentration von Lösungen maß, die verschiedene Verhältnisse $\text{Fe(II)} : L : \text{H}^+$ enthielten.

Durch die Kenntnis von h und der Konstanten k_1 und k_2 , über deren Bestimmung in der Folge noch geschrieben wird, kann man den Komplexbildungsgrad der Systeme, n_B berechnen.

¹ V. F. *Toropova*, J. obschtsch. chim. (USSR) **15**, 603 (1945).

² C. F. *Tiberlake*, J. Chem. Soc. **1964**, 1229.

In jeder Titration wurden B und H konstant gehalten, während A stufenweise zunimmt.

Um h in den untersuchten Lösungen zu bestimmen, wird die folgende Meßkette benützt:

Ag, AgCl | 0,01m[Cl⁻], 0,99m[ClO₄⁻], 1m[Na⁺] | 1m-NaClO₄ | Meßprobe | Glas-Elektrode (A)

Deren E. M. K. ist bei 25° C durch folgende Gleichung gegeben:

$$E = E^0 + 59,15 \log a_{\text{H}^+} + E_j \quad (1)$$

Alle Meßproben hatten die allgemeine Zusammensetzung:

Bm an Fe(II); Hm an H⁺; [Na⁺] = 1,00m; Am an L; (1 - 2A + H + 2B)m an ClO₄⁻, wobei im Vergleich zu B , H und A eine große Menge NaClO₄ zugegeben wurde. Deshalb können wir, nach *Biedermann* und *Sillén*³, die Aktivitäts-Koeffizienten als konstant annehmen und somit an Stelle der Aktivität die Konzentrationen schreiben.

Die Gl. (1) geht daher in die folgende über:

$$E = E^0 + 59,15 \log h + E_j \quad (2)$$

wobei E_j , nach *Biedermann* und *Sillén*³, nur von h abhängig ist: wir haben gefunden, daß $E_j = -50$ h mV.

E_0 wird am Anfang jeder Titration bestimmt, wenn also $B = b$ und $H = h$ und somit $A = 0$.

Experimenteller Teil

Eisen(II)-perchlorat, *Natriumperchlorat*, *Perchlorsäure*, *Natronlauge* waren wie in einer vorhergehenden Untersuchung⁴ bereitet und analysiert worden.

DL-Weinsäure war ein Riedel de Haën-Produkt und wurde ohne andere Reinigungen benützt. Der Titer wurde potentiometrisch mit titrierter Natronlauge kontrolliert.

DL-Natrium-Tartrat (Riedel de Haën) wurde ohne Reinigung benützt.

Stickstoff und *Wasserstoff* reinigten wir, indem sie durch zwei Säulen mit aktiviertem Kupfer, 10proz. NaOH, 10proz.-H₂SO₄, Wasser und schließlich in *m*-NaClO₄ geleitet wurden. Ein Strom von Stickstoff lief durch alle Meßlösungen während jeder Titration. Gemessen wurde bei 25° C; die Kette (A) war mit einem Paraffinölbad thermostatiert (vgl. *Forstling*, *Hietanen* und *Sillén*⁵). Die Bezugselektrode Ag,AgCl war nach *Brown*⁶ hergestellt, während die Glaselektrode vom Typ Beckman blau war. Alle potentiometrischen Messungen wurden mit einem „Radiometer“-Potentiometer durchgeführt. Die Differenz $E - E^0$ war innerhalb $\pm 0,2$ mV reproduzierbar.

³ G. Biedermann und L. G. Sillén, Arkiv Kemi **5**, 425 (1953).

⁴ E. Bottari und L. Ciavatta, Gazz. chim. Ital. **95**, 908 (1965).

⁵ W. Forstling, S. Hietanen und L. G. Sillén, Acta Chem. Scand. **6**, 901 (1952).

⁶ A. S. Brown, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 646 (1934).

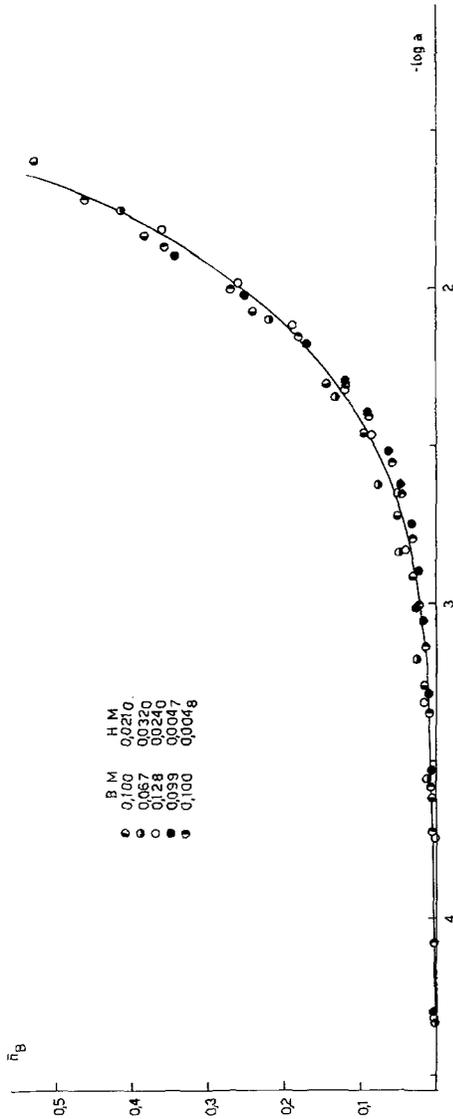


Abb. 1. Komplexbildungsgrad n_B gegen $-\log a$. Die Kurve ist mit den Werten $\log \beta_1 = 1,43$; $\log \beta_2 = 2,50$ berechnet

Daten und Rechnungen

In Abb. 1 ist die Funktion \bar{n}_B gegen $\log a$ für alle Punkte, welche aus den experimentellen und gemessenen Werten von H , B , A und h erhalten wurden, eingetragen. Der Verlauf, mit dem man die Funktion \bar{n}_B und die entsprechenden Werte von a berechnet hat, folgt.

Man kann für die totale Säurekonzentration H die folgende Gleichung aufstellen:

$$H = h + \sum n k_n h^n a + \sum p \beta_{p, r} b^p h^r a^r \quad (3)$$

Die Hydrolyse von zweiwertigem Eisen-Ion ist, wie *Hedström*⁷ gezeigt hat, in dem von uns untersuchten Gebiet unbedeutend.

Wir stellen die Hypothese auf, daß keine gemischten Komplexe vom Typ FeHL während der Untersuchung auftreten. Auf Grundlage dieser Hypothese, und nach dem folgenden Teil „Bestimmung der Aciditätskonstanten“, geht die Gl. (3) in die folgende über:

$$H = h + k_1 h a + 2 k_1 k_2 h^2 a, \quad (4)$$

wobei k_1 und k_2 bekannt sind.

Aus (4) wurde der Wert von a berechnet.

Um \bar{n}_B zu erhalten, benützte man die Beziehung:

$$A = a + k_1 h a + k_1 k_2 h^2 a + \bar{n}_B B. \quad (5)$$

Wenn a nach Gl. (4) bekannt ist, kann man \bar{n}_B aus Gl. (5) bestimmen:

$$\bar{n}_B = (A - a - k_1 h a - k_1 k_2 h^2 a)/B = \sum n \beta_n a^n / B. \quad (6)$$

Alle experimentellen Daten sind in Abb. 1 aufgezeichnet. Man kann daraus entnehmen, daß mehrere Titrationsen mit verschiedenen B und H gemacht wurden. Daraus ersieht man sehr gut, daß alle aus Titrationsen mit verschiedenen Werten von B und H erhaltenen Punkte auf einer einzigen Kurve liegen. Die direkte Konsequenz ist, daß der Komplexbildungsgrad \bar{n}_B unabhängig von B und H ist, daß also weder gemischte Komplexe vom Typ FeHL , noch polynucleare Komplexe [mit mehr als einem Eisen(II)-Ion pro Komplex] anwesend sind.

Die vorher formulierte Hypothese ist demnach korrekt und die Gl. (4) gültig.

Um die experimentellen Daten zu erklären und die Werte der Konstanten zu ermitteln, wurden mehrere Hypothesen ausprobiert; man könnte die Daten erklären, wenn man annimmt, daß nur die Komplexe FeL und FeL_2 anwesend sind. In diesem Fall geht Gl. (6) in Gl. (7) über:

$$\bar{n}_B = \frac{\beta_1 a + 2 \beta_2 a^2}{1 + \beta_1 a + \beta_2 a^2}. \quad (7)$$

Um diese Hypothese zu bestätigen, vergleicht man nun die Punkte von Abb. 1 mit einer theoretischen Kurve nach *Sillén*⁸:

⁷ B. O. A. *Hedström*, *Arkiv Kemi* **5**, 457 (1953).

⁸ L. G. *Sillén*, *Acta Chem. Scand.* **10**, 186 (1956).

$$\bar{n} = \frac{Ru + 2u^2}{1 + Ru + u^2}, \quad (8)$$

wobei $R = \beta_1/\beta_2^{\frac{1}{2}}$ und $u = a\beta_2^{\frac{1}{2}}$ ist.

Für $R = 1,5$ ergibt sich die beste Übereinstimmung zwischen experimentellen Daten und theoretischer Kurve. Man liest für den Wert

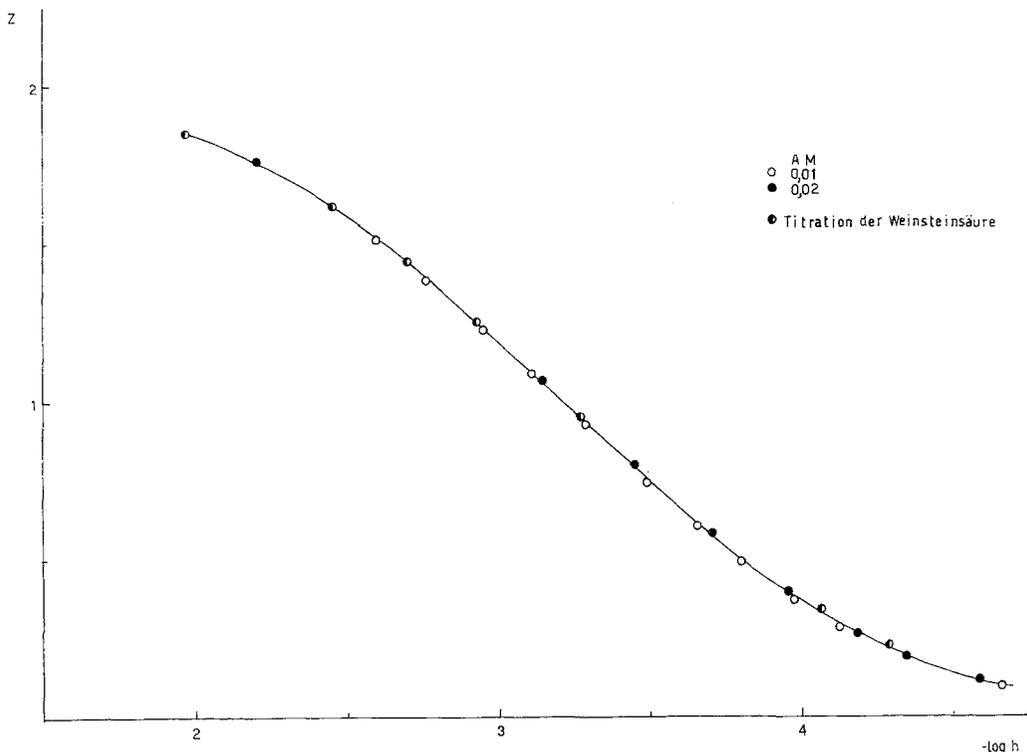


Abb. 2. Protonierungsgrad der Weinsäure

$\log u = 0$ den $-\log a$ ab und kann daraus β_2 berechnen. Mit dem Wert von R erhält man dann β_1 :

$$\log \beta_1 = 1,43 \mp 0,05; \log \beta_2 = 2,50 \mp 0,05.$$

Bestimmung der Aciditätskonstanten der Weinsäure

Da kein Wert für die Konstanten der Weinsäure bei 25°C und in $1 m\text{-Na}^+(\text{ClO}_4^-)$ bekannt ist, wurden auch diese Konstanten bestimmt.

Es wurde ein Verfahren ähnlich jenem für die Komplexe $\text{Fe}^{2+}\text{---}L$ verwendet. Die E. M. K. der Meßkette (A) wurde gemessen, wobei die Meßprobe die folgende Zusammensetzung aufwies:

H m in H^+ , $[\text{Na}^+] = 1,00m$, A m in L , $(1 + H - 2 A)m$ in ClO_4^- .

Die berechnete Funktion $Z = (H - h) A^{-1}$ ist in Abb. 2 gegen $-\log h$ eingetragen. Wenn man die Punkte von Abb. 2 mit einer theoret. Kurve vom Typ (8) vergleicht, erhält man wie vorher aus der besten Übereinstimmung die Werte: $\log k_1 = 3,84 \pm 0,03$; $\log k_1 k_2 = 6,43 \pm 0,02$.

Bemerkung

Über die Zeichnung der Abb. 2 sind einige Punkte einer speziellen Messungsserie eingetragen; für diese Punkte wurde die Funktion Z aus der alkalimetrischen Titration der Weinsäure berechnet. Alle diese Punkte stimmen sehr gut mit den anderen überein, die man erhalten hatte, wenn das Tartrat für die Messungen gebraucht wurde; das bedeutet, daß das Natrium-Tartrat rein und seine Zusammensetzung stöchiometrisch war.