

ОБРАЗОВАНИЕ ГЕКСАЦИАНОФЕРАТА (II) ЖЕЛЕЗА (III) ПРИ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ Fe^{2+} С КРАСНОЙ КРОВЯНОЙ СОЛЬЮ.

Горбачев Н. С.

Дмитровградский инженерно-технологический институт – филиал НИЯУ МИФИ (ДИТИ НИЯУ МИФИ), Дмитровград, e-mail: n-gorbachev@bk.ru

Аннотация: в статье затронуты проблемы определения точных формул веществ, образующихся при взаимодействии гексацианоферрата (II) калия (желтой кровяной соли) с солями железа (III) и гексацианоферрата (III) калия (красной кровяной соли) с солями железа (II). Рассмотрена краткая история пигментов, образующихся при взаимодействии вышеупомянутых веществ: берлинской лазури ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$) и турнбулевой сини ($Fe_3[Fe(CN)_6]_2$). Представлена расчетная база для доказательства того, что при взаимодействии красной кровяной соли с солями железа (II) имеет место не только обменная реакция с образованием темно-синего осадка, но и окислительно-восстановительная. Расчеты произведены на основании уравнения Нернста, использованы табличные значения стандартных электродных потенциалов для необходимых пар ионов. Подготовлена экспериментальная база, а именно растворы Fe^{2+}/Fe^{3+} и $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ в определенном соотношении пар ионов. Представлены результаты и анализ полученных в ходе экспериментов данных. Проведены сравнения с результатами теоретических выкладок. Сделаны выводы: состоятельность данного метода доказательства (сравнение с результатами метода измерения магнитных моментов); в ходе реакций гексацианоферрата (II) калия с солями железа (III) и гексацианоферрата (III) калия с солями железа (II) образуется одно и то же вещество.

Ключевые слова: гексацианоферрат (II) калия, желтая кровяная соль, гексацианоферрат (III) калия, красная кровяная соль, берлинская лазурь, турнбулева синь, уравнение Нернста.

FORMATION OF IRON (III) HEXACYANOFERRATE (II) IN THE REACTION OF Fe^{2+} CATIONS WITH RED BLOOD SALT.

Gorbachev N. S.

Dimitrovgrad Engineering and Technological Institute (DITI MEFhI), Dimitrovgrad, e-mail: n-gorbachev@bk.ru

Annotation: the article deals with the problems of determining the exact formulas of substances formed by the interaction of potassium hexacyanoferrate (II) (yellow blood salt) with iron (III) salts and potassium hexacyanoferrate (III) (red blood salt) with iron (II) salts. A brief history of the pigments formed by the interaction of the above-mentioned substances is considered: Prussian blue ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$) and turnbull blue ($Fe_3[Fe(CN)_6]_2$). The calculation basis for proving that the interaction of red blood salt with iron (II) salts is not only an exchange reaction with the formation of a dark blue precipitate, but also a redox reaction. The calculations were made on the basis of the Nernst equation, and the tabular values of the standard electrode potentials for the required ion pairs were used. An experimental base has been prepared, namely solutions of Fe^{2+}/Fe^{3+} and $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ in a certain ratio of ion pairs. The results and analysis of the data obtained during the experiments are presented. Comparisons are made with the results of theoretical calculations. Conclusions are drawn: the consistency of this method of proof (comparison with the results of the method of measuring magnetic moments); during the reactions of potassium hexacyanoferrate (II) with iron (III) salts and potassium hexacyanoferrate (III) with iron (II) salts, the same substance is formed.

Keywords: potassium hexacyanoferrate (II), yellow blood salt, potassium hexacyanoferrate (III), red blood salt, Prussian blue, turnbull blue, Nernst equation.

Железо – второй по распространенности элемент-металл в земной коре. На его долю приходится порядка 5,08 % по массе. Железо относится к группе переходных металлов, занимая место в 8 группе 4-го периода ПСХЭ [1]. У данного элемента идет заполнение предвнешнего d-подуровня по схеме (см. рисунок 1). Также на рисунке представлены электронные конфигурации внешних и предвнешних слоев катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} .

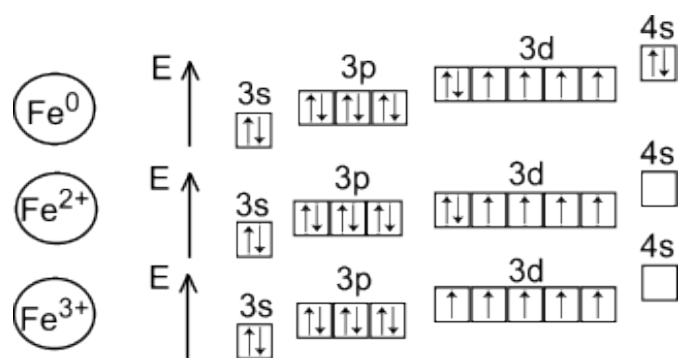
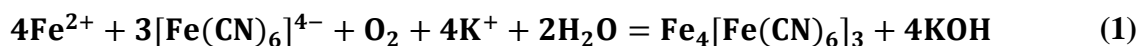


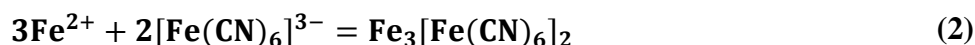
Рисунок 1 – электронная конфигурация предвнешнего и внешнего уровней железа

Такое электронное строение позволяет металлу активно вступать в реакции комплексообразования [1]. Одними из распространенных в химической практике соединений железа являются его комплексы с CN^- (цианид-ионом), более известные как гексацианоферрат (II) калия (желтая кровяная соль) и гексацианоферрат (III) калия (красная кровяная соль). Данные комплексные частицы достаточно устойчивы: $K_{\text{нест}}([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 10^{-24}$ $K_{\text{нест}}([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}) = 10^{-31}$ [2].

Первые упоминания пигмента «Берлинская лазурь» датируются началом 18 века. Он был получен путем добавления солей железа (II) к желтой кровяной соли с сопутствующим окислением ионов Fe^{2+} (см. формула 1) [3].



Также было установлено, что в результате реакции Fe^{2+} с красной кровяной солью образуется соединение, по цвету очень похожее на «Берлинскую лазурь» (см. формула 2). Оно получило название «Турнбулева синь» [3].



Описанные выше реакции (см. формула 1, 2) применяются в аналитической химии для качественного определения солей двух- и трехвалентного железа.

Вплоть до 20 века считалось, что «Берлинская лазурь» и «Турнбулева синь» – это два разных соединения, исходя из способов получения. Однако после измерения магнитных моментов было установлено, что в результате двух реакций (см. формула 1, 2) образуется в осадке вещество состава $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. При добавлении в раствор красной кровяной соли ионов Fe^{2+} не происходит образования гипотетического соединения состава $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, как это считалось раньше. В процессе данной реакции происходит перенос электрона от Fe^{2+} к $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (см. формула 3) [3].



Цель данной работы – выяснить и доказать наличие окислительно-восстановительного процесса в реакции, в результате которой образуется «Берлинская лазурь», при помощи изменения соотношения концентраций редокс пар $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ в системе.

Каждая редокс пара характеризуется своим стандартным электродным потенциалом (E^0), измеренным относительно электрода сравнения. Электрический потенциал (E) зависит от количества электронов, участвующих в реакции; температуры; концентрации компонентов. Все виды зависимости можно изобразить в виде уравнения Нернста, которое имеет следующий вид (см. формула 4) [4]:

$$E = E^0 + \frac{2,3 * R * T}{F * n} * \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (4)$$

где E^0 – стандартный электродный потенциал; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура окружающей среды; F – постоянная Фарадея; n – число электронов, участвующих в полуреакции; $[Ox]$ – равновесная концентрация окисленной формы; $[Red]$ – равновесная концентрация восстановленной формы.

В окислительно-восстановительной реакции участвуют две редокс пары. Степень протекания и направление реакции определяются разностью электродных потенциалов окислителя и восстановителя: $\Delta E = E_{ок} - E_{в}$. Если данная величина положительна, то реакция идет в прямом направлении, если же она отрицательна – в обратном. При нулевом значении устанавливается динамическое равновесие [4].

Степень протекания оценивается при помощи следующего выражения (см. формула 5) [4]:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{R * T}{F * n} * \ln K \quad (5)$$

где ΔE^0 – стандартная ЭДС реакции; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура окружающей среды; F – постоянная Фарадея; n – число электронов, участвующих в полуреакции; K – термодинамическая константа равновесия реакции.

Если разность ΔE больше 0,6 В, то данную ОВР можно считать практически «необратимой»: она идёт до конца и при достижении равновесия можно обнаружить только конечные продукты, независимо от начальных концентраций [4].

В конкретной задаче ок: Fe^{3+} , $[Fe(CN)_6]^{3-}$; ред: Fe^{2+} , $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Используя табличные значения E^0 , выяснил, что $E^0(Fe^{2+}/Fe^{3+}) = 0,771$ В и $E^0([Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}) = 0,36$ В [5].

Согласно уравнению (см. формула 3), Fe^{2+} – восстановитель, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ – окислитель. $\Delta E^0 = 0,36 - 0,771 = -0,411 < 0$. Из этого можно сделать вывод, что при $\lg \frac{[Ox]}{[Red]} = 0$, то есть $[Ox] = [Red]$, $\Delta E = \Delta E^0 < 0$ – реакция в прямом направлении невозможна.

Проанализировав второе слагаемое в уравнении Нернста (см. формула 4), пришел к выводу, что в случае добавления соли Fe^{2+} практически без Fe^{3+} , отношение $\frac{[Ox]}{[Red]}$ стремится к 0, это в свою очередь приводит к уменьшению E . Иная ситуация при добавлении практически чистой

красной кровяной соли: отношение $\frac{[Ox]}{[Red]}$ стремится к бесконечности, это приводит к увеличению E. Таким образом, при смешении Fe^{2+} и $[Fe(CN)_6]^{3-}$ с незначительными примесями Fe^{3+} и $[Fe(CN)_6]^{4-}$ течение реакции в прямом направлении возможно.

Пусть окончание реакции будет при значении электродного потенциала (см. формула 6):

$$\frac{E^0(Fe^{2+}/Fe^{3+}) + E^0([Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-})}{2} = \frac{0,36 + 0,771}{2} \cong 0,56 \quad (6)$$

Провел оценку концентраций Fe^{3+} и $[Fe(CN)_6]^{4-}$, при которых возможно протекание реакции.

Пусть $C(Fe^{2+}) = 1$ М, $C([Fe(CN)_6]^{3-}) = 1$ М, $T = 295$ К, тогда (см. формулы 7, 8):

$$0,56 > 0,771 + \frac{R * T * 2,3}{F * n} * \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (7)$$

$$[Fe^{3+}] < 0,00024 \text{ М}$$

$$0,56 < 0,36 + \frac{R * T * 2,3}{F * n} * \lg \frac{[[Fe(CN)_6]^{3-}]}{[[Fe(CN)_6]^{4-}]} \quad (8)$$

$$[[Fe(CN)_6]^{4-}] < 0,00036 \text{ М}$$

Для проверки гипотезы о наличии окислительно-восстановительного процесса в реакции (см. формула 3) приготовил 10 растворов ($5 - Fe^{2+}/Fe^{3+}$; $5 - [Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$) с разными концентрациями редокс пар. Результаты визуальной фиксации образования цвета «Берлинская лазурь» внес в таблицу (табл. 1).

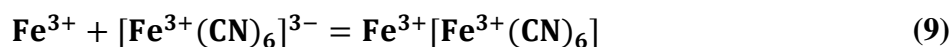
Таблица 1 – данные эксперимента.

$C(Fe^{2+})$, М	$C(Fe^{3+})$, М	$C([Fe(CN)_6]^{4-})$, М	$C([Fe(CN)_6]^{3-})$, М	ΔE , В	Изменения
0,1	0,1	0,1	0,1	-0,411	Нет выпадения
0,1	0,05	0,1	0,05	-0,411	темно-синего осадка
0,05	0,1	0,05	0,1	-0,411	
0,2	0,05	0,05	0,2	-0,411	
0,1	≈ 0	≈ 0	0,1	> 0	Выпадение темно-синего осадка

Согласно вычисленным электродным потенциалам (E) при помощи уравнения Нернста (см. формула 4), ни в одном случае течение реакции (см. формула 3) в прямом направлении невозможно, что и было доказано в ходе эксперимента. Из вышеизложенного можно сделать вывод, что в реакции (см. формула 3) происходит окислительно-восстановительный процесс с образованием в осадке «Берлинской лазури».

Окислительно-восстановительная реакция (см. формула 3) протекает практически мгновенно, обратную реакцию возможно осуществить в вакууме при $T = 573$ К (300 °С) [3].

Данный эксперимент не ставит под сомнение использование гексацианоферрата (III) калия (красной кровяной соли) как реагента при определении ионов Fe^{2+} , так как течение реакции (см. формула 3) возможно при концентрации Fe^{3+} не более $2,4 \cdot 10^{-4}$ М. При смешении растворов Fe^{3+} и красной кровяной соли образуется осадок (см. формула 9):



Установить истинное строение «Турнбулевой сини» удалось при помощи гамма-резонансной (мёссбауэровской) спектроскопии. В данном опыте специально были получены осадки, меченные изотопом Fe^{57} (мёссбауэровский изотоп). В результате было установлено, что в различных цианидах железа атомы Fe (II) окружены шестью атомами углерода, а в ближайшем соседстве с атомами Fe (III) находятся только атомы азота. Это означает, что шесть цианидных ионов в красителе связаны всегда с атомами железа (II), то есть правильна формула $\text{Fe}^{3+}_4[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3$ – для нерастворимой формы «лазури» или «сини», независимо от того, получены ли они из Fe^{2+} и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ или из Fe^{3+} и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ [6].

Таким образом, можно с уверенностью сказать, что при реакции солей Fe^{2+} с гексацианоферратом (III) калия (красной кровяной солью) образуется осадок гексацианоферрата (II) железа (III), то есть «Берлинская лазурь».

1. Железо—2021—[Электронный ресурс]. URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Железо> (дата обращения: 03.01.2021).
2. Показатели констант нестойкости комплексов—2021—[Электронный ресурс]. URL: <http://www.chemister.ru/Database/Tables/complex.php> (дата обращения: 03.01.2021).
3. Берлинская лазурь—2021—[Электронный ресурс]. URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Берлинская_лазурь (дата обращения: 04.01.2021).
4. Морозов И.В., Болталин А.И., Карпова Е.В. Окислительно-восстановительные процессы. Учебное пособие – М.: Издательство Московского университета, 2003. – 79 с.
5. Окислительно-восстановительные потенциалы железа—2021—[Электронный ресурс]. URL: http://www.chem.msu.su/rus/handbook/redox/elem_dat/fe.html (дата обращения: 04.01.2021).
6. Лазурь берлинская—2021—[Электронный ресурс]. URL: <https://www.krugosvet.ru/enc/himiya/lazur-berlinskaya> (дата обращения: 05.01.2021).