

Fe(II)(III)—EDTA体系的研究(II)

——邻菲啉萃取铈盐滴定法测定铁价态比

赵梦月 蔡润芝*

(化工系)

提 要

本文根据生产实际中存在的问题,通过实验初步解决了Fe(II)(III)—EDTA体系中铁的价态比的测定问题。

作者在第一报^[1]中提出的TBP萃取分离Fe(III)与EDTA的方法,成功地测定了Fe(II)(III)—EDTA体系(还原剂 $S_2O_3^{2-}$ 存在时)中铁与EDTA的含量。但是这个方法不能用于该体系铁价态分析,这是因为体系中的 $S_2O_3^{2-}$ 可使Fe(III)还原为Fe(II)。通常的 $K_2Cr_2O_7$ 直接滴定 Fe^{2+} 以求铁价态比的方法^[2],也是由于 $S_2O_3^{2-}$ 能和 $K_2Cr_2O_7$ 作用而不能应用。另外, Ti^{3+} 滴定Fe(III)^[3]从而进行价态测定的方法,也不适用这个体系。其原因有二,该滴定需要在酸性介质中进行,此时 $S_2O_3^{2-}$ 使Fe(III)量减少,还有 $E^\circ FeY^-/FeY^{2-} = 0.12$ 伏(Y^{4-} 示EDTA离子)、 $E^\circ TiY/TiY^- = 0.03$ 伏,二者电位很接近,因此反应不能定量进行。对于不含有还原剂的Fe(II)(III)—EDTA体系,虽然可用前二种办法测铁价态比,但是由于 FeY^{2-} 很容易被空气中氧($E^\circ O_2/H_2O = 1.23$ 伏)所氧化,因此必须在惰性气体中滴定,使得操作繁琐。基于以上的各种原因,研究Fe(II)(III)—EDTA体系中铁的价态分析就显得很有必要了。

众所周知, Fe^{2+} 与邻菲啉(Phen)可快速形成稳定的红色络合物 $Fe(Phen)_3^{2+}$ ($\lg K_{稳} = 21.3$),EDTA的存在不影响其定量形成^{[4][5]}。pH2—10时氯仿或硝基苯从含有 ClO_4^- 、 CNS^- 、 I^- 的溶液中,以离子缔合物(如 $Fe(phen)_3(ClO_4)_2$)的形式定量萃取 $Fe(phen)_3^{2+}$ ^{[6][7]},EDTA的存在不影响萃取。^[8] $Fe(phen)_3^{2+}$ 能被 Ce^{4+} 氧化为兰色的 $Fe(phen)_3^{3+}$,介质的酸度(HCl 、 $HClO_4$ 、 H_2SO_4)在很大范围内(0.1M—3M)对测定没有影响,许多有机物,象醇、有机酸对测定无干扰^[8]。

*参加实验工作的还有:崔战华、彭国胜等。

文献中 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ 多用于微量铁的萃取分离及比色测定。关于用该方法萃取分离后的非光度法测定的报导很少。更未发现存在还原性物质 ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) 的 $\text{Fe}(\text{II})(\text{III})$ —EDTA 体系用该方法萃取分离 $\text{Fe}(\text{II})$ 与 $\text{Fe}(\text{III})$ 的报导。也没发现从有机相反萃取 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ 的方法。

本实验发现,在PH8左右 CHCl_3 可从 $\text{Fe}(\text{II})(\text{III})$ —EDTA 中定量萃取 $\text{Fe}(\text{phen})_3(\text{ClO}_4)_2$, 加入一定量的乙醇可增加 $\text{Fe}(\text{phen})_3(\text{ClO}_4)_2$ 的溶解度,从而能够防止其沉淀的生成。 CHCl_3 相中的 $\text{Fe}(\text{phen})_3(\text{ClO}_4)_2$ 很容易被6—8M HCl 反萃取。反萃取液中的 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ 可直接用 Ce^{4+} 滴定以测 Fe^{2+} 含量。

本实验还发现, $\text{Fe}(\text{II})(\text{III})$ —EDTA 体系中,在PH6—9时, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的存在不影响 $\text{Fe}(\text{II})$ 的分离与测定。

本实验找到了体系中 $\text{Fe}(\text{III})$ 被定量还原为 $\text{Fe}(\text{II})$ 的条件。在酸性介质中过量的次磷酸钠可定量还原 $\text{Fe}(\text{II})(\text{III})$ —EDTA 中的 $\text{Fe}(\text{III})$ 为 $\text{Fe}(\text{II})$, 过量的还原剂对萃取与测定无影响。

因此,该方法能够用于EDTA络铁脱硫工作液及其它 $\text{Fe}(\text{II})(\text{III})$ —EDTA 体系中 $\text{Fe}(\text{II})$ 及 $\text{Fe}(\text{III})$ 的测定。

主要试剂

1. 邻菲罗啉0.05M溶液,称取1克邻菲罗啉,溶于20ml乙醇中,加水稀释至100毫升。
2. 1 M NH_4ClO_4
3. CHCl_3 (氯仿),回收处理方法:用6M HCl 溶液萃取洗涤一次,再用水洗一次,然后用等体积的10% Na_2CO_3 萃取洗涤一次,再用水洗至近中性。
4. 0.005M Fe^{3+} 标准溶液 (硫酸铁铵)
5. 0.005M Fe^{2+} 标准溶液 (硫酸亚铁铵)
6. 0.005M $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 标准溶液。称取2.7克 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 将试剂放入到干燥的烧杯中,加28ml浓 H_2SO_4 , 搅拌,慢慢加入100ml蒸馏水,搅拌2分钟,然后一面搅拌,一面缓缓加入水,至试剂完全溶解,这时水量可加至800ml,冷却,转移至1000ml容量瓶中,稀释至刻度。以邻菲罗啉为指示剂,用标准 Fe^{2+} 来标定^[8]。
7. 次磷酸钠溶液。(0.25M)
8. 0.01M EDTA溶液。

实验结果与讨论

1. PH对 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ 萃取的影响:

吸取一定量的 Fe^{2+} 溶液,放入盛有一定量的邻菲罗啉 (Fe^{2+} 与 phen 的摩尔比为1:10) 分液漏斗中,加入与 Fe^{2+} 同摩尔的EDTA溶液,放置10分钟,加入10ml乙醇,10ml NH_4ClO_4 , 调PH值,再加入30ml CHCl_3 。摇动数秒钟,静置分层,将有机相放入另一分液漏斗,水相

再用15mlCHCl₃萃取1—2次。合并有机相并加入40ml6MHC1溶液, 摇动数秒钟, 分层后放出CHCl₃, 将反萃取液完全转移至锥形并中, 使HC1浓度保持在3M左右, 用标准Ce⁴⁺滴定至兰色。结果如表1。(本文中所列铁的量均为毫摩尔)

表1 PH对Fe(phen)₃(ClO₄)₂萃取的影响

PH值	Fe(Ⅱ)的加入量	Fe(Ⅱ)的测出量	误差
6	0.02586	0.02569	-0.64%
7	0.02586	0.02586	0%
8	0.02586	0.02563	-0.85%
8	0.0560	0.0550	-1.7%
10	0.02586	0.02541	-1.7%
10	0.0560	0.0550	-1.7%

由实验结果可以看出, PH6—10时, Fe(phen)₃(ClO₄)₂能被CHCl₃定量萃取, EDTA不影响萃取。

实验中发现, 不溶于水的红色沉淀Fe(phen)₃(ClO₄)₂在氯仿中的溶解度也有限。如果仅用CHCl₃萃取, 经常有不溶的红色沉淀物出现在两相之间, 对萃取造成困难。这一现象也曾被Margerum^[8]发现过, 因此他推荐以硝基苯为萃取剂。我们实验证明, 虽然硝基苯较CHCl₃有较强的萃取能力, 但是反萃取非常困难, 不能被我们采用。我们发现, 如果用CHCl₃作萃取剂时, 加入少量的乙醇, 则可防止Fe(phen)₃(ClO₄)₂沉淀的形成。这可能是由于乙醇既有亲油的烷基, 又有亲水的羟基, 因此使Fe(phen)₃(ClO₄)₂在CHCl₃及水中溶解度增加。因而可称乙醇为助溶剂。但是加乙醇的量也不可过多, 否则萃取次数要增加

2. HC1浓度对Fe(phen)₃(ClO₄)₂反萃取的影响

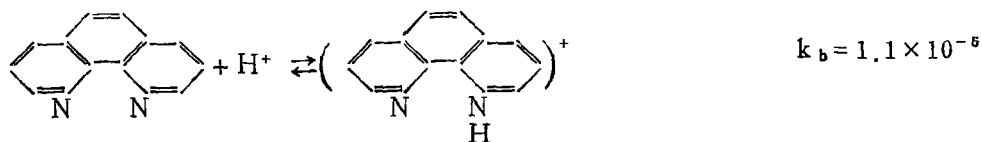
实验方法和实验1相同, PH=7时进行萃取, 用不同浓度的HC1进行反萃取, 结果如表2。

从实验结果可以看出, HC1浓度大于6M时, 一次反萃取就可使Fe(phen)₃²⁺定量地进入水相。较低浓度的HC1, 一次反萃取后, 有机相仍显微红色, 二次操作才能反萃取完全。因此, 用6MHC1作为反萃取剂较为适宜。

表2 HC1浓度对Fe(phen)₃(ClO₄)₂反萃取的影响

HC1浓度	Fe ²⁺ 加入量	Fe ²⁺ 测出量	误差	反萃取次数
2M	0.02586	0.02486	-3.8%	1
2M	0.02586	0.02541	-1.7%	2
4M	0.02586	0.02514	-2.7%	1
4M	0.02586	0.02586	0%	2
6M	0.02586	0.02569	-0.64%	1
8M	0.02586	0.02586	0%	1

HCl之所以能容易地使 $\text{Fe}(\text{phen})_3(\text{ClO}_4)_2$ 进入水相,可能与邻菲罗啉具有一定的碱性有关:



加入HCl,使上平衡右移,破坏了 $\text{Fe}(\text{phen})_3(\text{ClO}_4)_2$,致使 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ 进入水相。

3. FeY^- 与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 共存的PH条件

操作步骤同实验1,只是在加 Fe^{2+} 、phen、 Fe^{3+} 、EDTA并调PH后加入一定量的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 。结果如表3。

表3 FeY^- 与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 共存的PH范围

PH	FeY^- 加入量	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 加入量	Fe^{2+} 加入量	Fe^{2+} 测出量	误差
7	0	0.0450	0.02586	0.02541	-1.7%
2	0.0500	0.0450	0.02586	0.02651	+2.6%
4	0.0500	0.0450	0.02586	0.02607	+1.7%
6	0.0790	0.0500	0.0725	0.0730	-0.6%
8	0.0500	0.0450	0.02586	0.02569	-0.64%
9	0.0500	0.0450	0.02586	0.02558	-1.0%

从实验结果可以看出,PH=7时 CHCl_3 不萃取 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$,PH6—9时 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 不还原 FeY^- 中的 $\text{Fe}(\text{II})$,但是PH小于4时,测得 Fe^{2+} 的量大于加入量,PH越低,还原越甚。这是因为, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 作为还原剂其 $E^\circ \text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 0.10$ 伏,而 FeY^- 的 $E^\circ \text{FeY}^-/\text{FeY}^{2-} = 0.12$ 伏,二者的 E° 很接近,因此在较高PH值时 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 可以和 FeY^- 共存而难发生氧化还原反应。当PH降低时, FeY^- 逐渐被破坏,其电位逐渐升高($E^\circ \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0.77$ 伏), $\text{Fe}(\text{II})$ 氧化性增强,因此可被 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 还原。但是,PH也不可过高,否则将生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。由此可见,当 $\text{Fe}(\text{I})(\text{II})$ —EDTA体系中有还原性物质 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 时,萃取PH值,不可低于6,但也不可高于10,最好在PH7—8时萃取。

4. FeY^- 中 $\text{Fe}(\text{II})$ 的定量还原条件

取等摩尔的 Fe^{3+} 与EDTA,放入锥形瓶中,加入10倍过量的 NaH_2PO_4 溶液,加盐酸使酸度为1—2M,煮沸5分钟,流水冷却,加入邻菲罗啉($\text{Fe}:\text{Phen} = 1:10$)调PH近中性,以下的萃取等操作同实验1。结果如表4。

表4 FeY^- 中 Fe(III) 的定量还原

Fe^{3+} 加入量	Fe^{3+} 测出量	误差
0.0250	0.0249	-0.55%
0.0500	0.0497	-0.6%
0.0750	0.0735	-2%

从实验结果可以看出,在1M—2MHCl中 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2$ 可以定量地还原 FeY^- 中的 Fe(III) 为 Fe(II) 。关于酸的浓度,我们发现酸度大时,溶液的黄色更难褪去,亦即还原更困难。这可能在较浓HCl中, Fe^{3+} 以黄色 FeCl_4^- 存在,因而较难被 NaH_2PO_2 还原。实验证明 过量 NaH_2PO_2 不影响萃取与滴定。

小 结

从以上实验结果可以看出,本方法适用于 Fe(II)(III) —EDTA体系(含有还原剂亦可)中铁的价态分析。为此,首先取一份试样,用 CHCl_3 萃取(少量乙醇存在时) $\text{Fe(Phen)}_3(\text{ClO}_4)_2$,随后以标准 Ce^{4+} 滴定反萃取液中的 Fe(Phen)_3^{2+} ,求得 Fe(II) 含量。另取一份试样,用 NaH_2PO_2 将 Fe(III) 还原为 Fe(II) 后再萃取、滴定,求得总铁的量。两个结果的差值即为 Fe(III) 含量。

参 考 文 献

- [1] 赵梦月等, 郑州工学院学报, 2, 58 (1980)
- [2] 北京矿冶研究院编, 《矿石及有色金属分析法》
科学出版社 116—122 (1973)
- [3] 段群章, 分析化学, 4, 229 (1982)
- [4] F. Vydra, et al. Chemistry—Analyst, 51, 76 (1962)
- [5] F. Vydra, Talanta, 3, 72 (1959)
- [6] D. W. Margerum, et al. Anal Chem, 26 200 (1954)
- [7] F. Vydra, Chemist—Analyst, 52, 88 (1963)
- [8] I. M. Kolthoff, "Treatise on Analytical chemistry" Part I, vol 12, 276 (1962)