



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения**

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 1601066

(22) 28.06.2016

(46) Бюл. 122, 2016

(71) Научно-исследовательский институт
Таджикского национального университета (ТJ).

(72) Давлатшоева Дж.А. (ТJ); Эшова Г.Б.(ТJ);
Рахимова М.М.(ТJ); Квятковская Л.В.(ТJ);
Гуриев М.Б.(ТJ).

(73) Научно-исследовательский институт
Таджикского национального университета (ТJ).

**(54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА
ГЛИЦИНАТНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА(II) И КОНСТАНТ ИХ
ОБРАЗОВАНИЯ.**

(56) 1. Никольский Б.П. Оксредметрия: Под ред.
Б.П. Никольского и В. В. Пальчевского / Б.П. Ни-
кольский, В.В. Пальчевский, А.А. Пендин, Х.М.
Якубов// - Л.: Химия. - 1975. - 129 с.

2. Захарьевский М. С. Оксредметрия. / М. С. Заха-
рьевский //- Л.: Химия. -1967. -С. 44- 47.

3. Юсупов З.Н. Способ определения состава и кон-
стант образования координационных соединений./
З.Н. Юсупов// Патент РТ № TJ 295, заявка №
37000501 от 21.12.2000 г. Опубликовано в бюлл. №
21, 2001 г.

4. Попель А.А. Магнитно - релаксационный метод
анализа неорганических веществ. /А.А. Попель// -
М.: Химия. - 1978. -224 с.

5. Файзуллоев, Э.Ф. Способ определения состава
гидрокомплексов железа и констант их образо-

вания. / Э.Ф. Файзуллоев, М.М. Рахимова, М.А.
Исмоилова, Д.А. Давлатшоева, Н.О. Рахимова, Н.З.
Юсупов // Патент TJ626 (Заявка № 1300789 от
19.06.2013). Зарегистрировано в бюл. №97. 27.07.
2014.

(57) Изобретение относится к химии, в част-
ности, к химии координационных соединений и
может быть использовано для определения состава,
констант образования глицинатных комплексов
железа(II) в системах Fe(0)-Fe(II)-глицин-вода .

Поставленная цель достигается тем, что в спо-
собе определения состава глицинатных комплексов
железа(II) и констант их образования, включающее
титрование двумя растворами, которые со сталь-
ным и хлорсеребряным электродами составляют
гальванические элементы, и обработку результатов
с помощью уравнения окислительной функции;
рабочие растворы готовят согласно следующей
последовательности: соль железа(II), глицин (Gly),
хлорная кислота (перхлорат натрия) вода; затем
измеряют ЭДС системы и определяют эксперимен-
тальное значение окислительной функции, строят
график зависимости экспериментальной окисли-
тельной функции – f_0 от pH, по которому определя-
ют общее количество образующихся комплексов
железа(II), составляют модель процесса комплексо-
образования, а при сопоставлении с теоретически
рассчитанной кривой f_T от pH методом итерации
определяют константы образования образующихся
комплексов.

Изобретение относится к химии координационных соединений и может быть использовано для определения состава и модельных параметров координационных соединений железа (II) в окислительно-восстановительной системе Fe(0)-Fe(II)-глицин-вода.

Оно позволяет более простым и недорогим методом оксрeдметрии [1, 2] быстро, с использованием стального электрода, компьютерных программ определить состав, устойчивость, области образования и существования образующихся координационных соединений в исследуемой системе не зависимо от сложности их состава.

Аналогами изобретения являются способы определения состава координационных соединений, основанные на экспериментальных данных, полученных методами окислительного потенциала, ЯМ-релаксации и pH-метрического титрования [3, 4].

Недостатком аналогов является то, что они применимы для окислительно-восстановительных систем, содержащих как Fe(II), так и Fe(III), потенциал которых можно измерить платиновым электродом. Для систем Fe(0)-Fe(II) он не пригоден, нужен другой, селективный по отношению к иону двухвалентного железа электрод. Кроме того, недостатком аналога [4] является также дороговизна оборудования, сложная расшифровка результатов, требуемая много времени.

Прототипом изобретения является «Способ определения состава гидроксокомплексов железа и констант их образования» [5]. Поставленная цель достигается тем, что в способе определения состава и модельных параметров, чистых гидроксокомплексов железа (II) и (III), включающее оксрeдметрическое титрование двумя рабочими растворами (титруемый раствор с кислой средой титруется щелочным при различных электролитных фонах: NaClO_4 , NaCl , NaNO_3 , KNO_3 и LiNO_3), которые с индиферентным и стеклянным электродами составляют гальванические элементы, обработку результатов с помощью уравнения окислительной функции и компьютерных программ. Рабочие растворы готовят согласно следующей последовательности. Один из рабочих растворов, который в ячейке и должен быть кислым, содержит железо (II) и (III), эквивалентное количество HClO_4 , титрант, так же содержит железо (II) и (III), эквивалентное количество NaClO_4 (или NaCl , NaNO_3 , KNO_3 и LiNO_3) и воду. Например, для получения 50 мл раствора ионной силы 1,0 моль/л берутся компоненты в следующей последовательности: 9 мл NaClO_4 (5 моль/л) + 0,91 мл HClO_4 (5 моль/л) + 30 мл H_2O + 1,02 мл смеси $[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 + \text{Fe}(\text{ClO}_4)_2]$ (0,0492 моль/л) + 9,07 мл H_2O . Для перемешивания и предотвращения окисления двухвалентного железа используется очищенный азот или аргон. Постоянная температура поддерживается контактным термометром. Титрование раствора в ячейке производится малыми количествами титранта. Затем, измеряют окислительный потенциал системы в зависи-

мости от pH (рис. 1), по её значениям с помощью уравнения (1) определяют экспериментальное значение окислительной функции, строят график её зависимости - f₃ от pH.

Недостатком является то, что в данном способе определяются состав и константы **только гидроксильных комплексов** в окислительно-восстановительных растворах Fe(II) - Fe(III), **не содержащих анионы органических кислот** и потенциал которых можно определить с помощью платинового электрода.

Целью настоящего изобретения является определение состава глицинатных координационных соединений железа(II) и констант их образования с использованием для определения потенциала системы стального электрода.

Поставленная цель достигается тем, что в способе определения состава глицинатных координационных соединений железа(II) и констант их образования, включающее титрование двумя рабочими растворами (титруемый раствор с кислой средой титруется щелочным с одинаковыми и постоянными значениями ионных сил раствора), которые со стальным, хлорсеребряным и стеклянным электродами составляют гальванические элементы, обработку результатов с помощью уравнения окислительной функции и компьютерных программ, определения констант образования методом итерации.

Предлагаемый способ основан на использовании при проведении экспериментов в качестве основного электрода – стальной, получении зависимостей электродвижущая сила (ЭДС) системы от имеющихся концентрационных параметров, из определенных стехиометрических коэффициентов составления химических моделей равновесий, расчете констант образования комплексов с помощью окислительной функции методом итерации.

Стальной электрод представляет собой металлический электрод из нержавеющей стали, которая устойчива к коррозии на воздухе, в воде, а также в агрессивных средах. Марка электрода: сталь 10 (низкоуглеродистая).

Структура электрода определена микроструктурным анализом с помощью металлографического микроскопа МИМ-7. Электрод состоит из перлита (механической смеси мягких пластинок или зерен цементита и феррита, содержащих 0.8 % C) и феррита (твердый раствор внедрения углерода в железо). Соотношение компонентов электрода составляет 1: 9 или 10 % - перлита и 90 % - феррита.

Рабочие растворы готовят согласно следующей последовательности: один из рабочих растворов, который в ячейке и должен быть кислым, содержит соль железа(II), глицин (Gly), эквивалентное количество HClO_4 и воду, титрант, также содержит железо(II), глицин (Gly), эквивалентное количество NaClO_4 и воду. Например, для получения 25 мл раствора ионной силы 1,0 моль/л титруемого раствора берутся компоненты в следующей последовательности: **0,0012 мл $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ (2,032**

моль/л) + Gly (0,005625 г/л) + 0,096 мл HClO₄ (0,782 моль/л pH<3,0) + 17,6 мл H₂O. Титрант содержит: 0,0012 мл Fe(ClO₄)₂ (2,032 моль/л) + Gly(0,005625 г/л) + 5,35 мл NaClO₄ (4,63 моль/л) мл + 3,3 мл NaOH (0,083 моль/л + 16,3 мл H₂O). Для перемешивания и предотвращения окисления двухвалентного железа используется очищенный азот или аргон. Постоянная температура поддерживается контактным термометром. Титрование раствора в ячейке производится малыми количествами титранта. Затем, с помощью стального электрода измеряют ЭДС системы в зависимости от pH, эта кривая представлена на рисунке 1.

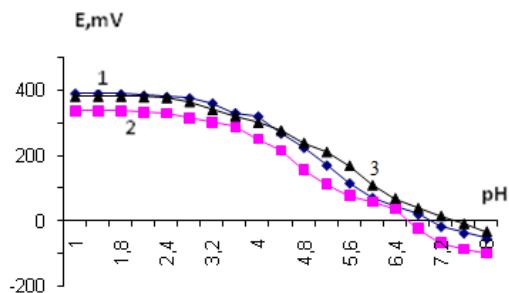


Рис. 1. Зависимости E (мВ) от pH для системы Fe(0) - Fe(II) - Gly - H₂O при C_{Fe(II)}=1·10⁻⁴; J=1,0 моль/л и температуре 298 К.

Кривые относятся к: 1 - C_{Gly}=1·10⁻³, 2 - C_{Gly}=2·10⁻³, 3 - C_{Gly}=3·10⁻³ моль/л.

Ход кривых показывает, что в системе ступенчато образуются глицинатные комплексы железа(II) до pH 8,0.

Для определения состава образующихся координационных соединений совместно анализируют экспериментальные наклоны кривых зависимости ЭДС системы от pH, pC₀ (рис. 2) и pC_{Gly} (рис. 3).

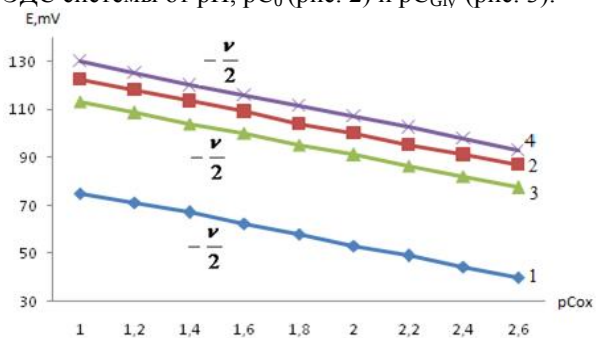


Рис. 2. Зависимости ЭДС (E, мВ) от pC_{ox} для системы Fe(II) - Gly-H₂O при температуре 298 К, J=1,0; C_{Gly}=1·10⁻³ моль/л; кривые:

- 2 - C_{Fe(II)}=1·10⁻⁴ (ячейка), C_{Fe(II)}=2·10⁻² (бюретка) моль/л, pH=4;
- 3 - C_{Fe(II)}=1·10⁻⁵ (ячейка), C_{Fe(II)}=2·10⁻² (бюретка) моль/л, pH=5;
- 4 - C_{Fe(II)}=1·10⁻⁶ (ячейка), C_{Fe(II)}=2·10⁻² (бюретка) моль/л, pH=6.

Анализ наклонов рисунка 3 дает количество атомов железа в комплексе на всем интервале pH от 3,0 до 6,0.

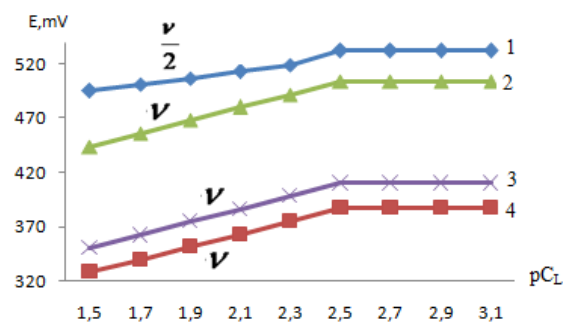


Рис. 3- Зависимости ЭДС (E, мВ) от pC_L для системы Fe(II) - Gly-H₂O при температуре 298 К, J=1,0 и C_{Gly}=5·10⁻⁴ (ячейка), C_{Gly}=6·10⁻³ (бюретка), C_{Fe(II)}=1·10⁻⁴ моль/л; кривые: 1 - pH=3; 2 - pH=4;

1 - pH=5; 4 - pH=6.

Анализ наклонов рисунка 4 дает количество лиганда в комплексе на всем изученном интервале pH [1, 2].

Значения экспериментальных наклонов φ от pH, pC₀ и pC_L вводятся в таблицу стехиометрических коэффициентов (табл. 1), по которым составляется химическая модель реакций образования комплексов в рассматриваемой системе (табл. 2) с численными значениями ядерности комплексных соединений металла, числом протонов в них, количеством координированных лигандов, гидроксильных групп - q, s, l и k, соответственно. Выражение β_{qslk} - обозначает общую константу образования, а индекс qslk полностью соответствует вышеприведенным базисным числам и отражает состав комплексов. G_{qslk} - равновесная концентрация координационного соединения; М - металл, z⁺, (z-e)⁺ - заряды катионов металла, а e⁻ число электронов.

Таблица 1

Экспериментальные значения угловых коэффициентов зависимостей ЭДС от концентрационных переменных системы Fe(0) - Fe(II) - глицин-вода при температуре 298 К, I=1.0; C_{Fe(II)}=1·10⁻⁴ и C_{Gly}=3·10⁻³ моль/л.

№ п/п	Область формирования линейного участка по шкале pH	Зависимость ЭДС от концентрационных параметров			Предположительный состав комплексов
		pH	pC _{ox}	pC _L	
1	1.0-2.0	0	-	-	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺
2	2.0-3.0	-v/2	-v/2	v/2	[FeHL(H ₂ O) ₅] ²⁺
3	3.0-4.5	-v	-v/2	v	[Fe(HL)(OH)(H ₂ O) ₄] ⁺

4	4.3-5.4	-2v	-v/2	v	$[\text{Fe}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$
5	6.4-8.0	-v	-v/2	-	$[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$

Таблица 2

Химическая модель равновесий системы Fe(0) - Fe(II) –глицин-вода
при температуре 298 К, $I=1.0$; $C_{\text{Fe(II)}}=1 \cdot 10^{-4}$ и $C_{\text{Gly}}=3 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Fe^{2+}	H^+	L^-	OH^-	Состав комплексов	β_{qslk}	Фрагменты урав. окисл. функции системы
q	s	l	k			
1	0	0	1	$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$	β_{1001}	$\text{vlg}(h^3 + \beta_{1001}h^2)$
1	1	1	0	$[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	β_{1110}	$\text{vlg}(h^3 + \beta_{1110}K_1C_{a1}h^2)$
1	2	2	0	$[\text{Fe}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	β_{1220}	$\text{vlg}(h^3 + \beta_{1220}K_1^2C_{a1}^2h)$
1	1	1	1	$[\text{Fe}(\text{HL})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	β_{1111}	$\text{vlg}(h^3 + \beta_{1111}K_1C_{a1}h)$
2	2	2	2	$[\text{Fe}_2(\text{HL})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$	β_{2222}	$\text{vlg}(h^3 + 2\beta_{2222}^{1/2}G_{2222}^{1/2}K_1C_{a1}h)$
1	0	0	2	$[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$	β_{1002}	$\text{vlg}(h^3 + \beta_{1002}h)$

Например, из пятой строки таблицы видно, что в образовании комплекса состава $[\text{Fe}_2(\text{HL})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ участвуют два атома железа (II), два лиганда L с двумя протонами и две гидроксогруппы.

Далее, приступают к расчету констант образования комплексов. Для чего используется окислительная функция Юсупова [3] и составленная химическая модель (табл. 2). Рассчитывается экспериментальная окислительная функция $f_{\text{Э}}^0$ из результатов экспериментальной зависимости электродвижущей силы E от pH (рис. 1) с помощью уравнения:

$$f_{\text{Э}}^0 = 1/C_{\text{Fe(II)}} \exp[n/v(E - E^0)] \quad (1)$$

где: E - экспериментально измеренное значение $E_{\text{ДС}}$, E^0 - значение стандартного $E_{\text{ДС}}$, n - число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции, а $\mathcal{S} = 2,303 RT/F$. Затем, строится графическая зависимость $f_{\text{Э}}^0$ от pH (рис. 4), которая состоит из 4 прямолинейных участков и соответствует общему числу образующихся глицинатных координационных соединений Fe(II).

Общее выражение теоретической окислительной функции $f_{\text{Т}}^0$ изученной системы имеет вид:

$$f_{\text{Т}}^0 = \frac{1}{C_{\text{Fe(II)}}} \cdot 1 / \left\{ \sum_{s=0}^q \sum_{l=0}^s \sum_{k=0}^l \sum_{q=0}^k q \beta_{\text{qslk}}^{\frac{1}{q}} G_{\text{qslk}}^{\frac{q-1}{q}} [H_s L^{n-}]^{\frac{1}{q}} h^{\frac{-k}{q}} [M^{(x-e)+}]^{\frac{1}{q}} \right\} \quad (2)$$

Суммирование уравнений отдельных линейных участков (табл. 2) даёт общее выражение теоретической окислительной функции – уравнение (3):

$$f_{\text{Т}}^0 = 10^4 / \left\{ \sum_{s=0}^q \sum_{l=0}^s \sum_{k=0}^l \sum_{q=0}^k q \beta_{\text{qslk}}^{\frac{1}{q}} G_{\text{qslk}}^{\frac{q-1}{q}} [H_s L^{n-}]^{\frac{1}{q}} h^{\frac{-k}{q}} \right\} \quad (3)$$

Для расчета $f_{\text{Т}}^0$ использовались численные значения констант устойчивости, определенные при совместном решении уравнений линейных участков в точке их пересечения зависимостей $E - pH$, $E - pC_L$. Строится кривая зависимости экспериментальной окислительной функции $f_{\text{Э}}^0$ от pH (рис. 4), которая последовательно приближается с теоретической.

Значения окислительной функций $f_{\text{Э}}^0$ и $f_{\text{Т}}^0$ имеют число с десятичным основанием, поэтому эти зависимости представлены в логарифмическом виде.

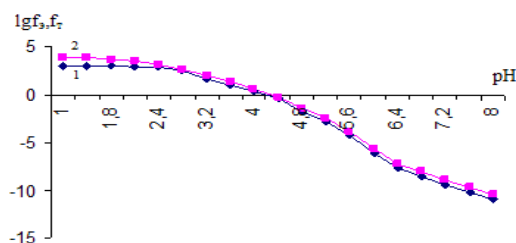


Рис. 4- Зависимости логарифмических значений экспериментальной ($f_{\text{Э}}$) и теоретической ($f_{\text{Т}}$) окислительной функции от pH для системы Fe(0)-Fe(II)-Gly при $C_{\text{Fe(II)}}=1 \cdot 10^{-4}$ и $C_{\text{Gly}}=3 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

При максимальном приближении кривых зависимости $f_{\text{Э}}^0$ и $f_{\text{Т}}^0$ от pH , находятся истинные значения констант образования (табл. 3). Все расчеты и статистическая обработка данных проводились на компьютере по программе Excel.

Использование предложенного способа с применением стального электрода позволило определить в водно-глицинатных растворах образование комплексных соединений Fe(II) следующего состава: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{HL})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ и $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$ и методом итерации рассчитать истинные значения их констант устойчивости (табл. 3).

Совпадение экспериментальной ($f_{\text{Э}}^0$) и теоретической ($f_{\text{Т}}^0$) окислительных функций свидетельствует о достоверности установленных составов координационных соединений и рассчитанных констант их устойчивости.

Если учитывать образование комплекса $[\text{Fe}_2(\text{HL})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ наблюдается хорошее совпадение кривых $f_{\text{Э}}^0$ и $f_{\text{Т}}^0$, что ещё раз свидетельствует о достоверности полученных результатов.

Таблица 3

Модельные параметры координационных соединений системы
 Fe(0) - Fe(II) –глицин-вода при температуре 298 K, I=1.0;
 $C_{Fe(II)}=1 \cdot 10^{-4}$ и $C_{Gly}=3 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

№ п/п	Область существ. комплек. по шкале pH	Состав комплексов	Логарифм константы образ. комп. ($\lg \beta_{qslk}$)
1	1.0-4.0	$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$	-2.520±0.05
2	1.0-4.4	$[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	2.900±0.04
3	2.0-5.2	$[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$	-5.440±0.04
4	1.8-5.6	$[\text{Fe}(\text{HL})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	-0.097±0.05
5	2.4-5.2	$[\text{Fe}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	3.590±0.04
6	3.6-8.0	$[\text{Fe}_2(\text{HL})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$	10.860±0.04

Формула изобретения

Способ определения состава глицинатных комплексов железа (II) и констант их образования, включающий титрование двумя рабочими растворами, содержащие соль железа (II), хлорную кислоту (перхлорат натрия) и воду в гальванических элементах, обработку результатов с помощью уравнения окислительной функции и компьютерных программ, построение графика зависимости экспериментальной окислительной функции от pH, по которому определяется общее количество образующихся соединений, состав комплексов определяется анализом экспериментальных кривых ЭДС от pH, $pC_{\text{ок}}$, $pC_{\text{ред}}$, pC_L и сопоставлением уравнения окислительной функции от pH, **отличающийся тем, что** титрование проводят двумя рабочими растворами дополнительно содержащим глицин (Gly), составляют гальванические элементы из стальных, хлорсеребряных и стеклянных электродов, электродвижущую силу которых определяют

экспериментально и определяют значение окислительной функции по формуле:

$$f_s^0 = 1/C_{Fe(II)} \exp[n/\nu (E - E^0)]$$

где: f_s - экспериментальная окислительная функция, $C_{Fe(II)}$ - общая концентрация железа(II), E – ЭДС системы, E^0 - стандартная электродвижущая сила, n - число электронов, участвующих в реакции, а $\nu = 2,303RT/F$, R - универсальная газовая постоянная, T - температура, F - число Фарадея, а затем определяют константы образования комплексов методом итерации.

Компьютерный набор: Фатхуллаева М.С.

Заказ

Тираж

Подписное

Национальный патентно-информационный центр РТ
 734042, г. Душанбе, ул. Айни, 14а