



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения** **К МАЛОМУ ПАТЕНТУ**

1

(21) 2201727

(22) 07.09.2022

(46) Бюл. 193, 2023

(71)(73) Эшова Г.Б. (ТJ); Файзуллозода Э.Ф. (ТJ);
Давлатшоева Дж.А. (ТJ); Рахимова М. (ТJ);
Эмомадова Ш.С. (ТJ)

(72) Эшова Г.Б. (ТJ); Файзуллозода Э.Ф. (ТJ);
Давлатшоева Дж.А. (ТJ); Рахимова М. (ТJ);
Эмомадова Ш.С. (ТJ)

**(54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ГЛИ-
ЦИНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ГОМОГЕННОЙ
СИСТЕМЕ ЖЕЛЕЗА (II) – ЖЕЛЕЗА (III) И
КОНСТАНТ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ**

(56) 1. Юсупов З.Н. Способ определения состава и констант образования координационных соединений./ З.Н. Юсупов// МП РТ № TJ 295, заявка № 37000501 от 21.12.2000 г. Опубликовано в бюлл. № 21, 2001 г.

2. Файзуллоев, Э.Ф. Способ определения состава гидроксокомплексов железа и констант их образования. / Э.Ф. Файзуллоев, М.М. Рахимова, М.А. Исмоилова, Д.А. Давлатшоева, Н.О. Рахимова, Н.З. Юсупов // малый патент TJ 626 (Заявка № 1300789 от 19.06.2013). Зарегистрировано в бюл. №97. 27.07. 2014.

3. МП TJ800 Республика Таджикистан, (51) МПК G 01 N 27/26; C25 B 3/12. Способ определения состава глицинатных координационных соединений железа(II) и констант их образования / Дж. А. Давлатшоева, Г. Б. Эшова, М. М. Рахимова, Л. В. Квятковская, М. О. Гуриев; заявитель и патентообладатель.- Научно-исследовательский институт Таджикского национального Университета. - №

2

1601066 заявка от 28.06.2016). Зарегистрировано в Бюл. №122. 26.10.2016. - 10 с.

(57) Изобретение относится к химии, в частности к химии координационных соединений и может быть использовано для определения состава и модельных параметров комплексов железа(II), так и железа(III) в гомогенной окислительно-восстановительной системе Fe(II)-Fe(III)-глицин-вода.

Поставленная цель достигается тем, что в способе определения состава глицинатных комплексов железа(II) и железа(III) с глицинат – ионами и констант их образования, включающее титрование двумя рабочими растворами (титруемый раствор с кислотой средой титруется с щелочным одинаковым и постоянным значениями ионных сил раствора), которые с платиновым, хлорсеребряным и стеклянным электродами составляют гальванические элементы, обработку результатов с помощью уравнения окислительной функции и определения констант образования методом последовательного приближения.

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

Известен «Способ определения состава и констант образования координационных соединений» [1], по основным результатам потенциометрического титрования гомогенной окислительно-восстановительной системы: Fe(II)-Fe(III)-аспарагиновая кислота.

Известен «Способ определения состава гидроксокомплексов железа и констант их образования» [2], где определены составы и устойчивость гидроксокомплексов железа (III) по экспериментальным данным окредметрического титрования в системе: Fe(II)-Fe(III)- вода.

Прототипом изобретения является «Способ определения состава глицинатных координационных соединений железа(II) и констант их образования» [3].

Недостатком вышеуказанных способов в том, что в выше перечисленных способах определяют состав и константы только комплексов Fe(II) в гетерогенной системе: Fe(0) (стальной электрод) - Fe(II)-глицин-вода.

Целью настоящего изобретения является определение состава глицинатных комплексов в гомогенной системе железо(II) - железо(III) –глицин-вода и констант их образования с использованием для определения потенциала системы платинового электрода.

Поставленная цель достигается тем, что в способе определения состава глицинатных комплексов железа(II) и железа(III) с глицинат – ионами и констант их образования, включающее титрование двумя рабочими растворами (титруемый раствор с кислой средой титруется с щелочным одинаковым и постоянными значениями ионных сил раствора), которые с платиновым, хлорсеребряным и стеклянным

электродами составляют гальванические элементы, обработку результатов с помощью уравнения окислительной функции и определения констант образования методом последовательного приближения.

В предлагаемом способе при проведении эксперимента основным электродом служит платиновый, получают зависимости электродвижущей силы (ЭДС) системы от концентрационных параметров, из найденных стехиометрических коэффициентов составляют химические модели равновесий, определяют константы образования комплексов с помощью окислительной функции методом последовательного приближения.

Рабочие растворы готовят согласно следующей последовательности: один из рабочих растворов, который в ячейке и должен быть кислым, содержит соль железа(II), железа(III), глицин (Gly), эквивалентное количество хлорную кислоту (HClO₄) и воду, титрант, также содержит железо(II), железо(III), глицин (Gly), эквивалентное количество NaClO₄ и воду.

Например, для получения 50 мл раствора ионной силы 0,35 моль/л титруемого раствора берут компоненты в следующей последовательности: 0,0024 мл Fe(ClO₄)₂ (2,032 моль/л) + 0,058 мл Fe(ClO₄)₃ (0,8566 моль/л) + Gly (0,01125 г/л) + 10,7 мл NaClO₄ (4,63 моль/л) мл + 0,192 мл HClO₄ (0,782 моль/л pH<3,0) + 35,2 мл H₂O. Титрант содержит: 0,0024 мл Fe(ClO₄)₂ (2,032 моль/л) + 0,058 мл Fe(ClO₄)₃ (0,8566 моль/л) + Gly(0,01125 г/л) + 10,7 мл NaClO₄ (4,63 моль/л) мл + 6,6 мл NaOH (0,083 моль/л) + 32,6 мл H₂O.

Для предотвращения окисления двухвалентного железа и его перемешивания используют очищенный аргон или азот. Постоянная температура поддерживается контактным термометром. Титрование раствора в ячейке производится малыми количествами титранта. Затем, с помощью платинового электрода измеряют ЭДС системы в зависимости от pH, эта кривая представлена на графике 1.

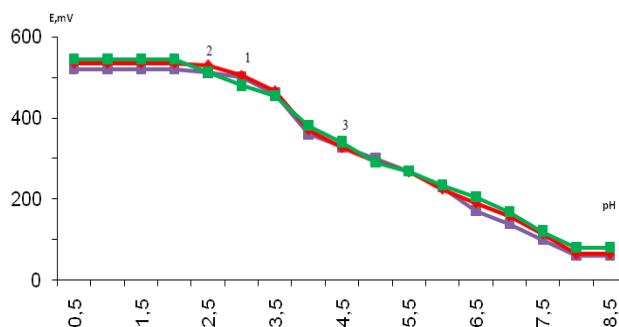


График 1. Зависимость ЭДС (E, мВ) от pH для системы Fe(II)-Fe(III)-Gly-H₂O при T=318,16 K, C_{Fe(II)}=C_{Fe(III)}=3·10⁻³, C_{Gly}=4·10⁻³ (1), 2·10⁻³ (2), 3·10⁻³ (3) и I=0,35 моль/л.

Ход кривых показывает, что в системе ступенчато образуются глицинатные комплексы железа(II) и железа(III) до pH 8,5. Для определения состава образующихся координационных соединений совместно

анализируют экспериментальные наклоны кривых зависимости ЭДС системы от pH, pC_{ox}, pC_{red} (фиг. 2, 3) и pC_{Gly} (график 4).

Как следует из рисунка 2, кривая (2) зависимости E-pC_{ox} состоит из двух прямолинейных участков с тангенсами угла наклона -v и -v/2, а остальные характеризуются одним линейным участком с угловым коэффициентом,

равным $-v$. Согласно теории метода это свидетельствует об образовании в исследуемых растворах

моно- и биядерных комплексов Fe(III).

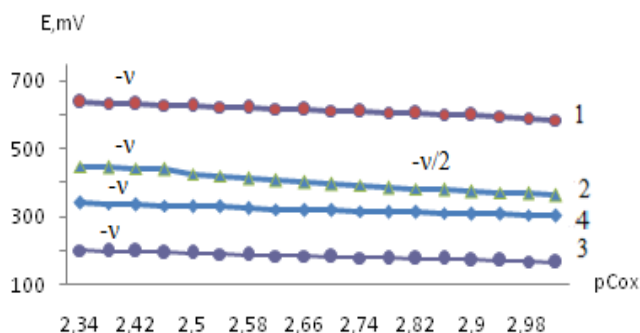


График 2. Зависимость ЭДС (E , мВ) от $pC_{Fe(III)}$ для системы Fe(II)-Fe(III)-Gly-H₂O при $T=318.16$ К, $I=0.35$, и $C_{Gly}=4 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Кривые относятся к pH: 1-3.0; 2-4.5; 3-6.0; 4-8.0.

Анализ наклонов рисунка 3 дает количество атомов железа(II) в комплексе на всем интервале pH от 2,34 до 2,98.

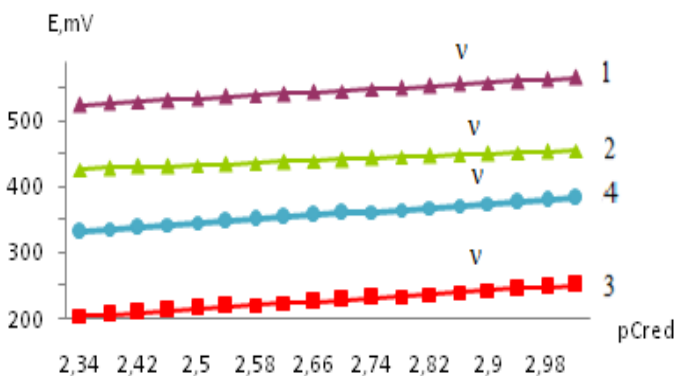


График 3. Зависимость ЭДС (E , мВ) от $pC_{Fe(II)}$ для системы Fe(II)-Fe(III)-Gly-H₂O при $T=318.16$ К, $I=0.35$, и $C_{Gly}=4 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Кривые относятся к pH: 1 – 3.0; 2 – 4.5; 3 – 6.0; 4 – 8.0.

Через экспериментальные точки зависимостей E - pC_{red} (рисунок 3) при различных pH можно прове

сти один линейный участок с угловым коэффициентом $-v$, что отвечает образованию моноядерных комплексов железа(II) во всем изученном интервале.

Число молекул глицина, входящих во внутреннюю координационную сферу, как лиганд, устанавливалось на основании совместного рассмотрения экспериментальных зависимостей E - pC_L (график 4).

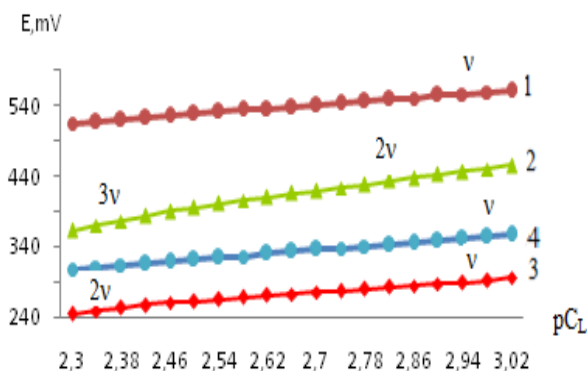


График 4. Зависимость ЭДС (E , мВ) от pC_L для системы Fe(II)-Fe(III)-Gly-H₂O при $T=318.16$ К, $I=0.35$, и $C_{Fe(II)}=C_{Fe(III)}=3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Кривые относятся к pH: 1 – 3.0; 2 – 4.5; 3 – 6.0; 4 – 8.0.

Анализ наклонов рисунка 4 дает количество лиганда в комплексе на всем изученном интервале pH.

Значения экспериментальных наклонов E от pH, pC_{ox} , pC_{red} и pC_L вводятся в таблицу стехиомет

рических коэффициентов (табл. 1, 2), по которым составляется химическая модель реакций образования комплексов в рассматриваемой системе (табл. 3, 4) с численными значениями ядерности комплексов 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 комплексов; M – металл, z^+ , $(z-e)^+$ – заряды катионов металла, а e^- число электронов.

Таблица 1

Экспериментальные значения угловых коэффициентов зависимостей ЭДС от концентрационных переменных системы Fe(II)-Fe(III)-глицин-вода для комплексов **Fe(II)** при температуре 318.16 К, $I=0.35$; $C_{Fe(II)}=C_{Fe(III)}=3 \cdot 10^{-3}$ и $C_{Gly}=4 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

№, п/п	Область линейного участка по шкале pH	Наклон зависимости ЭДС от концентрационных параметров				Состав комплексов
		pH	pC_{ox}	pC_{red}	pC_L	
1	0.5-3.0	-v	-	v	v	$[FeHL(H_2O)_5]^{2+}$
2	3.0-3.8	-2v	-	v	v	$[Fe(HL)(OH)(H_2O)_4]^+$
3	3.2-4.0	-2v	-	v	2v	$[Fe(HL)L(H_2O)_4]^+$
4	4.0-8.3	-3v	-	v	v	$[Fe(HL)(OH)_2(H_2O)_4]^{3+}$
5	4.1-9.0	-3v	-v	v	2v	$[Fe^{III}Fe^{II}(HL)_2(OH)_4(H_2O)_6]^+$
6	4.2-9.5	-3v	-	v	2v	$[Fe(HL)_2(OH)(H_2O)_4]^{3+}$

Таблица 2

Экспериментальные значения угловых коэффициентов зависимостей ЭДС от концентрационных переменных системы Fe(II)-Fe(III)-глицин-вода для комплексов **Fe(III)** при температуре 318.16 К, $I=0.35$; $C_{Fe(II)}=C_{Fe(III)}=3 \cdot 10^{-3}$ и $C_{Gly}=4 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

№, п/п	Область линейного участка по шкале pH	Наклон зависимости ЭДС от концентрационных параметров				Состав комплексов
		pH	pC_{ox}	pC_{red}	pC_L	
1	0.5-3.0	-v	-v	-	v	$[FeHL(H_2O)_5]^{3+}$
2	3.0-3.8	-2v	-v	-	2v	$[Fe(HL)_2(H_2O)_4]^{3+}$
3	3.8-4.2	-3v	-v/2	-	v	$[Fe_2(HL)_2(OH)_4(H_2O)_6]^{2+}$
4	4.2-9.0	-3v	-v	v	v	$[Fe^{III}Fe^{II}(HL)_2(OH)_4(H_2O)_6]^+$

Таблица 3

Химическая модель $Fe(II)$ равновесий системы Fe(II)-Fe(III)-глицин-вода при температуре 318.16 К, $I=0.35$; $C_{Fe(II)}=C_{Fe(III)}=3 \cdot 10^{-3}$ и $C_{Gly}=4 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

№, п/п	Fe^{2+}/Fe^{3+} $q \quad p$		H^+ s	L^- l	OH^- k	Состав комплексов	β_{qslk}	Фрагменты урав. окисл. функции системы
1	1	0	1	1	0	$[FeHL(H_2O)_5]^{2+}$	β_{10110}	$vlg(h^6 + \beta_{10110} K_1 C_{a1} h^5)$
2	1	0	1	1	1	$[Fe(HL)(OH)(H_2O)_4]^+$	β_{10111}	$vlg(h^6 + \beta_{10111} K_1 C_{a1} h^4)$
3	1	0	1	1	2	$[Fe(HL)(OH)_2(H_2O)_3]^0$	β_{10112}	$vlg(h^6 + \beta_{10112} K_1 C_{a1} h^3)$
4	1	0	2	2	1	$[Fe(HL)_2(OH)(H_2O)_3]^+$	β_{10221}	$vlg(h^6 + \beta_{10221} K_1^2 C_{a1}^2 h^3)$
5	1	0	1	2	0	$[Fe(HL)L(H_2O)_4]^+$	β_{10120}	$vlg(h^6 + \beta_{10120} K_1^2 K_2 C_{a1}^2 h^3)$
6	1	1	2	2	4	$[Fe^{II}Fe^{III}(HL)_2(OH)_4(H_2O)_6]^+$	β_{11224}	$vlg(h^6 + 2 \cdot \beta_{11224} K_1^2 C_{a1}^2 [Fe(III)]_p)$

Таблица 4

Химическая модель Fe (III) равновесий системы Fe(II)-Fe(III)-глицин-вода при температуре 318.16 К, I=0.35;

$$C_{\text{Fe(II)}}=C_{\text{Fe(III)}}=3 \cdot 10^{-3} \text{ и } C_{\text{Gly}}=4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

№, п/п	Fe ²⁺ / Fe ³⁺ q p	H ⁺ s	L ⁻ l	OH ⁻ k	Состав комплексов	β _{qslk}	Фрагмент уравнений окислительного потенциала системы
1	0 1	1	1	0	[FeHL(H ₂ O) ₅] ³⁺	β ₀₁₁₁₀	vlg(h ⁶ +β ₀₁₁₁₀ K ₁ C _{a1} h ⁵)
2	0 1	2	2	0	[Fe(HL) ₂ (H ₂ O) ₄] ³⁺	β ₀₁₂₂₀	vlg(h ⁶ +β ₀₁₂₂₀ K ₁ ² C _{a1} ² h ⁴)
3	0 2	2	2	4	[Fe ₂ (HL) ₂ (OH) ₄ (H ₂ O) ₀] ²⁺	β ₀₂₂₂₄	vlg(h ⁶ +2β ₀₂₂₂₄ ^{1/2} G ₀₂₂₂₄ ^{1/2} K ₁ C _{a1} h ³)
4	1 1	2	2	4	[Fe ^{III} Fe ^{II} (HL) ₂ (OH) ₄ (H ₂ O) ₆] ⁺	β ₁₁₂₂₄	vlg(h ⁶ +2·β ₁₁₂₂₄ K ₁ ² C _{a1} ² [Fe(II)] _p)

Для расчета констант равновесия использована окислительная функция Юсупова [3], поэтому сначала рассчитаны значения экспериментальной окислительной функции $f_{\text{Э}}$ по уравнению:

$$f_{\text{Э}} = \frac{C_{\text{ред}}}{C_{\text{ок}}} \exp \left(\frac{E - E^0}{n} \right) \quad (1)$$

где: E - экспериментально измеренное значение $E_{\text{ДС}}$, E^0 - значение стандартного $E_{\text{ДС}}$, n - число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции, а $\mathcal{Q} = 2,303 RT/F$. Затем, строится графическая зависимость $f_{\text{Э}}^0$ от pH (рис. 5).

Общее выражение теоретической окислительной функции f_T^0 изученной системы имеет вид:

$$f_T^0 = \text{ОКРУГЛ}(\text{СУММПРОИЗВ}(h^6 + \beta_{10110}K_1C_{a1}h^5 + \beta_{10111}K_1C_{a1}h^4 + \beta_{10112}K_1C_{a1}h^3 +$$

$$\beta_{10221}K_1^2C_{a1}^2h^3 + \beta_{10120}K_1^2K_2C_{a1}^2h^3 + 2 \cdot \beta_{11224}K_1^2C_{a1}^2[\text{Fe(III)}]_p) / (h^6 + \beta_{01110}K_1C_{a1}h^5 +$$

$$\beta_{01220}K_1^2C_{a1}^2h^4 + 2\beta_{02224}^{1/2}G_{02224}^{1/2}K_1C_{a1}h^3 + 2 \cdot \beta_{11224}K_1^2C_{a1}^2[\text{Fe(II)}]_p) \quad (2)$$

Для расчета f_T^0 использовались численные значения констант устойчивости, определенные при совместном решении уравнений линейных участков в точке их пересечения зависимостей $E - pH$, $pC_{\text{ок}}$, $pC_{\text{ред}}$ и pC_L .

Строится кривая зависимости экспериментальной окислительной функции $f_{\text{Э}}$ от pH (рис. 5), которая последовательно приближается с теоретической. Значения окислительной функций $f_{\text{Э}}$ и f_T^0 имеют число с десятичным основанием, поэтому эти зависимости представлены в логарифмическом виде.

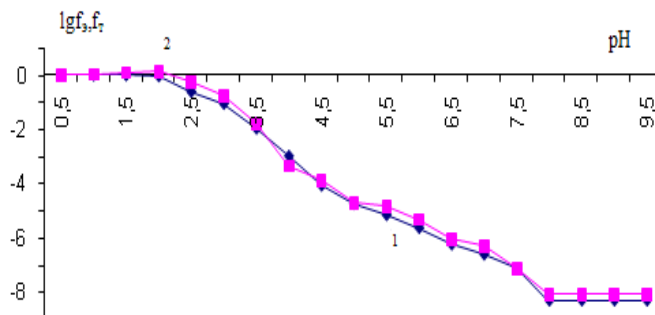
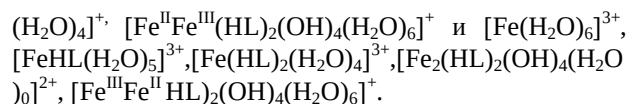
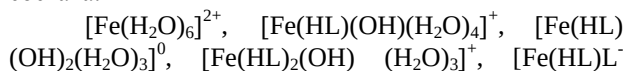


График 5. Зависимости логарифмических значений экспериментальной - $f_{\text{Э}}$ (1) и теоретической - f_T (2) окислительной функций от pH для системы Fe(II)-Fe(III)-Gly при I=0.35; $C_{\text{Fe(II)}}=C_{\text{Fe(III)}}=3 \cdot 10^{-3}$ и $C_{\text{Gly}}=4 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Использование предложенного способа с применением платинного электрода позволит определить в водно-глицинтанных растворах образование комплексных соединений Fe(II) и Fe(III) следующего состава:



Методом итерации рассчитать, истинные значения их констант устойчивости (табл. 5 и 6).

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

Таблица 5

Модельные параметры координационных соединений *Fe (II)* системы
 Fe(II)-Fe(III)-глицин-вода при температуре 318.16 К, I=0.35; $C_{\text{Fe(II)}}=C_{\text{Fe(III)}}=3\cdot 10^{-3}$ и $C_{\text{Gly}}=4\cdot 10^{-3}$ моль/л.

№, п/п	Состав комплексов	Область существ. компл. по pH	pH _{max}	Логарифм константы образов. комп. (lgβ _{qslk})
1	[FeHL(H ₂ O) ₅] ²⁺	0.5-4.5	2.0	3.44±0.07
2	[Fe(HL)(OH)(H ₂ O) ₄] ⁺	1.0-6.0	3.0	0.86±0.07
3	[Fe(HL)(OH) ₂ (H ₂ O) ₃] ⁰	2.0-8.0	5.0	-2.54±0.03
4	[Fe(HL) ₂ (OH)(H ₂ O) ₃] ⁺	2.0-7.0	5.0	1.72±0.03
5	[Fe(HL)L ⁻ (H ₂ O) ₄] ⁺	2.5-6.5	5.0	10.78±0.06
6	[Fe ^{II} Fe ^{III} (HL) ₂ (OH) ₄ (H ₂ O) ₆] ⁺	4.5-9.5	8.5	7.88±0.02

Таблица 6

Модельные параметры координационных соединений *Fe (III)* системы
 Fe(II)-Fe(III)-глицин-вода при температуре 318.16 К, I=0.35; $C_{\text{Fe(II)}}=C_{\text{Fe(III)}}=3\cdot 10^{-3}$ и $C_{\text{Gly}}=4\cdot 10^{-3}$ моль/л.

№, п/п	Состав комплексов	Область существ. компл. по pH	pH _{max}	Логарифм константы образов. комп. (lgβ _{qslk})
1	[FeHL(H ₂ O) ₅] ³⁺	0,5-3,0	2,0	2,98±0,02
2	[Fe(HL) ₂ (H ₂ O) ₄] ³⁺	0,5-3,5	2,5	6,26±0,04
3	[Fe ₂ (HL) ₂ (OH) ₄ (H ₂ O) ₀] ²⁺	2,5-4,5	3,0	-0,98±0,03
4	[Fe ^{III} Fe ^{II} (HL) ₂ (OH) ₄ (H ₂ O) ₆] ⁺	2,5-5,0	5,0	7,88±0,02

Формула изобретения

Способ определения состава глицинатных комплексов железа(II) и констант их образования, включающий титрование двумя рабочими растворами содержащий соль железа(II), хлорную кислоту, глицин и воду, определение константы образования комплексов, **отличающийся тем, что** растворы дополнительно содержат соль железа (III), который основным электродом служит платиновый электрод,

получают зависимость электродвижущей силы (ЭДС) системы от концентрационных параметров, из найденных стехиометрических коэффициентов, составляют химические модели равновесий, определяют константы образования комплексов с помощью окислительной функции методом последовательного приближения.

Компьютерный набор: Нигораи А.