



Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **1555**
(51) **МПК G01N 27/26**

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

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

1

(21) 2301856
(22) 05.07.2023
(46) Бюл. 213, 2024
(71) Научно-исследовательский институт ТНУ
(72) Эшова Гулрухсор Бобоназаровна (TJ)
Мираминзода Фарида (TJ)
Давлатшоева Джахонгул Асанхоновна (TJ)
Рахимова Мубаширхон (TJ)
(73) Эшова Гулрухсор Бобоназаровна (TJ)
Мираминзода Фарида (TJ)
Давлатшоева Джахонгул Асанхоновна (TJ)
Рахимова Мубаширхон (TJ)

(54) **СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА
АЛАНИНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ГОМОГЕН-
НОЙ СИСТЕМЕ ЖЕЛЕЗА(II)–ЖЕЛЕЗА(III) И
КОНСТАНТ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ**

(56)

1. Патент TJ 295.
2. Малый патент TJ 1357.

(57) Способ определения состава аланинатных комплексов в гомогенной системе железа(II)–железа(III) и констант их образования

2

Изобретение относится к химии, в частности, химии координационных соединений и может быть использовано для определения состава, констант образования аланинатных комплексов железа(III) и железа(II) в гомогенных системах Fe(II)-Fe(III)-L-Ala-H₂O.

Способ заключается в определении состава аланинатных комплексов соль железа(II) и железа(III) с аланинат – ионами и констант их образования, включающее титрование двумя рабочими растворами (титруемый раствор с кислой 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)-L-аланин-H₂O.

Известен «Способ определения состава и констант образования координационных соединений» [1], включающее титрование двумя рабочими растворами при постоянной ионной силе растворов, с использованием гальванических элементов, состоящих из платиновый, хлорсеребряный и стеклянный электроды в гомогенной окислительной восстановительной системе Fe(II)-Fe(III)-аспарагиновая кислота.

Недостатком является то, что определяют состав и константы только комплексов системы Fe(II)-Fe(III)-аспарагиновая кислота-вода.

В качестве прототип выбран «Способ определения состава глицинатных комплексов в гомогенной системе железа(II)-железа(III) и констант их образования», цель которого достигается тем, что в способе определения состава глицинатных комплексов соль 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 [2].

Недостатком системы железо(II)-железо(III)-глицин-вода является то, что определяют состав и константы только глицинатных комплексов.

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

Поставленная цель достигается тем, что в способе определения состава аланинатных комплексов железа(II) и железа(III) с аланинат – 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 в электролитическую ячейку помещали платиновый, стеклянный, вспомогательный, хлорсеребряный электроды, трубки для инертного газа. Получают зависимости электродвижущей силы (ЭДС) системы от концентрационных параметров, из найденных стехиометрических коэффициентов составляют химические модели равновесий, определяют константы образования комплексов с помо-

щью окислительной функции методом последовательного приближения.

Заявленное изобретение поясняется следующими графическими изображениями:

- на **фиг. 1.** Изображена зависимость ЭДС (E, mV) системы Fe(II)-Fe(III)-L-Ala-H₂O от pH при температуре 298.15 K и ионной силе раствора (I) 0.50. $C_{Fe(II)}=C_{Fe(III)}=1\cdot10^{-3}$, $C_{Ala}=1\cdot10^{-3}$ моль/л.

E - экспериментально измеренное значение ЭДС; pH - показатель ионов водорода; $v=2.303RT/F$ (25 °C, $v=59$ мВ); R - универсальная газовая постоянная ($R=8.31$ Дж/К моль); F - постоянная Фарадея ($F=96500$ Кл/моль); T - температура (Кельвин);

- на **фиг. 2.** Зависимость ЭДС системы Fe(II)-Fe(III)-L-Ala-H₂O от pC_{Ox} при температуре 298.15 K и ионной силе раствора (I) 0.50; $C_{Fe(II)}=C_{Fe(III)}=1\cdot10^{-3}$, $C_{Ala}=1\cdot10^{-3}$ моль/л. Кривые относятся к pH: 1 – 3.0; 2 – 4.5; 3 – 6.0; 4 – 8.0.

E - экспериментально измеренное значение ЭДС; pC_{Ox} - показатель концентрации окисленной формы металла; $=2.303RT/F$ (25 °C, $v=59$ мВ);

- на **фиг. 3.** Зависимость ЭДС системы Fe(II)-Fe(III)-L-Ala-H₂O от pC_{red} при температуре 298.15 K и ионной силе раствора (I) 0.50; $C_{Fe(II)}=C_{Fe(III)}=1\cdot10^{-3}$, $C_{Ala}=1\cdot10^{-3}$ моль/л. Кривые относятся к pH: 1 – 4.5; 2 – 5.5; 3 – 6.5; 4 – 8.0;

E - экспериментально измеренное значение ЭДС; pC_{red} - показатель концентрации восстановленной формы металла; $v=2.303RT/F$ (25 °C, $v=59$ мВ);

- на **фиг. 4.** Зависимость ЭДС Fe(II)-Fe(III)-L-Ala-H₂O от pC_L при температуре 298.15 K и ионной силе раствора (I) 0.50; $C_{Fe(II)}=C_{Fe(III)}=1\cdot10^{-3}$, $C_{Ala}=1\cdot10^{-3}$ моль/л. Кривые относятся к pH: 1 – 3.2; 2 – 4.5; 3 – 6.0; 4 – 8.0;

E - экспериментально измеренное значение ЭДС; $v=2.303RT/F$ (25 °C, $v=59$ мВ). C_L - общая концентрация аланина;

на **фиг. 5.** Зависимости логарифмических значений экспериментальной - f_2 (1) и теоретической - f_1 (2) окислительных функций от pH для системы Fe(II)-Fe(III)-L-Ala-H₂O при ионной силе раствора (I) 0.50; $C_{Fe(II)}=C_{Fe(III)}=1\cdot10^{-3}$ и $C_{Ala}=3\cdot10^{-3}$ моль/л.

pH - показатель ионов водорода;

Рабочие растворы готовят согласно следующей последовательности: первый рабочий раствор готовился в мерной колбе на 50 мл и содержал эквимольную смесь перхлоратов Fe(II), Fe(III) и аланина. Концентрация двух- и трехвалентного железа варьировалась в пределах $1\cdot10^{-3} \div 1\cdot10^{-4}$, а кислоты – от $1\cdot10^{-3} \div 3\cdot10^{-3}$ моль/л. Постоянная ионная сила рабочих растворов поддерживалась хлорной кислотой. Второй рабочий раствор содержал все те же компоненты, что и первый, в одинаковом количестве. Ионную силу раствора поддерживали перхлоратом и гидроксидом натрия. Так достигалось более высокое значения pH второго рабочего раствора. Затем, первый рабочий раствор помещали в электролитическую ячейку и в течение 15-20 мин через него пропускали очищенный аргон или азот, для предотвращения окисления двухвалентного железа. Постоянная температура поддерживается контактным термометром.

Титрование раствора в ячейке производится малыми количествами второго раствора. При титровании первого раствора вторым, pH системы постепенно смещается в щелочную область. Затем, с помощью платинового электрода измеряют ЭДС (электродвижущая сила) системы в зависимости E от pH-показатель концентрации ионов водорода, эта кривая представлена на фигуре 1.

Зависимость ЭДС системы от pH показала, что процесс комплексообразования протекает ступенчато в очень широком интервале pH от 0.5 до 9.0.

Для определения состава образующихся координационных соединений совместно анализируют экспериментальные наклоны кривых зависимости ЭДС системы от pH (фиг. 1).

Для определения точного количества атомов окисленной и восстановленной форм металла в составе формирующихся комплексных соединений получены экспериментальные кривые зависимости ЭДС (электродвижущая сила) системы от pC_{ox} – показатель концентрации окисленной формы металла (фиг. 2) и E от pC_{red} – показатель концентрации восстановленной формы металла (фиг. 3). Это указывает на то, что в процессах комплексообразования участвует один и два атома трехвалентного железа, т.е. образуются мономерные и биядерные комплексы.

Подобные эксперименты проведены при изменении концентрации двухвалентного железа, но постоянных значениях всех остальных параметров.

Известно, что двухвалентное железо образует координационные соединения после pH 4. Поэтому, кривые зависимости ЭДС от pC_{red} получены при pH 4.5 и выше.

Далее получены экспериментальные кривые зависимости ЭДС системы от показателя концентрации аланина (pC_L) (фиг. 4).

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

Численные значения тангенсов угла наклона экспериментальных кривых зависимостей ЭДС системы от концентрационных параметров составили основу стехиометрической матрицы (математической модели) имеющихся в растворе равновесий.

Полный анализ данных стехиометрической матрицы и установленных составов соединений показал формирование в изученной системе координационных соединений комплексов Fe(III) и Fe(II) (табл. 1-2). Комплексы формируются в растворе ступенчато в широком интервале pH от 0,5 до 9,0.

На основе данных стехиометрической матрицы составлена химическая модель реакций образования комплексных соединений (табл. 3.).

Для расчета констант равновесия использована окислительная функция Юсупова, поэтому сначала рассчитаны значения экспериментальной окислительной функции f_3 по уравнению:

$$f_3 = \frac{C_{red}}{C_{ox}} \exp \frac{(E - E^0) \cdot n}{v} \quad (1)$$

где: E - экспериментально измеренное значение ЭДС, E^0 - значение стандартного ЭДС, n - число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции, $\exp$ - основание натурального логарифма, а $v = 2.303RT/F$. Затем, строится график зависимости логарифма f_3 от pH (фиг. 5.). Зависимости логарифма теоретической и экспериментальной окислительной функции от pH кривых 1 и 2, максимальное совпадение которых свидетельствует о достоверности результатов.

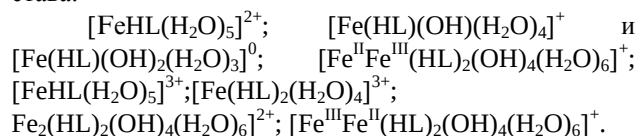
С учетом состава всех образующихся комплексов и их констант образования, а также существующего баланса равновесий системы, выведена теоретическая окислительная функция (f_T^0), которая представляет следующий вид:

$$f_T = (h^6 + \beta_{10110} K_1 C_{al} h^5 + \beta_{10111} K_1 C_{al} h^4 + \beta_{10112} K_1 C_{al} h^3 + 2 \cdot \beta_{11224} K_1^2 C_{al}^2 [Fe^{3+}]_p) / (h^6 + \beta_{01110} K_1 C_{al} h^5 + \beta_{01220} K_1^2 C_{al}^2 h^4 + 2 \beta_{02224}^{1/2} G_{02224}^{1/2} K_1 C_{al} h^3 + 2 \cdot \beta_{11224} K_1^2 C_{al}^2 [Fe^{2+}]_p) \quad (2)$$

где: h - концентрация ионов водорода; K_a - константа диссоциации аланина; C_a - общая концентрация аланина; β - константа образования комплексов;

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_{ox} , pC_{red} и pC_L .

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



Методом итерации рассчитать, истинные значения их констант устойчивости (табл. 4.) и (табл. 5.)

Совпадение экспериментальной (f_3^0) и теоретической (f_T^0) окислительных функций свидетельствует о достоверности установленных составов координационных соединений и рассчитанных констант их устойчивости.

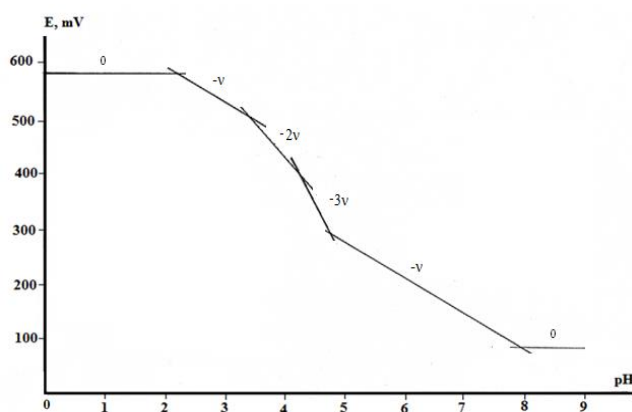
Формула изобретения

1. Способ определения состава аланинатных комплексов в гомогенной системе железа(II)–железа(III) и констант их образования включающий титрование двумя рабочими растворами (титруемый раствор с кислой средой итерированием с щелочным одинаковым и постоянным значениями ионных сил раствора), которые с платиновым, хлорсеребряным и стеклянным электродами составляют гальванические элементы, обработку результатов с помощью урав-

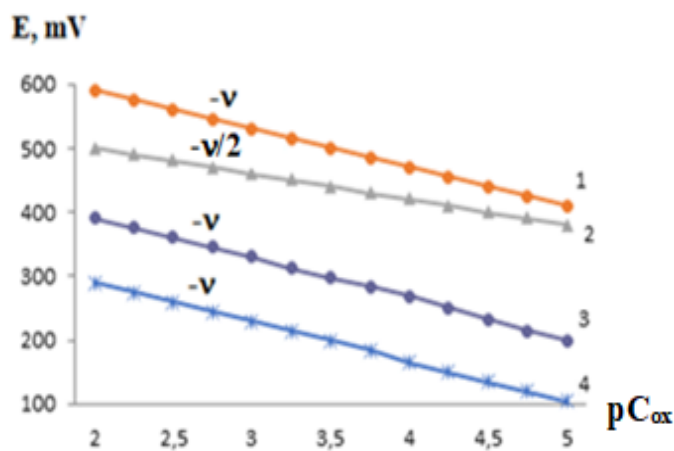
нения окислительной функции и определения констант образования методом последовательного приближения *отличающийся тем, что* в качестве основы рабочего раствора используют аланин.

2.

Способ определения состава аланинатных комплексов в гомогенной системе железа (II)–железа (III) и констант их образования

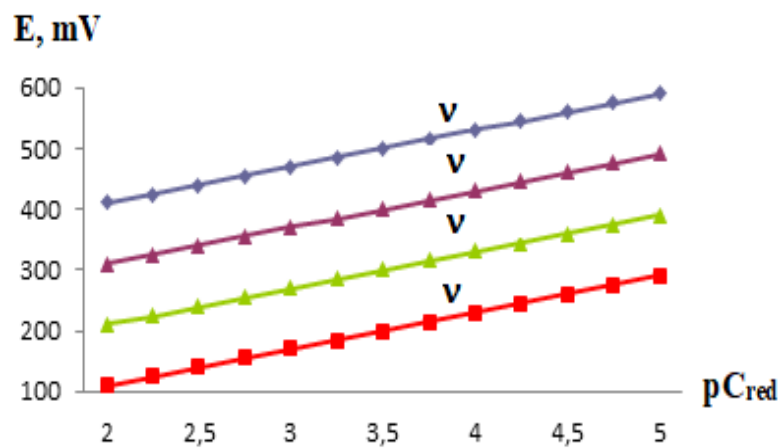


Фиг. 1.

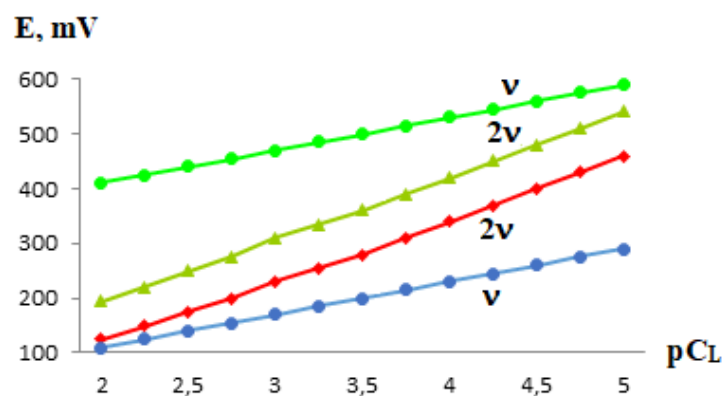


Фиг. 2.

Способ определения состава аланинатных
комплексов в гомогенной системе
железа (II)–железа (III)
и констант их образования



Фиг. 3.



Фиг. 4.

**Способ определения состава аланинатных
комплексов в гомогенной системе
железа (II)–железа (III)
и констант их образования**

Таблица 1. Стехиометрическая матрица равновесий системы Fe(II)-Fe(III)-L-Ala-H₂O для комплексов Fe(III) при температуре 298.15 К и ионной силе раствора (I) 0.50; $C_{\text{Fe(II)}}=C_{\text{Fe(III)}}=1 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{Ala}}=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

№, п/п	Наклон зависимости ЭДС от концентрационных параметров				Состав комплексов
	pH	pC _{ox}	pC _{red}	pC _L	
1	-v	-v	-	v	[FeHL(H ₂ O) ₅] ³⁺
2	-2v	-v	-	2v	[Fe(HL) ₂ (H ₂ O) ₄] ³⁺
3	-3v	-v/2	-	v	[Fe ₂ (HL) ₂ (OH) ₄ (H ₂ O) ₆] ²⁺
4	-3v	-v	v	2v	[Fe ^{III} Fe ^{II} (HL) ₂ (OH) ₄ (H ₂ O) ₆] ⁺

pH - показатель ионов водорода; pC_{ox} - показатель концентрации окисленной формы металла; pC_{red} - показатель концентрации восстановленной формы металла; C_L - общая концентрации аланина; v=2.303.

Таблица 2. Стехиометрическая матрица равновесий системы Fe(II)-Fe(III)-L-Ala-H₂O для комплексов Fe(II) при температуре 298.15 К и ионной силе раствора (I) 0.50; $C_{\text{Fe(II)}}=C_{\text{Fe(III)}}=1 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{Ala}}=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

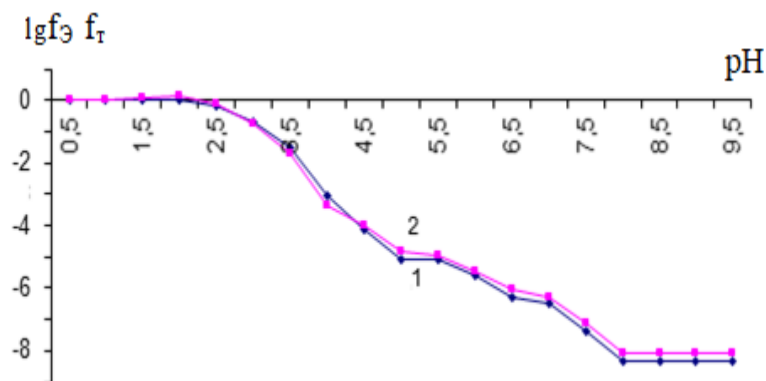
№, п/п	Наклон зависимости ЭДС от концентрационных параметров				Состав комплексов
	pH	pC _{ox}	pC _{red}	pC _L	
1	-v	-	v	v	[FeHL(H ₂ O) ₅] ²⁺
2	-2v	-	v	v	[Fe(HL)(OH)(H ₂ O) ₄] ⁺
3	-3v	-	v	v	[Fe(HL)(OH) ₂ (H ₂ O) ₃] ⁰
4	-3v	-v	v	2v	[Fe ^{II} Fe ^{III} (HL) ₂ (OH) ₄ (H ₂ O) ₆] ⁺

**Способ определения состава аланинатных
комплексов в гомогенной системе
железа (II)–железа (III)
и констант их образования**

Таблица 3. Химическая модель реакций образования координационных соединений в системе Fe(II)-Fe(III)-L-Ala-H₂O при температуре 298.15 К и ионной силе раствора (I) 0.50; $C_{\text{Fe(II)}}=C_{\text{Fe(III)}}=1 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{Ala}}=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

№, п/п	Численные значения модельных параметров					Состав комплексов
	g	p	S	l	k	
	Fe(III)	Fe(II)	H	L	OH	
1	1	0	1	1	0	FeHL(H ₂ O) ₅] ³⁺
2	1	0	2	2	0	[Fe(HL) ₂ (H ₂ O) ₄] ³⁺
3	2	0	2	2	4	[Fe ₂ (HL) ₂ (OH) ₄ (H ₂ O) ₆] ²⁺
4	1	1	2	2	4	[Fe ^{III} Fe ^{II} (HL) ₂ (OH) ₄ (H ₂ O) ₆] ⁺
5	0	1	1	1	0	[FeHL(H ₂ O) ₅] ²⁺
6	0	1	1	1	1	[Fe(HL)(OH)(H ₂ O) ₄] ⁺
7	0	1	1	1	2	[Fe(HL)(OH) ₂ (H ₂ O) ₃] ⁰
8	1	1	2	2	4	[Fe ^{II} Fe ^{III} (HL) ₂ (OH) ₄ (H ₂ O) ₆] ⁺

q – число атомов окисленной формы; s – число водородных ионов; l – число атомов лиганда; k – число гидроксильных групп; H – обозначение атома водорода; L – обозначение лиганда;



Фиг. 5.

**Способ определения состава аланинатных
комплексов в гомогенной системе
железа (II)–железа (III)
и констант их образования**

Таблица 4. Модельные параметры координационных соединений Fe(II), образующихся Fe(II)-Fe(III)- L-Ala-H₂O при температуре 298.15 K, при ионной силе раствора (I) 0.50; $C_{\text{Fe(II)}}=C_{\text{Fe(III)}}=1\cdot 10^{-3}$ и $C_{\text{Ala}}=3\cdot 10^{-3}$ моль/л

Область су- ществ. компл. по шкале pH	Состав комплексов	Макс. степ. накоп., α_{max} , %	pH	lg конст. обра- зов.
0.5-4.5	$[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	43.30	2.5	3.48 ± 0.06
1.0-6.0	$[\text{Fe}(\text{HL})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	64.80	3.5	0.88 ± 0.06
2.0-8.0	$[\text{Fe}(\text{HL})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3]^0$	89.70	5.0	-2.98 ± 0.08
4.5-9.5	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL})_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_6]^+$	100.00	8.5	7.93 ± 0.04

α_{max} - максимальная степень накопления;

Таблица 5. Модельные параметры координационных соединений Fe(III), образующихся в системе Fe(II)-Fe(III)- L-Ala-H₂O при температуре 298.15 K, при ионной силе раствора (I) 0.50; $C_{\text{Fe(II)}}=C_{\text{Fe(III)}}=1\cdot 10^{-3}$ и $C_{\text{Ala}}=3\cdot 10^{-3}$ моль/л

Область существ. компл. по шкале pH	Состав комплексов	Макс. степ. накоп., α_{max} , %	pH	lg конст. обра- зов.
0.5-3.0	$[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$	6.90	2.0	2.60 ± 0.01
1.0-3.0	$[\text{Fe}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$	9.70	2.5	6.10 ± 0.01
1.5-5.5	$[\text{Fe}_2(\text{HL})_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	89.70	3.0	-0.82 ± 0.05
2.5-9.5	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL})_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_6]^+$	100.00	6.0	7.93 ± 0.04

pH - показатель ионов водорода;

Компьютерный набор: Газиев М.Х.