



Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **626**

(51) **МПК(2013)G01 N 27/26;**
C25 B3/12

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения**

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 1300789

(22) 19.06.2013

(46) Бюл.97, 2014

(71) Файзуллоев Э.Ф. (TJ).

(72) Файзуллоев Э.Ф.(TJ);Рахимова М.М.(TJ);

Исмоилова М.А. (TJ); Давлатшоева Дж.А.(TJ);

Рахимова Н.О.(TJ);Юсупов Н.З. (TJ).

(73) Файзуллоев Э.Ф. (TJ).

**(54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА
ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА И
КОНСТАНТ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ**

(56) 1.Попель А.А. Магнитно-релаксационный метод анализа неорганических веществ.-М., Химия.-1978, 224с.

2. Юсупов З.Н. Способ определения состава и констант образования координационных соединений. Патент РТ № TJ 295, заявка № 37000501 от 21.12.2000 г. Бюл. № 21, 2001г.

(57) Изобретение относится к химии, в частности, к химии координационных соединений и может быть использовано для определения состава и

2

модельных параметров гидроксокомплексов железа (II) и (III).

Поставленная цель достигается тем, что в способе определения состава и модельных параметров гидроксокомплексов железа (II) и (III), включающее оксидиметрическое титрование двумя растворами, которые с электродами составляют гальванические элементы, и обработкой результатов с помощью уравнения окислительной функции; рабочие растворы готовят согласно следующей последовательности: железо (II) и (III), фоновый электролит, минеральная кислота или щелочь, вода; затем измеряют окислительный потенциал системы и определяют экспериментальное значение окислительной функции, строят график зависимости экспериментальной окислительной функции – f_t от pH, по которому определяют общее количество образующихся гидроксокомплексов, составляют модель процесса гидроксильного комплексообразования, а при сопоставлении с теоретически рассчитанной кривой f_t от pH определяют константы образования гидроксокомплексов.

Изобретение относится к химии координационных соединений и может быть использовано для определения состава и модельных параметров гидроксокомплексов железа (II) и (III). Оно позволяет более простым и не дорогим методом оксидометрии [1] быстро, с использованием окислительной функции и компьютерных программ, определить состав и модельные параметры (константы образования, степени накопления и области существования) образующихся гидроксильных координационных соединений. Предлагаемый способ для расчета модельных параметров основан на использовании при обработке экспериментальных данных химических моделей образования гидроксокомплексов и окислительной функции. При образовании комплексов соединений в растворах содержащих анионы одноосновных и многоосновных органических кислот всегда параллельно протекает гидролиз железа (III), что необходимо учитывать при термодинамических расчетах любых равновесий [2].

Аналогами изобретения могут быть способы определения состава координационных соединений, основанные на экспериментальных данных, полученных методами ЯМ-релаксации и рН-метрического титрования [3]. Недостатком является то, что названные методы требуют больших финансовых расходов из-за дороговизны оборудования и приборов, расшифровка результатов сложна и требует много времени, методика расчетов не всегда соответствует условиям проводимых экспериментов.

Прототипом предложенного изобретения может служить патент TJ 295 Способ определения состава и констант образования координационных соединений [4], с помощью которого можно определить состав, константы и степени образования моно-, поли-, гетероядерных, гомо- и гетеровалентных координационных соединений в растворах окислительно-восстановительных систем, содержащих лиганды одноосновных или многоосновных органических кислот, которые одновременно с гидроксильной группой могут координировать с железом. Рабочие растворы готовят согласно следующей последовательности: редокс система, исследуемая кислота, фоновый электролит, минеральная кислота или щелочь, вода; затем измеряют окислительный потенциал системы и определяют экспериментальное значение окислительной функции; строят график зависимости экспериментальной окислительной функции - f_3 от рН, по количеству наклонов которого определяют общее количе-

ство образующихся соединений, а при ее сопоставлении с теоретически рассчитанной кривой уточняют состав и определяют константы образования установленных комплексных форм.

Недостатком является то, что в данном способе состав и константы гидроксильных соединений определены в растворах содержащих анионы органических кислот, которые влияют на процесс образования гидроксокомплексов железа вследствие сильной конкуренции этих лигандов за место во внутренней координационной сфере.

Целью изобретения является определение состава и модельных параметров гидроксильных координационных соединений железа (II) и (III) в водных растворах фонового электролита без анионов одноосновных или многоосновных кислот. Поставленная цель достигается тем, что в способе определения состава и модельных параметров чистых гидроксокомплексов железа (II) и (III), включающее оксидометрическое 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 индифферентным 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 зависимости от рН (рис. 1), по её значениям с помощью уравнения (1) определяют экспериментальное значение окислительной функции, строят график её зависимости - f_3 от рН. температуру почвы перед посевом семян.

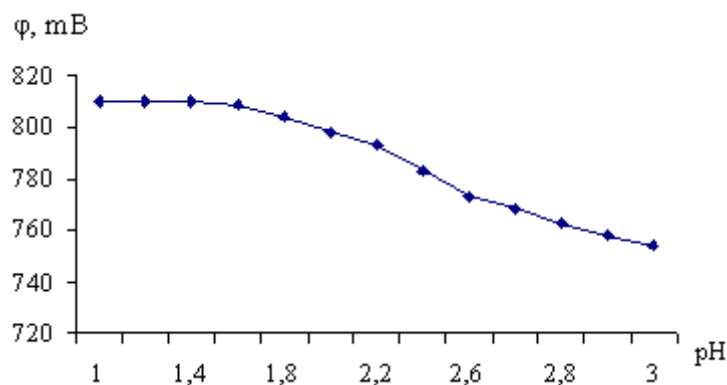


Рис.1. Зависимость окислительного потенциала системы Fe(II)-Fe(III)- HClO₄ – H₂O от pH при ионной силе равной 1,00 моль/л (NaClO₄).

$$f_{\bar{Y}} = \frac{C_r}{C_o} \cdot \exp \left[\frac{\bar{a}}{\nu} \cdot (\varphi - \varphi^0) \right] \quad (1)$$

где:

$f_{(o)}$ – экспериментальная окислительная функция; $\exp$ – основание натурального логарифма; e – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции; φ и φ^0 – окислитель-

ный и стандартный окислительный потенциалы соответственно; $\nu = \frac{2,303RT}{F}$

$\rho f(T)$: $\rho f(\Theta)$

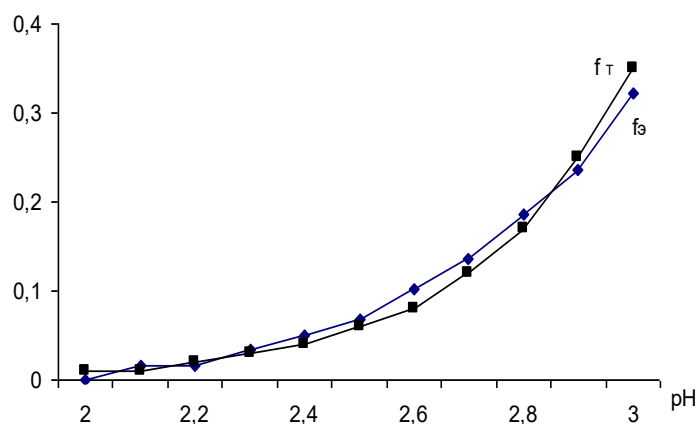


Рис. 2 Зависимость окислительной функции системы Fe(II)-Fe(III)- HClO₄ – H₂O от pH при ионной силе равной 1,00 моль/л (NaClO₄).

Количество прямолинейных наклонов на кривой f_{Θ} от pH дает общее количество образующихся гидроксокомплексов. Для определения их состава совместно анализируют экспериментальные

наклоны кривых окислительного потенциала от pH и ρC_0 . Анализ последнего дает количество атомов железа в комплексе (рис. 3).

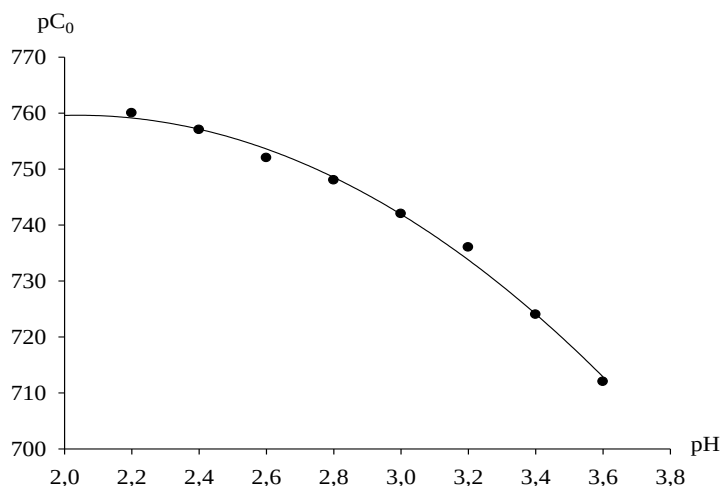


Рис. 3. Зависимость окислительного потенциала системы Fe(II)-Fe(III)- HClO₄ – H₂O от pC₀ при ионной силе равной 1,00 моль/л (NaClO₄).

Значения экспериментальных наклонов φ от pH и pC₀ вводятся в таблицу модели образования

гидроксокомплексов (табл. 1), по которым определяется их состав.

Таблица 1

Химическая модель ионного равновесия системы Fe (II) – Fe (III) - H₂O - NaClO₄

№, п /п	Fe(I II) (q)	Fe(I I) (p)	O H ⁻ (k)	Состав гидроксо-комплексов	Уравнения образования гидроксокомплексов
1	1	0	0	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺
2	0	1	0	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺
3	1	0	1	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ + OH ⁻ → [Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺ + H ₃ O ⁺
4	2	0	2	[Fe ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺	2[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺ → [Fe ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺
5	1	0	2	[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺ + OH ⁻ → [Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺ + H ₃ O ⁺
6	1	0	3	[Fe(OH) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁰	[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺ + OH ⁻ → [Fe(OH) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁰ + H ₂ O

Например, из пятой строки таблицы видно, что в образовании гидроксокомплекса состава [Fe(OH)₂(H₂O)₄]⁺ участвуют один атом железа (III) и две гидроксогруппы. Далее приступают к расче-

ту констант образования. Для этого расписывают теоретическую окислительную функцию. Используют общее уравнение окислительного потенциала [4] для окислительно-восстановительных систем:

$$\varphi = \varphi^0 + \left(\frac{\nu}{n}\right) \cdot \lg \left(\frac{C_0}{C_r}\right) + \left(\frac{\nu}{n}\right) \cdot \lg \sum_{P=1}^P \sum_{U=0}^U \sum_{S=b}^b \sum_{V=0}^V p(\beta_{p_{ulv}}^{1/p}) \cdot p^{(P-1)/P} - [A]^{u/p} \cdot h^{(1-V)/P} - \left(\frac{\nu}{n}\right) \cdot \lg \sum_{q=1}^Q \sum_{x=0}^X \sum_{S=b}^{bx} \sum_{y=0}^y q(\beta_{qxyk}^{1/q}) \cdot \omega_{qxyk}^{(q-1)/q} [A^-]^{x/q} \cdot h^{(k-y)/q} \quad (2)$$

Для приведенной системы преобразуем уравнение (2) с учетом отсутствия многоосновного

лиганда и промежуточных протонсодержащих анионов, получим:

$$\varphi = \varphi^0 + \left(\frac{\nu}{n}\right) \cdot \lg\left(\frac{C_0}{C_r}\right) + \left(\frac{\nu}{n}\right) \cdot \lg \sum_{p=1}^p \sum_{k=0}^k p \cdot (\beta_{pv}^{1/p}) \cdot p^{(p-1)/P} \cdot h^{(1-K)/P} - \left(\frac{\nu}{n}\right) \cdot \lg \sum_{q=1}^Q \sum_{k=0}^k q (\beta_{qk}^{1/q}) \cdot \omega_{qk}^{(q-1)/q} \cdot h^{k/q} \quad (3)$$

Используя уравнение (3) получим уравнение теоретической окислительной функции, которое содержит только три суммы:

$$f_T^0 = \frac{C_r \left\{ \sum_0^q \sum_1^p \sum_0^k p \cdot q \cdot \beta_{qpk}^{1/p} \cdot G_{qpk}^{(p-1)/p} \cdot h^{-k/p} [M^{Z+}]^{q/p} \right\}}{C_0 \left\{ \sum_1^q \sum_0^p \sum_0^k p \cdot q \cdot \beta_{qpk}^{1/q} \cdot G_{qpk}^{(q-1)/q} \cdot h^{-k/q} [M^{(Z-e)+}]^{p/q} \right\}} \quad (4)$$

Наиболее вероятные формы гидрохсокомплексов Fe (III) или предполагаемый их состав рассчитаны с использованием общей формулы $[M_q M_p (OH)_k]^{z+}$. Для изученной системы при $p=0$ и $q=k=1$ имеем гидролизную форму $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$. Когда $p=0$ и $q=k=2$ получим гидролизную форму $[Fe_2(OH)_2(H_2O)_{10}]^{4+}$, а при $p=0$, $q=1$ и $k=2$ имеем $[Fe(OH)_2(H_2O)_4]^{4+}$. Образование

$[Fe(OH)_3(H_2O)_3]^0$ происходит при повышенных значениях pH, когда система становится неустойчивой и идет осаждение гидроксида железа (III). На основании уравнения (4) с учётом предполагаемых составов комплексов получим для изучаемой системы уравнение теоретической окислительной функции:

$$f_{\text{о}}^0 = h^3/h^3 + K_{101} \cdot h^2 + 2K_{202}^{1/2} \cdot G_{202}^{1/2} \cdot h^2 + K_{102} \cdot h + K_{103} \quad (5)$$

где: $f_{\text{о}}^0$ – теоретическая окислительная функция; $h = [H^+]$ – активность ионов водорода; K_{101} , K_{202} , K_{102} и K_{103} – значения констант гидролиза следующих гидрохсокомплексов: $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$, $[Fe_2(OH)_2(H_2O)_{10}]^{4+}$, $[Fe(OH)_2(H_2O)_4]^{4+}$ и $[Fe(OH)_3(H_2O)_3]^0$ соответственно; G_{202} – равновесная концентрация димера $[Fe_2(OH)_2(H_2O)_{10}]^{4+}$. Затем, с помощью компьютерной программы и метода итерации кривых экспериментальной окислительной функции $f_{\text{о}}$ и тео-

ретической f_T от pH рассчитывается константа образования гидрохсокомплексов. Приближение констант гидролиза проводится до совпадения теоретической функции с экспериментальной в пределах погрешности измерений, то есть $\pm 1-3$ мв. Рассчитанные значения констант образования комплексов, максимальные степени их накопления являются модельными параметрами и приведены в таблице 2.

Таблица 2

Модельные параметры гидрохсокомплексов, образующихся в системе Fe (III) – Fe (II) - H₂O - NaClO₄

№ п/п	Состав гидрохсо-комплексов	Область сущест. по шка. pH	pK _к ±0,02	Мак. степень накопл., (%)	Фрагменты уравнения окислительной функции
1	$[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$	1,8-2,8	2,72	20,00	$\hat{E}_{101}^{-1} \cdot h^{-2}$
2	$[Fe_2(OH)_2(H_2O)_{10}]^{4+}$	2,4-2,7	2,78	3,00	$(2\hat{E}_{202}^{1/2})^{-1} \cdot (G_{202}^{1/2})^{-1} \cdot h^{-2}$
3	$[Fe(OH)_2(H_2O)_4]^{4+}$	2,2-3,0	5,02	35,00	$\hat{E}_{102}^{-1} \cdot h^{-3}$
4	$[Fe(OH)_3(H_2O)_3]^0$	2,5-3,0	8,18	51,00	$\hat{E}_{103}^{-1} \cdot h^{-4}$

Формула изобретения

Способ определения состава гидроксокомплексов железа и константы их образования, включающий титрование рабочих растворов: фоновый электролит, редокс система и вода;

$$f_{\bar{Y}} = \frac{C_r}{C_o} \cdot \exp \left[\frac{\bar{a}}{\nu} \cdot (\varphi - \varphi^0) \right] \quad (1)$$

где: $f_{\bar{Y}}$ - экспериментальная окислительная функция, C_r и C_o - общие концентрации восстановленной и окисленной форм металла соответственно, φ - окислительный потенциал, φ^0 - стандартный окислительный потенциал, e - число электронов, а $\nu = \frac{2,303RT}{F}$, R - универсальная газовая постоянная, T - температура, F - число Фарадея; строят график зависимости экспериментальной окислительной функции от pH, по которому определяют общее количество образующихся соединений; состав комплекса определяют анализом экспериментальных кривых окислительного потенциала от pH и pC_o , составляют таблицу химической модели равновесий, распи-

измеряют окислительный потенциал системы и по его значениям определяют экспериментальное значение окислительной функции по формуле:

сывают уравнение теоретической окислительной функции от pH, а при ее последовательном приближении с экспериментальной определяют константы образования, установленных гидроксокомплексов железа (III). *отличающийся тем, что* оксидометрическое титрование проводят двумя рабочими растворами (титруемый раствор - кислый, титрант - щелочной) в гальванических элементах, обработкой результатов с помощью уравнения окислительной функции, определение состава и констант образования гидроксокомплексов проводится при различных электролитных фонах (NaClO_4 , NaCl , NaNO_3 , KNO_3 и LiNO_3).

Компьютерный набор: Фатхуллова М.С.

Заказ

Тираж

Подписное

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