



Научная статья

УДК 544.144.4:544.342

DOI: 10.52957/27821900_2023_01_25

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ РАСТВОРА ГОМОГЕННОЙ СИСТЕМЫ Fe(II) – Fe(III) – ГЛИЦИН – Na(H)ClO₄ – H₂O НА СОСТАВ ОБРАЗУЮЩИХСЯ КОМПЛЕКСОВ

М. Рахимова, Э. Ф. Файзуллозода, Дж. А. Давлатшоева, Г. Б. Эшова

Мубашира Рахимова, д-р хим. наук, профессор; Эркин Файзулло Файзуллозода, канд. хим. наук, доцент; Джахонгул Асанхоновна Давлатшоева, канд. хим. наук, доцент; Гулрухсор Бобоназаровна Эшова, канд. хим. наук, ст. преп.

Таджикский национальный университет, Душанбе, Республика Таджикистан, muboshira09@mail.ru.

Ключевые слова:

железо (II), железо (III), глицин, комплексы, константа образования, ионная сила, метод окредметрия, окислительная функция

Аннотация:

Методом окислительного потенциала Кларка-Никольского изучены процессы комплексообразования в системе Fe(II) – Fe(III) – глицин – Na(H)ClO₄ – H₂O при температуре 308.16 К, ионной силе раствора 0,75(Na(H)ClO₄), C_{Fe(III)} = C_{Fe(II)} = 1·10⁻³ и C_{Gly} = 3·10⁻³ моль/л в интервале pH 0.5–8.5. Получены экспериментальные кривые зависимости ЭДС системы от концентрационных параметров: pH, pC_{Fe(III)}, pC_{Fe(II)}, pC_L. Показано, что в изученной системе формируются координационные соединения Fe(III) состава: [FeHL(H₂O)₅]³⁺, [Fe(HL)₂(H₂O)₄]³⁺, [Fe₂(HL)₂(OH)₂(H₂O)₈]⁴⁺, [Fe^{III}Fe^{II}(HL)₂(OH)₂(H₂O)₈]³⁺, а также Fe(II): [Fe(HL)(H₂O)₅]²⁺, [Fe(HL)(OH)((H₂O)₄]⁺, [Fe^IFe^{III}(HL)₂(OH)₂(H₂O)₈]³⁺. Для расчета констант образования комплексов использован метод последовательного приближения теоретической и экспериментальной окислительной функций с применением программы Excel.

Для цитирования:

Рахимова М., Файзуллозода Э.Ф., Давлатшоева Дж.А., Эшова Г.Б. Влияние концентрационных параметров раствора гомогенной системы Fe(II) – Fe(III) – глицин – Na(H)ClO₄ – H₂O на состав образующихся комплексов // От химии к технологии шаг за шагом. 2022. Т. 3, вып. 4. С. 15-21. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2023-4-1>

Введение

Глицин является бидентатным биологически активным лигандом. Он может координировать по амино- и карбоксильной группам, формировать при этом с ионами металлов гомоядерные, биядерные и гетероядерные комплексы [1].

Изучение протолитических свойств глицина в экспериментальных условиях образования координационных соединений и построение диаграммы распределения ионных форм аминокислоты показывают, что катионная форма глицина (NH₃CH₂COOH)⁺ присутствует в растворе лишь в смеси с биполярным ионом (NH₃CH₂COO)[±] при любом



значении $pH < 4.0$, в области $pH > 4.0$ он существует в виде цвитер-иона, а при $pH > 9.0$ – в виде аниона $(NH_2CH_2COO)^-$ [2].

Методом потенциометрии при ионной силе раствора 0.01 моль/л и при высоких значениях pH показано формирование комплексов состава $[FeL]^+$ и $[FeL_2]^0$, где L^- – глицинат-ион [3]. Рассчитаны ступенчатые константы нестойкости равные $5.0 \cdot 10^{-5}$ и $3.0 \cdot 10^{-4}$ соответственно.

В работе [4] для системы $Fe^{II}-Fe^{III}-Gly$ при ионной силе 0.5 моль/л и в широком интервале $pH = 1.4-10.6$, $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 \cdot 10^{-4}$; $C_{Gly} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л показано образование глицинатных комплексов железа (II): $[FeHL(H_2O)_5]^{2+}$ ($\lg\beta = -0.70 \pm 0.04$), $[FeL(H_2O)_4]^+$ ($\lg\beta = 6.00 \pm 0.02$), $[Fe_2(L)_4(OH)_2(H_2O)_6]^{2-}$ ($\lg\beta = 3.98 \pm 0.02$), $[Fe(OH)(H_2O)_5]^+$ ($\lg\beta = -9.50 \pm 0.03$), а также железа (III): $[FeOH]^{2+}$ ($\lg\beta = -2.70 \pm 0.02$), $[FeHL]^{3+}$ ($\lg\beta = 1.00 \pm 0.04$), $[Fe(HL)_2]^{3+}$ ($\lg\beta = 0.70 \pm 0.04$), $[Fe(HL)_2OH]^{2+}$ ($\lg\beta = 1.20 \pm 0.03$), $[Fe_3L_6(OH)_2]^+$ ($\lg\beta = 42.00 \pm 0.02$), $[Fe_2L_4(OH)_2]^0$ ($\lg\beta = 3.28 \pm 0.02$), $[Fe(OH)_2]^+$ ($\lg\beta = -4.59 \pm 0.04$).

При ионной силе 1.0 моль/л и температуре 298 К показано образование глицинатных комплексов трехвалентного железа с цвитер-ионом состава: $[Fe(HL^\pm)]^{3+}$ ($\lg\beta = 1.47$), $[Fe(HL^\pm)_2]^{3+}$ ($\lg\beta = 3.49$), $[Fe(HL^\pm)A]^{2+}$ ($\lg\beta = 0.32$) [5].

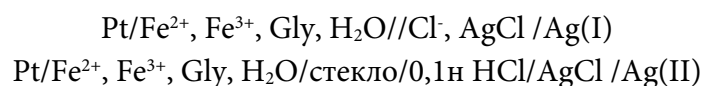
Целью настоящей работы является изучение процессов комплексообразования в системе $Fe(II) - Fe(III) -$ глицин – $Na(H)ClO_4 - H_2O$ при температуре 308.16 К и ионной силе раствора $I = 0.75$ моль/л.

Экспериментальная часть

Для изучения процессов образования глицинатных комплексов железа (II) и железа (III) был использован метод окислительного потенциала Кларка–Никольского [6-8]. При проведении экспериментов использовались перхлораты железа (III) и железа (II), исходные концентрации которых определялись трилонометрическим и бихроматометрическим методами соответственно [9, 10]. Концентрация исходной эквимолекулярной смеси перхлоратов железа (II) и железа (III) уточнялась бихроматометрическим методом путём восстановления железа (III) до железа (II) с помощью редуктора Джонсона [11]. Концентрация $NaClO_4$ предварительно очищенной перекристаллизацией определялась весовым методом [12]. Хлорная кислота $HClO_4$ марки «х.ч.» использовалась без предварительной очистки. Концентрация гидроксида натрия определялась методом прямого титрования 0.1 М раствором соляной кислоты HCl из фиксонала [13].

Согласно методу оксидометрии [6-8] необходимо получение экспериментальных зависимостей электродвижущей силы (E , мВ) от следующих концентрационных переменных: $pH(-\lg h)$, $pC_{Fe(III)}(-\lg C_{Fe(III)})$, $pC_{Fe(II)}(-\lg C_{Fe(II)})$ и $pC_L(-\lg C_{HL})$, где h – активность ионов водорода; $C_{Fe(III)}$ – концентрация окисленной формы металла; $C_{Fe(II)}$ – концентрация восстановленной формы металла, а C_{HL} – концентрация глицина.

Методика эксперимента заключается в измерении ЭДС гальванических элементов I и II.



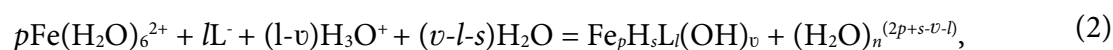
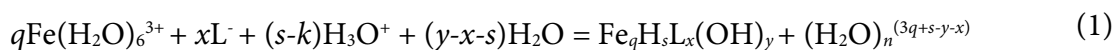


Измерения ЭДС гальванических элементов проводились на иономере ЭВ-74 с точностью ± 1 mV. Значения рН исследуемых растворов контролировались стеклянным электродом по калибровочной кривой. Значения стандартного потенциала хлорсеребряного электрода были взяты из справочника [14], а рассчитанная величина $v = 2.303RT/F$ при температуре 308.16 К равна 59.16 mV.

Обсуждение результатов

Метод оксредметрии широко используется в ходе исследования реакций комплексообразования [4, 15-17].

Реакцию комплексообразования железа (II) и железа (III) со всеми формами глицина с учетом гидролитических процессов можно представить в виде



где q – ядерность комплексов железа (III); l – число лигандов; s – число протонированных групп лиганда в комплексе; k – число координированных OH^- -групп; p – ядерность комплексного соединения железа (II); v – число координированных OH^- -групп. Указанные частицы являются базисными, так как они все сосуществуют в исследуемой системе и оказывают влияние друг на друга.

Для определения состава комплексов, образующихся в исследуемой системе, а также значений базисных частиц (q , p , s , l , k) согласно теории метода оксредметрии были получены экспериментальные зависимости ЭДС (E , mV) от рН раствора при ионной силе 0,75 моль/л и различных концентрациях железа (рис. 1).

Полученные результаты показывают, что с повышением рН до 2,0 ЭДС системы не меняется. Согласно теории метода оксредметрии это свидетельствует об отсутствии процесса комплексообразования. Далее ЭДС системы уменьшается. В соответствии с уравнением Нернста это говорит о возникновении процесса комплексообразования, который протекает до рН около 9,0. Следует отметить, что с уменьшением концентрации Fe (III), часть металла окисленной формы расходуется на формирование комплекса, количество свободного металла уменьшается, а потенциал электрода (ЭДС в том числе) – уменьшается. С другой стороны, с уменьшением концентрации восстановленной формы металла электродный потенциал увеличивается согласно уравнению Нернста, а ЭДС системы повышается (кривые 1-3, рис. 1).

Во всех полученных экспериментальных зависимостях E от рН, формируются наклоны, которые согласно теории оксредметрии соответствуют последовательному формированию линейных участков с тангенсами угла: 0, $-v$, $-2v$, $-v$, 0, свидетельствующих о ступенчатом комплексообразовании Fe (III) и Fe (II) (рис. 2). Эти зависимости позволяют определить общее количество гидроксильных и глицинатных координированных лигандов вокруг центрального иона комплексообразователя.

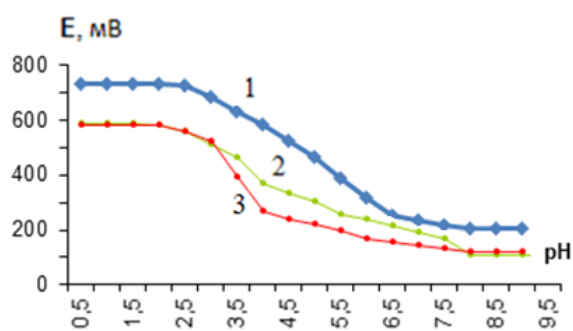


Рис. 1. Зависимость ЭДС от pH в системе: Fe(II) – Fe(III) – глицин – Na(H)ClO₄ – H₂O при температуре 308.16 К и ионной силе раствора 0,75; $C_{\text{Fe(III)}} = C_{\text{Fe(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$. Кривые относятся: 1 - $C_{\text{Fe(III)}} = C_{\text{Fe(II)}} = 1 \cdot 10^{-4}$; 2 - $C_{\text{Gly}} = 3 \cdot 10^{-3}$; 3 - $C_{\text{Gly}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Установлено, что процесс комплексообразования в изученной системе является ступенчатым и протекает в широком интервале pH от 2,0 до 9,0. Далее система становится неустойчивой и ЭДС системы резко падает.

Получены экспериментальные кривые зависимости ЭДС от показателя концентрации окисленной формы железа (pC_{Ox}). Они имеют прямолинейный характер с наклоном $-v$ (кривые 1, 3-4, рис. 3) и $-v/2$ (кривая 2, рис. 3). Согласно теории метода это свидетельствует об образовании в исследуемых растворах моно- и биядерных координационных соединений Fe (III).

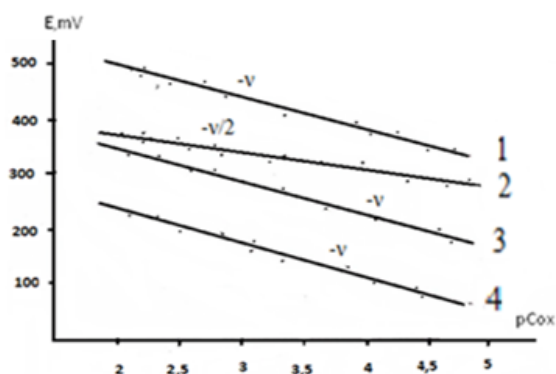


Рис. 3. Зависимость ЭДС (E, mV) от $pC_{\text{Fe(III)}}$ для системы Fe (II) – Fe (III) – Gly – H₂O при $T = 308.16$ К; $I = 0.75$ и $C_{\text{Gly}} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Кривые относятся к pH: 1 - 3.0; 2 - 4.5; 3 - 6.0; 4 - 8.0

Через экспериментальные точки зависимостей $E-pC_{\text{red}}$ при различных pH можно провести один линейный участок с угловым коэффициентом v , что отвечает образованию моноядерных координационных соединений железа (II) во всем изученном интервале pH (рис. 4).

Число молекул глицина, входящих во внутреннюю координационную сферу как лиганды, устанавливалось на основании совместного рассмотрения экспериментальных зависимостей $E-pC_L$ (рис. 5).

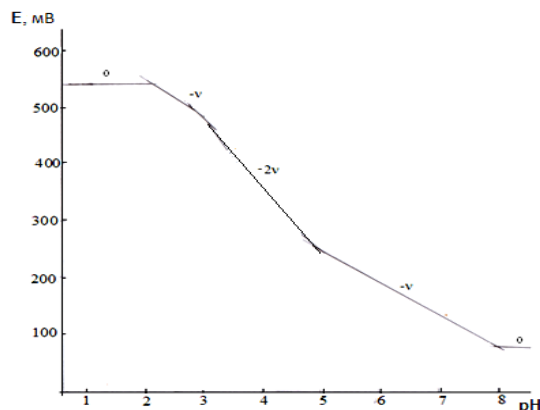


Рис. 2. Зависимость ЭДС (E, mV) от pH для системы Fe(II) – Fe(III) – Gly – H₂O при $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{Gly}} = 3 \cdot 10^{-3}$ и $I = 0.75$ моль/л.

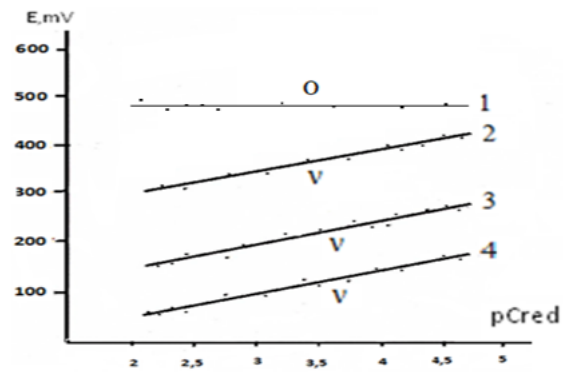


Рис. 4. Зависимость ЭДС (E, mV) от $pC_{\text{Fe(II)}}$ для системы Fe (II) – Fe (III) – Gly – H₂O при $T = 308.16$ К; $I = 0.75$ и $C_{\text{Gly}} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Кривые относятся к pH: 1 - 3.0; 2 - 4.5; 3 - 6.0; 4 - 8.0



На приведенных кривых (см. рис. 5) в зависимости от рН и концентрации глицина можно выделить прямолинейные участки с угловыми коэффициентами v , $2v$. Сравнение этих наклонов с теорией метода показывает, что в состав координационных соединений по мере увеличения концентрации глицина могут входить один и два лиганда.

Состав образующихся координационных соединений установлен по результатам анализа наклонов экспериментальных кривых и стехиометрической матрицы значений их угловых коэффициентов (табл. 1, 2).

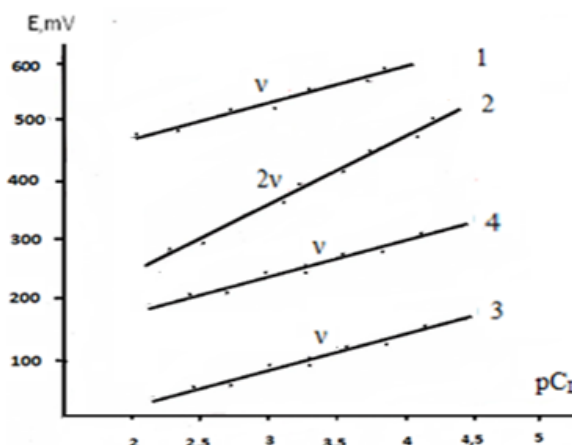


Рис. 5. Зависимость ЭДС (E , mV) от pC_L для системы Fe(II) – Fe(III) – Gly – H₂O при $T = 308.16$ К; $I = 0.75$ и $C_{Gly} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Кривые относятся к рН: 1 – 3.0; 2 – 4.5; 3 – 6.0; 4 – 8.0

Таблица 1. Экспериментальные значения угловых коэффициентов зависимостей ЭДС от концентрационных переменных системы Fe(II) – Fe(III) – глицин – вода для комплексов Fe(III) при $T = 308.16$ К, $I = 0.75$; $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 \cdot 10^{-3}$ и $C_{Gly} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л

№, п/п	Область линейного участка по шкале рН	Наклон зависимости ЭДС от концентрационных параметров				Состав комплексов
		рН	pC_{ox}	pC_{red}	pC_L	
1	0.5–2.2	-	-	-	-	$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$
2	2.0–3.5	- v	- v	-	v	$[FeHL(H_2O)_5]^{3+}$
3	3.5–5.0	- $2v$	- v	-	$2v$	$[Fe(HL)_2(H_2O)_4]^{3+}$
4	5.0–6.8	- $2v$	- $v/2$	-	v	$[Fe_2(HL)_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$
5	6.8–8.5	- $2v$	- v	v	v	$[Fe^{III}Fe^{II}(HL)_2(OH)_2(H_2O)_8]^{3+}$

Таблица 2. Экспериментальные значения угловых коэффициентов зависимостей ЭДС от концентрационных переменных системы Fe(II) – Fe(III) – глицин – вода для комплексов Fe(II) при $T = 308.16$ К, $I = 0.75$; $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 \cdot 10^{-3}$ и $C_{Gly} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л

№, п/п	Область линейного участка по шкале рН	Наклон зависимости ЭДС от концентрационных параметров				Состав комплексов
		рН	pC_{ox}	pC_{red}	pC_L	
1	0.5–3.5	-	-	-	-	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$
2	3.5–5.8	- $2v$	-	v	v	$[Fe(HL)(H_2O)_5]^{2+}$
3	5.8–7.0	- $2v$	-	v	v	$[Fe(HL)(OH)((H_2O)_4)]^+$
4	7.2–8.5	- $2v$	- v	v	v	$[Fe^{II}Fe^{III}(HL)_2(OH)_2(H_2O)_8]^{3+}$

На основе стехиометрической матрицы с учетом первой производной общего уравнения окислительного потенциала системы от концентрационных параметров составлена химическая модель существующих в изученной системе равновесий (табл. 3).



Таблица 3. Химическая модель ионных равновесий системы Fe(II) – Fe(III) – глицин – вода при $T = 308.16$ K, $I = 0.75$; $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ и $C_{\text{Gly}} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л

№, п/п	Численные значения модельных параметров					Состав комплексов
	<i>g</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>l</i>	<i>k</i>	
	Fe(III)	Fe(II)	H	L	OH	
1	1	0	1	1	0	$[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$
2	1	0	2	2	0	$[\text{Fe}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$
3	2	0	2	2	2	$[\text{Fe}_2(\text{HL})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$
4	1	1	2	2	2	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$
5	0	1	1	1	0	$[\text{Fe}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$
6	0	1	1	1	1	$[\text{Fe}(\text{HL})(\text{OH})((\text{H}_2\text{O})_4)]^+$
7	1	1	2	2	2	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$

Химические модели могут быть использованы для составления компьютерных программ и расчета модельных параметров реакций формирования комплексных соединений: констант образования, мольных долей, максимальной степени накопления и областей доминирования.

Выводы

1. Методом окредметрии Кларка–Никольского изучены процессы комплексообразования в системе Fe(II) – Fe(III) – глицин – вода при $T = 308.16$ K, $I = 0.75$; $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \cdot 10^{-4}$ и $C_{\text{Gly}} = 3 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{Gly}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

2. Установлено, что процесс комплексообразования в изученной системе является ступенчатым и протекает в широком интервале pH от 2,0 до 9,0. Далее система становится неустойчивой и ЭДС системы резко падает.

3. Получены экспериментальные зависимости ЭДС системы от концентрационных параметров pH, pC_{ox} , pC_{red} , pC_L , составлена стехиометрическая матрица (математическая модель) численных значений их наклонов, анализ которых позволил определить состав формирующихся комплексов.

4. Показано, что в изученной системе формируются координационные соединения **Fe(III)** состава: $[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$, $[\text{Fe}_2(\text{HL})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, а также **Fe(II)**: $[\text{Fe}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{HL})(\text{OH})((\text{H}_2\text{O})_4)]^+$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$.

5. Выявлено, что повышение pH до нейтральной среды увеличивает возможность образования смешаннолигандных гидроксокомплексов как **Fe(III)**, так и **Fe(II)**, что не наблюдается в кислой среде.

Список источников

1. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964. 179 с.
2. Юсупов З.Н., Эшова Г.Б., Саидов С.С. Влияние ионной силы на значения константы ионизации аминоэтановой кислоты // Доклады АН Республики Таджикистан. 2008. Т. 51, № 8. С. 620-625.
3. Квятковская Л.В., Эшова Г.Б., Рахимова М.М., Давлатшоева Дж.А. Исследование комплексообразования в системе железо(II) – глицин – вода при ионной силе 1.0 моль/л // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. 2014. № 1-4(153). С. 86-95.



4. **Рахимова М.** Комплексообразование ионов Fe, Co, Mn и Cu с одно- и многоосновными органическими кислотами, нейтральными лигандами в водных растворах: автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04 и 02.00.01 / Рахимова Мубаширхон. Душанбе, 2013. 32 с.
5. **Якубов Х.М., Щербакова В.И., Пальчевский В.В., Бухаризода Р.А.** Глицинатные комплексы железа // Доклады Академии наук Таджикской ССР. 1975. Т. XVIII, № 4. С. 36-38.
6. **Никольский Б.П., Пальчевский В.В., Пендин А.А., Якубов Х.М.** Оксредметрия. Л.: Химия, 1975. 304 с.
7. **Захарьевский М.С.** Оксредметрия. Л.: Химия, 1967. 118 с.
8. **Якубов Х.М.** Применение оксредметрии к изучению комплексообразования. Душанбе: Дониш, 1966. 121 с.
9. **Пршибил Р.** Комплексоны в химическом анализе / пер. с чеш. под ред. Ю.Ю. Лурье. М.: Изд-во иностр. лит-ры. 1960. С. 383-386.
10. **Заворотный В.Л., Калачева Н.А.** Методическое руководство к лабораторным работам по аналитической химии. Титриметрический анализ. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2007. 34 с.
11. **Шумахер И.** Перхлораты: свойства, производство и применение. М.: ГНТИХЛ, 1963. 276 с.
12. **Сусленикова В.М., Киселева Е.К.** Руководство по приготовлению титрованных растворов. Л.: Химия, 1968. 45-71 с.
13. **Коростелев П.П.** Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: АН СССР, 1962. 311 с.
14. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. Л.: Химия, 1974. 200 с.
15. **Yasakau K.A., Ferreira M.G.S., Maltseva A., Volovitch P., Lamaka S.V., Mei D., Zheludkevich M.L., Orvi H.** The effect of carboxylate compounds on Volta potential and corrosion inhibition of Mg containing different levels of iron // *Corrosion Science*. 2022. Vol. 194. P. 109937. DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109937.
16. **Рахимова М.М., Нурматов Т.М., Юсупов Н.З., Исмаилова М.А., Файзуллаев Э.** Координационные соединения железа с анионами одноосновных органических кислот. Модели процессов их образования // Журн. неорг. химии. 2013. Т. 58, № 6. С. 813-818 = **Rakhimova M.M., Nurmatov T.M., Yusupov N.Z., Ismailova M.A., Faizullaev E.** Iron complexes with monocarboxylate anions: models of their formation // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. Vol. 58, no. 6. P. 719-723. DOI: 10.7868/S0044457X13060214.
17. **Rakhimova M., Faizulloev E., Mametova A., Gafforova H., Askalieva N., Dzhumanazarova A., Zhakupova G., Abdullaeva Z.** Complex formation in the Fe (II)-Fe (III)-acrylamide-water system and chemical models // *J. Coord. Chem.* 2020. Vol. 73, no. 7. P. 1077-1085. DOI:10.1080/00958972.2020.1766682.

Поступила в редакцию 28.12.2022

Одобрена после рецензирования 17.03.2023

Принята к опубликованию 21.03.2023