

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
ТАДЖИКИСТАН
ТАДЖИКСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

**УДК: 544 (575.3)
ББК: 24.5 (2Т)
М-63**

На правах рукописи

МИРАМИНЗОДА ФАРИДА

**ГЕТЕРОВАЛЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА
С ЦИТРАТ - ИОНАМИ**

**Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности
02.00.04-физическая химия**

**Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Рахимова Мубаширхон**

ДУШАНБЕ-2024

ОГЛАВЛЕНИЕ		Стр.
ВВЕДЕНИЕ		5
ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ		17
1.1. Физические, химические свойства и биологическая роль железа и лимонной кислоты		17
1.2. Комплексы Fe с лигандами органической природы.....		21
1.3. Координационные соединения лимонной кислоты с различными металлами.....		26
1.4. Основные положения метода оксидметрии, особенности его применения в растворах с различными базисными частицами....		34
ГЛАВА II. ОПИСАНИЕ ПРОВЕДЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ		41
2.1. Методики получения растворов, необходимых для эксперимента и осуществление их стандартизации.....		41
2.2. Исследование процессов ионизации лимонной кислоты методом потенциометрии.....		41
2.3. Расчет констант диссоциации лимонной кислоты и диаграммы распределения её ионизированных форм		43
2.4. Экспериментальные зависимости ЭДС от показателей концентрации ионов водорода (pH), окисленной (pC ₀), восстановленной (pC _r) форм металла и лиганда (pC _L)		58
2.5. Правила статистической обработки экспериментальных данных и расчет их достоверности		65
ГЛАВА III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ		69
3.1. Анализ экспериментальных кривых зависимости ЭДС изученной системы от pH и pC ₀		69
3.2. Зависимости ЭДС системы от -lgC _r и -lgC _L		77
3.3. Определение состава образующихся цитратных комплексов железа(II) и железа(III), химические модели равновесий		82

3.4. Ионные равновесия системы, константы образования комплексов, диаграммы их распределения, оптимальные условия выделения их из раствора.....	85
3.5. Синтез гетеровалентного комплекса Fe(II) и Fe(III) с цитрат ионами и их исследование	104
ГЛАВА IV. ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ	
КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА С ЦИТРАТ-ИОНАМИ НА ПШЕНИЦЕ СОРТА ОРИЁН	107
Выводы	112
Возможные области практического использования данных диссертационной работы	114
Список использованной литературы	115
Публикации научных работ по теме диссертации	132
Приложение.....	135

Перечень сокращений

ЭДС	Электродвижущая сила
pH	Водородный показатель
pC ₀	Показатель ионов окисленный форм металла
pC _r	Показатель ионов восстановленный форм металла
pC _L	Показатель ионов лиганда
H ₃ Cit(OH)	Цитрат ионы
Asp	Аспаригиновая кислота
HSal	Салициловая кислота
ИК	Инфракрасное спектроскопия
ГВК	Гетеровалентные комплексы
ГЯК	Гетероядерные комплексы
Hist	Гистидин
ЭДТА	Этилендиаминтетрауксусная кислота,
РСА	Рентгеноструктурный анализ
ЭСК	Энергетическая северная компания
Ac	Ацетат ионы
ДМСО	Диметилсульфоксид
ЭА	Элементный анализ

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и необходимость проведения исследований.

Всем известно, что железо в биологических организмах является металлом жизни, т.е. незаменимым важным микроэлементом. Железа, при этом полностью катализирует процессы обмена кислородом. Кроме того, он постоянно стимулирует рост и формирование элементов крови, и этим объясняется присутствие железа в живых организмах в виде различных комплексных соединений с лигандами. Биологическая роль железа определяется способностью его атомов менять степень окисления.

Уникальность лимонной кислоты заключается в том, что она резко снижает синтез в организме канцерогенных нитрозамин, тем самым уменьшает возможность развития онкологических заболеваний, она очищает организм от вредных веществ и выводит шлаки, нерастворимые соли, нормализует деятельность нейро-, психо-, эндокринной и иммунной систем.

В организме человека очень много металлов-комплексобразователей и лигандов. Они постоянно формируют различные комплексные соединения, которым свойственны уникальные биологические, физиологические свойства. Обычно такие комплексы имеют координационный узел, включающий металл-микроэлемент (один, два и более), многофункциональные группы лиганд и хелатное строение, что придает им высокую устойчивость.

Железо(II) и железо(III) являются металлами переменной валентности. Металлы этой группы считаются биологическими моделями. Поэтому, исследуя химические и физические свойства комплексных соединений, а также пространственное расположение атомов в молекуле можно получить значимую информацию о стереохимии и специфических свойствах систем.

Необходимо отметить, что они крайне важны при выяснении роли координации микроэлементов с лигандами в биообъектах. При нарушении их баланса возникают различные патологии. Изучая взаимодействия «металл в

различных степенях окисления - лиганд» можно придти к новым лекарственным средствам.

На основе координационных соединений железа с лимонной кислотой, которая является биологически активным стимулятором роста, можно получить без побочного действия противовоспалительные, ноотропные, эффективные сердечно-сосудистые лекарственные препараты и иммуномодуляторы. Кроме того, перечисленные выше комплексы очень широко используются в животноводстве и птицеводстве как микродобавки к кормам. Многие комплексные соединения являются высокоэффективными стимуляторами роста, это основное направление использования аграрной промышленности.

В связи со сказанным, изучение формирования гетеровалентных железо-цитратных комплексов, определение их устойчивости и состава, условий образования имеют теоретическую, высокую практическую значимость и являются приоритетными направлениями различных областей химической науки.

Цель исследования. Методом оксидметрии изучить формирование комплексов в системе $Fe^{II}-Fe^{III}-H_3Cit(OH)-H_2O$, определить их состав и модельные параметры, синтезировать гетеровалентное соединение, установить зависимость условий её образования от ионной силы раствора и биологические свойства.

Для достижения цели были решены следующие задачи:

- исследовать процессы электролитической диссоциации потенциально четырех основной лимонной кислоты. При этом, использовать метод рН-метрического титрования. Экспериментальными условиями выбрать температуру 298,15 К, ионную силу раствора ($NaNO_3$) 0,1 моль/л. В приведенных условиях определить численные значения констант диссоциации кислоты. Рассчитанные значения pK_1 ; pK_2 ; pK_3 , далее использовать в экспериментах по комплексообразованию;

- исследовать процессы образования цитратных комплексов железа в водных растворах лимонной кислоты методом оксидметрии. Экспериментальные

условия: ионная сила раствора $0,1 \div 1,0$ моль/л при $T=298,15$ К. В указанных условиях найти состав комплекса, модельные и базисные параметры;

- установить рН начала формирования комплексов Fe^{II} , Fe^{III} и их гетеровалентных координационных соединений при различных ионных силах рабочего раствора, вывести математические уравнения таких зависимостей и определить их коэффициенты;

- синтезировать гетеровалентный цитратный комплекс железа, найти его состав. Изучить условия выделения гетеровалентного комплекса в твёрдом виде из раствора, разработать методику его получения;

- найти процентное содержание всех элементов в гетеровалентном цитратном комплексе железа, а также его состав. При этом, использовать универсальный элементный анализатор ИК-фурье спектрометр «IRAffinity-1» японской фирмы Shimadzu, химический анализ на содержание $Fe(II)$ и (III) и другие физико-химические методы;

с помощью высокоточных программ и новейших методик провести статистическую обработку экспериментальных данных и доказать их достоверность;

- провести лабораторные испытания цитратного гетеровалентного комплекса Fe^{II} и Fe^{III} на всхожесть пшеницы сорта «ОРИЁН».

Объектами исследования являются системы: $Fe(II)$ - $Fe(III)$ -цитрат-ион-вода; $Fe(II)$ -цитрат-ион-вода при различных ионных силах раствора и постоянном значении температуры $298,15$ К, а также гетеровалентный цитратный комплекс железа состава $[Fe^{III}Fe^{II}(CitOH)] \cdot SO_4$; семена пшеницы сорта «ОРИЁН»; комплекс

Предметом исследования являются изучение процесса диссоциации лимонной кислоты, образования комплексов $Fe(II)$, $Fe(III)$ с цитрат ионами при $298,15$ К, выявление закономерностей, определение состава, базисных и модельных параметров гетеровалентных координационных соединений, физико-химических и биологических свойств последних.

Научная новизна диссертационной работы.

- методом рН-метрического титрования исследована электролитическая диссоциация лимонной кислоты. Условия эксперимента: $T=298,15$ К, $I=0,1$ моль/л), рассчитаны численные значения констант диссоциации pK_1 ; pK_2 , а также pK_3 ;

- исследованы процессы образования цитратных комплексов железа в водных растворах лимонной кислоты при температуре $298,15$ К, в интервале I от $0,10$ до $Na(H)NO_3$) методом оксредметрии, определены составы частиц, рассчитаны базисные и модельные характеристики системы;

- выявлены впервые закономерности рН начала формирования чисто цитратных комплексов Fe^{II} , Fe^{III} и их гетеровалентных комплексов при разных значениях ионных сил раствора, выведены математические уравнения установленных зависимостей и определены их коэффициенты;

- синтезирован впервые гетеровалентный цитратный комплекс Fe^{II} , Fe^{III} и определен его состав. Изучены оптимальные условия выделения в твердом виде из раствора, разработана методика его получение с максимальным выходом;

- с помощью высокоточных программ и новейших методик проведена статистическая обработка полученных данных и доказана достоверность экспериментальных и расчетных результатов;

на пшенице сорта «ОРИЁН» проведены лабораторные испытания цитратного комплекса Fe^{II} и Fe^{III} . Выявлено влияние комплекса на всхожесть семян пшеницы. Сравнительные анализы показали, что всхожесть семян опытных вариантов на $14,25$ % отличается от контроля. Установлено, что при этом, на $48,8$ и $31,0$ % повысилась длина проростков и корней. Вес проростков увеличился на $36,0$ %, а корней на $47,2$ %.

Теоретическая ценность работы. Установление порядка и механизма влияния рН среды, ионной силы раствора на образование ионизированных форм лимонной кислоты, составление диаграммы распределения этих форм, определение pK_1 ; pK_2 и pK_3 . Выявление основного механизма формирования комплексов железа в двух степенях окисления с тремя ионизированными цитрат формами и закономерностей изменения базисных и модельных

параметров комплексов по шкале рН, составление диаграмм распределения по мольным долям соединений. Принцип моделирования реакций образования комплексов, а также определение физико-химических и биологических свойств полученных комплексов. Выше перечисленное дополняет теоретические основы соответствующих разделов физической и координационной химии, а также являются новыми справочными данными по физико-химическим и биологическим свойствам гетеровалентных комплексов железа с цитрат ионами.

Практическая ценность работы. Fe(II), Fe(III) с лимонной кислотой являются «металлом жизни» и биостимулятором, соответственно. Их комплексные соединения проявляют ещё более активные биологические свойства. Поэтому, координационные соединения железа с лимонной кислотой могут быть использованы как лекарственные препараты в фармакологии, косметологии, медицине, а также во всех областях аграрной промышленности. Наиболее устойчивые гетеровалентные комплексы железа с цитрат ионами могут способствовать адресной доставке лекарств.

Принципы моделирования процессов комплексообразования, рассмотренные в работе совместно с предложенными алгоритмами и современного компьютерного обеспечения можно использовать в системах с любыми другими металлами и лигандами различного состава. Некоторые модельные параметры комплексов могут быть использованы для выявления оптимальных условий выделения комплексов, т.е. дают возможность проводить их направленный синтез. Все рассчитанные константы могут быть применены как справочные данные для термодинамических расчетов.

Выносимые на защиту основные положения:

экспериментальные данные по электролитической диссоциации лимонной кислоты при $T=298,15\text{ K}$, $I=0,1$ моль/л. Рассчитанные численные значения pK_1 , pK_2 и pK_3 лимонной кислоты и диаграммы распределения ее ионизированных форм;

- результаты исследования процессов образования цитратных комплексов железа в водных растворах лимонной кислоты при $T=298,15\text{ K}$, в интервале

ионных сил раствора от 0,10÷1,00 моль/л методом окислительного потенциала, их составы, модельные и базисные параметры;

- математические уравнения зависимости рН начала формирования комплексов в зависимости от ионной сил раствора (0,10; 0,24; 0,50; 0,75; 1,00 моль/л);
- полученный гетеровалентный комплекс Fe с цитрат ионами, разработанные оптимальные условия выделения комплекса из раствора и определение состава;
- результаты по % содержанию, составу гетеровалентного чисто цитратного комплекса Fe на основе физико-химических методов, элементного анализа;
- полученные данные, обработанные новейшими методиками статистической обработки результаты с применением пакета специальных программ для доказательства достоверности данных;
- результаты лабораторных испытаний цитратного комплекса железа.

Достоверность результатов, полученных в диссертационной работе, базируется на:

- получении воспроизводимых, точных, экспериментальных результатов, их анализе с учетом обработки результатов на основе современных компьютерных программ и математической статистики, соответствии их наиболее надежным из известных литературных источников;
- согласованности выявленных закономерностей, выводов работы с теоретическими и экспериментальными результатами, полученными в рамках других подходов и основ физической химии.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 физическая химия (химические науки) по следующим пунктам:

- химическая термодинамика; учение о химическом равновесии;
- механизмы сложных химических процессов, процессы растворения и кристаллизации;
- теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия;
- физико-химические основы процессов химической технологии.

Степень изученности научной проблемы.

Анализ литературных данных показывает, что по протолитическим свойствам лимонной кислоты работ не мало. Для гидроксикарбоновой лимонной кислоты в литературе обычно приводятся три значения констант: pK_{a1} , pK_{a2} и pK_{a3} . Это соответствует физико-химическим свойствам ионизации кислоты. В работах Elbagermi, M.A. Raman spectroscopic and potentiometric studies of acidity level and dissociation of citric acid in aqueous solution / M.A. Elbagermi, A.I. Alajtal, H.G.M. Edwards, G.H. Azimi, K. D. Verma and I. J. Scowen // Journal of Applied Chemical Science International. - 2015, 2(1). – pp. 1–11, а также Begum Nadira Ferdousi. Exploring pK_a of Peroxycitric Acid Coexisting with Citric Acid in Aqueous Solution with Voltmmetric, Potentiometric and Chromatographic Approaches / Begum Nadira Ferdousi, Md. Mominul Islam, Takeyoshi Okajima and Takeo Ohsaka // International Journal Electrochem. Sci., 11 (2016) 6215–6228, doi: 10.20964/2016.07.30. Методом спектрофотометрии определены и приведены численные значения констант диссоциации этой кислоты, которые равны $pK_{a1}=3,13$, $pK_{a2}=4,71$, $pK_{a3}=6,21$. Методом потенциометрии при $t=30$ °C получены такие же значения $pK_{a1}=3,02$, $pK_{a2}=4,68$ и $pK_{a3}=6,18$. Методом Бьеррума получены следующие величины: $pK_{a1}=2,9$, $pK_{a2}=4,4$, $pK_{a3}=6,2$.

О.Н. Шелудько, Н.К. Стришков, Т.В. Гузик и А.И. Сухачёва также исследовали процесс ионизации лимонной кислоты. Ими на кривой титрования отдельные ступени не получены, т.к. значения последовательных констант ионизации лимонной кислоты вполне сходны. Экспериментально и на основе анализа литературных данных ими показано, что лимонная кислота, хотя и является по современным представлениям трехосновной, но в чисто водных растворах титруется плавно, в одну ступень, без скачков (Шелудько О.Н. Математическая модель равновесия лимонной кислоты в растворах и ее экспериментальная проверка / О.Н. Шелудько, Н.К. Стришков, Т.В. Гузик, А.И. Сухачёва // Известия ВУЗов. Пищевая технология, 2015, № 1. – С. 22–25).

Многие авторы работают со смесью нескольких лигандов, например, система цитрат-гистидин. В присутствии другого лиганда цитрат-ионы, например, образуют только 2-3 комплекса, причем почти в нейтральной среде (pH=5,5-6,0), установлено формирование всего трех комплексов состава CuHCit^- (lg 3,95); $\text{Cu}(\text{HCit})_2^{4-}$ (lg 3,20); $\text{Cu}(\text{HCit})_3^{7-}$ (lg 2,70) (Канте Сайку Амаду Комплексные соединения меди(II) с лимонной кислотой и гистидином, автор. дисс. на соискание ученой степени кандидата химических наук. –М.: 2000. –16 с.).

Методом окислительного потенциала установлено образование в системе всего 5 координационных соединений Fe(III) различного состава: $[\text{FeH}_2\text{L}]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{HL})_2]^-$, $[\text{Fe}_2(\text{HL})_2]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL})_2]^+$, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_2]^-$, а Fe(II) участвует в формировании только двух гетеровалентных комплексов, гидроксокомплексы не формируются вообще. (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.).

Методами спектрофотометрии и потенциометрии изучены гомолигандные комплексные соединения ртути(II) с лимонной кислотой в водном растворе при температуре 20 ± 2 °C и $I=0,1$ моль/л (NaClO_4). Показано, что в изученной системе образуются следующие комплексы: HgCit^- , $\text{Hg}(\text{OH})\text{Cit}^{2-}$, HgCit_2^{4-} , Логарифмы констант устойчивости данных комплексов соответственно равны: $11,06 \pm 0,07$, $17,84 \pm 0,11$, $15,04 \pm 0,03$, Определены мольный и протонный состав комплексных соединений, области pH их существования. (Корнев, В.И. Гомолигандные координационные соединения ртути (II) с некоторыми моноаминными комплексонами и лимонной кислотой в водном растворе / В.И. Корнев А.А. Кардапольцев // Бутлеровские сообщения. 2006. Т. 9. № 4. - С. 68-72). Появились данные по новым механизмам реакций комплексообразования эрбия(III) – лимонная кислота. Установлено, что в кислой области pH формируются в основном

протонированные моноядерные цитратные комплексы эрбия(III). Они имеют состав $[\text{ErH}_2\text{Cit}]^+$, $[\text{ErHCit}]^0$. В щелочной среде образуются биядерные комплексы: $[\text{Er}_2(\text{HCit})\text{Cit}]^-$, $[\text{Er}_2\text{Cit}_2]^{2-}$, $[\text{Er}_2(\text{OH})\text{Cit}_2]^{3-}$, $[\text{Er}_2(\text{OH})_2\text{Cit}_2]^{4-}$. Для всех трёхзарядных ионов характерно образование частицы $[\text{Er}_2\text{Cit}_2]^{2-}$. (Иванова В.Ю. Структура и динамика молекулярных систем. / В.Ю. Иванова, В.В. Чевела, Ю.В. Ефремова, С.Г. Безрядин // Бутлеровские сообщения. –2013. Т.35. № 8. –С. 116-125).

Личный вклад соискателя. Автором данной диссертации сформулированы цель и задачи исследования, проведен полный анализ литературных данных по теме за последние 45 лет. Кроме того, им лично проведены все эксперименты, интерпретация и обработка данных, а также сформулированы общие выводы. Полученные экспериментальные результаты оформлены в виде статей, тезисов докладов конференций различного уровня.

А

п

р

о

б

а

ц

и

я

д

и

с

с

е

р

т

а

ц

и

2021); Республиканской конференции на тему: «Математическое и компьютерное моделирование физических процессов» (Душанбе, 2023); Республиканской научно-практической конференции на тему: «Современное состояние и перспективы физико-химического анализа» (Душанбе, 2023); Республиканской научно-практической конференции на тему: «Использование современных методов обучения в образовательных учреждениях: Проблемы и перспективы» (Душанбе, 2023).

Реализация и внедрение результатов исследования. Полученные соискателем результаты исследований внедрены в учебный процесс кафедры физической и коллоидной химии химического факультета ТНУ. Они применяются при проведении лекционных занятий по специальным дисциплинам, выполнении выпускных, кандидатских и докторских, магистерских, курсовых, дипломных работ. (Приложение, акт внедрения результатов исследований соискателя по теме диссертации в учебный процесс).

Гетеровалентный цитратный комплекс железа испытан в лабораторных условиях на семенах пшеницы сорта «ОРИЁН», установлена биологическая активность и эффективность при применении для предпосевного замачивания семян. Поэтому указанный выше комплекс можно рекомендовать для предпосевной обработки семян пшеницы. (Приложение, акт испытаний гетеровалентного комплекса железа с цитрат-ионами на семенах пшеницы). Полученный гетеровалентный комплекс железа с цитрат-ионами может быть основой лекарственных препаратов, микроудобрений, микродобавок к кормам животных и птиц.

Методы исследования и использованная аппаратура. При изучении протолитических свойств лимонной кислоты экспериментальные результаты получены методом рН-метрического титрования (потенциометрии). Для изучения процессов образования комплексных соединений Fe(II) и (III) в растворах лимонной кислоты был использован метод окислительного потенциала Кларка-Никольского. Базисные и модельные параметры систем определены с привлечением

современных расчетных методов и обработки полученных экспериментальных результатов по компьютерным программам «EXCEL» и «SIGMAPLOT-10».

Состав синтезированных комплексов изучены элементарным анализом с помощью ИК-фурье спектрометра «IRAffinity-1» японской фирмы Shimadzu, химическим анализом на содержание Fe(II) и (III). Кроме того, применены методы моделирования химических превращений в гомогенных и гетерогенных системах.

Области исследования – физическая и координационная химии.

Основная информационно-экспериментальная база. Диссертационная работа была выполнена на кафедре физической и коллоидной химии химического факультета Таджикского национального университета по темам: «Изучение физико-химических и физиологических свойств координационных соединений переходных металлов и природных объектов РТ» (№ гос. регистрации 0116ТJ00743), а также «Исследование модельных параметров координационных соединений переходных металлов, природных объектов РТ и аспекты их применения» (№ госрегистрации № 0122ТJ1436).

Публикации. По результатам, приведенным в диссертационной работе, опубликованы 15 работа, в том числе 3 научных статей в ведущих рецензируемых изданиях определенных Высшей аттестационной комиссией при Президенте Республики Таджикистан, 6 статей в материалах конференций, 5 тезисов докладов на конференциях различного уровня, имеется 1 малый патент РТ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа включает введение, 4 главы, выводы, список использованной литературы из 137 наименований, изложенных на 141 страницах компьютерного набора, включает 29 рисунков, 32 таблиц и приложение (7 стр.).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приводятся актуальность темы диссертации необходимость проведения исследования, цель и задачи работы, новизна и ее научно-практической значений.

Первая глава диссертации включает обзор по физическим, химическим свойствам и биологической роли железа и лимонной кислоты, а также координационным соединениям железа с органическими лигандами и лимонной кислотой с различными металлами. Приводятся основные положения метода окислительного потенциала Кларка – Никольского для изучения комплексообразования в гомогенных окислительно-восстановительных системах.

Вторая глава посвящена методикам приготовления рабочих растворов и исследованию процессов ионизации лимонной кислоты методом потенциометрии, расчету её констант и диаграммам распределения её ионизированных форм. В этой же главе приводятся методики получения экспериментальных зависимостей окислительного потенциала системы от концентрационных параметров: pH ; pC_0 ; pC_T и pC_L и статистическая обработка результатов, а также расчет ошибки экспериментальных данных.

Третья глава диссертации состоит из данных по анализу экспериментальных кривых зависимости ЭДС системы от pH ; pC_0 ; pC_T и pC_L . Проведен общий анализ экспериментальных кривых и определены составы образующихся цитратных комплексных частиц. Приведены химические модели равновесий, ионные равновесия, константы образования комплексов, диаграммы их распределения, оптимальные условия выделения их из раствора.

Четвертая глава посвящена результатам лабораторных испытаний гетеровалентного комплекса железа с цитрат-ионами на пшенице и повышения качества семян (всхожести) в результате предпосевной замочки.

ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Физические, химические свойства и биологическая роль железа и лимонной кислоты

Как известно железо обладает высокой реакционной способностью. Это высококовкий серебристо-белый металл. После Al Fe представляет собой самый часто встречающийся в земной коре элемент. Кроме того, среди металлов железу свойственны хорошая теплопроводность и электропроводность [1-3].

Температуры плавления и кипения представляют собой одни из первых физических свойств железа. Температура плавления железа равна 1539 °С, а температура кипения – 2860 °С. Кроме того, железу свойственны легкоплавкость и пластичность, а также ферромагнитность. Железо способно намагничиваться общим магнитным полям Земли. Этой способностью обладает только железо. Если магнитное поле перестает действовать, железо остается на некоторое время намагниченным, это можно объяснить присутствием в металле очень большого количество свободных электронов [2, 3]. Итак, железу присуще чисто металлические свойства. Для изменения свойств из железа изготавливают различные сплавы с легированными элементами. Степени окисления железо +2 и +3 наиболее характерны. При незначительном изменении $ox \leftrightarrow red$ потенциалов эти степени окисления переходят друг в друга.

Железо и его значимость для биологических систем. Известно, что железо является самым жизненно важным микроэлементом. Этот элемент оказывает катализирующее действие при обмене кислородом, то есть в процессе дыхания биосистем. Обычно, железо накапливается в глобулярном комплексе ферритин. Это основное внутриклеточное депо Fe при недостатке этого микроэлемента в организме возникают различные патологии.

Растения страдают хлорозом, листья начинают желтеть, и становятся мелкими. При нехватке железа в организме животных и человека они

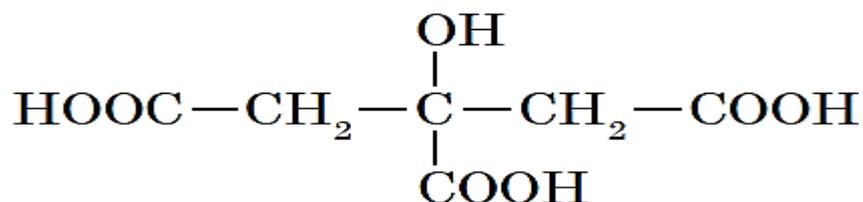
заболевают анемией. Поэтому, с недостатком Fe связаны большие проблемы, как у растений, так и человека, а также животных. В биологических системах железо входит в различные ферменты в виде комплексного соединения, которое называется гемом. Например, указанный комплекс находится в важнейшем белке гемоглобине. Он осуществляет транспортировку кислорода с кровью. Причем, такая транспортировка обеспечивает все органы человека и животных кровью и кислородом. Гемоглобин окрашивает кровь в красный свет. Другие комплексные соединения железа, которые отличаются от гема, можно наблюдать в ферменте метан-монооксигеназа. Оно окисляет метан в метанол. Это происходит в важном ферменте называемым рибонуклеотид-редуктаза. Этот фермент является главным компонентом процесса синтеза ДНК. В некоторых бактериях можно встретить неорганические комплексы Fe. Они используются бактериями для связывания азота воздуха.

У взрослого человека в организме имеется 0,005 % (3-4 г) Fe. Из этого количества 3,5 мг находится в плазме крови. В организме наибольшее количество железа содержит гемоглобин (68 %). Вторым веществом по содержанию железа является ферритин, в котором 27 % этого микроэлемента. Миоглобин и трансферрин содержат 4,0 и 0,1 %, соответственно, железа. При биосинтезе белков, содержащих железо как источник микроэлемента, являются в первую очередь пища человека и железо, поступающее при постоянном распаде эритроцитов в печени и клетках селезенки [2-4].

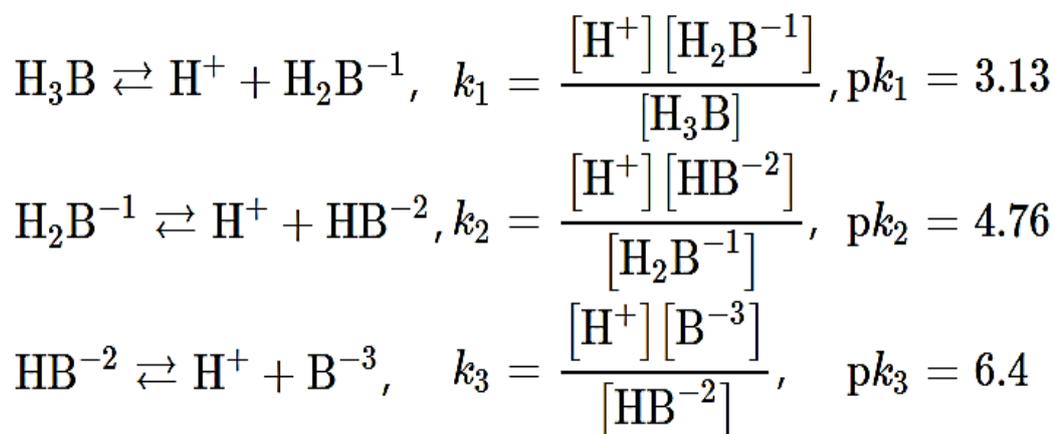
Лимонная кислота. В 1874 году шведский ученый Карл Шееле впервые выделил лимонный сок. Его систематическое название-2-гидрокси-1,2,3-трикарбоновая кислота. Её химическая формула - $C_6H_8O_7$, кристаллическое вещество белого цвета, молярная масса равна 192 г, а плотность составляет $1,665 \text{ г/см}^3$, температуры плавления и разложения равны, соответственно 153 и $175 \text{ }^\circ\text{C}$ [5]. Эта кислота хорошо растворима в воде (133 г/100 мл) и этаноле, мало растворима в диэтиловом эфире. Слабая кислота трехосновная и

четырёхатомная. Соли и сложные эфиры этих соединений называются цитратами.

Структурная формула этого соединения следующая:



Лимонная кислота является слабой трёхосновной, в растворе подвергается многоступенчатой электролитической диссоциации:



Диссоциация протекает в три этапа [6-8]. Ее константы диссоциации при 18 °С следующие: $K_1=8,4 \cdot 10^{-4}$; $K_2=1,7 \cdot 10^{-5}$; $K_3=4 \cdot 10^{-7}$.

Лимонная кислота при нагревании выше 175 °С распадается и превращается в кислоту $\text{CH}_2(\text{COOH})-\text{C}(\text{COOH})=\text{CH}-\text{COOH}$, в среде сухого пара из её состава выделяются вода и углекислый газ. В водных растворах образует хелатные комплексные соединения с ионами металлов кальция, магния, меди, железа и др. [9]. Иногда в реакции комплексообразования участвует не одна молекула лимонной кислоты.

Ранее, в течение 60 лет $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (лимонную кислоту) выделяли из плодов цитрусовых. Получение этой кислоты химическими методами экономически невыгодно. Во-первых, выход конечного продукта низкий, затем, технология достаточно сложна и многоступенчатая. Кроме того, стоимость

сырья достаточно высокая. Возникают и экологические проблемы. По технологии нужно использовать токсичные реагенты.

Лимонная кислота является биологически активным веществом (рис. 1), кислоту и ее соли широко используют в качестве солодовых добавок, регуляторов кислотности и консервантов в пищевой промышленности (кормовые добавки 330, или 333), а также в производстве напитков.

Цикл трехосновных карбоновых кислот участвует в дыхании всех аэробных организмов. В больших количествах содержится в ряде растений: ягодах, цитрусовых, хвойных, лимоне, хлопковых и табачных листьях.



Рисунок 1. Кристаллы лимонной кислоты

Как переходный металл железо имеет большое значение для живого организма. В зависимости от природы лиганда железо может образовывать внутренние комплексы (миоглабин, гемоглабин) со степенью окисления +2 и ферментативные катализаторы со степенью окисления +3. Комплексообразователем гемоглобина считается ион Fe^{2+} . Биометаллы в виде комплексов более активны, чем органические и неорганические соединения следовательно менее токсичны. Поэтому при получении лекарственных средств вместо органических соединений следует использовать комплексные соединения металлов с биологически активными органическими лигандами, например, лимонной кислотой (рис. 2) [10-13]. Значительное влияние на процессы кровообращения координационных

соединений Fe(III) и Fe(II) является одним из свойств этих окислительно-восстановленных соединений [14].

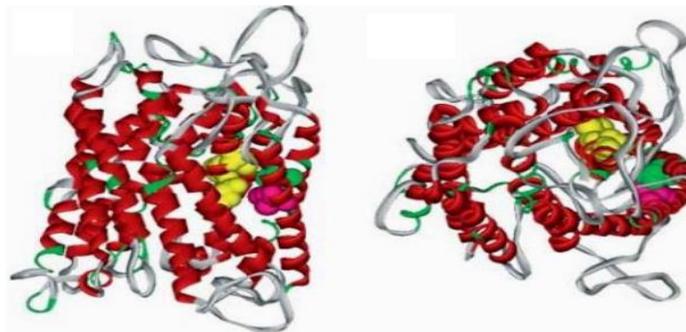
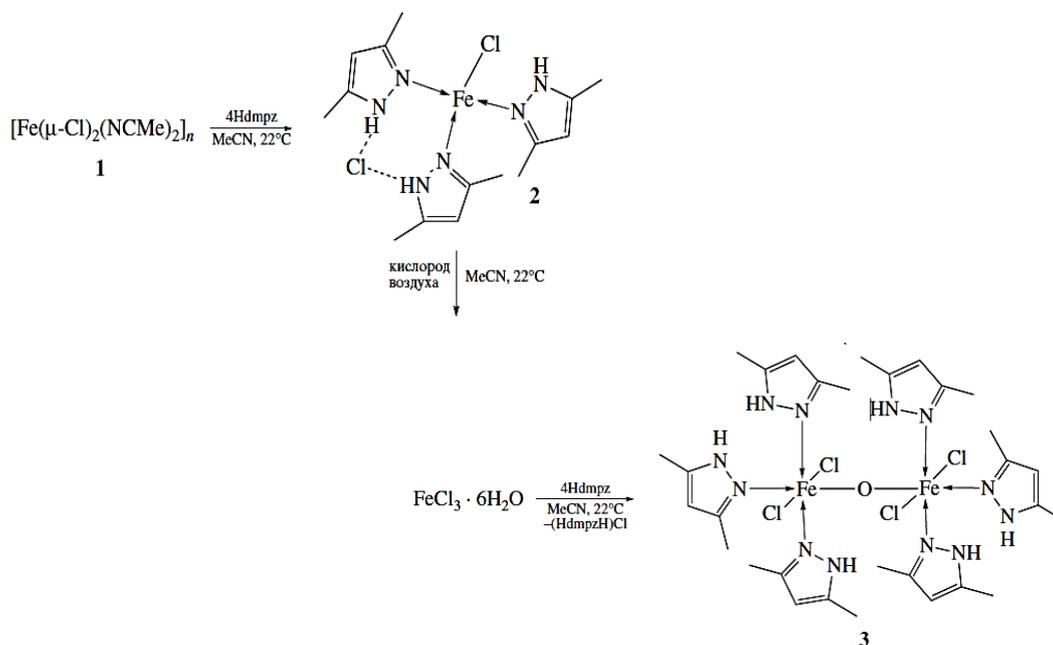


Рисунок 2. Пространственная модель строения цитрат-анионов.

1.2. Комплексы Fe с лигандами органической природы

В последнее время комплексные соединения железа с лигандами органической природы привлекают усиленное внимание исследований, что связано с их особыми и уникальными свойствами и широким использованием как в науке, так и различных областях промышленности [15-23]. В первой работе исследованы комплексы железа(III) с пиразолонами, показано формирование комплексов различного состава. Кроме того, показано влияние природы пиразолона на устойчивость комплексных соединений. Исследования показали, что константы протонизации лигандов в ряду антипин<анальгин<пирамидон уменьшаются, в тоже время значения β_{jpslk} – константы устойчивости комплексов возрастают. Впервые установлено, что антипиринаты Fe(III) в кислой среде подвергаются редокс-распаду [15].

Окисление диметилперазолата Fe(II) изучено в потоке кислорода воздуха в органических растворителях [16]. В указанных условиях образуется соединение $[\text{Fe}(\text{Hdmpz})_3\text{Cl}]\text{Cl}$. При окислении на воздухе $[\text{Fe}(\text{Hdmpz})_3\text{Cl}]\text{Cl}$ он превращается в следующее соединение:



Координационные соединения, которые были синтезированы, изучены рентгеноструктурным (РСА) и ИК-спектроскопическим анализом.

Изучено взаимодействие дибутил- и ди-изо-бутилдитиокарбаматов железа(III) ($[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3]$ ($\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9, \text{изо-C}_4\text{H}_9$) с анионами $[\text{AuCl}_4]$ в среде 2 М НСl. Проведение хемосорбционного связывания золота(III) приводит к формированию гетерополиядерных комплексов золота(III)–железа(III) ионного типа: $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{FeCl}_4])_n$ (I) и $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{FeCl}_4])_n$ (II). Их составы установлены методом РСА. В первой структуре присутствуют два центросимметричных структурно-неэквивалентных комплексных катиона $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]^+$ (А, В) и комплексный анион $[\text{FeCl}_4]^-$. Вторая структура включает изомерные катионы $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]^+$ (А, В, С) и два аниона $[\text{FeCl}_4]^-$, состоящих из линейных $(\cdots\text{A}\cdots\text{B}\cdots)_n$ (в I) или зигзагообразных $(\cdots\text{A}\cdots\text{B}\cdots\text{A}\cdots\text{C}\cdots)_n$ (в II) полимерных цепочках [17].

Получены комплексы роданида железа(II) с трис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном ($\text{HC}(\text{3,5-Me}_2\text{Pz})_3$) состава $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{3,5-Me}_2\text{Pz})_3)_2](\text{NCS})_2$ (I) и $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{3,5-Me}_2\text{Pz})_3)(\text{Phz})(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II), где Phz – фталазин. Синтезированы монокристаллы и определены структура их молекулы, а также структура кристалла соединения (II). Проведено изучение магнитных

свойств исследуемых соединений (I) и (II) при температурах от 2 до 300 К. Полученные данные показали, что в синтезированных соединениях между катионами Fe(II) преобладают антиферромагнитные взаимодействия [18].

Методом термолитиза (твёрдофазного) впервые получены гексаядерные Fe(III)–Mn(II,III) пивалаты $[\text{Fe}_2\text{Mn}(\text{O})(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_3]$ (90 °C), они отличаются соотношением ионов железа и марганца. Строение I и II установлено рентгеноструктурным методом. Ионы Fe^{3+} , присутствующие в высокоспиновом состоянии, находятся в октаэдрическом окружении атомов O (рис. 3) [19].

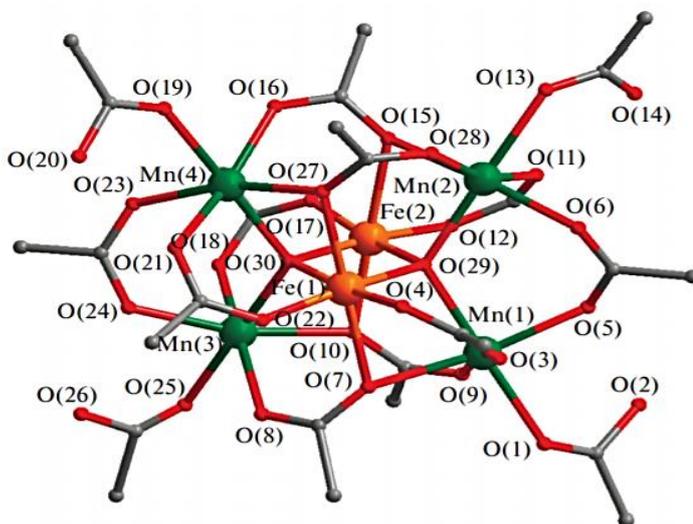


Рисунок 3. Строение пивалата состава $[\text{Fe}_2\text{Mn}(\text{O})(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_3]$.

Разработаны методы получения комплексов железа(II) с трис(3,5диметилпиризол)метаном $\{\text{HC}(3,5\text{dmpz})_3\}$ и клзоборат(2) ионами. Их состав следующий: $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{dmpz})_3\}_2]\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) и $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{dmpz})_3\}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II). Полученные комплексы исследованы методами электронной (спектры диффузного отражения), статической магнитной восприимчивости (2–325 К), и ИК-спектроскопии. Строение комплексов – искаженное октаэдрическое, а координационный узел FeN_6 [20].

Получен ряд комплексов Sn, в которых варьируется природа металла и соотношение M:Sn. Методом РСА изучено строение полученных

соединений. Установлено, что одинарная связь переходных элементов Mn, Fe, Pt уменьшается с такими непереходными элементами как Sn и Р. Последние два элемента имеют вакантные d-орбитали. Выявлено, что длина связей М–Sn в комплексах не зависит от свойств заместителей при олове [21].

Методом окислительного потенциала изучено формирования комплексов катионов Fe(II) и (III) с лигандами аспарагиновой аминокислоты. Составлены математические и химические модели равновесий, а также использование окислительной функции Юсуфова позволило найти состав комплексных частиц, их устойчивость, интервал доминирования по шкале рН, а также их мольно-долевое распределение. Частицы имеют состав: $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{HAsp}]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Asp}]^{+}$, $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Asp}_2]^{2+}$, $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Asp}_2(\text{OH})_2]^0$, $[\text{Fe}_3^{\text{III}}\text{Asp}_3(\text{OH})_3]^0$, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Asp}_2\text{OH}]^0$, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Asp}_3(\text{OH})_2]^0$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{HAsp}]^{+}$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Asp}]^0$ и $[\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{Asp}(\text{OH})_2]^0$. В работе установлена возможность практического использования прицепов моделирования $\text{ox} \leftrightarrow \text{red}$ систем с многофункциональными аминокислотами и окислительной функции. Перечисленное значительно повышает достоверность расчетов и ускоряет процесс их осуществления [22].

Процессы формирования салицилатных комплексов Fe^{III} и Fe^{II} изучено методом окислительного потенциала в сложном спиртого-водном растворе. Эксперименты проведены при температуре 298,15 К, ионной силе раствора 1,0 моль/л [23]. Показано образование следующих комплексов: $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{HSal}]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HSal})_2]^{+}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HSal})_2\text{OH}]^{-}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HSal})_2(\text{OH})_2]^{3-}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HSal})_2(\text{OH})_2]^{+}$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{HSal}]^{+}$, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HSal})(\text{OH})]^0$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HSal})_2(\text{OH})_2]^{+}$. β_{qpslk} - константы образования приведенных частиц вычислены с помощью последовательного приближения теоретической и экспериментальной окислительной функций.

Методами потенциометрического титрования и диализа изучены процесса гидролиза в системе Fe(III)-Co(II)-HNO₃-H₂O. Условия проведенных экспериментов: C_M=0,1 моль/л, мольное соотношение Fe(III): Co(II)=1:1, температура (25 ± 0,1) °C, ионная сила рабочего раствора

0,3 моль/л (NaNO_3), интервал pH от 1,5÷2,4. Найдены степени накопления аква- и гидросокомплексов Fe(III) и Co(II) при различных значениях pH. Показано, что катионы Fe^{III} образуют гомополиядерные гидросокомплексы. Fe^{III} и Co^{II} , как показано авторами, гетерополиядерных гидросокомплексов не формируют. Полученные данные могут быть применены при очистке промышленных сточных вод, а также разработке технологии их очистки [24].

Нитрозильные комплексы железа являются биядерными - их состав ($\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{SC}_3\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{NO})_4$). Они содержат два типа димеров, со спинами 1/2 и 5/2, кроме того содержат дополнительные парамагнитные частицы со спиной 3/2 [25]. При температуре 25 К отмечено изменение ширины линий спектров электропарамагнитного резонанса g - факторов. Это экспериментальный факт объясняется появлением асимметрии комплексов при небольших температурах.

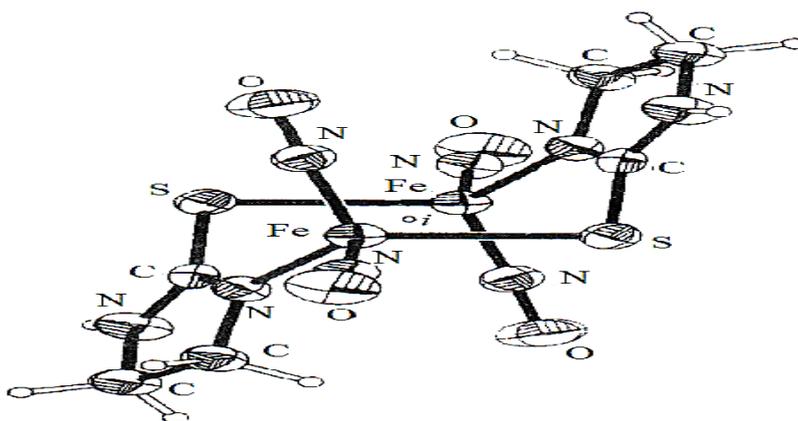


Рисунок 4. Биядерный комплекс железа с нитрозильными лигандами и его предположительная структура.

Никотинамидные комплексы железа(III) изучены в водно-диметилсульфоксидных смесях в интервале 0÷0,75, мол. дол. ДМСО методом потенциометрии [26] при $25,0 \pm 0,1$ °C и ионной силе 0,25 (NaClO_4), определены их константы устойчивости. Величины устойчивости никотинамидных комплексных частиц Ag(I) , Cu(II) , Fe(III) подтверждены сравнительным анализом. Энергия Гиббса переноса реакции образования комплексов найдена с учетом вклада сольватации компонентов раствора.

1.3. Координационные соединения лимонной кислоты с различными металлами

В водном растворе на перхлоратном фоне (NaClO_4) при ионной силе раствора 0,1 моль/л и температуре 20 ± 2 °С исследовано образование гомолигандных комплексных частиц Hg(II) с цитрат, 2-гидроксиэтилиминодиацетат, иминодиацетат и нитрилотриацетат лигандами. Использованы методы рН-метрического титрования и спектрофотометрии [27]. Показано, что ртуть(II) с указанными соединениями образует комплексы мольного состава 1:1. По процессам комплексообразования ртути(II) с лимонной кислотой (H_3Cit) в литературе практически нет сведений. По одной из указанных работ [28], в системе существует комплекс HgCit^- ($\lg P=10,90$). Авторы приведенной работы предполагают, что монолигандные комплексы ртути могут координировать еще одну молекулу лиганда и образовывать комплекс мольного состава 1:2. Для катионов других металлов также известны комплексы с лимонной кислотой состава $\text{Me:L}=1:1$ и 1:2, например, NiCit^- ($\lg P=5,11$) и NiCit_2^{4-} ($\lg P=7,44$).

Методом потенциометрии показано, что первый комплекс Hg(II) с лимонной кислотой начинает формироваться при $1,0 < \text{pH} < 5,6$. Анализ данных показывает первоначальное формирование комплекса мольного состава 1:1 HgL . При дальнейшем росте рН во внутренней координационной сфере комплекса присоединяется еще один лиганд. При этом, формируется соединение HgL_2^{4-} . Частично монолигандные комплексы гидролизуются с образованием комплексов вида Hg(OH)L . При рН 8-11 дикомплексы разрушаются, образуются гидроксокомплекс Hg(OH)_2 . Формируются комплексные частицы: HgCit^- , Hg(OH)Cit^{2-} , HgCit_2^{4-} , логарифмы констант их устойчивости соответственно равны: $11,06 \pm 0,07$, $17,84 \pm 0,11$, $15,04 \pm 0,03$ [29].

Очень широкие и множественные аспекты практического применения имеют комплексы металлов с аминокислотами и гидроксикарбоновыми кислотами. Аспарагиновая кислота, например, является основой белков.

Большое количество лекарственных препаратов, основой которых являются гидроксикарбоновые кислоты и ртуть(II), применяются как специфические реагенты в биологии. Исследованы комплексы ртути(II) с лимонной кислотой [30]. Методом потенциометрии (фон NaClO_4) с использованием ионоселективного электрода обнаружен только средний цитрат $[\text{HgCit}]$.

Таблица 1. pK_i лимонной кислоты и $\lg\beta$ голигандных комплексов при температуре 20 ± 2 °С и ионной силе раствора 0,1 (NaClO_4) моль/л

В-во	pK кислоты			$\lg\beta$ комплексов состава		
	pK_1	pK_2	pK_3	HgL	Hg(OH)L	HgL_2
H_3Cit	$2,97 \pm 0,22$	$4,17 \pm 0,34$	$6,33 \pm 0,41$	$11,07 \pm 0,2$	$17,83 \pm 0,22$	$15,03 \pm 0,21$

Процессы комплексообразования изучены спектрофотометрическим методом с использованием специальной тefлоновой кюветы (толщиной слоя 5 см). Когда в раствор добавляют соль ртути(II) изменяется оптическая плотность системы. Согласно методики, по виду кривых оптической плотности от pH раствора определяют состав образующихся комплексных частиц. От концентраций компонентов системы и кислотности среды полностью зависит состав комплексов [31]. Для двойных систем установлено существование в растворе моно- и би комплексов Hg(II) с H_2Asp и H_3Cit , а также обнаружены гидроксокомплексы. Рассчитаны их диаграммы распределения. От pH раствора и концентрации лигандов зависит формирование смешанолигандных комплексов. Скорее всего, стерически удобно располагаются 3 карбоксильные группы цитрат-ионов. Поэтому они легче координируются ионом Hg^{2+} [31].

Разнолигандные координационные соединения широко используются в различных областях техники, науки, медицины и аграрной промышленности. Комплексы Cu(II) с гистидином и цитрат лигандами имеют большую значимость как катализаторы внутриклеточных реакций. Последние являются окислительными процессами. Кроме того, они участвуют в

транспортных реакциях. С перечисленным связана их высокая практическая значимость.

В связи с этим, изучены процессы образования комплексов Cu(II) с цитрат- лигандами и гистидином методами спектрофотометрии и переменноточковой полярографии. Определены константы устойчивости комплексов и осуществлен синтез разнолигандных соединений указанного металла. Показано формирование моно-, ди - и трилигандных новых комплексов. Они содержат от 4 до 6 лигандов гистидина и 3 – цитрат-иона. Из разнолигандного соединения состава $\text{Cu}(\text{Hist})(\text{HCit})_2^{5-}$ установлена вероятность формирования трицитратного комплекса [32].

Таблица 2. Значения логарифмов ступенчатых констант формирования цитратно - гистидиновых комплексов меди(II) в 0,1 М (NaClO_4) с рН 5,5 - 6,0 при 20 °С

Комплекс	$\lg\beta$	Комплекс	$\lg\beta$
CuHist^+	9,79	$\text{CuHCit}(\text{Hist})_3^{4-}$	2,38 2,30
CuHistHCit^{2-}	3,85	$\text{Cu}(\text{HCit})_2^{4-}$	3,20
$\text{CuHist}(\text{HCit})_2^{5-}$	2,73	$\text{Cu}(\text{HCit})_2\text{Hist}^{5-}$	5,00
$\text{Cu}(\text{Hist})_6^{4-}$	1,70	$\text{Cu}(\text{HCit})_2(\text{Hist})_2^{6-}$	3,95
CuHCit^-	3,95	$\text{Cu}(\text{HCit})_2(\text{Hist})_3^{6-}$	3,85
CuHCitHist^{2-}	4,04; 4,12	$\text{Cu}(\text{HCit})_2^{7-}$	2,70
$\text{CuHCit}(\text{Hist})_2^{2-}$	3,56 3,30		

Исследованы и определены равновесные условия гетерогенной сложной системы $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3\text{--}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)\text{--H}_2\text{O}$, выявлены распределения Sb, O, H, C, S содержащих компонентов в отдельных фазах пиро- и гидрометаллургических режимах протекания процесса, разделение от примесей на основе лимонной кислоты и ионообменной смолы. Получены соединения сурьмы (Sb (к), Sb_2O_3 (к)), что является наиболее перспективным направлением актуальной научной задачи.

В области химии сурьмы привлекают внимание исследователей гетерогенные системы, состоящие одновременно из газовой, жидкой и твердой фазы, $C_6H_8O_7-Sb_2O_3-Sb_2S_3-H_2O$, усложненные фазовой структурой и с неравновесными термодинамическими параметрами [33].

По окислительной активности твердой фазы оксикарбоновые кислоты располагаются так: первая – лимонная, затем яблочная и винная, далее молочная и гликолевая. Направление и осуществление процессов изученных систем подтверждены величинами значений энергии Гиббса ($\Delta G < 0$), энтальпии ($\Delta H < 0$) и внутренней энергии ($\Delta U < 0$). Например, для системы $C_6H_8O_7-Sb_2O_3-Sb_2S_3-H_2O$:

$$\Delta G = -4,06 \text{ МДж}; \Delta H = -4,43 \text{ МДж}; \Delta U = -4,45 \text{ МДж}.$$

Исследовано комплексообразование в системе германий(IV)-лимонная кислота-вода. Установлено, что процесс протекает ступенчато, определены константы кислотной диссоциации указанных комплексов (табл. 3), а также рассчитаны константы их образования.

Таблица 3. Константы кислотной диссоциации комплексов германия (IV) с лимонной кислотой

Комплекс	Конс. кислот. диссоц. комп-са		Область концен., где сущест. комплекс, моль/л	Соотношение Ge:лиганд
	$K_1 \cdot 10^3$	$K_2 \cdot 10^5$		
Лимонно германиевый			$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-2}$	1:1
	24,0	19,0	$6 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$	1:2

Условия: $C_{\text{общ. Ge}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{Sf}} = 2 \cdot 10^{-5}$, $I = 0,1$; $t = 25 \pm 0,5$ °C, $pH = 1-2$.

Значение константы образования лимонногерманиевого комплекса равно $(1,09 \pm 0,02) \cdot 10^2$. Получены органические молекулы бис(цитрато) германатных анионов. Для получения комплексов германия с лимонной кислотой были применены экзо-лиганды, органические азот- и кислородсодержащие молекулы. Они связываются с протонированной формой

германийсодержащей кислоты с образованием ониевых соединений [34].

Из системы $\text{GeO}_2\text{-H}_4\text{Citр-экзо-лиганд(L)-H}_2\text{O}$ в твердом виде выделены комплексные соединения германия(IV). На рисунке 5 изображен мономерный комплексный анион.

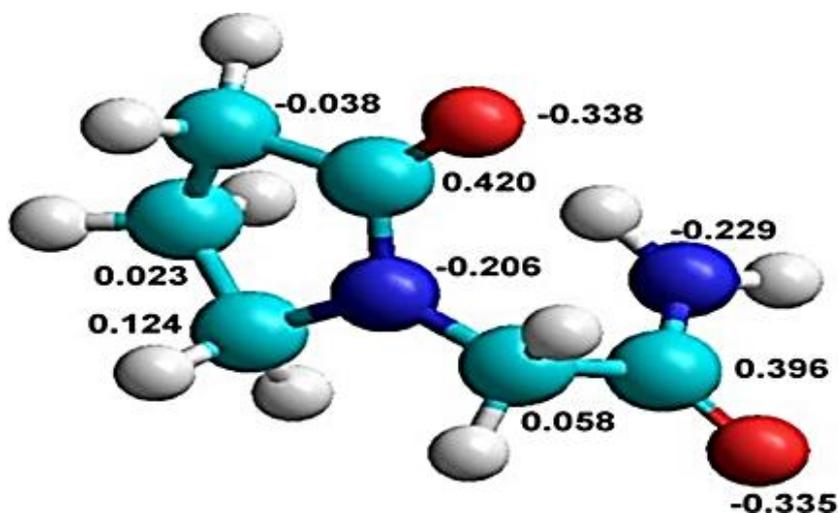


Рисунок 5. Строение комплекса $[\text{Ge}(\text{HCitr})_2]^{2-}$, где атом Ge по вершинам координирован тремя парами атомов кислорода от двух тридентатно-хелатных лигандов HCitr^- .

Комплексные соединения германия, синтезированные впервые с цитрат-ионами оказались достаточно сложными из-за сложного строения тридентатного лиганда. Необходимо отметить, что даже для систем с одноосновными кислотами установлено 19 способов координации с центральным атомом металла комплексообразователя [34]. В области колебаний $\nu(\text{Ge-O})$ обнаружены вместо одной три полосы близкие по значениям частот, что свидетельствует о существовании в комплексах связей Ge-O различной длины.

Изучены разнолигандные координационные соединения железа и германия с фенантролином и цитрат-ионами. Предложена методика синтеза двух координационных соединений с количеством лигандам три и два, а количество внешнесферной воды 4 и 2 [35].

Как показывают данные РСА частицы I и II есть разно-металльные

комплексы катионо-анионного типа с одинаковым составом $[\text{Ge}(\text{HCit})_2]^{2-}$ [36-41]. Состав и термическая устойчивость соединений были изучены элементным анализом, а также методами ИК – спектроскопии, термогравиметрии.

В структурах I и II атомы Ge образуют координационный полиэдр искаженный октаэдр. Они образуются тремя парами атома O [42-50]. В структурах длины связей Ge–O не эквивалентны. Следует отметить, что гидроксильные связи Ge – O намного короче карбоксилатных.

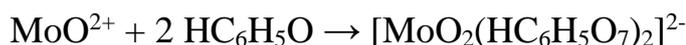
Система $\text{Sr(IV)}-\text{H}_4\text{Cit}-\text{H}_2\text{O}$ при соотношениях металл: лиганд 1:1; 1:2; 1:3; 2:3 исследована методом потенциометрического титрования с математическим моделированием. Для исключения влияния углекислого газа на комплексообразование эксперименты в системе проводились в среде аргона. Расчеты по определению состава, констант устойчивости и мольных долей (степеней накопления) цитратных комплексов Sr(IV) проведены по программе CPESPP. При эквимолярном отношении катионов Sr(IV) и лиганда H_4Cit из моноядерного катионного комплекса $[\text{ZrHCit}]^+$ формируются тетраядерные частицы с различными степенями депротонизации. Если лимонная кислота взята в двухкратном избытке, то образуются моно- и биядерные частицы с соотношением M:L 1:2 и 2:4 [51-54].

Выявлено, что при небольших значениях pH (кислой области) в системе доминируют в основном комплексы с двумя лигандами. В нейтральной и щелочной средах есть вероятность образования комплексов с соотношением M:L 2:4. Кроме того, при избытке лимонной кислоты в три раза полностью подавляется гидролиз и гидроксоцитратные комплексы не образуются. Если проанализировать устойчивость цитратных комплексов Ti(IV) и Sr(IV) , то можно заметить, что устойчивость титановых комплексов по сравнению циркониевыми намного выше [55-57].

С привлечением математического моделирования ионных равновесий pH-метрическим титрованием установлены состав, устойчивость и степени накопления (мольные доли) цитратных комплексов Sr(IV) . Эксперименты

проведены при мольном соотношении M:L 1:1, 1:3 в широком интервале pH. Структура моноцитрата Sr(IV) изучена с учетом второй гидратной сферы квантовохимическим расчетом. Проведенные расчеты показали, что в водно-цитратных растворах Sr(IV) образуют в тетрамерные комплексы, которые имеют продолжительную область доминирования от pH 1,3 до 10,2 [58].

Методами ионного обмена и спектрофотометрии изучено взаимодействие молибдена(VI) с лимонной кислотой. Установлено, что комплексообразование происходит ступенчато с соотношениями $\text{MoO}^{2+}:\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}^{2-}$ равными 1:1 и 1:2 при ионной силе $I=1$ моль/л и температуре 20 °С. Определены ступенчатые и общие константы устойчивости. В условиях максимального поглощения образуется лимоннокислый комплекс $[\text{MoO}_2(\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{2-}$ согласно уравнению:



Константа устойчивости лимоннокислого комплекса молибдена(VI), найденная методом ионного обмена $\beta = 3,3 \cdot 10^{25}$ [59].

Методом [60] потенциометрического титрования исследовано образование цитратных комплексов никеля при значениях ионной силы 0,1 и 0,3 моль/л и температуре 298,15 К. Установлено, что в системе ион Ni^{2+} -лимонная кислота (H_3Cit) образуются комплексы состава NiCit^- , NiHCit и NiH_2Cit^+ . Рассчитаны термодинамические константы образования цитратных комплексов никеля (II) в водном растворе.

Методом спектрофотометрии установлено образование цитратных комплексов Fe(III). Эксперименты проведены при $I=1,0$ моль/л ($\text{Na}(\text{H})\text{ClO}_4$), $C_{\text{Fe(III)}}=0,055$ и 1,000 моль/л [61]. Выявлено, что цитраты Fe(III) образуются ступенчато и последовательно. Комплексы имеют состав: $[\text{FeH}_3\text{L}]^{2+}$; $[\text{FeH}_2\text{L}]^+$; $[\text{FeHL}]$. Константы образования комплексов, соответственно равны: $k_1 = 7,5 \cdot 10^{-2}$; $k_2 = 1,0 \cdot 10^{-5}$; $k_3 = 7,2 \cdot 10^{-3}$.

Изучены гетеролигандные комплексы ртути(II) с цитрат-ионами (H_3Cit) [62]. Методом спектрофотометрии при температуре 20 ± 2 °С и ионной силе

$I=0,1$ (NaClO_4) моль/л показано формирование комплекса состава $[\text{HgAspCit}]^{3-}$. Установлено процесс комплексообразования в бинарных и тройных системах полностью зависит от концентрации компонентов системы и pH среды. Экспериментальные данные были проанализированы с помощью математических моделей, которые предсказывают существование широкого спектра сложных соединений в растворе. Это позволяет рассматривать только те виды координационных соединений, которых достаточно для точного воспроизведения наблюдаемого результата.

Образование комплексов олова(III) в цитратном среде изучено в работе [63]. Показано, что $[\text{SbC}_6\text{H}_5\text{O}_7]^0$ образуется в кислой области pH. Если к этому комплексу добавить щелочь, то он переходит в анион $[\text{SbC}_6\text{H}_4\text{O}_7]^-$. В щелочной среде получается гидроксокомплекс $[\text{SbC}_6\text{H}_5\text{O}_7(\text{OH})]^-$, который далее дает $\text{Sb}(\text{OH})_3$.

Система эрбий(III)– H_4Cit изучена методом pH-метрии и математического моделирования, а также протонной магнитной релаксации. Условия экспериментов: $T=25$ °C, интервал pH 2,0÷10,0. Показаны стехиометрические данные цитратных комплексов эрбия(III) и найдены константы равновесия [64].

На основании результатов pH-метрического титрования для данной системы было проведено математическое моделирование равновесий. При описании эквимольных соотношений, формирование модели начали с выборки, включающей простейшие мооядерные цитратные комплексы различной протонизации: $[\text{ErH}_2\text{Cit}]^+$, $[\text{ErHCit}]^0$, $[\text{Er}(\text{OH})\text{Cit}]^{2-}$.

Методами ионного обмена и спектрофотометрии изучено взаимодействие молибдена (VI) с лимонной кислотой [65]. Установлено, что комплексообразование происходит ступенчато с соотношениями MoO_2^{2+} , $\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$, равными 1:1 и 1:2 при ионной силе $I=1$ моль/л и температуре 20 °C. Определены ступенчатые и общие константы устойчивости. В 2011 году [66] структуры лимонной кислоты и ее моногидрата выявлены с

привлечением электромагнитного спектра, который расположен между инфракрасным и радиодиапазоном (терагерцовая спектроскопия) (рис. 6).

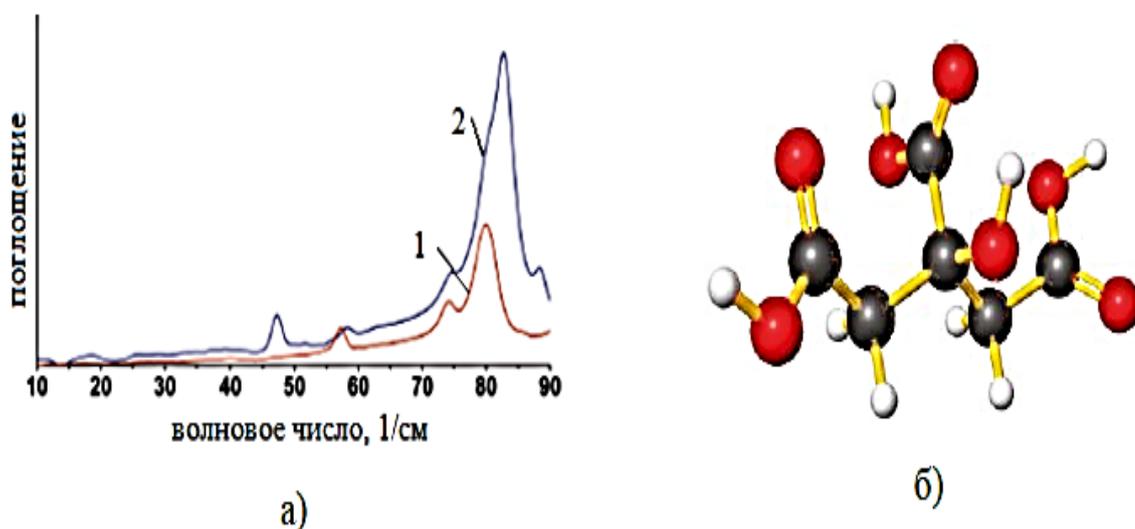


Рисунок 6. Спектр (терагерцовый) H₄Cit; (1) H₄Cit моногидрата (2); б) – рассчитанная структура H₄Cit.

1.4. Основные положения метода оксредметрии, особенности его применения в растворах с различными базисными частицами

Наиболее широкий круг вопросов взаимодействия базисных частиц в гомогенных окислительно-восстановительных системах изучает метод окислительного потенциала Кларка-Никольского. Когда имеет место процесс образование комплексов, базисные частицы взаимодействуют друг с другом, образуют частицы различного состава. При таких взаимодействиях имеет место изменение концентрации, как ионов металлов – комплексообразователей, так и лиганда. Так, любые количественные изменения базисных частиц обязательно приводит к изменению величины потенциала системы. В этой связи, можно сказать, что окислительный потенциал гомогенных ox-red систем ведет себя как термодинамическая характеристика. Она зависит от соотношения, а также количества катионов ox-red форм металла, а также лиганда [67-70]. При формировании комплексов в водных растворах изменяется концентрация ox-red форм

центрального атома металла-комплексообразователя. Поэтому, академик Никольский предложил изучать процессы комплексообразования металлов переменной валентности с органическими лигандами методом окислительного потенциала или оксредметрии.

По результатам исследований последних десятилетий можно с уверенностью сказать, что метод оксредметрии, а также окислительную функцию Юсуфова можно использовать как для изучения моно- и полиядерного образования комплексов, так и для гомо-, гетеровалентного, гетероядерного формирования комплексных частиц и расчета ионных равновесий системы, а также определения их термодинамических функций. Главная особенность (сущность) оксредметрии заключается в использовании основного уравнения Нернста для гомогенных (гетерогенных) окислительно-восстановительных систем с органическими лигандами и получении экспериментальных кривых зависимости окислительного потенциала от показателей концентрационных переменных [71-73].

Обычно в проведенных экспериментах измерение φ окислительного потенциала (ЭДС системы) проводится в цепях без переноса (платиновый – хлорсеребряный и стеклянный - хлорсеребряный) [69].

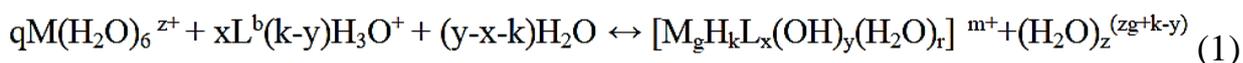
Рассмотрим окислительно-восстановительные системы, в которых происходит формирование различных по составу координационных соединений. Для изучения процессов формирования комплексов необходимо было, измерять ЭДС системы и рассчитывать окислительный потенциал.

При формировании в растворах различных по составу координационных соединений в окислительно-восстановительных системах принцип использования окислительного потенциала или (ЭДС) следующий.

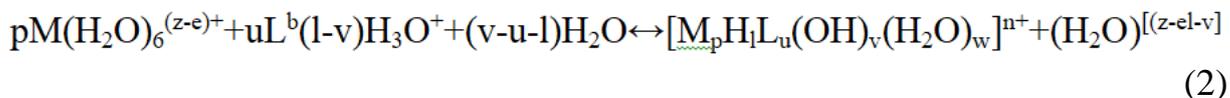
Допустим, что катионы металла в разных степенях окисления находятся в растворе лиганда N_L .

Катионы металла в разных степенях окисления вступают в следующие реакции:

Для ox формы металла реакция имеет вид:



Для red формы уравнение примет вид:



где: q – количество атомов Fe^{III} в комплексе; k – число протонов лиганда; x – число лиганда L^{b-}, в нашем случае число цитрат-ионов; y – число гидроксильных групп во внутренней сфере комплекса; r – количество воды в комплексе; m – заряд комплекса ox формы металла¹;

где: p – число атомов red формы металла в комплексе; l – число протонов в лиганде; u – число лиганда L^{b-}, в нашем случае число цитрат-ионов; v – число гидроксильных групп во внутренней сфере комплекса; w – количество воды в комплексе; n – заряд комплекса red формы металла.

При изучении комплексообразования методом оксредметрии [67-73] прежде всего, необходима, осуществлять полный анализ зависимости экспериментальной кривой ЭДС от одной из концентрационных переменных при постоянстве всех остальных. Переменными являются показатели концентрации $-\lg[H^+]=pH$; $-\lg C_{Fe(III)}=pC_0$; $-\lg C_{Fe(II)}=pC_r$; $-\lg C_L=pC_L$. Следует учитывать активность воды, которая в разбавленных растворах является постоянной величиной. Поэтому, ее значение принимается равной 1.

Катионы металлов в водных растворах лиганда имеют равновесия:



ЭДС системы находятся по выражению Нернста:

$$E = E^0 + 2,303RT / nF \cdot \lg C_0 / C_r \quad (4)$$

C_{общ.} всех комплексов с учетом гидроксо-, моно-, поли-, гетеровалентных, гетероядерных выражаем посредством констант электролитической диссоциации лиганда и констант образования комплексов [69-72, 76].

Концентрации соединений $[M_p H_l A_u (OH)_v (H_2O)_w]^{(z-e)+}$ и $[M_g H_k A_x (OH)_y (H_2O)_r]^{m+}$ обозначим как: P_{puv} и Q_{qxy} .

Если лигандом является слабая кислота, то ее константа диссоциации выражается [74-76] равенством:

$$K_a = [H^+][L^-]/[H_n L] \quad (5)$$

Для равновесной формы лиганда имеем:

$$[L^-] = K_a [HL]/[H^+] = K_a C_a / h. \quad (6)$$

Если учитывать выражение (6) то получим C_0 и C_r :

$$[M^{z+}] = \left(C_0 \sum_1^q \sum_0^p \sum_0^s \sum_0^l \sum_0^k pq \beta_{qpslk}^{1/q} G_{qpslk}^{(q-1)/q} [H_{b-n} L^{n-}]^{1/q} h^{-k/q} [M^{(z-e)+}]^{q/p} \right) \quad (7)$$

$$[M^{(z-e)+}] = \left(C_r \sum_0^q \sum_1^p \sum_0^s \sum_0^l \sum_0^k pq \beta_{qpslk}^{1/p} G_{qpslk}^{(p-1)/p} [H_{b-n} L^{n-}]^{1/p} h^{-k/p} [M^{z+}]^{p/q} \right) \quad (8)$$

где: C_0 – общая концентрация Fe(III); C_r – общая концентрация Fe(II); Q_{qxy} – $[M_g H_k A_x (OH)_y (H_2O)_r]^{m+}$; P_{puv} – $[M_p H_l A_u (OH)_v (H_2O)_w]^{(z-e)+}$.

Равновесные концентрации Fe^{III} и Fe^{II} можно получить из торжеств (7 и 8), если далее ввести эти значения в равенство 4 то получим общее уравнение ЭДС системы:

$$E = E^0 + \nu / e \lg C_0 / C_r + \nu / e \lg \sum_1^q \sum_0^p \sum_0^s \sum_0^l \sum_0^k pq \beta_{qpslk}^{1/q} G_{qpslk}^{(q-1)/q} [H_{b-n} L^{n-}]^{1/q} h^{-k/q} [M^{(z-e)+}]^{q/p} - \nu / e \lg \sum_0^q \sum_1^p \sum_0^s \sum_0^l \sum_0^k pq \beta_{qpslk}^{1/p} G_{qpslk}^{(p-1)/p} [H_{b-n} L^{n-}]^{1/p} h^{-k/p} [M^{z+}]^{p/q} \quad (9)$$

В равенстве (9) E – электродвижущая силы системы; E^0 – кажущаяся стандартная ЭДС.

При использовании метода оксредметрии [75, 77-80] состав формирующихся комплексов определяется общим анализом наклонов всех экспериментальных кривых:

1) ЭДС от рН; 2) ЭДС от рC₀; 3) ЭДС от рC_r; 4) ЭДС от рC_L.

Если из общего уравнения ЭДС системы (рав. 9) получить первую производная по одному из переменных (остальные постоянные), то это позволит найти величины базисных частиц q; p; s; l и k, по значению которых полностью расписывается внутренняя координационная сфера формирующихся комплексов.

1) частная производная уравнения 9 по рН;

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pH}\right)_{pC_0, pC_r, pC_L} = v \left[\frac{(u+v)}{p} - \frac{(x+y)}{q} \right] \quad (10)$$

Эта зависимость определяет область формирования и доминирования всех комплексов, как Fe(III) так и Fe(II). Таким образом, определяется интервал рН, в котором происходит процесс комплексообразования. Кроме того, по уравнению (10) можно найти общее число всех координированных лигандов, имеется в виду даже гидроксил- ионы, которые конкурируют с исследуемым лигандом на всем протяжении рН. Количество исследуемых лигандов, координированных к металлу, определяют из частной производной уравнения 11.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_L}\right)_{pH, pC_0, pC_r} = v \left(\frac{x}{q} - \frac{u}{p} \right) \quad (11)$$

Количество атомов Fe(III) и Fe(II) находим с помощью зависимости ЭДС системы от показателя концентрации Fe^{III} и Fe^{II};

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_0}\right)_{pH, pC_L, pC_r} = -v / q \quad (12)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_r}\right)_{pH, pC_L, pC_0} = v / p \quad (13)$$

Из выше изложенного видно, что системы, состоящие из 2 одноименных металлов в ox-red формах, водных растворов карбоновых кислот имеют значительные особенности, которые необходимо всегда учитывать. Прежде

всего, к таким особенностям относятся взаимодействия между всеми базисными частицами системы. Затем, взаимодействия между сложным растворителем и катионами. Следует обязательно учитывать взаимодействия между растворителем (вода) и слабой исследуемой кислотой. Кроме того, должны быть учтены концентрационные условия. К ним можно отнести очень малые концентрации растворов, способность катионов к формированию гидроксокомплексов, а также процессам полимеризации. Перечисленное усложняет все расчеты, обработку любых экспериментальных данных.

Основы теории оксредметрии имеют свои преимущества и недостатки. В более простых системах вода - слабые одноосновные органические кислоты экспериментальные данные хорошо воспроизводятся, и согласуются с теорией. Это объясняется тем, что в системе образуются более простые гомовалентные, полиядерные соединения. Если в системе вместо одноосновной кислоты взять, например, поликарбоновую кислоту или многофункциональный лиганд, то система сильно усложняется. Растет вероятность формирования более сложных частиц (гетероядерные, гетеровалентные, полиядерные, смешанолигандные, гидроксосмешанные и т.д.). В таких случаях теоретические и реальные ионные равновесия сильно расходятся и даже приближенный расчет имеющихся равновесий теряет смысл. Перечисленное требовало новых подходов и принципов расчета возникающих ионных равновесий в растворах с полифункциональными лигандами, а также многоосновными кислотами. Имеющиеся практический и теоретический материал показывали;

- общее уравнение ЭДС системы и теория оксредметрии работали в кислой среде до $\text{pH}=4$;
- только для гомовалентных моно-, полиядерных комплексов оксредметаллов с анионами одноосновных органических кислот

достоверно определялись состав и константы устойчивости комплексов;

- если в растворе с аквакомплексами катионами металлов находятся многофункциональные лиганды или полиосновные кислоты, то частные производные ЭДС от концентрационных параметров не соответствует наклонам экспериментальных кривых. Такой экспериментальный факт связан с тем, что в системе возрастает возможность образования достаточно сложных по составу частиц. К таковым можно отнести смешанолигандные, гетеровалентные, протонированные и другие виды комплексных частиц.

ГЛАВА II. ОПИСАНИЕ ПРОВЕДЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1. Методики получения растворов, необходимых для эксперимента и осуществление их стандартизации

Перед осуществлением экспериментальной части исследований нами проведена некоторая предварительная работа [81-85]. Были проверены такие электроды, как платиновый, хлорсеребряный, стеклянный. При приготовлении рабочих растворов использовались сульфаты Fe(II) и Fe(III), концентрации которых найдены титрованием этилендиаминтетрауксусной и салициловой кислот, соответственно [86, 87].

Нитрат натрия перекристаллизовали из насыщенного раствора, а концентрацию нашли весовым методом [83, 84]. При экспериментах использовалась HNO_3 марки «х.ч.», которая была оттитрована гидроксидом натрия из фиксонала [83-87]. Лимонная кислота применялось в виде навесок из сухого порошка.

2.2. Исследование процессов ионизации лимонной кислоты методом потенциометрии

Электролитическая диссоциация органических кислот, в том числе лимонной кислоты очень важно для знания протолитических свойств и практических аспектов биологически активной лимонной кислоты. Процесс электролитической диссоциации лимонной кислоты связан с большим количеством практических разработок по технологическим схемам, расщеплением слабых электролитов. Значение констант диссоциации лимонной кислоты важны и для современной промышленности, где довольно часто применяются синтетические красители из двух и трёхосновных оксикислот. Проблема баланса указанных кислот возникает также в таких дисциплинах, как биохимия, физиология. Для изучения диссоциации

кислоты на катион водорода и кислотный остаток всегда принимают метод потенциометрии [88-91].

Потенциометрическое титрование одноосновных и многоосновных кислот используется в практике аналитической химии для точного определения их концентрации и изучения протолитического равновесия в растворах. При изучении баланса многоосновных кислот в водных растворах следует учитывать димеризацию между молекулами кислоты. Например, димер $(H_2OH)_2$ диссоциирует по следующему механизму:

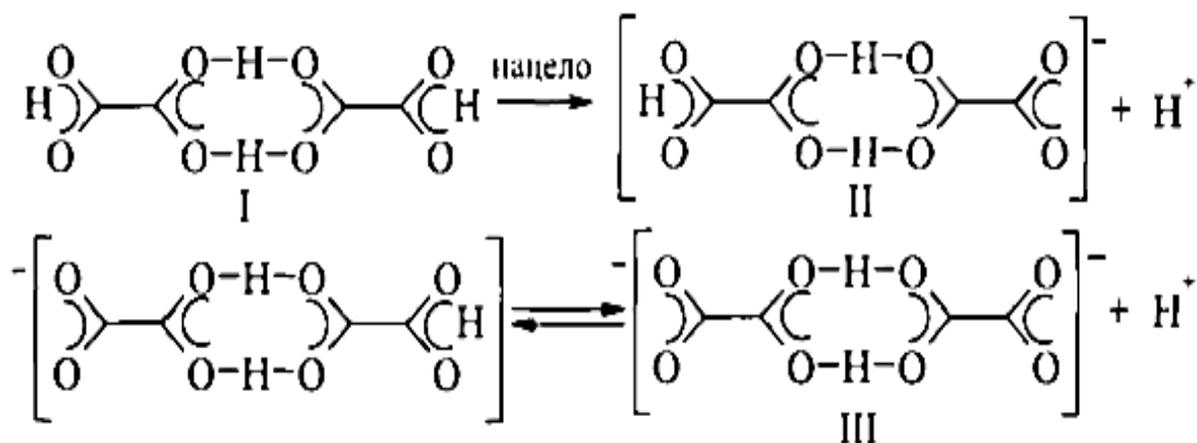


Рисунок 7. Возможный механизм диссоциации димера $(H_2OH)_2$.

Лимонная кислота последовательно диссоциирует на три лиганда с различной степенью протонирования, которая зависит не только от равновесной концентрации кислоты, но и ионной силы рабочего раствора и коэффициентов активности всех базисных частиц.

Все экспериментальные методики по определению концентрационных и термодинамических констант протонизации многоосновных кислот сопровождаются различными упрощениями расчетов. Тем ни менее на практике достаточно различных современных методик расчета протолитических свойств многоосновных кислот, в том числе оксикислот, например как лимонная кислота [92-98].

2.3. Расчет констант диссоциации лимонной кислоты и диаграммы распределения ее ионизированных форм

С данных времен известны гидроксикарбоновые кислоты, которые являются бифункциональными соединениями, так как их молекулы содержат одновременно гидроксильные и карбоксильные группы. Такие соединения часто встречаются в природе и им свойственна высокая биологическая активность [99, 100].

К наиболее изученному и широко используемому на практике соединению относится лимонная кислота. Она является представителем сложных α -оксикарбоновых кислот, содержит в своём составе 4 функциональные группы: три карбокси- и одну оксигруппу.

Если сравнивать лимонную кислоту с аналогичными карбоновыми кислотами, то следует отметить усиление кислотных свойств за счёт влияние оксигруппы. Важнейшая характеристика кислоты – это значения константы ее диссоциации. Они обычно характеризуют реакционную способность. Кроме того, значение констант могут быть использованы для расчета равновесий в системах, имеющих большое количество компонентов и входящих в ряд таких наук как фармацевтическая химия и экология.

Другая важная деталь в том, что константы диссоциации пополняют базу термодинамических данных для развития различных направлений физико-химии растворов. Равновесия карбоновых кислот, именно гидроксикарбоновых в водной среде исследованы мало. Вопрос исследования в водной среде оксиполикарбоновых кислот необходим и важен в аналитической, физической химии, а также биохимии и физиологии, геологии и почвоведении.

Согласно физико-химическим свойствам гидроксикарбоновых кислот в литературе обычно приводятся три значения констант диссоциации лимонной кислоты: pK_{a1} , pK_{a2} и pK_{a3} . Данные констант диссоциации этой кислоты приведены в работах [6-8, 101-103]: $pK_{a1}=3,13$, $pK_{a2}=4,71$,

$pK_{a3}=6,21$ методом спектрофотометрии, $pK_{a1}=3,02$, $pK_{a2}=4,68$ и $pK_{a3}=6,18$ методом потенциометрии при $t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $pK_{a1}=2,9$, $pK_{a2}=4,4$, $pK_{a3}=6,2$ методом Бьеррума.

Целью нашей работы является исследование кислотно-основных свойств лимонной кислоты методом потенциометрии при 298,15 К. Данная информация о константах ионизации используется в дальнейшем при исследовании процессов комплексообразования в системе $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}\text{-H}_3\text{Cit}(\text{OH})\text{-H}_2\text{O}$ и расчетов ионного равновесия по программе Excel [104-109].

Кристаллы лимонной кислоты марки «х.ч.» применялись без дополнительной очистки. Использовали раствор гидроксида калия, приготовленного из фиксонала. Концентрация раствора NaNO_3 предварительно очищенной перекристаллизацией, определялась весовым методом [84-87]. Необходимая ионная сила раствора достигалась добавлением рассчитанной массы нитрата натрия (NaNO_3 , моль/л). Все расчеты ионного равновесия выполнены, как отмечено выше, на компьютере по программе Excel [104-109].

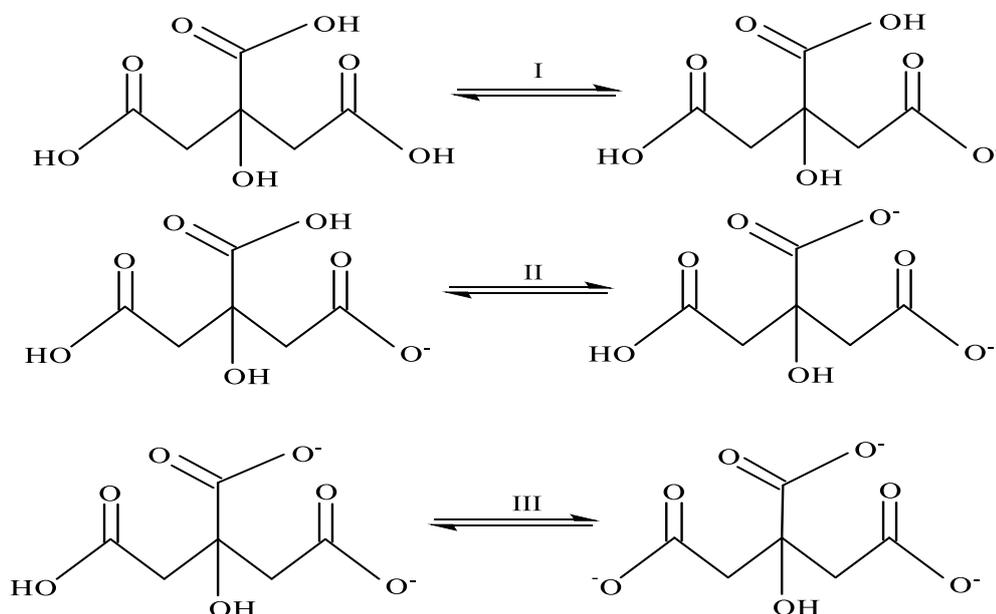
Потенциометрические измерения проводили с помощью иономера марки «Эконикс–Эксперт–001». Калибровку прибора проводили по буферным растворам с известным рН при температуре 298,15 К в термостатированной ячейке. Температура во всех случаях была постоянной. Получены данные методом рН-метрического титрования лимонной кислоты при температуре 298,15 К и ионной силе рабочего раствора $I=0,1$ моль/л (NaNO_3) (табл. 4). Титрование проведено раствором КОН, расчеты данных осуществлены по специальным компьютерным программам. По экспериментальным результатам [110] найдены величины pK_{a1} ($2,65\pm 0,06$), pK_{a2} ($4,25\pm 0,05$) и pK_{a3} ($5,52\pm 0,08$).

Таблица 4. Зависимость значений рН раствора лимонной кислоты от объема КОН при $T=298,15\text{ K}$; $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=0,01$ и $I=0,1$ моль/л

№, п/п	V_{KOH} , мл	рН	C_{KOH}	$C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}$
1	0	2,443	0	0,01
2	0,3	2,527	0,0003	0,0099404
3	0,7	2,665	0,0007	0,0098619
4	1,2	2,854	0,0012	0,0097656
5	1,4	2,946	0,0014	0,0097276
6	1,6	3,024	0,0016	0,0096899
7	1,8	3,106	0,0018	0,0096525
8	2,0	3,208	0,0020	0,0096154
9	2,2	3,303	0,0022	0,0095785
10	2,4	3,401	0,0024	0,0095420
11	2,6	3,506	0,0026	0,0095057
12	2,8	3,600	0,0028	0,0094697
13	3,0	3,711	0,0030	0,0094340
14	3,2	3,819	0,0032	0,0093985
15	3,4	3,904	0,0034	0,0093633
16	3,6	4,010	0,0036	0,0093284
17	3,8	4,109	0,0038	0,0092937
18	4,0	4,205	0,0040	0,0092593
19	4,2	4,303	0,0042	0,0092251
20	4,4	4,400	0,0044	0,0091912
21	4,6	4,500	0,0046	0,0091575
22	5,0	4,685	0,0050	0,0090909
23	5,2	4,790	0,0052	0,0090580
24	5,4	4,887	0,0054	0,0090253
25	5,6	5,000	0,0056	0,0089928
26	5,8	5,101	0,0058	0,0089606
27	6,0	5,202	0,0060	0,0089286
28	6,2	5,308	0,0062	0,0088968
29	6,4	5,410	0,0064	0,0088652
30	6,6	5,515	0,0066	0,0088339
31	6,8	5,621	0,0068	0,0088028
32	7,0	5,730	0,0070	0,0087719

33	7,2	5,845	0,0072	0,0087413
34	7,4	5,970	0,0074	0,0087108
35	7,6	6,114	0,0076	0,0086806
36	7,8	6,285	0,0078	0,0086505
37	8,0	6,517	0,0080	0,0086207
38	8,2	6,894	0,0082	0,0085911
39	8,4	9,250	0,0084	0,0085616
40	8,6	10,582	0,0086	0,0085324
41	8,8	10,900	0,0088	0,0085034
42	9,0	11,084	0,0090	0,0084746
43	9,2	11,227	0,0092	0,0084459
44	9,4	11,320	0,0094	0,0084175

Лимонная кислота - это полипротонная кислота (может выделять три H^+), которая относится к слабым кислотам (т.е. имеет тенденцию не полностью ионизироваться). Если раствору лимонной кислоты добавить сильное основание, она последовательно теряет свои три протона следующим образом:



Кривая титрования раствора лимонной кислоты раствором гидроксида калия представлена на рисунке 8.

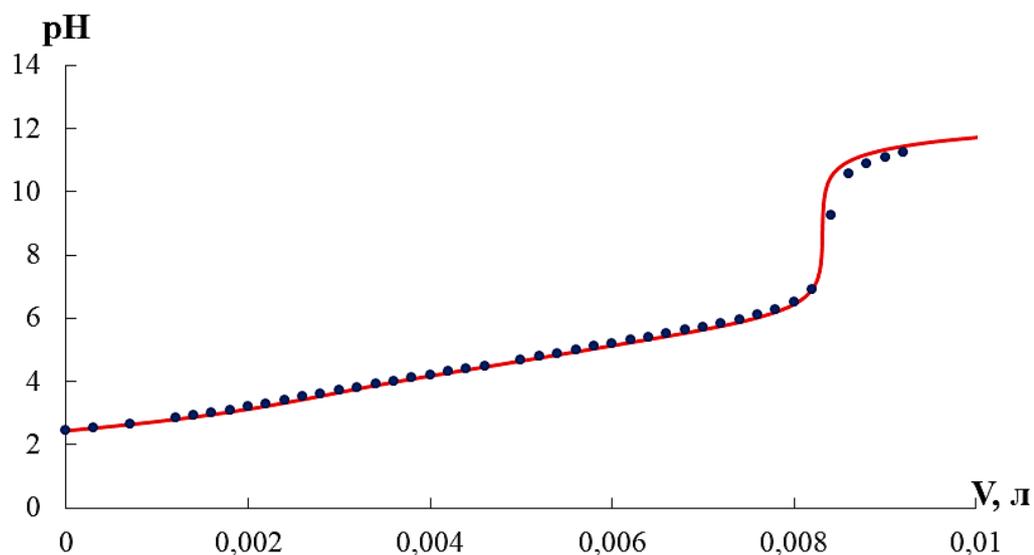


Рисунок 8. Графическая кривая титрования раствора лимонной кислоты от объема КОН при $T=298,15$ К;
 $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=0,01$ и $I=0,1$ моль/л.

Таблица 5. Зависимость значений pH раствора лимонной кислоты от объема КОН при $T=298,15$ К $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=0,02$ и $I=0,1$ моль/л

№, П/П	V_{KOH} , мл	pH	C_{KOH}	$C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}$
1	0	2,323	0	0,02
2	0,4	2,411	0,0004	0,01984127
3	0,8	2,509	0,0008	0,019685039
4	1,4	2,660	0,0014	0,019455253
5	1,8	2,755	0,0018	0,019305019
6	2,0	2,807	0,0020	0,019230769
7	2,4	2,914	0,0024	0,019083969
8	3,0	3,074	0,0030	0,018867925
9	3,4	3,186	0,0034	0,018726592
10	4,4	3,487	0,0044	0,018382353
11	5,0	3,678	0,0050	0,018181818
12	5,4	3,797	0,0054	0,018050542

13	5,8	3,917	0,0058	0,017921147
14	6,4	4,097	0,0064	0,017730496
15	6,8	4,212	0,0068	0,017605634
16	7,2	4,323	0,0072	0,017482517
17	7,8	4,482	0,0078	0,017301038
18	8,0	4,536	0,0080	0,017241379
19	8,4	4,655	0,0084	0,017123288
20	8,8	4,761	0,0088	0,017006803
21	9,2	4,875	0,0092	0,016891892
22	9,6	4,991	0,0096	0,016778523
23	10,0	5,109	0,0100	0,016666667
24	10,4	5,228	0,0104	0,016556291
25	10,8	5,351	0,0108	0,016447368
26	11,2	5,470	0,0112	0,016339869
27	11,4	5,525	0,0114	0,016286645
28	11,6	5,582	0,0116	0,016233766
29	12,0	5,699	0,0120	0,016129032
30	12,4	5,825	0,0124	0,016025641
31	12,8	5,942	0,0128	0,015923567
32	13,2	6,074	0,0132	0,015822785
33	13,6	6,215	0,0136	0,01572327
34	14,0	6,392	0,0140	0,01562500
35	14,4	6,613	0,0144	0,01552795
36	14,6	6,760	0,0146	0,015479876
37	14,8	6,970	0,0148	0,015432099
38	15,0	7,297	0,0150	0,015384615
39	15,2	8,398	0,0152	0,015337423
40	15,3	9,360	0,0153	0,015313936
41	15,4	9,700	0,0154	0,015290520

42	15,5	9,973	0,0155	0,015267176
43	15,6	10,208	0,0156	0,015243902
44	15,7	10,407	0,0157	0,015220700
45	15,8	10,564	0,0158	0,015197568
46	16,0	10,849	0,0160	0,015151515
47	16,2	11,055	0,0162	0,015105740
48	16,4	11,206	0,0164	0,015060241
49	16,6	11,320	0,0166	0,015015015
50	16,8	11,402	0,0168	0,014970060
51	17,2	11,538	0,0172	0,014880952
52	16,8	11,402	0,0168	0,014970060
53	17,2	11,538	0,0172	0,014880952

На рисунке 9 приведено кривая титрования раствора лимонной кислоты с $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=0,02$ моль/л раствором гидроксида калия.

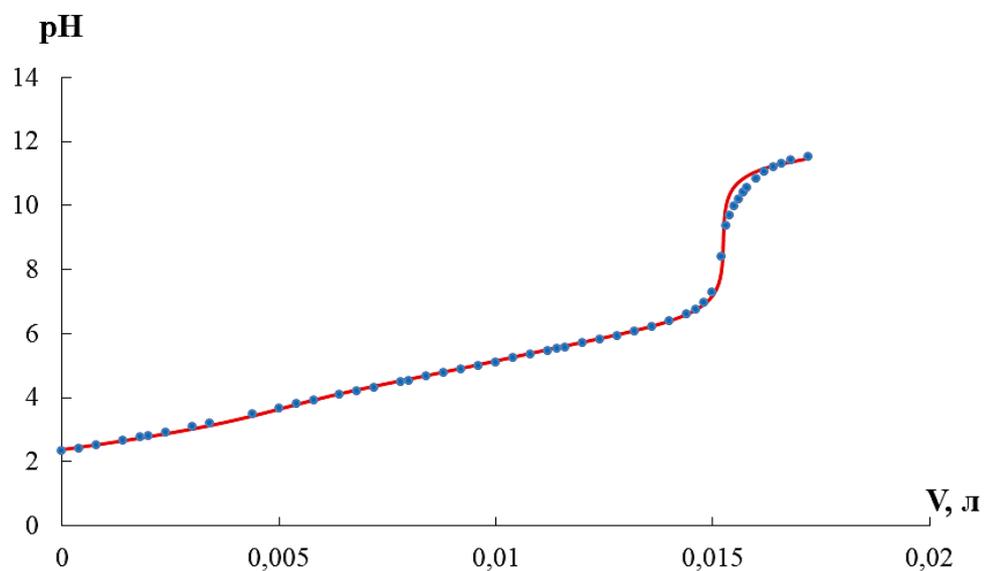


Рисунок 9. Графическая кривая титрования раствора лимонной кислоты от объема КОН при $T=298,15$ К; $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=0,02$ и $I=0,1$ моль/л.

У лимонной кислоты значения последовательных констант диссоциации вполне сходны, поэтому на кривой титрования отдельные ступени не заметны [8]. На кривой дифференциального титрования состояние точки эквивалентности соответствует максимуму кривой и поэтому определяется с высокой точностью. Кривая дифференциального титрования построена в координатах $dpH/dV-V_T$ (рис. 10 и 11). Состояние точки эквивалентности и максимума кривой соответствует константе ионизации с наибольшим значением.

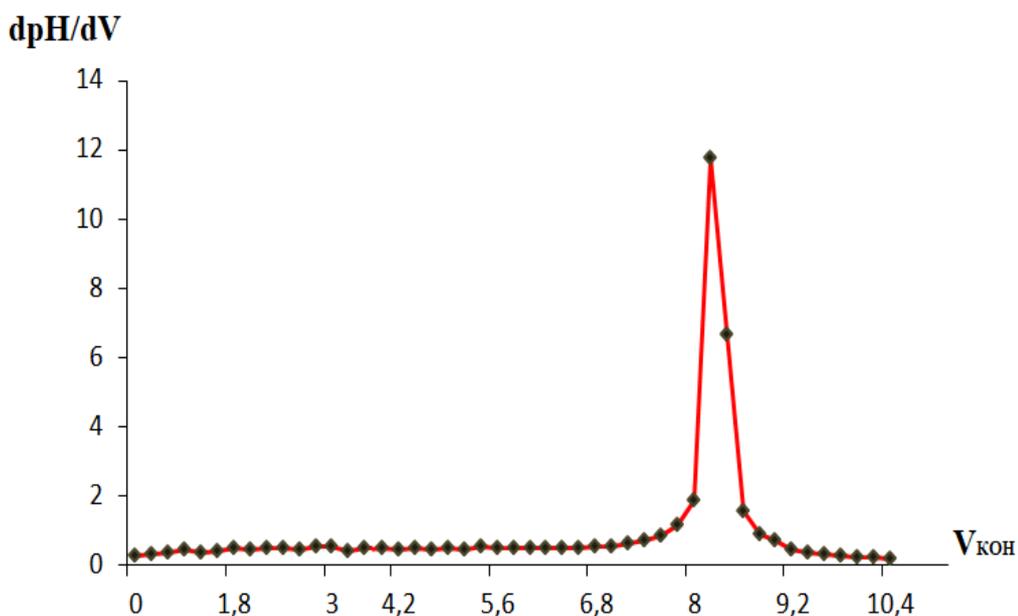


Рисунок 10. Графическая дифференциальная кривая титрования $H_3Cit(OH)$ при $T=298,15$ К; $C_{кон}=0,2$;

$$C_{H_3Cit(OH)}=0,01 \text{ и } I=0,1 \text{ моль/л.}$$

На рисунке 11 приведена графическая зависимость дифференциальная кривая титрования лимонной кислоты ($H_3Cit(OH)$) при $C_{H_3Cit(OH)}=0,02$ моль/л.

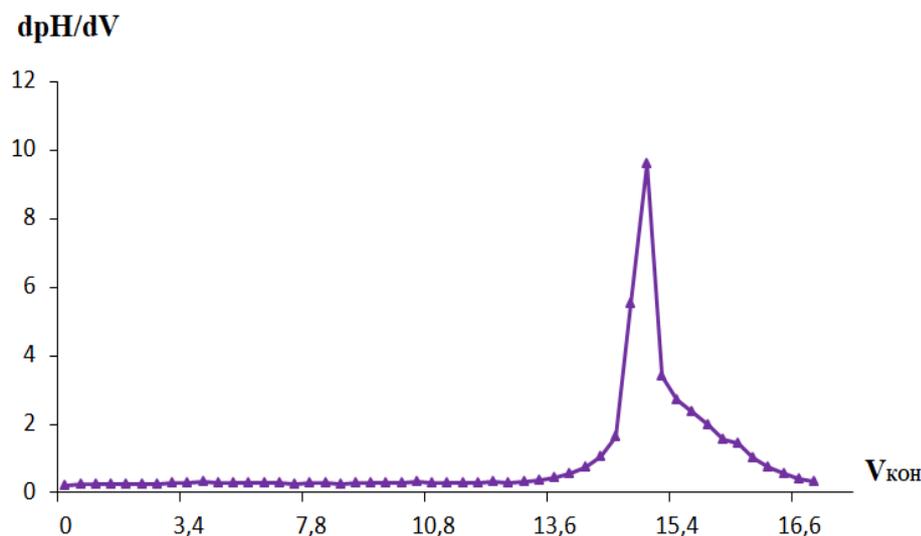


Рисунок 11. Графическая дифференциальная кривая титрования $H_3Cit(OH)$ при $T=298,15$ К; $C_{KOH}=0,2$ и $C_{H_3Cit(OH)}=0,02$ моль/л.

Как видно из последних двух приведенных рисунков, точка максимума дифференциальной кривой от объема KOH при повышении концентрации кислоты смещается в сторону больших объемов щелочи, что соответствует теории многоосновных оксикислот.

Электролитическую диссоциацию $H_3Cit(OH)$ (лимонной кислоты) в водном растворе можно описать следующим образом:



В зависимости от определения окончательного варианта мольных долей (рис. 12, табл. 6), составляем формы распределения лимонной кислоты:

$$\alpha_0 = [H^+]^3 / [H^+]^3 + [H^+]^2 K_{a,1} + [H^+] K_{a,1,2} + K_{a,1,2,3}$$

$$\alpha_1 = [H^+]^2 K_{a,1} / [H^+]^3 + [H^+]^2 K_{a,1} + [H^+] K_{a,1,2} + K_{a,1,2,3}$$

$$\alpha_2 = [H^+] K_{a,1,2} / [H^+]^3 + [H^+]^2 K_{a,1} + [H^+] K_{a,1,2} + K_{a,1,2,3}$$

$$\alpha_3 = [H^+] K_{a,1,2,3} / [H^+]^3 + [H^+]^2 K_{a,1} + [H^+] K_{a,1,2} + K_{a,1,2,3}$$

Таблица 6. Значения процентной доли молекулярных и ионных форм лимонной кислоты при $T=298,15\text{ K}$;
 $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=0,01$ и $I=0,1$ моль/л.

pH	α_0	α_1	α_2	α_3
1,0	9,78E-01	0,0218965	1,23E-05	3,71856E-10
1,2	9,66E-01	0,0342642	3,05E-05	1,46164E-09
1,4	9,47E-01	0,0532357	7,52E-05	5,70431E-09
1,6	9,18E-01	0,0818161	0,000183	2,20211E-08
1,8	8,76E-01	0,1237153	0,000439	8,36417E-08
2,0	8,16E-01	0,1827317	0,001028	3,10323E-07
2,2	7,36E-01	0,2612790	0,002329	1,11456E-06
2,4	6,37E-01	0,3581107	0,005058	3,83722E-06
2,6	5,23E-01	0,4663215	0,01044	1,25512E-05
2,8	4,06E-01	0,5735585	0,020351	3,87773E-05
3,0	2,97E-01	0,6652954	0,037412	0,000112983
3,2	2,06E-01	0,7291858	0,064989	0,000311055
3,4	1,35E-01	0,7574869	0,106998	0,000811661
3,6	8,38E-02	0,7469563	0,167223	0,002010457
3,8	4,94E-02	0,6981440	0,247711	0,004720027
4,0	2,75E-02	0,6157665	0,346271	0,010457204
4,2	1,44E-02	0,509660	0,454235	0,021741026
4,4	7,01E-03	0,3940931	0,556671	0,042227788
4,6	3,19E-03	0,2841641	0,636164	0,07648367
4,8	1,35E-03	0,1911573	0,678251	0,129238054
5,0	5,36E-04	0,1201040	0,675394	0,203965592
5,2	1,99E-04	0,0705163	0,628477	0,300807864
5,4	6,88E-05	0,0386962	0,546598	0,414636849
5,6	2,23E-05	0,0198793	0,445041	0,535057074

5,8	6,80E-06	0,0096070	0,340871	0,649515419
6,0	1,97E-06	0,0044041	0,247663	0,747930635
6,2	5,45E-07	0,0019353	0,172488	0,825576612
6,4	1,47E-07	0,0008239	0,116376	0,882800181
6,6	3,85E-08	0,0003429	0,076763	0,922894047
6,8	9,95E-09	0,0001405	0,049857	0,950002601
7,0	2,55E-09	5,699E-05	0,03205	0,967893035
7,2	6,47E-10	2,296E-05	0,020465	0,979512117
7,4	1,64E-10	9,211E-06	0,013011	0,986979853
7,6	4,13E-11	3,685E-06	0,008249	0,991747316
7,8	1,04E-11	1,471E-06	0,005221	0,994777857
8,0	2,62E-12	5,869E-07	0,003300	0,996699031
8,2	6,59E-13	2,339E-07	0,002085	0,997914825
8,4	1,66E-13	9,32E-08	0,001317	0,998683385
8,6	4,17E-14	3,712E-08	0,000831	0,99916889
8,8	1,05E-14	1,478E-08	0,000525	0,999475453
9,0	2,63E-15	5,886E-09	0,000331	0,999668972
9,2	6,61E-16	2,344E-09	0,000209	0,999791112
9,4	1,66E-16	9,331E-10	0,000132	0,999868191
9,6	4,17E-17	3,715E-10	8,32E-05	0,999916830

По константам диссоциации лимонной кислоты по трем ступеням рассчитаны мольные доли всех анионных форм в зависимости от pH. Диаграммы распределение мольных долей форм электролитической диссоциации лимонной кислоты показывают, что в интервале pH 1,0-5,6 образуется анионная форма H_2Cit^- с константой диссоциации [110] $2,65 \pm 0,06$ и составляет 76 %, затем, формируется $HCit^{2-}$ при pH 2,8-7,2 с константой диссоциации $4,25 \pm 0,05$. Процентное содержание данной формы составляет 67,8 %.

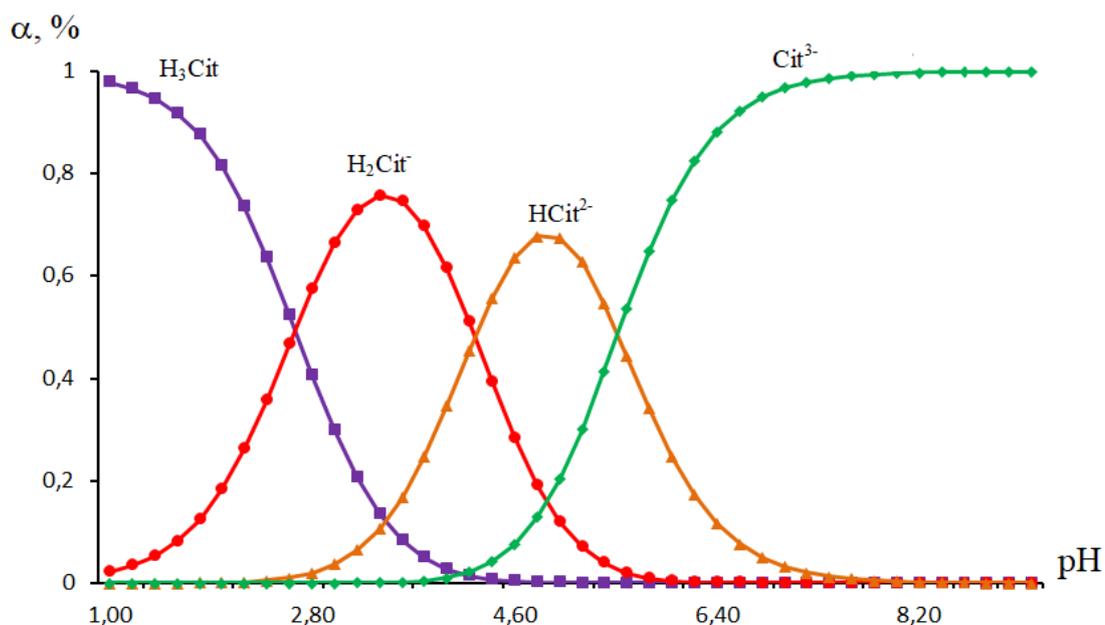


Рисунок 12. Графическая зависимость содержания форм лимонной кислоты от pH раствора при $T=298,15\text{ К}$; $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=0,01$ и $I=0,1$ моль/л.

Лимонная кислота находится в виде Cit^{3-} при pH 4,0-9,0 с константой диссоциации $5,52 \pm 0,08$ и имеет максимальное содержание 100 % (табл. 7).

Таблица 7. Численные значения логарифмов констант диссоциации и максимальной степени накопления лимонной кислоты в зависимости от pH при $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=0,01$ моль/л

№, п/п	Область домин. по шкале pH	Ионная форма	pH _{max}	Значение lg константы диссоциации	Макс. степень накоп., α, %
1	1,0-4,4	$\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})$		-	-
2	1,0-5,6	$\text{H}_2\text{Cit}(\text{OH})^-$	3,4	2,65	76,0
3	2,8-7,2	$\text{HCit}(\text{OH})^{2-}$	5,0	4,25	67,8
4	4,0-9,0	$\text{Cit}(\text{OH})^{3-}$	7,2	5,52	100,0

Диаграмма распределение мольных долей различных форм диссоциации лимонной кислоты при её концентрации 0,02 моль/л (рис. 13, табл. 8)

показывает, что в интервале рН 1,0-6,0 образуется анионная форма $H_2Cit(OH)^-$, константа диссоциации которой равна $2,75 \pm 0,06$. Степень её накопления составляет 78,0 %. Затем, в интервале рН 3,0-7,6 формируется $HCit(OH)^{2-}$, его константа диссоциации равна $4,45 \pm 0,05$. Процентное содержание данной формы составляет 71,3 %. Кислота находится в виде $Cit(OH)^{3-}$ при рН 4,4-8,6. Его константа диссоциации равна $5,82 \pm 0,08$. Максимальное содержание этой формы кислоты равно 100 % (табл. 9).

Таблица 8. Значения процентной доли молекулярных и ионных форм лимонной кислоты при $T=298,15$ К;

$$C_{H_3Cit(OH)}=0,02 \text{ и } I=0,1 \text{ моль/л.}$$

рН	α_0	α_1	α_2	α_3
1,0	9,83E-01	0,017472	6,2E-06	8,75673E-11
1,2	9,73E-01	0,0274109	1,54E-05	3,45082E-10
1,4	9,57E-01	0,0427568	3,81E-05	1,35209E-09
1,6	9,34E-01	0,0661079	9,34E-05	5,25114E-09
1,8	8,99E-01	0,1008598	0,000226	2,01242E-08
2,0	8,49E-01	0,1508987	0,000535	7,56285E-08
2,2	7,79E-01	0,2195988	0,001235	2,76459E-07
2,4	6,89E-01	0,3079162	0,002744	9,73717E-07
2,6	5,82E-01	0,4120872	0,005821	3,27332E-06
2,8	4,66E-01	0,5225594	0,011699	1,04264E-05
3,0	3,52E-01	0,6258321	0,022205	3,13659E-05
3,2	2,51E-01	0,7086301	0,039849	8,92112E-05
3,4	1,70E-01	0,7614329	0,067863	0,000240786
3,6	1,10E-01	0,7792399	0,110071	0,000618972
3,8	6,78E-02	0,7604606	0,170246	0,001517318
4,0	3,97E-02	0,7061851	0,250564	0,003539309
4,2	2,20E-02	0,6209591	0,349191	0,007817412
4,4	1,15E-02	0,5140699	0,458165	0,016256316
4,6	5,64E-03	0,3990271	0,563641	0,031695845
4,8	2,59E-03	0,2900939	0,649439	0,057881340
5,0	1,11E-03	0,1978261	0,701914	0,099147919
5,2	4,50E-04	0,1268088	0,713098	0,159642846

5,4	1,71E-04	0,07647	0,681539	0,241819334
5,6	6,12E-05	0,0433462	0,612281	0,344311146
5,8	2,06E-05	0,023073	0,51654	0,460366613
6,0	6,49E-06	0,0115473	0,409712	0,578733971
6,2	1,94E-06	0,0054607	0,307077	0,687460187
6,4	5,51E-07	0,0024609	0,219329	0,778209342
6,6	1,51E-07	0,0010677	0,150818	0,848113805
6,8	4,01E-08	0,0004504	0,100837	0,898712352
7,0	1,05E-08	0,0001863	0,066102	0,933711946
7,2	2,70E-09	7,603E-05	0,042755	0,957168807
7,4	6,89E-10	3,076E-05	0,027410	0,972558813
7,6	1,75E-10	1,237E-05	0,017472	0,982515755
7,8	4,42E-11	4,956E-06	0,011096	0,988899410
8,0	1,11E-11	1,981E-06	0,007030	0,992968341
8,2	2,81E-12	7,908E-07	0,004447	0,995552241
8,4	7,06E-13	3,153E-07	0,002810	0,997189224
8,6	1,78E-13	1,257E-07	0,001775	0,998224752
8,8	4,46E-14	5,006E-08	0,001121	0,998879189
9,0	1,12E-14	1,994E-08	0,000707	0,999292535
9,2	2,82E-15	7,94E-09	0,000446	0,999553508
9,4	7,08E-16	3,161E-09	0,000282	0,999718238
9,6	1,78E-16	1,259E-09	0,000178	0,999822202
9,8	4,47E-17	5,011E-10	0,000112	0,999887810
10,0	1,12E-17	1,995E-10	7,08E-05	0,999929210
10,2	2,82E-18	7,943E-11	4,47E-05	0,999955334
10,4	7,08E-19	3,162E-11	2,82E-05	0,999971817
10,6	1,78E-19	1,259E-11	1,78E-05	0,999982218

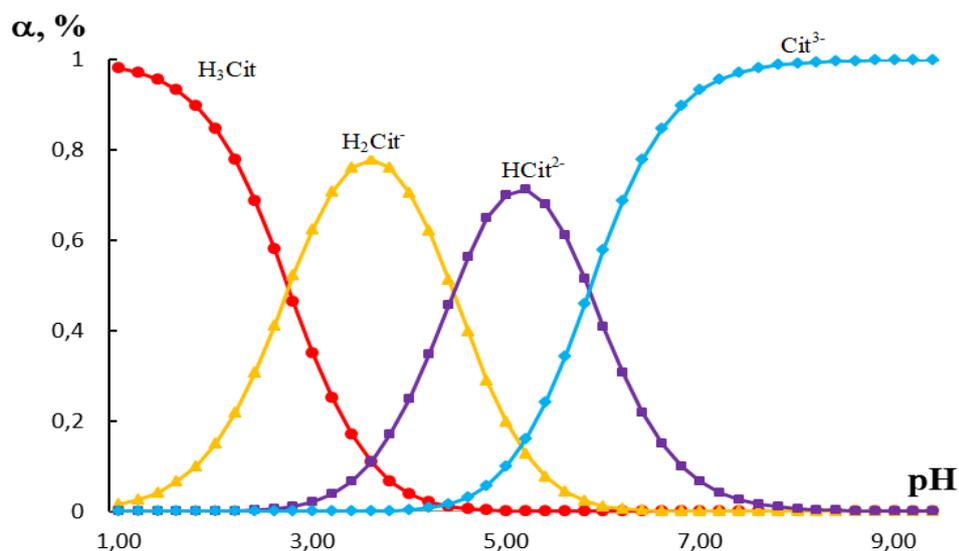


Рисунок 13. Графическая зависимость содержания форм лимонной кислоты от рН раствора при $T=298,15\text{ К}$;
 $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=0,02$ и $I=0,1$ моль/л.

Аналогично изучено распределение ионизированных форм лимонной кислоты при её концентрации $0,03$ моль/л. Кривые представлены на рисунке 14 в виде кривых под номером 3, они все смещены в сторону больших значений рН, так как концентрация лимонной кислоты в три раза больше, чем в первом и втором случаях. Следовательно, расход КОН для нейтрализации кислоты будет больше.

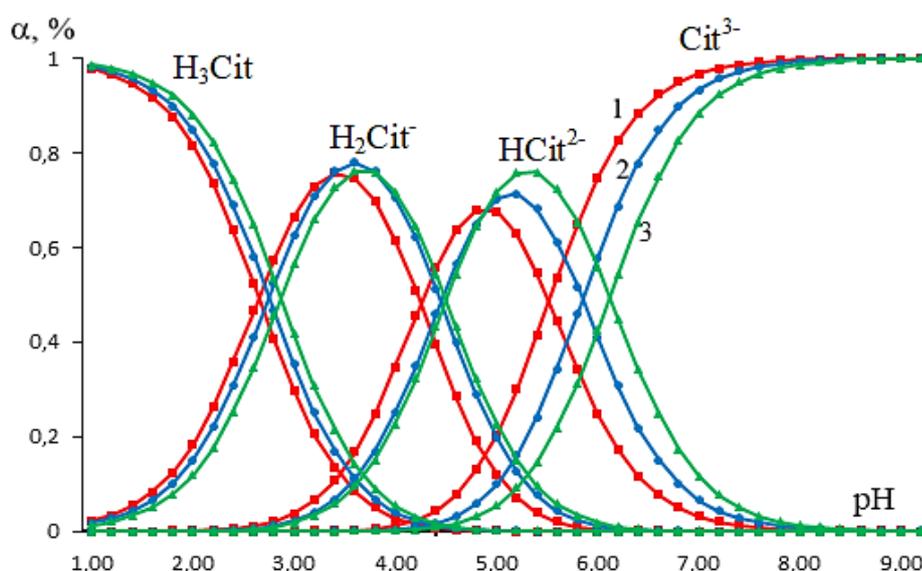


Рисунок 14. Диаграмма распределения содержания форм лимонной кислоты от рН раствора при $T=298,15\text{ K}$; $C_{\text{KOH}}=0,2$ и $I=0,1$ моль/л;

Кривые относятся, моль/л: 1 – $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=0,01$;

2 – $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=0,02$; 3 – $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=0,03$.

Кроме того, по диаграммам распределения определены максимальные мольные доли форм лимонной кислоты и области их доминирования (табл. 9).

Таблица 9. Численные значения логарифмов констант диссоциации и максимальной степени накопления лимонной кислоты в зависимости от рН при $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=0,02$ моль/л

№, п/п	Область домин. по шкале рН	Ионная форма	pH_{max}	Значение \lg константы диссоциации	Макс. степень накоп., α , %
1	1,0-4,4	$\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})$	-	-	-
2	1,2-6,0	$\text{H}_2\text{Cit}(\text{OH})^-$	3,6	$2,75 \pm 0,06$.	77,9
3	3,0-7,6	$\text{HCit}(\text{OH})^{2-}$	5,2	$4,45 \pm 0,05$	71,3
4	4,4-9,6	$\text{Cit}(\text{OH})^{3-}$	8,6	$5,82 \pm 0,08$.	100

2.4. Экспериментальные зависимости ЭДС от показателей концентрации ионов водорода (рН), окисленной (pC_0), восстановленной (pC_r) форм металла и лиганда (pC_L)

Выше указанные экспериментальные зависимости получают с помощью гальванических элемента (I) и (II). Первый элемент необходим для определения ЭДС системы. Он состоит из платинного и вспомогательного, хлорсеребряного электродов. Второй гальванический элемент позволяет определить рН рабочего раствора в ячейке с помощью стеклянного и вспомогательного хлорсеребряного электродов (каломельного) [72-79].

Зависимость ЭДС системы от pH среды. Готовят два рабочих раствора в колбе на 50 мл. Они содержат эквимолекулярную смесь солей Fe^{II} и Fe^{III} , например, нитраты или перхлораты, анионы солей не должны вступать в реакцию комплексообразованию. Ионная сила рабочих растворов должна быть постоянной. Постоянство ионной силы достигается использованием азотной или хлорной кислоты первым рабочим раствором. Во втором рабочем растворе ионную силу поддерживают солями NaNO_3 или NaClO_4 .

Раствор первой колбы помещают в ячейку, его среда – кислая. Раствор второй колбы содержит те же компоненты, что и первый, но среда должна быть щелочной, т.к. подгоняли ионную силу раствора до постоянного значения нитратом или перхлоратом натрия. Поэтому титруя первый раствор вторым, мы постепенно смещаем pH в сторону больших значений. Следует помнить, что через оба раствора необходимо постоянно пропускать инертный газ.

Далее, измеряют ЭДС элементов один и два. Все значения записывают. Титрование продолжают вторым раствором, но после каждого проливания второго раствора реакционную смесь перемешивают магнитной мешалкой. Измеряют ЭДС системы и строят ее зависимость от pH раствора. Графическую зависимость E от pH изображают с помощью компьютерной программы «Excel» [104-109].

Определение числа атомов Fe^{III} во внутренней координационной сфере комплексов. Для этого следует получить зависимость ЭДС системы от $pC_{\text{Fe(III)}}$. Установить наклон прямолинейных участков данной кривой. Значение наклона дает ядерность формирующегося комплекса.

Перед приготовлением рабочих растворов необходимо проанализировать кривую ЭДС от pH, записать значения pH середины прямолинейных участков, следующие рабочие растворы готовятся с этими значениями pH. Используют 2 рабочих раствора. Первый содержит фиксированное значение концентрации эквимолекулярной смеси Fe^{III} , Fe^{II} , лиганда и азотной (хлорной) кислотой доводят значение ионной силы до постоянства.

Второй раствор содержит, также, фиксированное значение концентрации эквимолекулярной смеси Fe^{III} , Fe^{II} , лиганда и гидроксидом натрия доводят значение ионной силы до постоянства. Итак, получаем два идентичных раствора отличающихся тем, что в первом индифферентным электролитом является азотная (хлорная) кислота, а во втором - гидроксид натрия, поэтому рН растворов отличаются. Далее готовят растворы с заданными постоянными значениями рН.

Для этого, отбирают 100 мл первого рабочего раствора в электролитическую ячейку и титруют вторым раствором до значения ЭДС гальванического элемента (II), соответствующего требуемому значению рН. Этот раствор используют для получения двух других растворов с максимальной и минимальной концентрацией окисленной формы железа - Fe^{III} . Отбирают в мерную колбу на 50 мл необходимое, рассчитанное минимальное количество (например, $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) исходной соли трехвалентного железа и доводят до метки первым рабочим раствором с постоянным значением рН. Этот раствор для ячейки готов.

Для приготовления титранта необходимо в мерную колбу взять максимальное количество соли Fe^{III} и довести до метки первым рабочим раствором. Титрант вливают в чистую микробюретку, в ячейку отбирают 50 мл первого рабочего раствора, предварительно ополоснув ячейку дистиллированной водой, а затем, рабочим раствором. Через ячейку пропускают в течение 20-30 минут инертный газ, помещают стеклянный и каломольный электроды, включают магнитную мешалку и измеряют первое значение ЭДС. Затем, титруют малыми количествами титранта и определяют значение ЭДС системы в каждой точке. Значение ЭДС системы, которое остается постоянным 2-3 мин следует принимать за равновесное значение и данные записывать. Общую концентрацию ионов трехвалентного железа определяют по формуле:

$$C_3 = (V_2 C_2 + V_1 C_1) / (V_1 + V_2) \quad (14)$$

где: C_1 и C_2 – начальные концентрации и объемы ионов Fe^{III} в ячейке и бюретке, соответственно.

Согласно теории метода оксидометрии Кларка-Никольского ядерность образующихся координационных соединений железа(III) определяется

анализом частной производной ЭДС системы от концентрации окисленной формы металла [73-79] при постоянстве всех остальных концентрационных параметров:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_{ox}}\right)_{pC_{red}, pH, pC_L} = -\frac{\nu}{nq} \quad (15)$$

Действительно, когда тангенс угла наклона кривой $E-pC_o$ равен $-\nu$, принимает вид $-\nu = -\frac{\nu}{q}$ т.е. $q=1$, поэтому при $pH=0,5 \div 3,5$ $n=1$, т.е. в этом интервале pH формируются только одноядерные комплексы железа(III).

Определение ядерности координационных соединений Fe(II), доминирующих в системе Fe(II)–Fe(III)–HL–H₂O

Для получения экспериментальной зависимости ЭДС системы от показателя концентрации ионов Fe(II) - $pC_{Fe(II)}$, надо установить число линейных участков данной кривой, по численным значениям тангенса угла их наклона определить ядерность доминирующих комплексов [14, 73-80].

Вначале, следует проанализировать кривую ЭДС от pH , записать их значения pH посередине прямолинейных участков экспериментальной кривой зависимости ЭДС от pH . Далее, готовят два рабочих раствора. Первый содержит фиксированное значение концентрации эквимолекулярной смеси Fe^{III} , Fe^{II} , лиганда и азотной (хлорной) кислотой доводят значение ионной силы до постоянства. Второй раствор содержит, также, фиксированное значение концентрации эквимолекулярной смеси Fe^{III} , Fe^{II} , лиганда и гидроксидом натрия доводят значение ионной силы до постоянства. Итак, получаем два идентичных раствора отличающихся тем, что в первом индифферентным электролитом является азотная (хлорная) кислота, а во втором - гидроксид натрия, поэтому pH растворов различно. Далее готовят растворы с заданными постоянными значениями pH .

Для этого, отбирают 50 мл первого рабочего раствора в электролитическую ячейку и титруют вторым раствором до значения ЭДС гальванического элемента

(II), соответствующего требующему значению рН. Этот раствор используют для получения двух других растворов с максимальной и минимальной концентрацией восстановленной формы железа - Fe(II). Отбирают в мерную колбу на 50 мл необходимое, рассчитанное минимальное количество (например, $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) исходной соли двухвалентного железа и доводят до метки первым рабочим раствором с постоянным значением рН. Этот раствор для ячейки, он готов.

Для приготовления титранта необходимо в мерную колбу взять максимальное количество соли Fe^{II} и довести до метки первым рабочим раствором. Титрант вливают в чистую микробюретку, в ячейку отбирают 50 мл первого рабочего раствора предварительно ополоснув её дистиллированной водой, а затем рабочим раствором. Через ячейку пропускают в течение 20-30 минут инертный газ, в неё помещают стеклянный и каломольный электроды, включают магнитную мешалку и измеряют первое значение ЭДС. Затем, титруют малыми количествами титранта и определяют в каждой точке значение ЭДС системы. Значение ЭДС системы, которое остается постоянным 2-3 мин следует принимать за равновесное значение и данные записывать в журнал в виде таблицы. Общую концентрацию ионов двухвалентного железа определяют по формуле:

$$C_3 = (V_2C_2 + V_1C_1)/(V_1 + V_2) \quad (16)$$

где: C_1 и C_2 – начальные концентрации и объемы ионов Fe(II) в ячейке и бюретке, соответственно. Из полученных результатов составляем таблицу.

Экспериментальные кривые E-рC_r получены нами, как описано выше, при различных значениях рН. Они все имеют один наклон равный ν . Это говорит о формировании во всем изученном интервале рН моноядерного комплекса Fe(II). Это можно доказать. Для этого необходимо получить частную производную общего уравнения ЭДС системы от рC_r при постоянстве всех остальных параметров:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_{red}} \right)_{pC_{ox}, pH, pC_L} = \frac{\vartheta}{np} - \nu = -\frac{\nu}{p} \quad (17)$$

$p = 1$, т.е. на всем изученном интервале рН образуются только моноядерные комплексы Fe(II), так как наклон всех полученных экспериментальных кривых равен v .

Для определения числа координированных лигандов в координационных соединениях необходимо провести анализ зависимости ЭДС системы от pC_L при постоянстве всех остальных: рН, pC_0 , pC_T , ионной силе раствора и температуре. С этой целью готовят два рабочих раствора, которые содержат эквимолекулярную смесь $C_{Fe(II)}/C_{Fe(III)}=1 \cdot 10^{-5}$ и различные концентрации лиганда. Следует отметить, что рассматриваемый интервал pC_L должен обязательно перекрывать их значения, которые были сняты при получении кривых зависимостей E-рН. Кроме того, значения рН должно соответствовать середине каждого прямолинейного участка кривой ЭДС от рН.

Итак, начинают готовить раствор с минимальным количеством лимонной кислоты. Для этого, в мерную колбу на 50 мл берут $C_{Fe(II)}/C_{Fe(III)}=1 \cdot 10^{-5}$ и 0,1 моль/л лиганда, для поддержания постоянства ионной силы раствора 0,1 азотной кислоты и 0,9 моль/л нитрата натрия. Второй раствор готовят, также, в колбе на 50 мл, берут $C_{Fe(II)}/C_{Fe(III)}=1 \cdot 10^{-5}$ и 0,1 моль/л лиганда, только ионную силу раствора поддерживают до нужного постоянного значения не нитратом натрия, а гидроксидом натрия той же концентрации. Далее, первый раствор, стеклянный электрод, агар-агаровый электролитический мостик помещают в электролитическую ячейку, куда постепенно приливают второй раствор до тех пор, пока ЭДС гальванического элемента (II) не будет соответствовать необходимому значению рН. Таким образом, приготовленный раствор используют для приготовления первого рабочего раствора.

В колбу на 50 мл добавляют рассчитанное исходное количество нитрата (перхлората) Fe(II) и Fe(III) и доводят до метки заранее приготовленным раствором с заданными значениями рН и концентрации лимонной кислоты.

Другой раствор готовится также, как и описанный выше, с тем отличием, что применяемый для разбавления раствор должен содержать максимальное количество лимонной кислоты (1 или 2 моль/л). Для проведения эксперимента и получения зависимости ЭДС от pC_L определенное количество первого раствора (V_0) наливают в ячейку, 30 мин продувают инертным газом и замеряют ЭДС обоих гальванических элементов.

В ячейку из микробюретки понемногу добавляют заданное количество второго раствора (V_i) и перемешивая раствор магнитной мешалкой производят измерение ЭДС первого и второго гальванических элементов. Значения концентрации лимонной кислоты (C_i) по мере добавления второго раствора определяют согласно выражению:

$$C_i = (V_i C_j + V_0 C_0) / (V_0 + V_i) \quad (18)$$

где: C_0 и C_j - исходные концентрации лимонной кислоты в ячейке и бюретке, соответственно. Все полученные результаты вводятся в таблицу 9. Как видно из рисунка, полученные кривые имеют наклон v , $2v$ и $3v$.

Количество координированных лиганд лимонной кислоты во внутренней координационной сфере комплекса определяется частным производным экспериментальной зависимости ЭДС от pC_L :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_L} \right)_{pC_{ox}, pH, pC_{red}} = -\frac{v}{n} \left(\frac{sl}{p} - \frac{sx}{q} \right) \quad (19)$$

Получены наклоны экспериментальных кривых равных v , $2v$. Если сравнить с уравнением (19), то можно установить, что с повышением цитрат-ионов во внутренней сфере комплекса последовательно координируются один, два лиганда лимонной кислоты.

Кроме того, из экспериментальной кривой зависимости E-pH можно определить общее количество лигандов [71-80], присоединенных к

центральному атому комплексообразователю. Потому, что частная производная этой кривой при постоянстве pC_0 , pC_T и pC_L имеет вид:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pH}\right)_{pC_{ox}, pC_L, pC_{red}} = -\frac{v}{n} \left(\frac{(sl + \vartheta)}{p} - \frac{(sx + y)}{q} \right) \quad (20)$$

2.5. Правила статистической обработки экспериментальных данных, и расчет их достоверности

Данные, полученные при проведении экспериментов статистически обработаны. Статобработка осуществлена по современным, соответствующим методикам [94-97, 108]. Необходимо было проверить основные задачи валидации, то есть убедиться в достоверности экспериментально полученных результатов. О достоверности результатов невозможно говорить без статистической обработки данных эксперимента.

Статистическую обработку данных необходимо начинать с определения RSD, % (относительное среднее отклонение). Эту величину находят по следующему уравнению:

$$RSD \text{ ,\%} = \frac{S}{X_{cp}} \cdot 100 \quad (21)$$

где: S – отклонение (среднее квадратичное); X_{cp} – среднее значение всех рассчитываемых величин.

Среднее значение экспериментальных данных определяют предварительно по уравнению:

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5 + \dots X_n}{n} \quad (22)$$

где: X_i – величина исследуемого свойства по всем вариантам; n – общее число вариантов.

Далее можно найти среднее квадратичное отклонение (S), для чего использовать тождество:

$$S = \sqrt{\frac{\Delta X_1^2 + \Delta X_2^2 + \Delta X_3^2 + \dots + \Delta X_n^2}{(n-1)}} \quad (23)$$

Для обработки всех экспериментальных результатов используют уравнения (21-23).

Для изученной нами системы Fe(II)-Fe(III)-H₃Cit(OH)-H₂O имеем следующие данные: Fe(III) образует в интервале pH 1,2-7,5 всего 5 координационных соединений состава: [Fe^{III}(H₂CitOH)(H₂O)₅]²⁺; [Fe^{III}(H₂CitOH)₂(H₂O)₄]⁺; [Fe^{III}(HCitOH)(H₂O)₄]⁺; [Fe^{III}Fe^{II}(CitOH)(H₂O)₉]²⁺ и [Fe^{III}Fe^{II}(CitOH)₂(H₂O)₆]⁻. Найденные значения их констант образования (β_{qpslk}) приведены в таблице 10.

При статистической обработке данных необходимо всегда помнить о базисных частицах, которые пишем в индексе константы образования комплексной частицы β_{qpslk} . G и p - число атомов Fe^{III} и Fe^{II} в комплексе, соответственно; s - число ионов водорода в лиганде; l - общее количество лиганда; k - число OH- групп во внутренней координационной сфере комплекса.

Таблица 10. Составы и константы образования чисто цитратных комплексов Fe(III) для системы Fe(II)-Fe(III)-H₃Cit(OH)-H₂O при температуре 298,15 К; $C_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}=1 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1 \cdot 10^{-2}$ и I=0,5 моль/л

№, п/п	Состав комплексов	β_{qpslk}	Конс. обр., β_{qpslk}
1	[Fe ^{III} (H ₂ CitOH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	β_{10210}	3,09±0,07
2	[Fe ^{III} (H ₂ CitOH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	β_{10420}	4,14±0,05
3	[Fe ^{III} (HCitOH)(H ₂ O) ₄] ⁺	β_{10110}	5,22±0,04
4	[Fe ^{III} Fe ^{II} (CitOH)(H ₂ O) ₉] ²⁺	β_{10110}	11,83±0,05
5	[Fe ^{III} Fe ^{II} (CitOH) ₂ (H ₂ O) ₆] ⁻	β_{11020}	16,22±0,08

Рассмотрим принцип статистической обработки расчета констант образования координационных частиц. Вначале составляется матрица из необходимого количества столбцов и строк. Для нашего эксперимента количество столбцов равно числу формирующихся комплексов Fe^{III} и один столбец для нумерации варианта, общее количество 6 шт. Число строк в матрице будет равно числу расчетов (табл. 10). Затем, последовательно вычисляется средние арифметические значения и отклонение. Для этого используем готовую компьютерную программу Excel [104-109].

Таблица 11. Величины констант образования цитратных комплексов Fe^{III}

№, п/п	Значения β_{qpslk}				
	β_{10210}	β_{10420}	β_{10110}	β_{10110}	β_{11020}
1	3,02	4,13	5,21	11,80	16,22
2	3,04	4,06	5,19	11,82	16,19
3	3,09	4,14	5,23	11,79	16,21
4	3,11	4,11	5,22	11,77	16,18
5	3,08	4,12	5,17	11,85	16,25
6	3,01	4,08	5,20	11,86	16,22
7	3,06	4,10	5,24	11,81	16,18
8	3,09	4,07	5,16	11,78	16,24
9	3,02	4,15	5,22	11,84	16,17
10	3,03	4,12	5,18	11,83	16,26
Сред. знач.	3,055	4,108	5,202	11,815	16,212
Ист. знач.	3,09±0,07	4,14±0,05	5,22±0,04	11,83±0,05	16,22±0,08

При осуществлении вычислений можно воспользоваться любыми из приведенных методик. Мы проводили расчеты констант образования

комплексов с помощью теоретической и экспериментальной окислительных функций и их итерации (последовательного приближения). Алгоритмы составлялись с учетом всех базисных частиц, которые влияют на значения констант образования, а также трех констант ионизации лимонной кислоты. В уравнении алгоритма обозначение E показывает десятичную степень. Например, E=10 означает 10^{10} .

$$f_3 = \text{СТЕПЕНЬ}(10; (B521 - \$F\$516) / 59) \quad (24)$$

$$f_T = \text{ОКРУГЛ}(\text{СУММПРОИЗВ}(M518 + \$A\$559 * \$L\$558 * L518 + 2 * \$C\$559 * \$M\$558 * E518 + \$F\$559 * \$L\$558 * K518 + \$G\$559 * \$M\$558 * \$N\$561 * J518 + \$H\$559 * \$M\$558 * J518 + \$I\$559 * \$L\$558 * J518) / (M518 + \$O\$559 * \$L\$558 * L518 + \$P\$559 * \$M\$558 * K518 + \$Q\$559 * \$L\$558 * K518 + 2 * \$U\$559 * \$M\$558 * F518 + \$AI\$559 * \$M\$559 * J518); 9)$$

(25)

После расчетов заполнена последняя строка таблица 11 с константами образования комплексов и вычисленными их среднеквадратичными отклонениями. Например, для первого комплекса $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, общая константа образования имеет вид β_{10210} . Истинное значение константы образования 3,09, среднеквадратичное отклонение составляет $\pm 0,07$. Для последнего комплекса состава $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$ истинное значение константы образования со среднеквадратичным отклонением равно $16,22 \pm 0,08$. Следует помнить, что на достоверность расчетных данных сильно влияют, с какой точностью определены состав и количество комплексов, а также степень их доминирования в ионных равновесиях. Никогда не может быть полного доминирования одной отдельной частицы. Эта погрешность называется экспериментальной в пределах ошибки опыта [111].

ГЛАВА III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Анализ экспериментальных кривых зависимости ЭДС изученной системы от pH и pC_0

Качественные и количественные характеристики процессов комплексообразования можно определить по теории используемого нами метода [70-80] окислительного потенциала по анализу экспериментальных зависимостей ЭДС системы от концентрационных параметров. Например, зависимость ЭДС от pH дает возможность выявить область доминирования комплексов по шкале pH. Значения угловых наклонов экспериментальных кривых дают возможность определить общее количества лигандов, атомов окислителя, восстановителя в образующихся комплексных соединениях. Кроме того, экспериментальные зависимости позволяют получить качественные сведения о закономерностях ионных равновесий от температуры среды ионной силы рабочего раствора. Так, получают полную картину всех взаимодействий гомогенной (гетерогенной) окислительно-восстановленной систем. После установления точного состава формирующихся частиц первую зависимость ЭДС от pH следует применять для вычисления β_{qpslk} (константа образования) координационных соединений. Далее, используя значения констант образования, необходимо построить диаграммы распределения всех образующихся комплексов по шкале pH [73, 75, 77]. Общее количества лигандов во внутренней координационной сфере вокруг атомов комплексообразователя определяется из экспериментальной зависимости $E - pH$. Первая производная общего уравнения ЭДС системы от pH, когда остальные параметры постоянны, имеет вид:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pH}\right)_{pC_0, pC_r, pC_L} = -v \left(\frac{(sl+\vartheta)}{p} - \frac{(sx+y)}{q} \right) \quad (26)$$

Для установления числа образующихся координированных соединений, а также для определения интервала существования по pH получены зависимости ЭДС от показателя ионов водорода.

В соответствие с существующими методиками в теории оксредметрии получены зависимости E от pH (рис. 16). В таблице 12 сведены данные по значениям ЭДС и pH водно-цитратных растворов, содержащих Fe^{II} и Fe^{III} при указанных численных значений констант.

Таблица 12. Значения pH и E (mB) для водно-цитратных растворов Fe^{II} и Fe^{III} при T=298,15 K; C_{Fe²⁺/Fe³⁺}=1·10⁻³; C_{H3Cit(OH)}=1·10⁻² и I=0,5 моль/л

№	V _i	V _{общ}	pH	E, mB
1	0	0	0	576
2	0,2	0,2	0,2	576
3	0,3	0,5	0,4	576
4	0,2	0,7	0,6	574
5	0,3	1,0	0,8	571
6	0,5	1,5	1,0	567
7	0,5	2,5	1,2	561
8	0,5	3,5	1,4	556
9	0,5	4,0	1,6	534
10	0,5	4,5	1,8	506
11	0,5	5,0	2,0	489
12	0,5	5,5	2,2	463
13	0,5	6,0	2,4	436
14	0,5	6,5	2,6	416
15	0,5	7,0	2,8	400
16	0,5	7,5	3,0	384
17	0,5	8,0	3,2	354
18	0,5	8,5	3,4	326
19	0,5	9,0	3,6	311
20	1,0	10,0	3,8	284
21	1,0	11,0	4,0	272
22	1,0	12,0	4,2	242
23	1,0	13,0	4,4	220

24	1,0	14,0	4,6	213
25	0,5	14,5	4,8	188
26	0,5	15,0	5,0	160
27	1,0	16,0	5,2	140
28	1,0	17,0	5,4	134
29	1,0	18,0	5,6	114
30	0,5	18,5	5,8	110
31	0,5	19,0	6,0	100
32	1,0	20,0	6,2	88
33	1,0	21,0	6,4	78
34	0,5	21,5	6,6	67
35	0,5	22,0	6,8	54
36	0,5	22,5	7,0	50
37	0,5	23,0	7,2	50
38	0,5	23,5	7,4	45
39	0,5	24,0	7,6	51
40	0,5	24,5	7,8	47
41	0,5	25,0	8,0	44

Таблица 13. Значения pH и E (mB) для водно-цитратных растворов Fe^{II} и Fe^{III} при T=298,15 K; C_{Fe²⁺/Fe³⁺}=1·10⁻³;

C_{H3Cit(OH)}=1·10⁻² и I=1,0 моль/л

№	V _i	V _{общ}	pH	E, mB
1	0	0	0	558
2	0,2	0,2	0,2	558
3	0,3	0,5	0,4	558
4	0,2	0,7	0,6	552
5	0,3	1,0	0,8	543
6	0,5	1,5	1,0	532
7	0,5	2,5	1,2	516
8	0,5	3,5	1,4	492
9	0,5	4,0	1,6	470
10	0,5	4,5	1,8	448
11	0,5	5,0	2,0	423
12	0,5	5,5	2,2	392
13	0,5	6,0	2,4	369

14	0,5	6,5	2,6	342
15	0,5	7,0	2,8	321
16	0,5	7,5	3,0	304
17	0,5	8,0	3,2	278
18	0,5	8,5	3,4	256
19	0,5	9,0	3,6	230
20	1,0	10,0	3,8	204
21	1,0	11,0	4,0	184
22	1,0	12,0	4,2	160
23	1,0	13,0	4,4	136
24	1,0	14,0	4,6	114
25	0,5	14,5	4,8	101
26	0,5	15,0	5,0	89
27	1,0	16,0	5,2	78
28	1,0	17,0	5,4	70
29	1,0	18,0	5,6	60
30	0,5	18,5	5,8	44
31	0,5	19,0	6,0	34
32	1,0	20,0	6,2	24
33	1,0	21,0	6,4	20
34	0,5	21,5	6,6	18
35	0,5	22,0	6,8	18
36	0,5	22,5	7,0	19
37	0,5	23,0	7,2	22
38	0,5	23,5	7,4	34
39	0,5	24,0	7,6	36
40	1,0	25,0	7,8	26

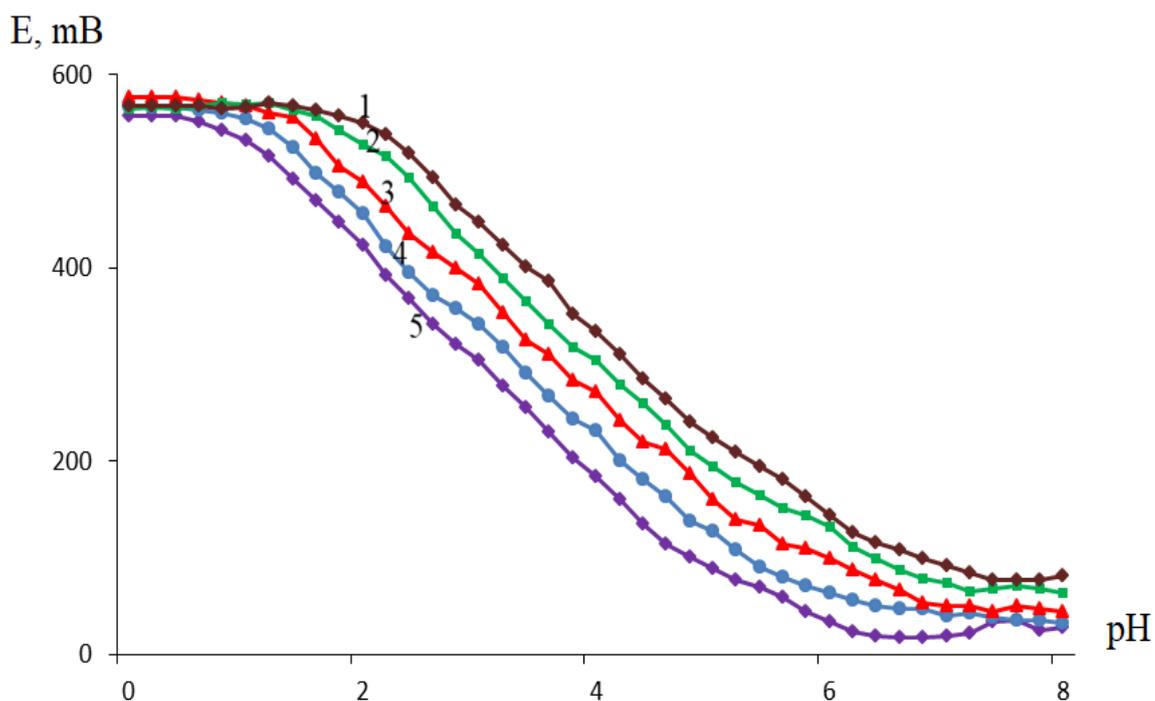


Рисунок 15. Графическая зависимость ЭДС от pH для водно-цитратных растворов Fe^{II} и Fe^{III} при T=298,15 К;

$C_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}=1 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1 \cdot 10^{-2}$ и ионных силах раствора 0,10; 0,25; 0,50; 0,75 и 1,00 моль/л.

Этот рисунок представляет зависимость ЭДС от pH, но при различных значениях ионных сил раствора. Представленные 5 зависимостей указывают на существование в системе последовательного ступенчатого процесса образования комплексов. Причем, после нулевого наклона в сильноокислой среде ЭДС системы уменьшается, наклон при этом составляет $-\nu$. Далее, ЭДС системы снова уменьшается, а наклон равняется -2ν . В обоих случаях уменьшение наклона говорит о протекании процесса формирования комплексных частиц. Это соответствует теории метода. Затем, на всех кривых, полученных при различных ионных силах раствора, формируются наклоны $-\nu$ и 0 , что говорит о вступлении реакции образования комплексов Fe^{II}. По кривым E-pH необходимо отметить еще одну особенность, с увеличением ионной силы раствора все наклоны кривых сохраняются, а зависимость смещаются в сторону меньших значений pH. Такой

экспериментальный факт объясняется тем, что при смещении в кислую область возрастает комплексообразующая сила лиганда.

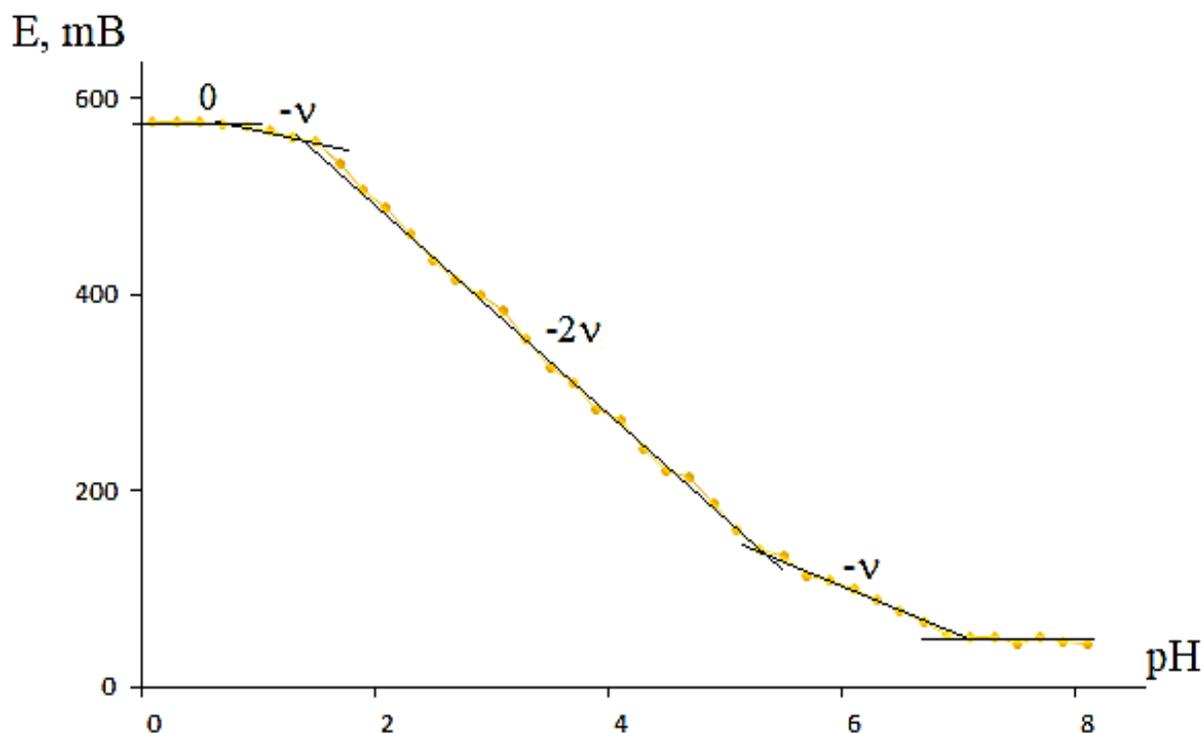


Рисунок 16. Графическая зависимость ЭДС от pH для водно-цитратных растворов Fe^{II} и Fe^{III} при $T=298,15 \text{ K}$;
 $C_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}=1 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1 \cdot 10^{-2}$ и $I=0,50$ моль/л.

На рисунке 16 зависимость E-pH изображена выделенными наклонами. В интервале pH от 0,5 до 7,5 формируются прямые с тангенсом угла наклона 0, -v, -2v, -v и 0. Появление таких наклонов на кривой говорит об образовании комплексов Fe^{III} . При pH около 4,0 начинают формироваться комплексы $\text{Fe}(\text{II})$, а затем, есть вероятность образования гетеровалентных координационных соединений [112-117]. С повышением ионной силы растворов (рис. 15), как было отмечено выше, кривые сдвигаются в сторону меньших значений pH, что связано с повышением комплексообразующей силы лимонной кислоты.

Количество атомов Fe^{III} и Fe^{II} в формирующихся комплексах определяется по наклонам зависимостей ЭДС от pC_0 и pC_r . Число атомов Fe^{III}

во внутренней координационной сфере комплекса получено из кривых E-pC₀ (табл. 14 и рис. 17).

Таблица 14. Зависимость ЭДС от pC₀ для водно-цитратных растворов Fe^{II} и Fe^{III} при T=298,15 К; C_{H₃Cit(OH)}=1·10⁻² и I =0,5 моль/л

№, п/п	V, мл	C _{Fe³⁺}	lgC _{Fe³⁺}	E _{Fe³⁺} , мВ		
				pH=2,5	pH=3,5	pH=6,0
1	0	0,00080	-4,00	540,1	359,3	135,8
2	0,2	0,00087	-3,05	539,1	350,5	131,9
3	0,5	0,00009	-2,69	536,6	347,3	132,8
4	1,0	0,00011	-2,41	533,2	344,1	131,8
5	1,5	0,00013	-2,24	529,5	342,1	137,6
6	2,0	0,00015	-2,12	524,5	340,1	136,6
7	3,0	0,00018	-1,96	524,6	338,6	135,8
8	4,0	0,00021	-1,86	520,8	337,3	130,9
9	6,0	0,00026	-1,79	518,5	337,4	133,8
10	8,0	0,00030	-1,67	516,2	338,1	132,1
11	10,0	0,00034	-1,54	515,8	336,9	136,2
12	12,0	0,00038	-1,49	514,4	334,7	131,8
13	14,0	0,00041	-1,44	512,1	330,9	137,2
14	16,0	0,00044	-1,41	510,3	328,3	135,3
15	18,0	0,00046	-1,38	507,9	323,3	136,8
16	20,0	0,00049	-1,35	506,8	320,5	134,1
17	22,0	0,00051	-1,33	504,6	315,6	130,5
18	25,0	0,00054	-1,30	498,7	317,2	128,8

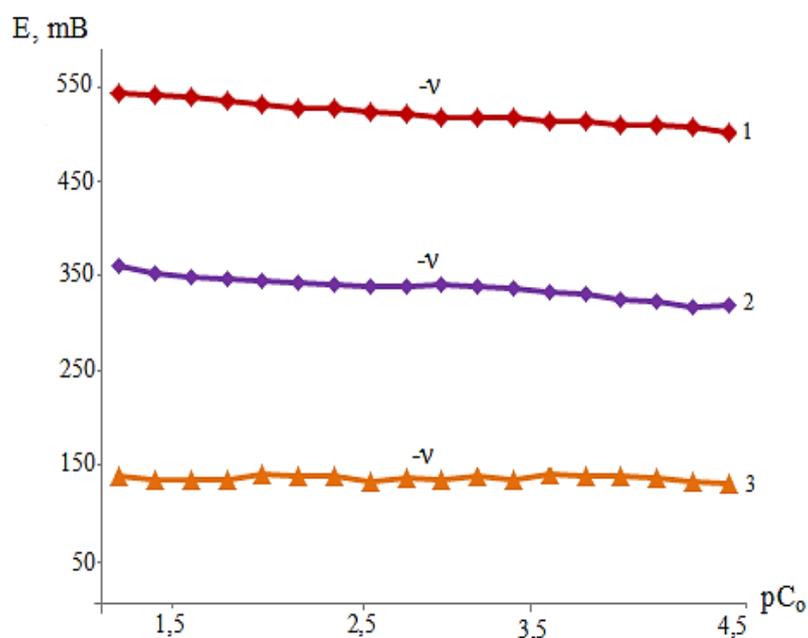


Рисунок 17. Графическая зависимость ЭДС от $-\lg C_0$ для водно-цитратных растворов Fe^{II} и Fe^{III} при $T=298,15 \text{ K}$; $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1 \cdot 10^{-2}$ и $I=0,5$ моль/л. рН кривых: 1 – 2,5; 2 – 3,5; 3 – 6,0.

Как видно из рисунка 17, все экспериментальные кривые имеют наклон $-v$. Следовательно, в системе формируются комплексы Fe^{III} . Причем, число атомов Fe^{III} равно 1, т. е. доминируют моноядерные частицы. Это можно доказать определив первую производную общего уравнения ЭДС системы от $\text{p}C_0$:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \text{p}C_0} \right)_{\text{pH}, \text{p}C_T, \text{p}C_L} = -v/nq \quad (27)$$

Подобный эксперимент был проведен при всех ионных силах. Наклон всех кривых ЭДС от $-\lg C_0$ равен $-v$. Такой наклон получен нами при $I=0,5$ моль/л. Идентичные кривые получены и при $I=1,0$ моль/л (рис. 18).

В процессе изучения наклонов кривых E от $-\lg C_0$ выявлено, что хотя численные значения наклонов не меняются они появляются в более кислой среде. Так, например если наклоны при ионной силе 0,5 мол/л появились при рН 2,5; 3,5 и 6,0 то при $I=1,0$ моль/л эти же наклоны имеют место при рН 1,00; 3,25 и 5,80.

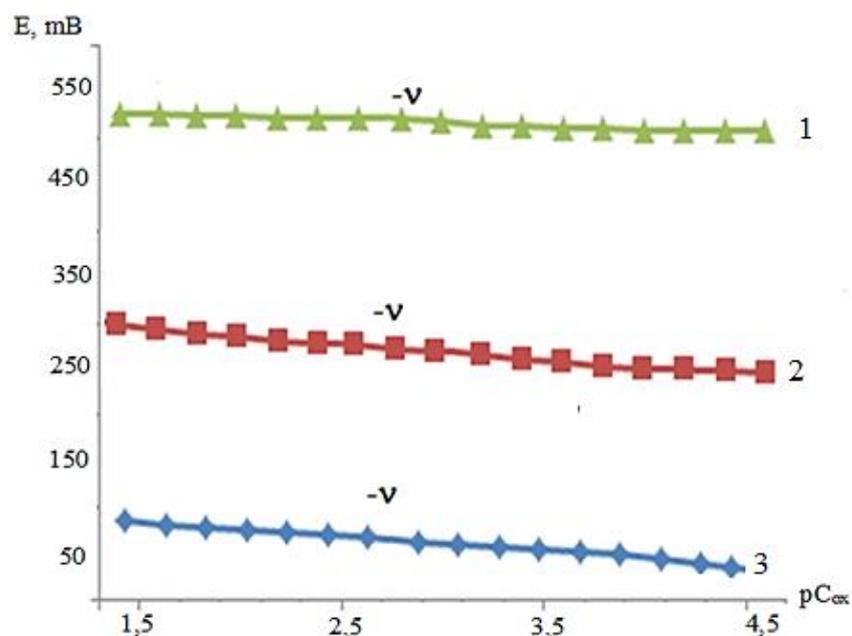


Рисунок 18. Графическая зависимость ЭДС от $-\lg C_0$ для водно-цитратных растворов Fe^{II} и Fe^{III} при $T=298,15 \text{ К}$; $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1 \cdot 10^{-2}$ и $I=1,0$ моль/л. pH кривых: 1 – 1,00; 2 – 3,25; 3 – 5,80.

3.2. Зависимости ЭДС системы от $-\lg C_T$ и $-\lg C_L$

Число атомов Fe^{II} во внутренней координационной сфере частицы определяется с помощью графической зависимости E от pC_T , которые представлены в таблице 15 и рисунке 19.

Таблица 15. Зависимость ЭДС от pC_T для водно-цитратных растворов Fe^{II} и Fe^{III} при $T=298,15 \text{ К}$; $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1 \cdot 10^{-2}$ и $I=0,5$ моль/л

№, п/п	V, мл	$C_{\text{Fe}^{2+}}$	$\lg C_{\text{Fe}^{2+}}$	$E_{\text{Fe}^{2+}}, \text{ мВ}$		
				pH=2,5	pH=3,5	pH=6,0
1	0	0,00080	-4,00	540,1	259,3	160,3
2	0,2	0,00087	-3,05	539,1	250,5	160,0
3	0,5	0,00009	-2,69	537,0	247,3	153,1
4	1,0	0,00011	-2,41	534,2	244,1	147,8
5	1,5	0,00013	-2,24	530,5	242,1	143,4

6	2,0	0,00015	-2,12	526,5	240,1	139,1
7	3,0	0,00018	-1,96	524,6	238,6	133,0
8	4,0	0,00021	-1,86	522,8	237,3	128,3
9	6,0	0,00026	-1,79	521,1	237,4	122,0
10	8,0	0,00030	-1,67	519,2	238,1	117,6
11	10,0	0,00034	-1,54	517,8	238,9	114,7
12	12,0	0,00038	-1,49	516,4	239,7	111,2
13	14,0	0,00041	-1,44	515,1	240,9	108,4
14	16,0	0,00044	-1,41	514,0	242,3	105,7
15	18,0	0,00046	-1,38	513,5	243,3	104,0
16	20,0	0,00049	-1,35	513,0	244,5	102,7
17	22,0	0,00051	-1,33	512,1	245,6	100,6
18	25,0	0,00054	-1,30	511,8	247,0	98,7

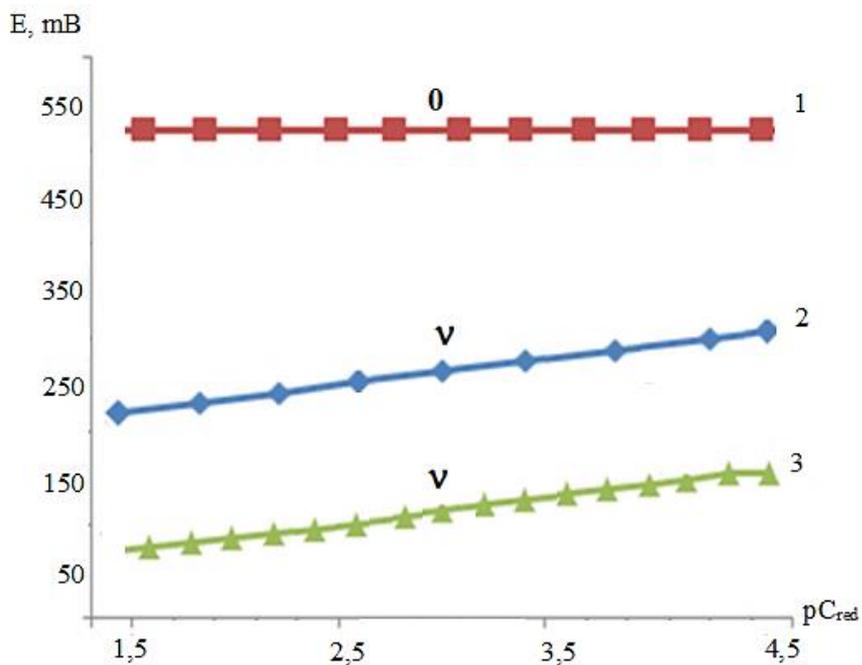


Рисунок 19. Графическая зависимость ЭДС от $-\lg C_r$ для водно-цитратных растворов Fe^{II} и Fe^{III} при T=298,15 К; C_{H3Cit(OH)}=1·10⁻² и I=0,5 моль/л.
pH кривых: 1 – 2,5; 2 – 3,5; 3 – 6,0.

Как видно из рисунка 16 при значениях рН 2,5, 3,5, 6,0 получены наклоны 0 и ν . При рН 2,5 кривая E- pC_r имеет наклон 0, так как Fe^{II} не участвует в комплексообразовании. С дальнейшим увеличением рН от 3,5 до 6,0 кривые имеют один наклон ν . Такие данные говорят о формировании моноядерных координационных соединений Fe^{II}. Достоверность этого результата проверим по первой производной общего уравнения ЭДС системы от pC_r :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_r}\right)_{pH, pC_0, pC_L} = -\nu/nq \quad (28)$$

При $\nu=1$ наклон будет равен ν , т.е. только при формировании моноядерных комплексов Fe^{II} наклон изученной кривой будет равен ν . Подобный эксперимент был проведен при всех ионных силах. Особенность кривых ЭДС от pC_r следующая: при всех значениях рН раствора и всех значениях ионных сил в интервале 0,1÷1,0 моль/л получен один и тот же наклон кривых, равный ν . Экспериментальные кривые, полученные при ионной силе 1,0 моль/л, приведены в качестве примера на рисунке 20.

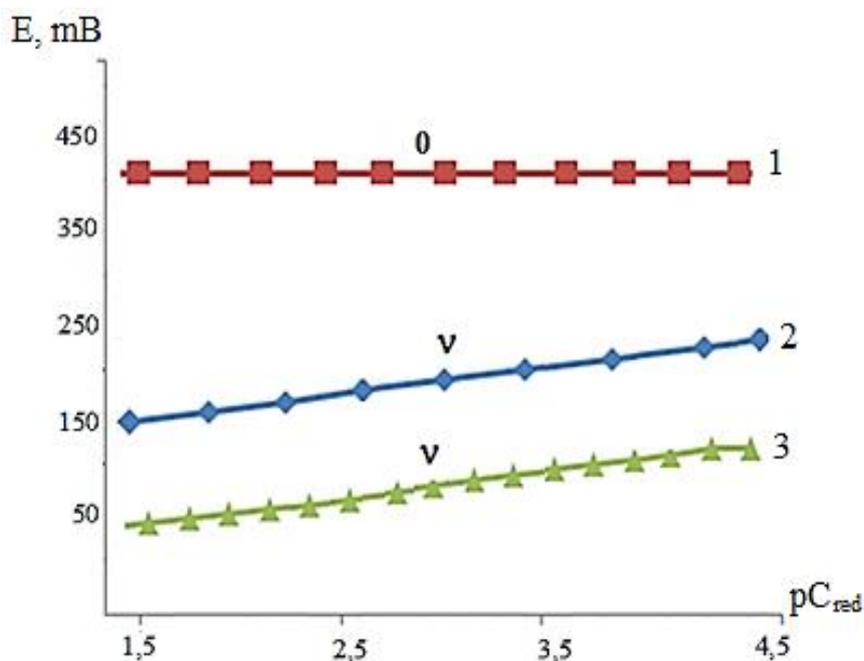


Рисунок 20. Графическая зависимость ЭДС от $-\lg C_r$ для водно-цитратных растворов Fe^{II} и Fe^{III} при $T=298,15$ К; $C_{H_3Cit(OH)}=1 \cdot 10^{-2}$ и $I=1,0$ моль/л. pH кривых: 1 – 1,0; 2 – 3,25; 3 – 5,8.

Далее, необходимо, определить количество лиганда, координированного с центральным атомом комплексообразователя. Это устанавливается анализом наклона экспериментальных зависимостей E от pC_L (рис. 21). На этих кривых имеем наклон ν и 2ν , т.е. к центральному иону присоединяется один и два лиганда. Это подтверждает и производная общего уравнения ЭДС системы от pC_L :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_L}\right)_{pC_o, pH, pC_r} = -\frac{\nu}{n} \left(\frac{sl}{p} - \frac{sx}{q}\right) \quad (29)$$

Таблица 16. Зависимость ЭДС от $-\lg C_L$ для водно-цитратных растворов Fe^{II} и Fe^{III} при $T=298,15$ К; $C_{H_3Cit(OH)}=1 \cdot 10^{-2}$ и $I=0,5$ моль/л

№, п/п	V, мл	C_L	$\lg C_L$	E_L , мВ		
				pH=2,2	pH=3,5	pH=4,5
1	0	0,0001	- 4	509,3	387,1	275,6
2	0,2	0,0009	- 3,05	498,8	384,3	167,3
3	0,5	0,0020	- 2,69	493,4	382,7	155,7
4	1,0	0,0039	- 2,41	487,2	378,3	153,8
5	1,5	0,0057	-2,24	481,4	375,1	149,3
6	2,0	0,0075	-2,12	482,3	369,7	145,3
7	3,0	0,0110	-1,96	480,2	357,1	139,6
8	4,0	0,0140	-1,86	476,6	340,9	137,9
9	6,0	0,0160	-1,79	475,3	326,2	136,7
10	8,0	0,0210	-1,67	472,4	318,6	133,6
11	10,0	0,0290	-1,54	471,6	308,6	130,4
12	12,0	0,0320	-1,49	470,3	294,3	128,1

13	14,0	0,0360	-1,44	469,7	288,0	126,9
14	16,0	0,0391	-1,41	466,2	281,2	125,4
15	18,0	0,0430	-1,38	465,0	277,3	124,7
16	20,0	0,0440	-1,35	461,7	276,9	125,8
17	22,0	0,0480	-1,33	457,5	275,0	120,8
18	25,0	0,0510	-1,30	455,7	270,6	120,0

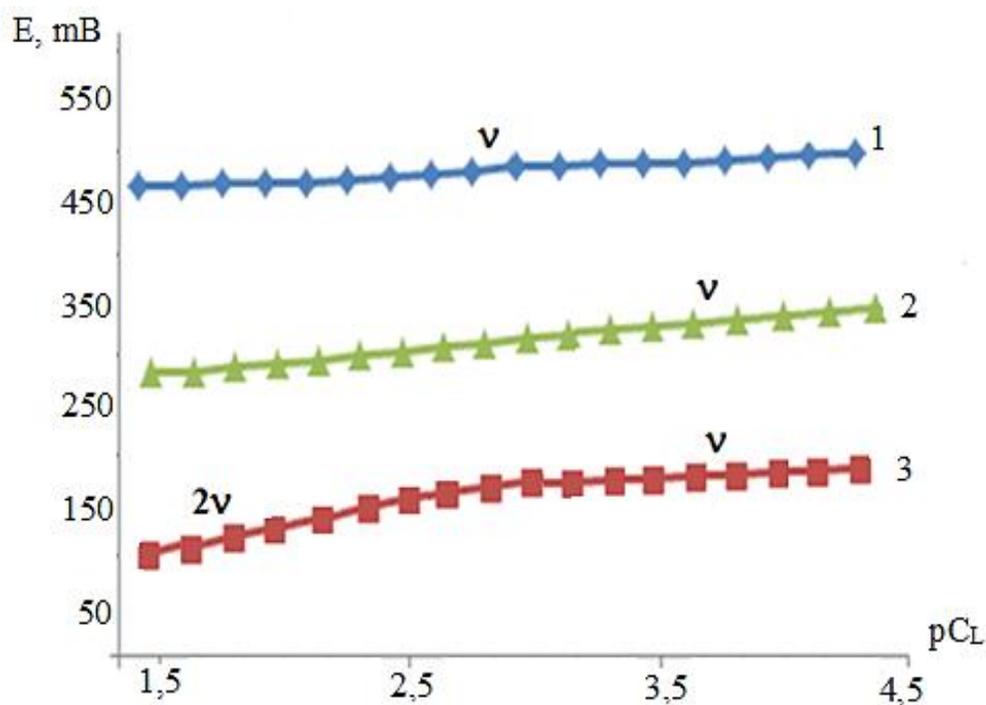


Рисунок 21. Графическая зависимость ЭДС от $-lgC_L$ для водно-цитратных растворов Fe^{II} и Fe^{III} при $T=298,15$ К; $C_{H_3Cit(OH)}=1 \cdot 10^{-2}$ и $I=0,5$ моль/л. рН кривых: 1 – 2,5; 2 – 3,5; 3 – 6,0.

Указанные кривые имеют наклон v и $2v$. Если сравнить эти наклоны с уравнением (29), то можно говорить, о ступенчатом вхождении одного, а затем, второго лиганда во внутреннюю координационную сферу.

Как показывают исследования экспериментальных кривых E от pC_L при всех изученных рН рабочих растворов [112, 113] и концентрации лиганда образуются только наклоны v и $2v$. Следует, отметить о том, что только при повышении количества лиганда в растворе во внутренней координационной сфере отмечается увеличение числа молекул лимонной кислоты.

Подобный результат получен при всех изученных ионных силах раствора. В случае $I=1,0$ моль/л наклоны полученных кривых ЭДС от pC_L равны v . При pH 5,8 и высоких концентрациях лиганда получены наклоны $2v$. Он имеет меньшую протяженность по сравнению с ионной силой 0,5 моль/л (рис. 22).

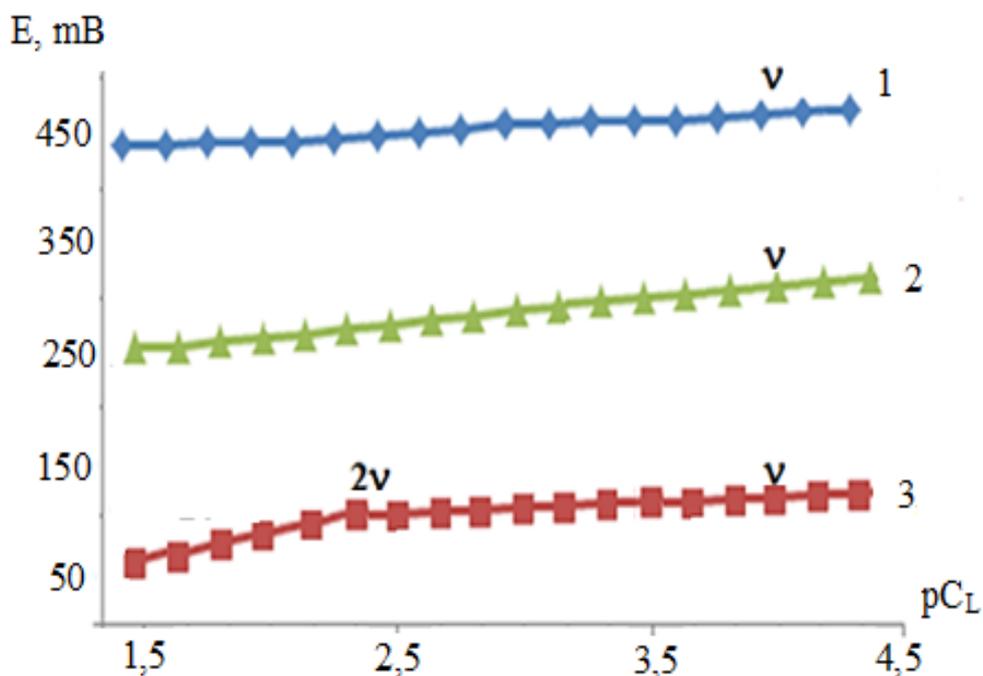


Рисунок 22. Графическая зависимость ЭДС от $-lgC_L$ для водно-цитратных растворов Fe^{II} и Fe^{III} при $T=298,15$ К; $C_{H_3Cit(OH)}=1 \cdot 10^{-2}$ и $I=1,0$ моль/л. pH кривых: 1 – 1,0; 2 – 3,5; 3 – 5,8.

3.3. Определение состава образующихся цитратных комплексов железа(II) и железа(III), химические модели равновесий

Из всех экспериментальных значений наклонов кривых составлена математическая матрица (табл. 17) ионных равновесий. Общий анализ показал образование в системе шести координационных соединений. В последнем столбике таблицы представлены их составы: $[Fe^{III}(H_2CitOH)(H_2O)_5]^{2+}$ (образуется в интервале pH 1,2-1,8; α_{max}^* при $pH=2,2$); $[Fe^{III}(H_2CitOH)_2(H_2O)_4]^+$ (формируется от pH 1,8 до 3,2; α_{max} при $pH=1,8$); $[Fe^{III}(HCitOH)(H_2O)_4]^+$ (существует от pH 3,2 до 4,2; α_{max} при $pH=2,4$);

$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$ (доминирует в интервале рН 4,0÷5,4; α_{max} при рН=4,4);
 $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$ (формируется при рН от 1,8 до 6,4; α_{max} при рН=3,8);
 $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$ (область доминирования в интервале рН 3,4÷7,0; α_{max} при рН=6,5); $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$ (образуется в интервале рН 3,0-7,2; α_{max} при рН=5,2); $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$ (существует от рН 4,2 до 7,2; α_{max} при рН=7,2).

α_{max} * - максимальная степень накопления, %.

Таблица 17. Стехиометрическая матрица равновесий для водно-цитратных растворов Fe^{II} и Fe^{III} при $T=298,15$ К; $C_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}=1 \cdot 10^{-3}$;

$C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1 \cdot 10^{-2}$ и $I=0,5$ моль/л

№, п/п	Экспер. знач. наклонов зависимости ЭДС от показателей конценр. переменных				Состав комплексов
	рН	рC ₀	рC _r	рC _L	
1	0	-	-	-	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
2	-v	-v	-	v	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$
3	-2v	-v	-	v	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$
4	-v	-v	v	v, 2v	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$
5	-v	-v	v	v, 2v	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$
6	0	-v	v	v, 2v	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$
7	0	-v	v	v, 2v	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$
8	0	-v	v	v, 2v	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$
9	0	-v	v	v, 2v	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$

Анализ полученных данных показывает, что $\text{Fe}(\text{III})$ образует 5 координационных соединений, а $\text{Fe}(\text{II})$ -3 комплекса. Необходимо отметить, что в системе образуются две гетеровалентные частицы состава $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$; $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$. Другой особенностью

системы является то, что на всем протяжении шкалы рН гидроксоцитратные комплексы не образуются. Это свидетельствует о том, что лимонная кислота подавляет процесс гидролиза железа.

Другая часть экспериментов была осуществлено при 5 значениях ионных сил раствора в интервале $0,1 \div 1,0$ моль/л. Все эксперименты осуществлены в соответствии с существующими методиками. Полный анализ данных приводится при ионных силах 0,5 и 1,0 моль/л. В виде графиков зависимостей ЭДС от концентрационных переменных рН, рC₀, рC_r, рC_L (см. раздел 3.1). Стехиометрическая матрица (математическая модель равновесий) системы при указанных условиях имеет следующий вид (табл. 18).

Таблица 18. Стехиометрическая матрица равновесий для водно-цитратных растворов Fe^{II} и Fe^{III} при T=298,15 К; C_{Fe²⁺/Fe³⁺}=1·10⁻³;

$$C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ и } I = 1,0 \text{ моль/л}$$

№, п/п	Экспер. знач. наклонов зависимости ЭДС от показателей конценр. переменных				Состав комплексов
	рН	рC ₀	рC _r	рC _L	
1	0	-	-	-	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ , [Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺
2	-v	-v	-	v	[Fe ^{III} (H ₂ CitOH)(H ₂ O) ₅] ²⁺
3	-2v	-v	-	v	[Fe ^{III} (H ₂ CitOH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺
4	-v	-v	v	v	[Fe ^{III} (HCitOH)(H ₂ O) ₄] ⁺
5	-v	-v	v	v, 2v	[Fe ^{II} (HCitOH)(H ₂ O) ₄] ⁰
6	0	-v	v	v, 2v	[Fe ^{III} Fe ^{II} (CitOH)(H ₂ O) ₉] ²⁺
7	0	-v	v	v, 2v	[Fe ^{III} Fe ^{II} (CitOH) ₂ (H ₂ O) ₆] ⁻
8	0	-v	v	v, 2v	[Fe ^{II} Fe ^{III} (CitOH)(H ₂ O) ₉] ²⁺
9	0	-v	v	v, 2v	[Fe ^{II} Fe ^{III} (CitOH) ₂ (H ₂ O) ₆] ⁻

Анализ данных таблицы 18 показывает, что рост ионной силы от 0,1 до 1,0 моль/л не влияет на состав и количество образующихся комплексов. При всех ионных силах образуется 6 соединений (см. табл. 18). Следует отметить, что ионная сила влияет на область доминирования комплексных частиц. Обычно, область существования координационных соединений при повышении ионной силы раствора может смещаться как в сторону меньших значениях рН, так и в сторону больших значений. Все зависит от сил взаимодействия между базисными частицами системы, процессами сольватации, химическими свойствами центрального атома лиганда и растворителя. Итак, результаты исследования показывают, что ионная сила не влияет на состав формирующихся комплексных соединений, но влияет на область существования, доминирования, а также их устойчивость.

3.4. Ионные равновесия системы, константы образования комплексов, диаграммы их распределения, оптимальные условия выделения их из раствора

Еще 20 лет тому назад осуществление расчетов ионных равновесий, существующих в окислительно-восстановительных системах требовало больших усилий и много времени, часть расчетов приходилось выполнять в ручную. С развитием математического и химического моделирования появилась возможность составлять различные программы и очень быстро на компьютере выполнять все расчеты любой сложности. Для расчетов ионных равновесий, существующих в гомогенных (гетерогенных) окислительно-восстановительных системах составляют химические модели [22, 118-121]. Химическая модель представляет собой таблицу из некоторого количество строк и столбиков. Например, для изучения процессов формирования комплексов в цитратно-водных растворах окисленной и восстановленной форм железа имеются следующие базисные частицы: Fe(III) – окисленная форма металла, Fe(II) – восстановленная форма металла, $H_3Cit(OH)$ – лиганд

лимонной кислоты, по промежуточным ступеням диссоциации эта молекула содержит различное количество водорода, которые следует учитывать [73-75]. Кроме того, в водной среде имеются ионы гидроксила (ОН⁻), которые постоянно конкурируют за место в внутренней кондиционной сфере. Каждую из этих частиц обозначим разными буквами. Fe(III) – g; Fe(II) – p; H – s; L – l; ОН⁻ – k. Это все базисные частицы.

С учётом их составляется химическая модель ионных равновесий образования комплексов (табл. 19).

Таблица 19. Химическая модель ионных равновесий образования комплексов для водно-цитратных растворов Fe^{II} и Fe^{III} при T=298,15;

$$C_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}=1 \cdot 10^{-3}; C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1 \cdot 10^{-2} \text{ и } I=0,5 \text{ моль/л}$$

№, п/п	Модельные частицы системы					Состав комплексов
	Fe(III)	Fe(II)	H ⁺	Cit(OH) ³⁻	ОН ⁻	
	g	p	s	l	k	
1	1	0	3	1	0	[Fe ^{III} (H ₂ CitOH)(H ₂ O) ₅] ²⁺
2	1	0	4	2	0	[Fe ^{III} (H ₂ CitOH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺
3	1	0	1	1	0	[Fe ^{III} (HCitOH)(H ₂ O) ₄] ⁺
4	0	1	2	1	0	[Fe ^{II} (HCitOH)(H ₂ O) ₄] ⁰
5	1	1	0	1	0	[Fe ^{III} Fe ^{II} (CitOH)(H ₂ O) ₉] ²⁺
6	1	1	0	2	0	[Fe ^{III} Fe ^{II} (CitOH) ₂ (H ₂ O) ₆] ⁻
7	1	1	0	1	0	[Fe ^{II} Fe ^{III} (CitOH)(H ₂ O) ₉] ²⁺
8	1	1	0	2	0	[Fe ^{II} Fe ^{III} (CitOH) ₂ (H ₂ O) ₆] ⁻

Модель должна состоять из столбиков, которые на 2 больше, чем общее количество базисных частиц. Первый столбик относится к нумерации, в последнем столбике приводится состав комплексов (см. табл. 19). На каждой строчке записываются количества каждого из базисных частиц, то есть состав комплекса. Если образуется 5 комплексов, то строчек будет 5. Такая матрица позволяет осуществить расчет констант по компьютерным

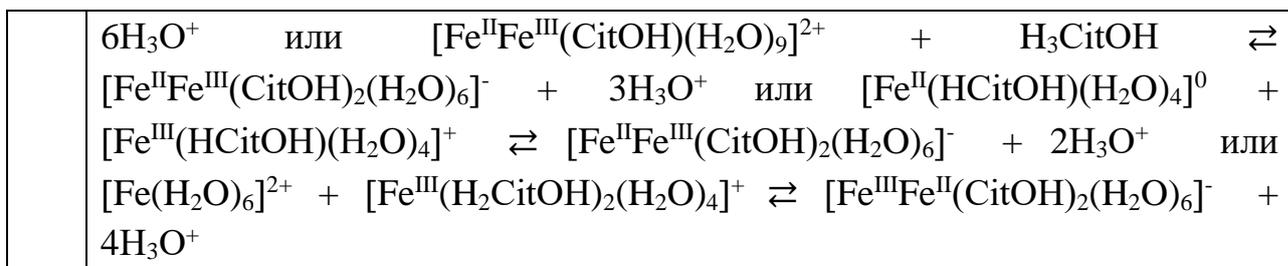
программам [118-121]. Рассмотрим первую строчку, Fe(III) – один атом, Fe(II) – 0, H⁺ – 3, Cit(OH)³⁻ – 1, OH⁻ – 0. Следовательно, состав комплекса будет [Fe^{III}(H₂CitOH)(H₂O)₅]²⁺. Идентично расписываются оставшиеся строчки. Химическая модель готова.

Далее, можно представить уравнения реакции образования (табл. 20). Они составляются с учетом материального баланса и участия в реакциях аквакомплексов окисленной и восстановленной форм металла. Некоторые реакции можно записать в два или в три варианта (№ 8 табл. 20), что свидетельствует о том, что механизмов образования комплексов может быть два и более.

Таблица 20. Реакции формирования цитратных комплексов железа для водно-цитратных растворов Fe^{II} и Fe^{III} при T=298,15 К;

$$C_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}=1 \cdot 10^{-3}; C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1 \cdot 10^{-2} \text{ и } I=0,5 \text{ моль/л}$$

№, п/п	Реакции формирования комплексов
1	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_3\text{CitOH} \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$
2	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 2\text{H}_3\text{CitOH} \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + 2\text{H}_3\text{O}^+$
3	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_3\text{CitOH} \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + 2\text{H}_3\text{O}^+$
4	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_3\text{CitOH} \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0 + 2\text{H}_3\text{O}^+$
5	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_3\text{CitOH} \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+} + 3\text{H}_3\text{O}^+$ или $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0 \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$
6	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{H}_3\text{CitOH} \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^- + 6\text{H}_3\text{O}^+$ или $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+} + \text{H}_3\text{CitOH} \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^- + 3\text{H}_3\text{O}^+$ или $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0 \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^- + 2\text{H}_3\text{O}^+$ или $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^- + 4\text{H}_3\text{O}^+$
7	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 2\text{H}_3\text{CitOH} \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+} + 6\text{H}_3\text{O}^+$ или $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$
8	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 2\text{H}_3\text{CitOH} \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^- +$



Константы образования комплексных соединений вычисляются методом итерации окислительной функции Юсуфова с привлечением современных компьютерных программ и составленных химических моделей. Последовательно приближают экспериментальную окислительную функцию (f_3^0) с теоретической (f_T^0). f_3^0 определяется для каждой точки с различными значениями рН по экспериментально измеренным ЭДС согласно выражения:

$$f_3^0 = \frac{C_r}{C_o} \exp(E - E^0) n / \nu \quad (30)$$

где: E^0 – стандартное значение ЭДС; E – измеренное значение ЭДС; \exp – основание \ln ; n – количество электронов-участников ох-ред процессов; $\nu=2,303RT/nF$ (при стандартных условиях $\nu=58$ мВ).

Далее, строится графическая зависимость экспериментальной окислительной функции Юсуфова от рН. Такую зависимость желательно строит в логарифметрическом виде. В таком случае точки перегиба зависимости f_3^0 от рН получаются более четкими, следовательно, достоверными и точными. Затем, определяют теоретическую окислительную функцию. При этом используют общее уравнение теоритической окислительной функции, которая представляется в виде:

$$f_T^0 = \frac{C_r}{C_o} \cdot \frac{\left\{ \sum_0^q \sum_1^p \sum_0^s \sum_0^l \sum_0^k pq \beta_{qpslk}^{1/p} G_{qpslk}^{(p-1)/p} [H_s L^{n-}]^{1/p} h^{-k/p} [M^{Z+}]^{q/p} \right\}}{\left\{ \sum_1^q \sum_0^p \sum_0^s \sum_0^l \sum_0^k qp \beta_{qpslk}^{1/q} G_{qpslk}^{(q-1)/q} [H_s L^{n-}]^{1/q} h^{-k/q} [M^{(Z-e)+}]^{p/q} \right\}} \quad (31)$$

где: f_T^0 – ох функция теоретическая; C_T – концентрация Fe^{II} ; C_0 – концентрация Fe^{III} ; q и p – число атомов Fe^{III} и Fe^{II} во внутренней координационной сфере комплекса, соответственно; s – число протонов в молекуле лиганда; l – общее число лиганда во внутренней координационной сфере; k – количество гидроксильных групп во внутренней сфере комплекса; β_{qpslk} – общая константа комплексной частицы; G_{qpslk} – концентрация полиядерных комплексов; H – ион водорода; L – молекула лиганда; n – степени ионизации поликарбоновой кислоты; M – атом комплексообразователя; z – заряд $M(L)$; e – количества электронов-участников ох-red процессе.

Для изученной ох-red системы цитратно-водных растворов железа зависимость f_T^0 от рН имеет следующий вид:

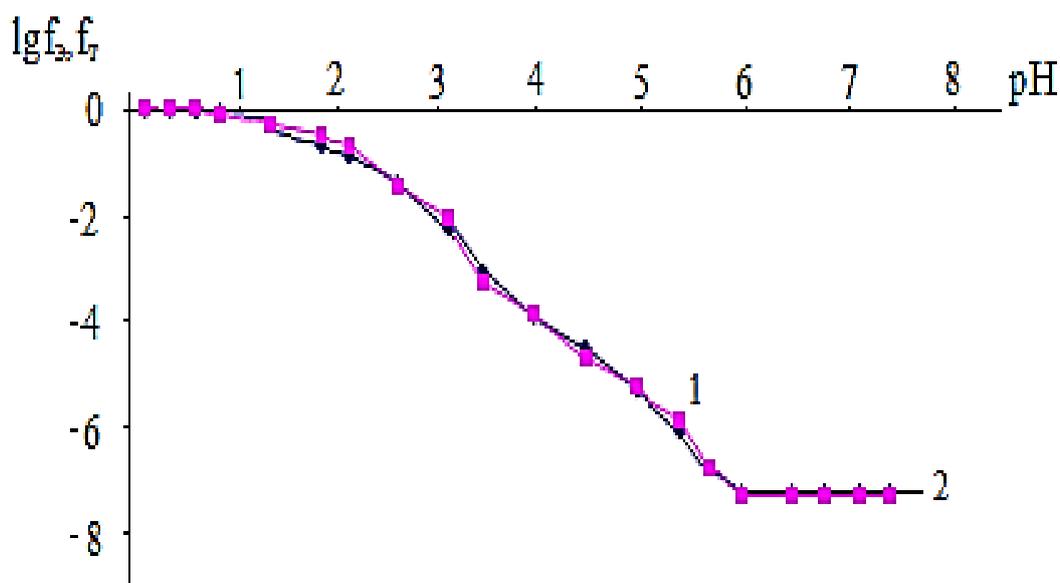


Рисунок 23. Графическая зависимость логарифмических значений f_3 (1) и f_T (2) окислительной функций от рН для водно-цитратных растворов Fe^{II} и Fe^{III} при $T=298,15$ К; $C_{Fe^{2+}/Fe^{3+}}=1 \cdot 10^{-3}$; $C_{H_3Cit(OH)}=1 \cdot 10^{-2}$ и $I=0,5$ моль/л.

Обычно последовательное приближение экспериментальной и теоритической окислительной функций добивается после восьми - десяти последовательных приближений [75, 76, 122]. После максимального

приближения расчеты заканчиваются, так как это указывает на достоверность вычисленных значений констант образования комплексов (табл. 21), а также их состава.

Таблица 21. Численные значения констант образования цитратных комплексов Fe^{II} и Fe^{III} при T=298,15 К; C_{Fe²⁺/Fe³⁺}=1·10⁻³; C_{HЗCit(OH)}=1·10⁻² и I=0,5 моль/л

№, п/п	Состав комплексов	Конс. обр., β _{qpslk}
1	[Fe ^{III} (H ₂ CitOH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	3,09±0,07
2	[Fe ^{III} (H ₂ Cit OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	4,14±0,05
3	[Fe ^{III} (HCitOH)(H ₂ O) ₄] ⁺	5,72±0,04
4	[Fe ^{II} (HCitOH)(H ₂ O) ₄] ⁰	4,02±0,06
5	[Fe ^{III} Fe ^{II} (CitOH)(H ₂ O) ₉] ²⁺	11,83±0,05
6	[Fe ^{III} Fe ^{II} (CitOH) ₂ (H ₂ O) ₆] ⁻	16,22±0,08
7	[Fe ^{II} Fe ^{III} (CitOH)(H ₂ O) ₉] ²⁺	11,83±0,05
8	[Fe ^{II} Fe ^{III} (CitOH) ₂ (H ₂ O) ₆] ⁻	16,22±0,08

В таблице 21 приведены численные значения β_{qpslk}. Анализ этих данных показывает, что менее устойчивыми являются комплексы состава [Fe^{III}(H₂CitOH)(H₂O)₅]²⁺ (β_{qpslk}=3,09±0,07) и [Fe^{II}(HCitOH)(H₂O)₄]⁰ (β_{qpslk}=4,02±0,06). Самым устойчивым соединением является гетеровалентный комплекс состава [Fe^{III}Fe^{II}(CitOH)₂(H₂O)₆]⁻ (β_{qpslk}=16,22±0,08). Если сравнивать два гетеровалентных комплекса, то чем больше координированных лиганд, тем прочнее комплексная частица, так как в таком случае большая вероятность образования хелатных, устойчивых структур.

Аналогично были определены константы образования комплексов изученной системы при всех указанных ионных силах рабочего раствора. (табл. 22, 23).

Таблица 22. Влияние ионной силы рабочего раствора на численные значения констант образования комплексов для водно-цитратных растворов Fe^{II} и Fe^{III} при T=298,15 К; C_{Fe²⁺/Fe³⁺}=1·10⁻³; C_{H3Cit(OH)}=1·10⁻² моль/л

№, п/п	Комплекс	β _{qpslk}		
		I, моль/л		
		0,10	0,25	0,50
1	[Fe ^{III} (H ₂ CitOH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	4,12±0,05	3,85±0,08	3,09±0,07
2	[Fe ^{III} (H ₂ Cit OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	5,47±0,07	4,88±0,09	4,14±0,05
3	[Fe ^{III} (HCitOH)(H ₂ O) ₄] ⁺	6,78±0,08	6,31±0,03	5,72±0,04
4	[Fe ^{III} Fe ^{II} (CitOH) ₂ (H ₂ O) ₆] ⁻	12,91±0,03	12,43±0,08	11,83±0,05
5	[Fe ^{III} Fe ^{II} (CitOH)(H ₂ O) ₉] ²⁺	17,24±0,06	16,96±0,07	16,22±0,08
6	[Fe ^{II} (HCitOH)(H ₂ O) ₄] ⁰	4,37±0,07	4,19±0,02	4,07±0,06
7	[Fe ^{II} Fe ^{III} (CitOH)(H ₂ O) ₉] ²⁺	12,91±0,03	12,43±0,07	11,83±0,05
8	[Fe ^{II} Fe ^{III} (CitOH) ₂ (H ₂ O) ₆] ⁻	17,24±0,06	16,96±0,09	16,22±0,08

Таблица 23. Влияние ионной силы рабочего раствора на численные значения констант образования комплексов для водно-цитратных растворов Fe^{II} и Fe^{III} при T=298,15 К; C_{Fe²⁺/Fe³⁺}=1·10⁻³; C_{H3Cit(OH)}=1·10⁻² моль/л

№, п/п	Комплекс	β _{qpslk}	
		I, моль/л	
		0,75	1,00
1	[Fe ^{III} (H ₂ CitOH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	2,78±0,07	2,18±0,08
2	[Fe ^{III} (H ₂ Cit OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	3,78±0,09	3,38±0,06

3	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	$5,09 \pm 0,05$	$4,86 \pm 0,07$
4	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$	$11,13 \pm 0,06$	$10,63 \pm 0,06$
5	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$	$15,93 \pm 0,03$	$15,42 \pm 0,09$
6	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$	$3,94 \pm 0,08$	$3,82 \pm 0,04$
7	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$	$11,13 \pm 0,06$	$10,63 \pm 0,06$
8	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$	$15,93 \pm 0,03$	$15,42 \pm 0,09$

Анализ приведенных данных показывает, что менее устойчивыми являются комплексы состава $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ($\beta_{\text{qpslk}}=2,18 \pm 0,08$) и $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$ ($\beta_{\text{qpslk}}=3,38 \pm 0,04$), также как при $I=1,0$ моль/л, но их численные значения отличаются. Самым устойчивым соединением является гетеровалентный комплекс состава $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$ ($\beta_{\text{qpslk}}=15,42 \pm 0,09$), но его устойчивость меньше, чем при ионной силе раствора 0,5 моль/л. Если сравнивать два гетеровалентных комплекса, то они по устойчивости почти одинаковы. Причем, чем больше координированных лиганд, тем прочнее комплексная частица, так как в таком случае вероятность образования хелатных, устойчивых структур большая.

Как сказано выше, идентично было изучена устойчивость образующихся комплексов при других ионных силах и построена графическая зависимость константы образования комплексов от ионной силы раствора для Fe^{III} (рис. 24) и Fe^{II} (рис. 25). Как видно из приведенных рисунков зависимости имеют прямолинейный характер. Экстраполяция полученных зависимостей на ноль позволит вычислить по точкам пересечения на оси ординат величины термодинамических констант образования комплексов β^0_{qpslk} (табл. 24).

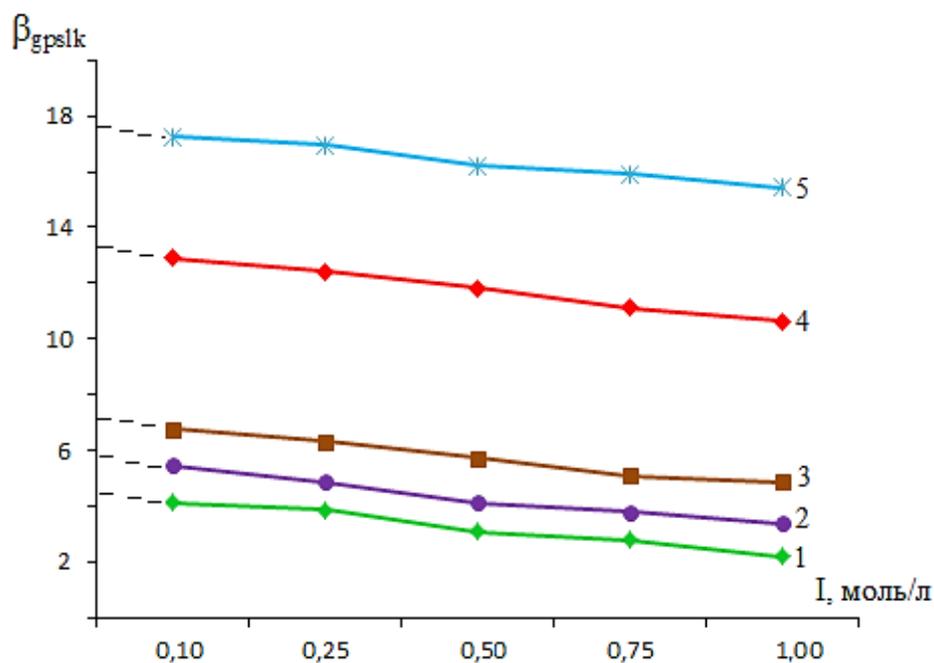


Рисунок 24. Графическая зависимость констант образования комплексов от ионной силы раствора для водно-цитратных растворов Fe^{III} при $T=298,15 \text{ K}$; $C_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}=1 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Кривые относятся к комплексам состава: 1 - $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$;

2 - $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$; 3 - $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$;

4 - $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$; 5 - $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$.

$$y = -2,1499x + 4,322; R^2 = 0,9863 \quad (32)$$

$$y = -2,2627x + 5,5066; R^2 = 0,9598 \quad (33)$$

$$y = -2,1805x + 6,8859; R^2 = 0,9735 \quad (34)$$

$$y = -2,5377x + 13,106; R^2 = 0,9959 \quad (35)$$

$$y = -2,0242x + 17,407; R^2 = 0,9827 \quad (36)$$

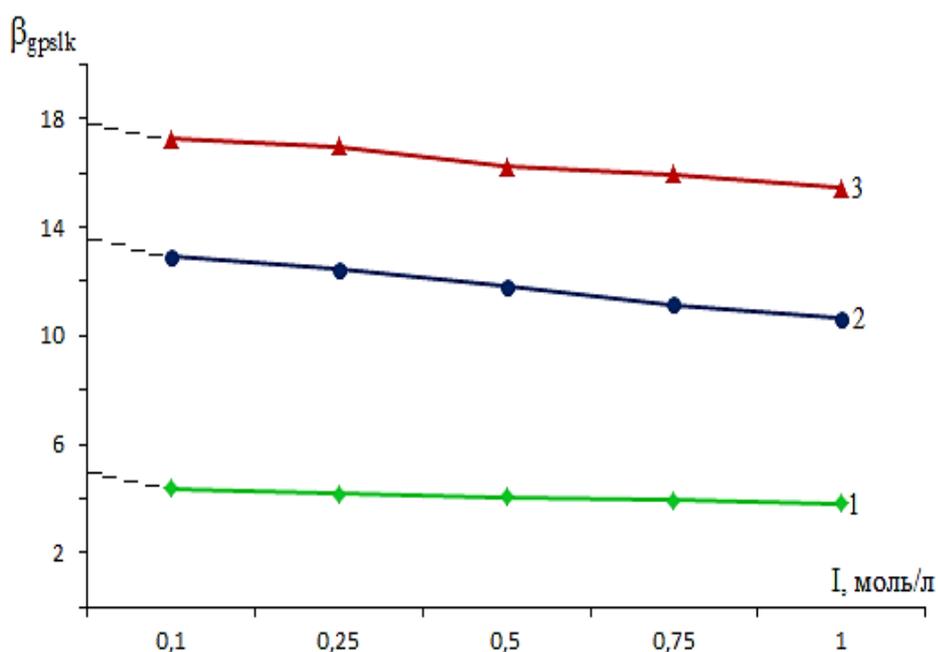


Рисунок 25. Графическая зависимость констант образования комплексов от ионной силы раствора для водно-цитратных растворов Fe^{II} при $T=298,15 \text{ К}$; $C_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}=1 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Кривые относятся к комплексам состава: 1 – $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$; 2 – $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$; 3 – $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$.

$$y = -0,5784x + 4,3788; R^2 = 0,9719 \quad (37)$$

$$y = -2,5377x + 13,106; R^2 = 0,9959 \quad (38)$$

$$y = -0,5784x + 4,3788; R^2 = 0,9719 \quad (39)$$

Таблица 24. Численные значения термодинамических констант образования цитратных и цитратно-гетеровалентных комплексов железа при $T=298,15 \text{ К}$; $C_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}=1 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

№, п/п	Комплекс	β_{qpslk}^0
1	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	$4,36 \pm 0,02$
2	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	$5,94 \pm 0,08$
3	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	$7,38 \pm 0,07$

4	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$	13,22±0,09
5	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$	17,74±0,07
6	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$	4,97±0,03
7	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$	13,22±0,06
8	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$	17,74±0,02

Для всех изученных зависимостей констант образования комплексов от ионной силы растворов выведены их математические выражения (урав. 32-39). Для комплекса Fe^{III} состава $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ это уравнение имеет вид $y = -2,1499x + 4,322$; $R^2 = 0,9863$ (32); определены коэффициенты этого уравнения, а достоверность полученных результатов составляет 98,63 %. Уравнение $y = -2,2627x + 5,5066$; $R^2 = 0,9598$ (33) соответствует второму комплексному соединению состава $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$. Для указанной зависимости также вычислены коэффициенты, а достоверность составляет 95,98 %. Исследуемая зависимость для комплекса состава $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ имеет математический вид уравнения $y = -2,1805x + 6,8859$; $R^2 = 0,9735$ (34). Достоверность найденной зависимости указанного комплекса составляет 97,35 %. Для гетеровалентного комплекса состава $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$ уравнение имеет вид $y = -2,5377x + 13,106$; $R^2 = 0,9959$ (35), а достоверность является высокой и составляет 99,59 %. Для последнего комплекса Fe^{III} состава $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$ уравнение представлено в виде выражения: $y = -2,0242x + 17,407$; $R^2 = 0,9827$ (36).

Далее, рассмотрим координационные соединения Fe^{II} . Первый комплекс состава $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$ является чисто-цитратным, описывается уравнением $y = -0,5784x + 4,3788$; $R^2 = 0,9719$ (37). Достоверность полученных данных равняется 97,19 %. Гетеровалентные комплексы Fe^{III} описанные выше также относятся к Fe^{II} , поэтому выражения: $y = -2,5377x + 13,106$ (38) и $y = -0,5784x + 4,3788$; (39) и ее коэффициенты принадлежат

частицам $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$ и $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$. Достоверность для указанных соединений составляет 99,59 и 97,19 %, соответственно [123].

Изучены данные по влиянию ионной силы рабочего раствора на начало формирования комплексов по шкале рН. В системе независимо от ионной силы раствора образуется 5 координационных соединений состава:



Изменение ионной силы раствора влияет на начало формирования комплексов (табл. 25). Построена графическая зависимость рН начала формирования комплекса от ионной силы раствора для цитратных комплексов Fe(III) (рис. 26) и Fe(II) (рис. 27).

Таблица 25. рН начала образования чисто-цитратных комплексов

Fe^{III} в системе железа(III)-железа(II)-Cit-вода при

T=298,15 К; C_{Fe²⁺/Fe³⁺}=1·10⁻³; C_{HCit(OH)}=1·10⁻² моль/л и

различных ионных силах

№, п/п	I, моль/л	рН					
		1*	Область домин.	2*	Область домин.	3*	Область домин.
1	0,10	1,42	1,3÷1,8	1,89	2,2÷6,0	3,42	6,2÷7,4
2	0,25	1,23	1,0÷1,6	1,76	1,8÷5,6	3,17	6,2÷7,2
3	0,50	1,12	1,0÷1,5	1,43	1,5÷5,4	2,70	5,7÷6,8
4	0,75	0,84	0,8÷1,2	1,37	1,4÷5,2	2,53	6,0÷6,6
5	1,00	0,56	0,6÷1,0	1,26	1,2÷4,8	2,30	5,0÷6,2

1* - $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$; 2* - $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{Cit OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$;

3* - $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]$.

Таблица 26. pH начала образования гетеровалентных цитратных комплексов Fe^{III} в системе железа(III)-железа(II)-Cit-вода при T=298,15 К; C_{Fe²⁺/Fe³⁺}=1·10⁻³; C_{H₃Cit(OH)}=1·10⁻² моль/л и различных ионных силах

№, п/п	I, моль/л	pH			
		4*	Область домин.	5*	Область домин.
1	0,10	6,52	7,4÷7,6	7,20	7,5÷8,2
2	0,25	6,30	7,2÷7,4	6,84	7,3÷7,8
3	0,50	6,24	6,8÷7,2	6,84	7,0÷7,6
4	0,75	5,93	6,4÷6,8	6,36	6,7÷7,2
5	1,00	5,67	6,0÷6,5	6,12	6,5÷7,0

4* - [Fe^{III}Fe^{II}(CitOH)₂(H₂O)₆]⁻; 5* - [Fe^{III}Fe^{II}(CitOH)(H₂O)₉]²⁺.

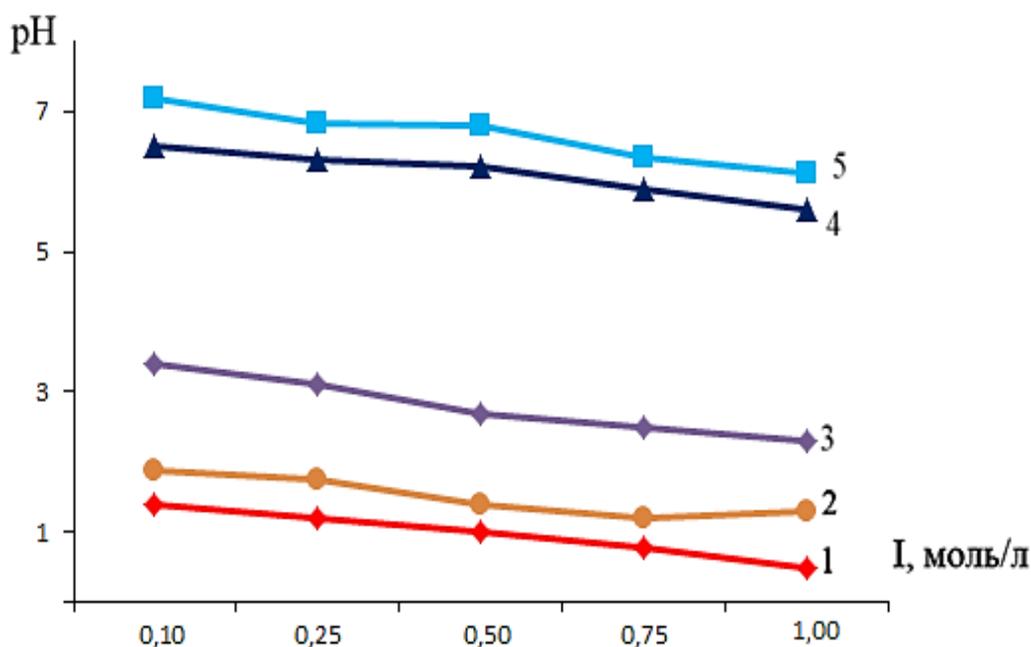
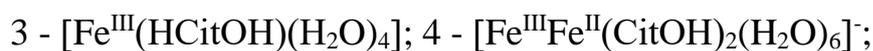


Рисунок 26. Зависимость pH начала образования комплексов Fe(III) от ионной силы раствора для водно-цитратных растворов Fe^{II} и Fe^{III} при T=298,15 К; C_{Fe²⁺/Fe³⁺}=1·10⁻³; C_{H₃Cit(OH)}=1·10⁻² моль/л. Кривые относятся: 1 - [Fe^{III}(H₂CitOH)(H₂O)₅]²⁺; 2 - [Fe^{III}(H₂Cit OH)₂(H₂O)₄]⁺;



Из рисунка видно, что зависимость рН начала образования комплексов Fe(III) от ионной силы раствора для всех формирующихся комплексов имеет прямолинейный вид. Ниже приводятся алгоритмы представленных на рисунке 26 зависимостей:

$$\text{pH} = \text{РЯД}(\text{;Лист2!}\$B\$39:\$B\$43;\text{Лист2!}\$C\$39:\$C\$43;1)$$

$$\text{pH} = \text{РЯД}(\text{;Лист2!}\$B\$39:\$B\$43;\text{Лист2!}\$D\$39:\$D\$43;2)$$

$$\text{pH} = \text{РЯД}(\text{;Лист2!}\$B\$39:\$B\$43;\text{Лист2!}\$E\$39:\$E\$43;3)$$

$$\text{pH} = \text{РЯД}(\text{;Лист2!}\$B\$39:\$B\$43;\text{Лист2!}\$F\$39:\$F\$43;4)$$

$$\text{pH} = \text{РЯД}(\text{;Лист2!}\$B\$39:\$B\$43;\text{Лист2!}\$G\$39:\$G\$43;5)$$

Математические уравнения, описывающие полученные зависимости имеют вид:

$$y = -0,9531x + 1,4756; R^2 = 0,9922 \quad (40)$$

$$y = -0,7448x + 1,8973; R^2 = 0,8232 \quad (41)$$

$$y = -1,2008x + 3,4244; R^2 = 0,9606 \quad (42)$$

$$y = -0,9568x + 6,5976; R^2 = 0,976 \quad (43)$$

$$y = -1,1377x + 7,2556; R^2 = 0,9514 \quad (44)$$

Уравнение (40) относится к комплексу $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ и представляет собой зависимость рН начала его формирования в интервале ионных сил $0,1 \div 1,0$ моль/л. Установленная зависимость имеет достаточно высокую достоверность 99,2 %. Выражение (41) относится к комплексу $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ - эта зависимость рН начала образования указанного комплекса при 5 различных значениях ионных сил раствора. Согласно выведенному математическому уравнению достоверность этой зависимости меньше чем в первом случае и составляет 82,32 %. Третья зависимость

относится комплексу $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]$, выведенная зависимость соответствует уравнению (42) и показывает при каких значениях pH начинает формироваться такой состав комплекса при изменении значений ионных сил раствора. Достоверность этой зависимости высокая и составляет 96,06 %. Гетеровалентному комплексному соединению состава $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$ соответствует описание математического уравнения (43). В данном случае [123] достоверность равна 97,60 %. Второе гетеровалентное соединение состава $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$ описывается уравнением (44). В этом случае достоверность ниже, чем в предыдущем случае и равна 95,14 %.

Далее, рассмотрим зависимости, описывающие pH начала формирования чисто цитратного и гетеровалентных комплексов Fe^{II} (табл. 27, рис. 27).

Таблица 27. pH начала образования цитратного и гетеровалентных комплексов Fe^{II} в системе железа(III)-железа(II)-Cit-вода при $T=298,15 \text{ K}$; $C_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}=1 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л и различных ионных силах

№, п/п	I, моль/л	pH					
		1*	Область домин.	2*	Область домин.	3*	Область домин.
1	0,10	5,60	5,2÷6,8	6,53	7,4÷7,6	7,20	7,5÷8,2
2	0,25	5,23	5,0÷6,6	6,30	7,2÷7,4	6,84	7,3÷7,8
3	0,50	5,13	4,8÷6,4	6,24	6,8÷7,2	6,86	7,0÷7,6
4	0,75	4,82	4,6÷6,0	5,94	6,4÷6,8	6,36	6,7÷7,2
5	1,00	4,42	4,4÷5,8	5,62	6,0÷6,5	6,23	6,5÷7,0

1* - $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$; 2* - $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$;

3* - $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$.

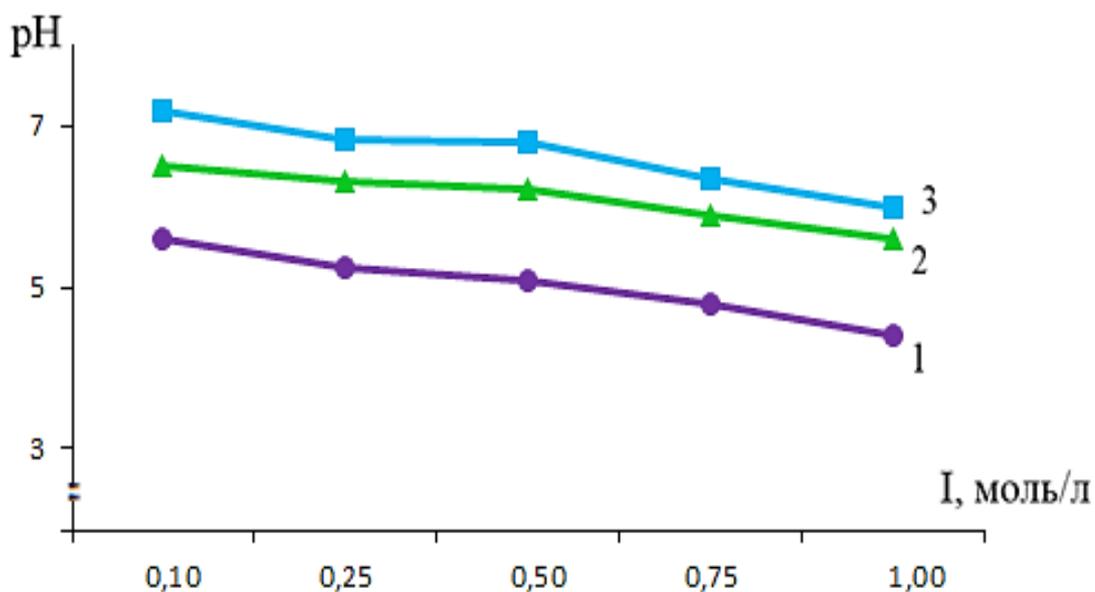


Рисунок 27. Графическая зависимость pH начала образования комплексов Fe(II) от ионной силы раствора для водно-цитратных растворов Fe^{II} и Fe^{III} при T=298,15 К; C_{Fe²⁺/Fe³⁺}=1·10⁻³; C_{НЗCit(OH)}=1·10⁻² моль/л. Кривые относятся: 1 - [Fe^{II}(HCitOH)(H₂O)₄]⁰; 2 - [Fe^{II}Fe^{III}(CitOH)(H₂O)₉]²⁺; 3 - [Fe^{II}Fe^{III}(CitOH)₂(H₂O)₆]⁻.

Из рисунка видно, что зависимости pH начала образования трех комплексов Fe^{II} от ионной силы раствора имеет, также, прямолинейный характер.

Ниже приводятся алгоритмы указанных кривых (рис. 27) зависимостей:

$$pH = \text{РЯД}(\text{;Лист2!}B\$29:B\$33;\text{Лист2!}C\$29:C\$33;1)$$

$$pH = \text{РЯД}(\text{;Лист2!}B\$29:B\$33;\text{Лист2!}D\$29:D\$33;2)$$

$$pH = \text{РЯД}(\text{;Лист2!}B\$29:B\$33;\text{Лист2!}E\$29:E\$33;3)$$

Они описываются математическими уравнениями, которые приведены ниже:

$$y = -1,2017x + 5,6549; R^2 = 0,9684 \quad (45)$$

$$y = -0,9568x + 6,5976; R^2 = 0,976 \quad (46)$$

$$y = -1,2458x + 7,2878; R^2 = 0,9539 \quad (47)$$

Уравнение (45) относится к процессу образования комплекса $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$, соответственно, погрешность составляет 96,84 %. Уравнение (46) есть математический вид зависимости формирования гетеровалентного комплекса состава $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$. В данном случае достоверность составляет 97,6 %. Ко второму гетеровалентному комплексу состава $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$ относится последнее выведенное математическое выражение (47). Согласно этому уравнению достоверность полученной зависимости составляет 95,39 %.

Таким образом, для 8 координационных соединений различного состава исследованы и проанализированы рН начала образования частиц и их доминирование по шкале рН.

В следующей части работы приводятся расчетные данные по степеням накопления (молярным долям) формирующихся координационных соединений. Для этого использованы величины (β_{qpslk}) их констант образования. Молярные доли (α , %) формирующихся координационных соединений в настоящей окислительно-восстановительной, гомогенной системе, были найдены на основе общего уравнения $N_i = n_i / \sum n_{ij}$. Степени накопления комплексов представляют собой следующие выражения:

$$\alpha_{\text{компл.}} = C_{\text{компл.}} / C_{\text{ох}}; \quad a_{\text{Fe(III)}} = C_{\text{Fe(III)}} / C_{\text{ох}} \quad (48)$$

$$\alpha_{\text{компл.}} = C_{\text{компл.}} / C_{\text{г}}; \quad a_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(II)}} / C_{\text{г}} \quad (49)$$

где: $C_{\text{компл.}}$ – равновесная концентрация частицы; $C_{\text{о}}$; $C_{\text{г}}$ – общие концентрации ох-red форм Fe; $\alpha_{\text{Fe(III)}}$ и $\alpha_{\text{Fe(II)}}$ – молярные доли катионов Fe.

Молярные доли или степени накопления (α , %) формирующихся комплексов в зависимости от рН среды представляют собой диаграмму их распределения (рис. 28 и 29).

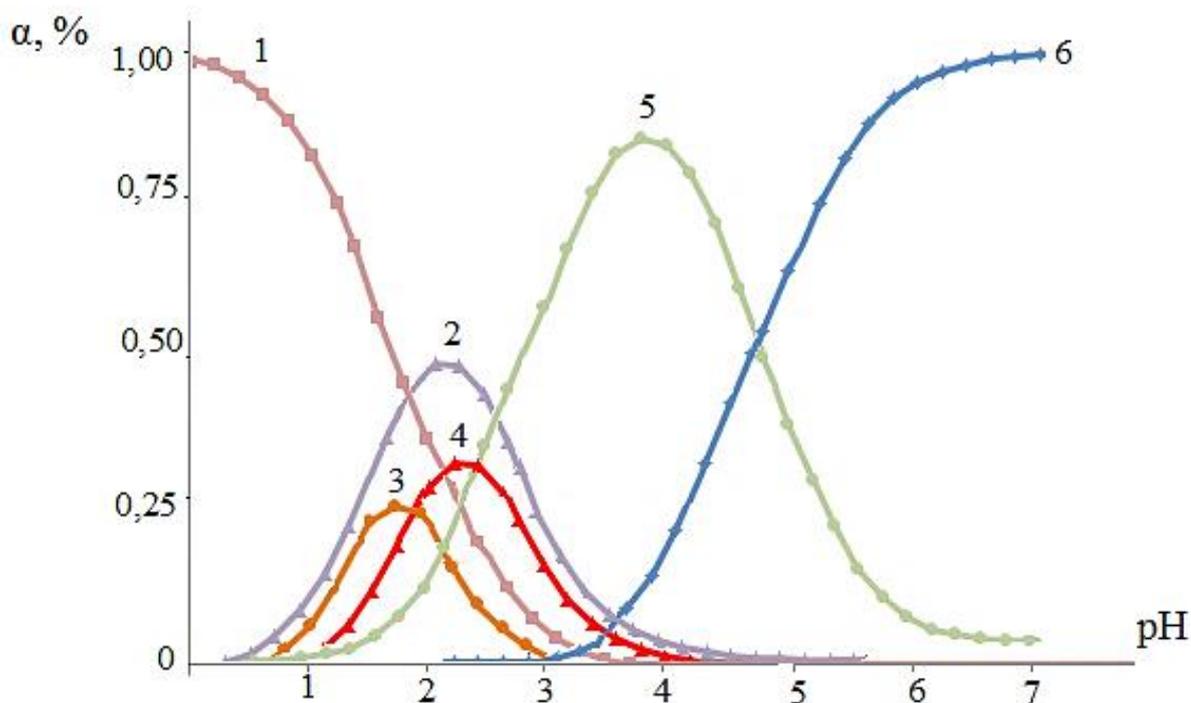


Рисунок 28. Графическая зависимость степени накопления комплексов Fe(III) от pH для водно-цитратных растворов Fe^{II} и Fe^{III} при T=298,15; C_{Fe²⁺/Fe³⁺}=1·10⁻³; C_{H₃Cit(OH)}=1·10⁻² и I=0,5 моль/л. Кривые относятся: 1 - [Fe(H₂O)₆]³⁺; 2 - [Fe^{III}(H₂CitOH)(H₂O)₅]²⁺; 3 - [Fe^{III}(H₂CitOH)₂(H₂O)₄]⁺; 4 - [Fe^{III}(HCitOH)(H₂O)₄]⁺; 5 - [Fe^{III}Fe^{II}(CitOH)₂(H₂O)₆]⁺; 6 - [Fe^{III}Fe^{II}(CitOH)(H₂O)₉]²⁺.

Из первой диаграммы видно, что Fe(III) образует 5 координационных соединений различного состава, которые имеют отличающиеся друг от друга протяженность по шкале pH. Кривая 1 относится к аквакомплексу [Fe(H₂O)₆]³⁺, количество, которого резко уменьшается до pH 3. Первый комплекс состава [Fe^{III}(H₂CitOH)(H₂O)₅]²⁺ существует в интервале pH от 0,5 до 4,0. Максимальное его содержание составляет 48 %. Комплексные соединения [Fe^{III}(H₂CitOH)₂(H₂O)₄]⁺ и [Fe^{III}(HCitOH)(H₂O)₄]⁺ существуют в очень маленьком интервале pH от 1,0 до 3,0 и от 1,0 до 4,0, соответственно. Максимальная степень накопления этих комплексов, также, незначительна и составляет 30 и 24 %. Максимальные степени накопления 84,98 и 100 % приходятся на гетеровалентные комплексы [Fe^{III}Fe^{II}(CitOH)(H₂O)₉]²⁺ и

$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$. Области их существования, соответственно, 1,5-6,0 и 3,5-6,5.

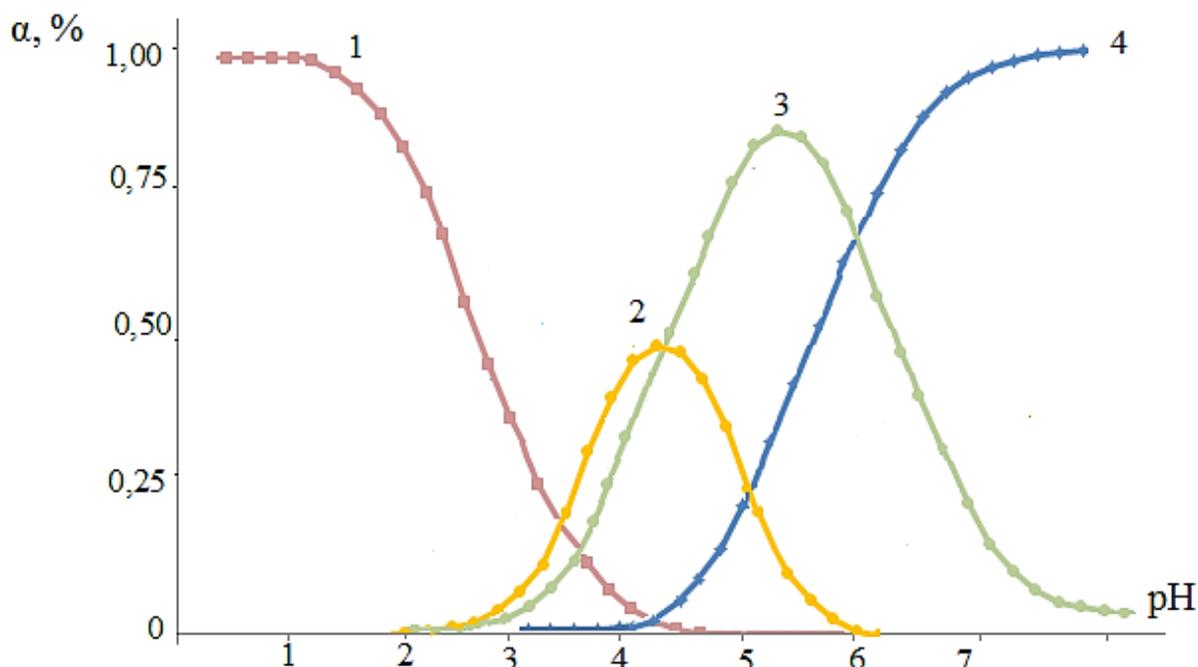


Рисунок 29. Графическая зависимость степени накопления комплексов Fe(II) от pH для водно-цитратных растворов Fe^{II} и Fe^{III} при T=298,15 К; C_{Fe²⁺/Fe³⁺}=1·10⁻³; C_{H₃Cit(OH)}=1·10⁻² и I=0,5; моль/л.

Кривые относятся: 1 – $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; 2 – $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$;
3 – $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$; 4 – $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$.

Рассмотрим диаграмму распределения комплексов Fe(II). Кривая 1 относится к аквакомплексу $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, количество которого резко уменьшается до pH 3. После pH 2,5 комплекс состава $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$ начинает формироваться и существует до pH 6,0. Максимальная его степень накопления составляет 50 %. Два комплекса состава $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$ и $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$ являются гетеровалентными по отношению к железу, поэтому они рассмотрены выше. Рассмотренные диаграммы наглядно показывают, что оба гетеровалентных комплекса имеют максимальную степень накопления (85, 100 %), а также наибольшую по

продолжительности по шкале рН область существования и доминирования (табл. 28).

Построенные диаграммы распределения комплексов имеют большую практическую значимость. Данные диаграммы распределения позволяют легко и быстро определить оптимальные условия выделения из раствора соединений, которые имеют максимальный практический выход.

Таблица 28. Максимальная степень накопления цитратных комплексов Fe^{II}, Fe^{III} и их рН при температуре 298,15 К;

$$C_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}=1 \cdot 10^{-3}; C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1 \cdot 10^{-2} I=0,5 \text{ моль/л}$$

№, п/п	Состав комплексов	Макс. степ. накопл., α, %	рН
1	[Fe ^{III} (H ₂ CitOH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	48,00	2,2
2	[Fe ^{III} (H ₂ CitOH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	24,00	1,8
3	[Fe ^{III} (HCitOH)(H ₂ O) ₄] ⁺	30,00	2,4
4	[Fe ^{II} (HCitOH)(H ₂ O) ₄] ⁰	50,00	4,4
5	[Fe ^{III} Fe ^{II} (CitOH)(H ₂ O) ₉] ²⁺	85,00	3,8
6	[Fe ^{III} Fe ^{II} (CitOH) ₂ (H ₂ O) ₆] ⁻	100,00	6,5
7	[Fe ^{II} Fe ^{III} (CitOH)(H ₂ O) ₉] ²⁺	85,00	5,2
8	[Fe ^{II} Fe ^{III} (CitOH) ₂ (H ₂ O) ₆] ⁻	100	7,2

3.5. Синтез гетеровалентного комплекса Fe(II) и Fe(III) с цитрат ионами и их исследование

Кристаллы и их применение способствуют развитию нескольких областей современной техники. Особенно востребованы те кристаллы, состав которых богат различными элементами и обладает большим количеством свойств. Монокристаллы SiO₂, фосфаты, различных типов гранат, кремнезем,

молибдат, селениды, галлаты и т.п. могут быть включены в качестве примеров таких соединений.

Большой научный интерес имеют в настоящее время гетеровалентные и гетероядерные комплексы переходных металлов с органическими многофункциональными лигандами, а также разработка методов их синтеза. Необходимо отметить, что физические и химические свойства этих соединений значительно отличаются. Особое внимание привлекают макрокристаллические соединения, которые эффективно используются как материалы для электроники, энергетики, промышленности, строительства и т.д.

Для получения кристаллов гетеровалентного комплекса Fe(II)-Fe(III) с лимонной кислотой готовим рабочий раствор сульфатов железа.

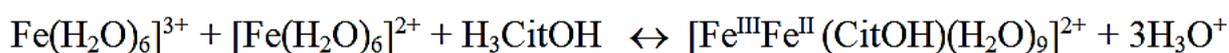


Затем, готовим 10 % раствор лимонной кислоты, куда малыми порциями постепенно, медленно при перемешивании добавляем смесь солей железа. Через реакционную смесь пропускаем газ аргон (азот). Смесь рабочего раствора при постоянной температуре выдерживаем до появления на поверхности раствора пленки.



После охлаждения реакционную смесь оставляем в холодном месте, до появления кристаллов. Кристаллы перед хранением промываем этиловым спиртом и водой.

Синтез гетеровалентного цитратного комплекса железа с учетом материального баланса протекает по следующей схеме:



Далее, полученные кристаллы были использованы для анализов и исследований. В начале проведен качественный анализ на содержание Fe (II) и Fe(III). Для этого использована известная методика с применением гексоцеаноферрата (феррита) калия [124-126]. Проведенные реакции показали, что раствор комплекса содержит ионы Fe(II) и Fe(III). Затем, проведен количественный анализ. Количественное содержание Fe(III) было определено гравиметрическим методом [127], когда катионы Fe^{3+} полностью осаждались в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (см. табл. 23). Методами перманганатометрии и дихроматометрии [87, 127-129] определено количественное содержание двухвалентного железа.

Согласно полученным данным в синтезированном гетеровалентном комплексе содержится по экспериментальным данным 16,42 % Fe(III) и 11,46 % Fe(II). Теоретическое значение этих величин составляет 18,38 и 13,93 %. Как видно из приведенных данных отклонение экспериментальных данных от теоретических составляет 2,49 и 2,47 % для Fe(III) и Fe(II), соответственно.

Таблица 29. Результаты элементного анализа комплекса

Вид анализов	Состав комплекса					
	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})]\cdot\text{SO}_4$					
	Содержание элементов, %					
	Fe(III)	Fe(II)	O	C	S	H
Теоретическое	13,93	13,93	43,78	17,09	7,96	1,99
Экспериментальное	16,42	11,46	39,65	18,56	5,63	0,80
% отклонение	2,49	2,47	4,13	1,47	2,33	1,19

Углерод, водород, азот, сера и кислород являются основными элементами окружающей среды и входят в состав координационных соединений, которые мы изучаем. При частичном высокотемпературном разложении твердое или жидкое вещество превращается в газообразную комбинацию. Газовая смесь очищается, разделяется на составляющие ее части и обнаруживается с помощью детекторов с эффективностью до 0,01 %.

Анализы по определению O, C, S, H проведены на ИК-фурье спектрометре «IRAffinity-1» японской фирмы Shimadzu (табл. 29). Из приведенных данных видно, что экспериментально найденные значения элементов O; C; S; H, соответственно, равны 39,65; 18,56; 5,63; 0,80 %, что в пределах ошибки опыта совпадает с теоретическими данными. Результаты содержания Fe(III) и Fe(II), элементного анализа O; C; S; H показывают, что синтезированные координационные соединения имеют следующий состав: $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})]\cdot\text{SO}_4$ и оно является гетеровалентным.

ГЛАВА IV. ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА С ЦИТРАТ-ИОНАМИ НА ПШЕНИЦЕ СОРТА ОРИЁН

Общеизвестно, что лимонная кислота проявляет высокую биологическую активность. Поэтому, с давних времен ее применяли в различных областях аграрной промышленности как стимулятор роста различных сельскохозяйственных растений [130-134]. Железо как микроэлемент является также биологически активным [135-137]. Если использовать координационное соединение Fe с лигандом 3-гидрокси-3-карбоксопентандиовая (лимонная) кислота, то можно наблюдать эффект синергизма при использовании ее водных растворов для корневой и внекорневой подкормки растений и семян. При этом, повышается энергия прорастания и всхожесть семян огромного количества культур, продуктивно и мощно развивается корневая система, значительно повышается урожай, его качество, возрастает биомасса растений [132-134].

Новейшие современные технологии возделывания сельскохозяйственных культур, в том числе и пшеницы, в Таджикистане имеет определенный уровень. Изреженность всхода семян является основной преградой в увеличении урожайности всех сортов пшеницы и улучшения качества зерна.

Новые технологии продолжают совершенствоваться. Среди имеющихся способов обработки семян наиболее перспективным является предпосевное замачивание в растворах биологически активных соединений, в том числе комплексов. Этим методом значительно улучшается водный, тепловой и воздушный режимы растений. При этом, параллельно, комплексно создаются более лучшие условия для развития и продуктивности растений. Конечный результат – повышение урожая и высокого качества зерна. Все перечисленное достигается с помощью использования координационных соединений для внекорневой, корневой подкормок и замачивания семян в разбавленных растворах комплексов

различного состава. В первую очередь повышается энергия прорастания и всхожесть семян, а также стимулируется продуктивность сельскохозяйственной культуры.

Нашей целью было – изучение физиологических и биологических свойств синтезированного нами гетеровалентного комплекса Fe^{III} и Fe^{II} с цитрат-ионами. Это комплексное соединение было нами применено для предпосевного замачивания семян пшеницы. Использовали сорт «ОРИЁН». Опыты проводили в лабораторных условиях [133, 134] согласно имеющиеся ГОСТам: 21720.43-76 21920.2-67. Кроме того, при проведении испытаний воспользовались некоторыми методиками, приведенными в работе [130].

Перед началом опытов необходимо было выявить оптимальные концентрации комплекса для предпосевной замочки семян. Предварительно очищенные семена по 100 штук в повторности увлажнялись 3,0-3,5 часа в водных растворах исследуемого комплекса следующих концентраций: 0,10; 0,05; 0,005 %. Чистой дистиллированной водой увлажнялись семена контрольного варианта. Как прототип (вариант 2) применялся 0,002 % раствор известного стимулятора - лимонной кислоты [133, 134]. Необходимо, отметить, что эта кислота используются в сельском хозяйстве как агростимулятор для повышения посевных качеств семян различных культур. Все опыты проведены при постоянной температуре 25 °С и четырехкратной повторности. Семена в чашках Петри проращивались в термостате. Их всхожесть вычислялось трое суток от начала опыта (табл. 30).

Таблица 30. Всхожесть семян пшеницы сорта «ОРИЁН» при различных концентрациях гетеровалентного комплекса железа с цитрат-ионами и лимонной кислоты

№, п/п	Варианты, % конц. препарат.	Всхожесть, %					
		Повторности					
		1	2	3	4	Среднее	Отклонение

							от контроля
1	Контрольный вариант (H ₂ O)	72,0	74,0	75,0	76,0	74,25	-
2	H ₃ Cit(OH) 0,002	68,0	69,0	71,0	70,0	69,50	4,75
3	[Fe ^{II} Fe ^{III} CitOH] ²⁺ 0,10	81,0	83,0	85,0	86,0	83,75	9,50
4	[Fe ^{II} Fe ^{III} CitOH] ²⁺ 0,05	90,0	88,0	89,0	87,0	88,50	14,25
5	[Fe ^{II} Fe ^{III} CitOH] ²⁺ 0,005	81,0	82,0	80,0	81,0	81,00	6,75

На третьи сутки после начала эксперимента была определена всхожесть семян (%) по всем вариантам. Всхожесть семян - это их способность за определенный срок (трое суток) давать нормальные проростки. Данные по всхожести пшеницы сорта «ОРИЁН» представлены в таблице 30. Как и в предыдущем случае, наиболее эффективным для повышения всхожести семян пшеницы оказался раствор [Fe^{II}Fe^{III}CitOH]²⁺ концентрации 0,05 %. В данном варианте отклонение от контроля максимально и составляет 14,25 %.

Из таблицы 30 видно, что всхожесть семян опытных вариантов отличается от контроля на 14,25 %, разница с прототипом составляет 9,50 %. По полученным результатам можно сделать вывод, что замочка семян перед севом в 0,05 % растворе комплекса [Fe^{II}Fe^{III}CitOH]²⁺ является одним из новых агротехнических приемов повышения посевного качества семян пшениц.

Гетеровалентный чисто цитратный комплекс [Fe^{II}Fe^{III}CitOH]²⁺ железа влияет на длину корней и проростков пшеницы сорта «ОРИЁН» положительно. Причем, если лимонная кислота влияет на длину проростков и корней на 9,8 и 12,8 % соответственно, то гетеровалентный комплекс повышает указанные показатели на 48,8 и 31,0 % (табл. 31, 32).

Таблица 31. Влияние чисто цитратного гетеровалентного комплекса на длину корней и проростков пшеницы сорта «ОРИЁН»

№, п/п	Варианты, % концен. препарат.	Длина			
		Проростков		Корней	
		мм	%	мм	%
1	Контрольный вариант (H ₂ O)	14,3	100,0	11,7	100,0
2	H ₃ Cit(OH) 0,002	15,7	109,8	13,2	112,8
3	[Fe ^{II} Fe ^{III} CitOH] ²⁺ 0,05	21,3	148,9	15,3	131,0

Таблица 32. Влияние чисто цитратного гетеровалентного комплекса железа и лимонной кислоты на вес корней и проростки пшеницы сорта «ОРИЁН»

№, п/п	Варианты, % концен. препарат.	Вес			
		Проростков		Корней	
		мг	%	мг	%
1	Контрольный вариант (H ₂ O)	1,14	100,0	1,06	100,0
2	H ₃ Cit(OH) 0,002	1,45	127,2	1,45	136,8
3	[Fe ^{II} Fe ^{III} CitOH] ²⁺ 0,05	1,55	136,0	1,56	147,2

Следует отметить, что прототип, лимонная кислота, а также предложенное комплексное соединение значительно повышают вес (массу) проростков (127,2 и 136,0 соответственно) и корней (136,8 и 147,2 соответственно). Такие данные будут основой повышенного урожая пшеницы и высокого качества зерна.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы процессы электролитической диссоциации трех карбоксильных групп лимонной кислоты методом рН–метрии. Эксперименты проведены при стандартной температуре 298,15 К. Ионная сила рабочих растворов равнялась 0,1 моль/л. Найдены величины констант диссоциации лимонной кислоты по трем ступеням: pK_1 , pK_2 и pK_3 и трех концентраций 0,01; 0,02 и 0,03 моль/л. Построены диаграммы распределения всех ее ионизированных форм для изученных концентраций [А-1].
2. Впервые в интервале ионных сил 0,1÷1,0 моль/л и температуре 298,15 К методом окислительного потенциала изучены процессы формирования цитратных комплексов железа(III) и железа(II). Показано, что комплексы состава $[Fe^{III}(H_2CitOH)(H_2O)_5]^{2+}$, $[Fe^{III}(H_2CitOH)_2(H_2O)_4]^+$, $[Fe^{III}(HCitOH)(H_2O)_4]^+$, $[Fe^{III}Fe^{II}(CitOH)(H_2O)_9]^{2+}$, $[Fe^{III}Fe^{II}(CitOH)_2(H_2O)_6]^-$, $[Fe^{II}(HCitOH)(H_2O)_4]^0$, $[Fe^{II}Fe^{III}(CitOH)(H_2O)_9]^{2+}$, $[Fe^{II}Fe^{III}(CitOH)_2(H_2O)_6]^-$ формируются в области рН от 1,2 до 7,5 [А-2, А-6, А-7, А-9, А-10].
3. Выявлены впервые закономерности рН начала формирования комплексов Fe(II), Fe(III) и их гетеровалентных координационных соединений от ионной силы рабочего раствора, выведены уравнения зависимости и определены их коэффициенты, а также достоверность экспериментальных результатов [А-3, А-12, А-14].
4. Методом химического синтеза из сульфатных солей Fe(II), Fe(III) и лимонной кислоты получены кристаллы гетеровалентного комплекса $[Fe^{III}Fe^{II}(CitOH)] \cdot SO_4$, исследованы их элементный состав. Экспериментально найденные значения элементов O; C; S; H, соответственно, равны 39,65; 18,56; 5,63; 0,80 %, что в пределах ошибки опыта совпадает с теоретическими данными. Результаты содержания Fe(III) и Fe(II), элементного анализа O; C; S; H показывают, что синтезированные координационные соединения имеют следующий

состав: $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})]\cdot\text{SO}_4$ и оно является гетеровалентным [А-11, А-12].

5. В лабораторных условиях изучена всхожесть семян пшеницы сорта «ОРИЁН» в результате их замачивания в 0,05 % растворе гетеровалентного цитратного комплекса железа. Установлено, что при этом, на 48,8 и 31,0 % повысилась длина проростков и корней. Вес проростков увеличился на 36,0 %, а корней на 47,2 %. По полученным результатам синтезированный комплекс рекомендуется для повышения посевных качеств семян пшеницы как эффективный агротехнологический прием [А-4].

Возможные области практического использования данных диссертационной работы

Лимонная кислота, Fe^{II} и Fe^{III} являются биостимулятором и «металлом жизни» соответственно. Комплексные соединения железа являются биологически и можно применять в фармакологии (как основу для лечебных препаратов), медицине (доноры жизненно важных микроэлементов и биологически активных лиганд), косметологии (для омоложения и очистки кожи), а также в сельском хозяйстве (биостимуляторы, микродобавки к кормам животных и птиц). Наиболее устойчивые гетеровалентные комплексы железа с цитрат-ионами можно использовать для адресной доставки лекарств. Моделирование процессов комплексообразования, рассмотренные в работе совместно с предложенными алгоритмами и современным компьютерным обеспечением можно использовать в системах с другими подобными металлами и лигандами различного состава. Полученные в работе термодинамические характеристики могут быть применены для разработки оптимальных условий выделения из раствора комплексов в твердом виде, выявления условий направленного синтеза биостимуляторов. Установленные зависимости и рассчитанные константы дополняют справочными данными для осуществления различных физико-химических расчетов другим исследователями различного профиля в подобных системах.

Список использованной литературы

1. Травень, В.Ф. Органическая химия: учебник для вузов: В 2 т. / В.Ф. Травень. – М.: Академкнига, Т. 1, 2008. – 727 с.
2. Петров, А.А. Органическая химия: учебник / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко. – СПб.: Иван Федоров, 2002. – 624 с.
3. Ким, А.М. Органическая химия: учебник / А.М. Ким. – Новосибирск: Сибирское университетское, 2002. – 680 с.
4. Петров, А.А. Органическая химия: учебник для вузов / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко; Под ред. М. Д. Стадничук. – М.: Альянс, 2012. – 624 с.
5. Травень, В.Ф. Органическая химия. В 3-х томах: учебное пособие для вузов / В. Ф. Травень. – М.: БИНОМ ЛЗ, 2013. – 517 с.
6. Elbagermi, M.A. Raman spectroscopic and potentiometric studies of acidity level and dissociation of citric acid in aqueous solution / M.A. Elbagermi, A.I. Alajtal, H.G.M. Edwards, G.H. Azimi, K.D. Verma and I. J. Scowen // Journal of Applied Chemical Science International. – 2015. – 2(1). – pp. 1–11.
7. Begum, N.F. Exploring pKa of Peroxycitric Acid Coexisting with Citric Acid in Aqueous Solution with Voltmmetric, Potentiometric and Chromatographic Approaches / Begum Nadira Ferdousi, Md. Mominul Islam, Takeyoshi Okajima and Takeo Ohsaka // International Journal Electrochem. Sci., 11. – 2016. – pp. 6215 – 6228, doi: 10.20964/2016.07.30.
8. Шелудько О.Н. Математическая модель равновесия лимонной кислоты в растворах и ее экспериментальная проверка / О.Н. Шелудько, Н.К. Стришков, Т.В. Гузик, А.И. Сухачёва // Известия ВУЗов. Пищевая технология. – 2015. – № 1. – С. 22–25.
9. Тюкавкина, Н.А. Биоорганическая химия / Н.А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков. – М.: Дрофа, 2005. – 544 с.
10. Тюкавкина, Н.А. Биоорганическая химия / Н.А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков. – М.: Медицина, 1985. – 472 с.

11. Костров, С.В. Изучение биологической активности комплексных соединений металлов с некоторыми антимикробными средствами. / С.В. Костров [и др.] // Курский научно-практический вестник «Человек и его здоровье». – 2007. – № 4. – С. 5–11.
12. Костров, С.В. Изучение биологической активности некоторых комплексных соединений металлов / С.В. Костров [и др.] // Научно-практический журнал «Врач+аспирант». – 2010. № 3.1 (40). – С. 129–137.
13. Васильев, А.Е. Лекарственные формы нового поколения - системы доставки лекарственных веществ / А. Е. Васильев. – М.: Новая аптека, 2002. – № 7. – С. 67–70.
14. 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.
15. Наприенко, Е.Н. Взаимодействие железа (III) с лигандами пиразолонового ряда. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04 – Томск, 2001. – 18 с.
16. Перова, Е.В. Окисление комплекса хлорида железа(II) с 3,5-диметилпиразолом кислородом воздуха в ацетонитриле и дибензиловом эфире. / Е.В. Перова, С.Е. Нефедов, Д.Г. Чихичин, Г.Л. Камалов // Журн. неорг. химии. – 2009. – Т. 54. – № 12. – С. 2018–2028.
17. Иванов, А.В. Гетерополиядерные комплексы золота(III)–железа(III) состава $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CNR}_2\}_2][\text{FeCl}_4])_n$ (R=C₄H₉, изо-C₄H₉): хемосорбционный синтез, супрамолекулярная самоорганизация и термическое поведение / А. В. Иванов, О. В. Лосева, Т. А. Родина, А. В. Герасименко, Е. В. Новикова // Журн. неорг. химии. – 2016. – Т. 42, № 2. – С. 91–102.
18. Лавренова, Л.Г. Моно- и разнолигандные комплексы железа(II) с трис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном / Л.Г. Лавренова, А.Д.

- Стрекалова, А.И. Смоленцев [и др.] // Журн. коор. химии. – 2016. – Т. 42. – № 11. – С. 675–682.
19. Луценко, И.А. Новый подход к синтезу полиядерных гетерометаллических пивалатов с атомами железа и марганца / И. А. Луценко, М.А. Кискин, В. К. Имшенник [и др.] // Журн. коор. химии. - 2017, Т. 43, № 6, С. 323–329.
20. Шакирова, О.Г. Синтез и магнитные свойства комплексов клзоборатов железа(II) с трис(3,5диметилпиразол1ил) метаном / О.Г. Шакирова, Л. Г. Лавренова, А. С. Богомяков [и др.] // Журн. неорг. химии. – 2015. – Т. 60. – № 7. – С. 869–872.
21. Шаповалов, С.С. Станниленовые комплексы марганца, железа и платины / С.С. Шаповалов, А.А. Пасынский, Ю.В. Торубаев [и др.] Журн. коорд. химии. – 2014. – Т. 40. – № 3. – С. 131–137.
22. Рахимова, М.М. Аспарагинатные координационные соединения железа, модели процессов их образования / М.М. Рахимова, Т.М. Нурматов, Н.З. Юсупов [и др.] // Журн. коор. химии. – 2013. – Т. 39. – № 10. – С. 636–640.
23. Davlatshoeva, J.A. Processes of complex formation in an Fe(II)-Fe(III)-H₂Sal-C₂H₅OH-H₂O System / J.A. Davlatshoeva, M. Rakhimova, G.B. Eshova, F. Miraminzoda // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2023. –V. 97. – N. 3. – pp. 48–54.
24. Соколовский, А.Е. Гидроксокомплексообразование в системе Fe³⁺–Co²⁺–NO³⁻–H₂O / А.Е. Соколовский // Труды БГТУ. Сер. 2, Химия и технология неорганических веществ. – 2021. – № 1 (241). – С. 35–39.
25. Санина, Н.А. Синтез, строение и NO-донорная активность парамагнитного комплекса [Fe₂(SC₃H₅N₂)₂(NO)₄] как модели нитрозильных [2Fe-2S] белков // Н.А. Санина, Т.Н. Руднева, С.М. Алдошин [и др.] / Изв. АН. Сер. хим. – 2007. – № 1. – С. 28–34.
26. Граждан, К.В. Комплексообразование железа(III) с никотинамидом в водных растворах диметилсульфоксида / К.В. Граждан, Г.А. Гамов, С.

- В. Душина, В.А. Шарнин // Жур. коор. химии. – 2009. – Т. 35. – № 12. – С. 925–928.
27. Корнев В.И. Гомолигандные координационные соединения ртути(II) с некоторыми моноаминными комплексонами и лимонной кислотой в водном растворе / В.И. Корнев, А.А. Кардапольцев // Бутлеровские сообщения. – 2006. – Т. 9. – № 4. – С. 68–72.
28. Hedwig, G.R. Complex formation of nickel (II) ions with citric acid in aqueous solution: A Potentiometric and spectroscopic study / G.R. Hedwig J.R. Liddle Roger D. Reeves // Australian Journal of Chemistry. – 1980. – 33(8). – pp. 1685–1693.
29. Корнев, В.И. Смешанолигандные соединения ртути(II) с аспарагиновой, винной и лимонной кислотами / В.И. Корнев, А.А. Кардапольцев // Журн. коор. химия. – 2008. – Т. 34. – С. 915–920.
30. Linden, W.E. Van Der Formation constants of mercury(II) with some buffer/masking agents and the formation of mixed-ligand complexes W.E. Van Der Linden, C. Beers // Talanta. – 1975. – V. 22. – № 1. – pp. 89–92.
31. Кардапольцев, А.А. Комплексные соединения ртути (II) с гидроксипропилиминодиуксусной, нитрилотриуксусной и лимонной кислотами в водном растворе / А.А. Кардапольцев, В.И. Корнев // Вест. Удмурт. ун-та. Сер. химия. – 2004. – № 9. – С. 75-81.
32. Канте, С.А. Комплексные соединения меди (II) с лимонной кислотой и гистидином: автореф. дисс. ... канд. хим. наук. 02.00.01 / С.А. Канте. – М.: – 2000. – 21 с.
33. Шабданова, Э.А. Концентрационное распределение сурьмасодержащих компонентов и частиц в растворах оксикарбоновых кислот Автореф. дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Э.А. Шабданова. – Бишкек: – 2018. – 21 с.
34. Wang, L. Photoproduction and determination of hydroxyl radicals in aqueous solutions of Fe(III)–tartrate (citr) complexes: a quantitative

- assessment / L. Wang, C. Zhang, F. Wu [et al.] // J. of Coord. Chem. – 2006. – V. 59. – № 7. – pp. 803–813.
35. Сейфуллина, И.И. Синтез, термическая устойчивость, структура бис(цитрато)германатов: $[\text{Co}(\text{Phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{Phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (H_4Cit =лимонная кислота, Phen =1,10фенантролин) / И.И. Сейфуллина, Е.Э. Марцинко, Е.А. Чебаненко [и др.] // Журн. коор. химии. – 2017. – Т. 43. – № 8. – С. 476–481.
36. Sui-Jun Liu. Five new Mn(II)/Co(II) coordination polymers constructed from flexible multicarboxylate ligands with varying magnetic properties / Sui-Jun Liu, Yong-Fei Zeng, Xin Hu [et al.] // J. Solid State Chem. – 2013. – V. 204. – pp. 197-204.
37. Jing, S. Hydrothermal synthesis and characterization of two coordination polymers of flexible acid and lead: $[\text{Pb}-6(\text{H}_2\text{O})(2)(\text{cit})(4)] \text{ center dot } 3\text{H}(2)\text{O}$ and $\text{Pb}(\text{tar})(\text{H}_2\text{O})(2)$ / S. Jing, X. Jia-Ning, Z. Ping et al. // Chemical Journal of Chinese Universities -Chinese Edition. – 2007. – V. 28. – № 9. – P. 1617.
38. Wei-Chen L. Effects of phosphorus deficiency on the absorption of mineral nutrients, photosynthetic system performance and antioxidant metabolism in *Citrus grandis* / L. Wei-Chen, G. Wei-Gang, W. Li-Hua // Chin. J. Struct. Chem. – 2014. – V. 33. – № 4. – P. 591.
39. Che, P. Hydrothermal synthesis and crystal structure of a new two-dimensional zinc citrate complex P. Che, D. Fang, D. Zhang [et al.] // J. Coord. Chem. – 2005. – V. 58. – № 17. – pp. 1581–1588.
40. Сейфуллина, И.И. Бисцитратогерманатные комплексы с органическими катионами. Кристаллическая структура $(\text{HNic})(2)[\text{Ge}(\text{HCit})(2)] \cdot 3\text{H}(2)\text{O}$ / И.И. Сейфуллина, А.Г. Песарогло, Л.Х. Миначева [и др.] // Журн. неор. химии. – 2006. – Т. 51. – № 12. – С. 2010–2017.
41. Сейфуллина, И.И. Бисхелаты Ge(IV) с пиридилоилгидразонами 2-гидроксиафтаальдегида. кристаллическая и молекулярная структура комплекса с изоникотиноилгидразоном $(\text{H}_2\text{Inf}) - [\text{Ge}(\text{Inf} \cdot \text{HCl})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

- И.И.Сейфуллина, Н.В. Шматкова, О.В. Шишкин [и др.] // Журн. неор. химии. – 2007. – Т. 2. № 4. – С. 542–549
42. Yang, Y. Synthesis and crystal structure of a green photoluminescent 1D cobalt(II) coordination polymer constructed from 2,2'-bibenzimidazole / Y. Yang, L. Yan, T. X. Li [et al.] // Z. Naturforsch. B. – 2011. V. 66(9). – PP. 889–893 ISSN: 0932-0776.
43. Atria A.M. A polymeric cobalt(II) complex derived from citric acid (H₄cit) and 2,6-diaminopurine (dap): {[Co₄(cit)₂(dap)₄(H₂O)₄]·6.35H₂O}_n / A.M. Atria, J. Parada, M.T. Garland [et al.] // Acta Cryst. C. – 2013. – V. 69. – pp. 212-215.
44. Willey, G.R. Ge(IV)–citrate complex formation: synthesis and structural characterisation of GeCl₄(bipy) and GeCl(bipy)(Hcit) (bipy=2,2'-bipyridine, H₄ cit=citric acid). / G.R. Willey, U. Somasunderam, D.R. Aris, W. Errington // Inorganica Chimica Acta. – 2001. – V. 315. – pp. 191-195.
45. Ting, Z. Synthesis crystal Structure and properties of a novel nickel citrate Ni (H (2) cit)(phen)(H₂O) center dot 3H(2)O (H (4) cit=Citrate Acid, phen= 1, 10-Phenanthroline) / Z. Ting, J.W. Yong, L. Zhang // Chinese journal of structural chemistry. – 2011. – V. 30. – №. 4. – pp. 587–591.
46. Chen, D. The pH-dependent binding of zinc citrate to bipy/phen (bipy = 2,2'-bipyridine, phen = 1,10-phenanthroline) / D. Chen, Y. Wang, Z. Lin [et al.] // J. Mol. Struct. – 2010. – V. 966. – P. 59.
47. Can, C.Y. Asymmetric dinuclear hydroxyl and ethoxyl citrato dioxovanadates(V) / C.-Y. Chen, Z.-H. Zhou, S.-Y. Mao [et al.] // J. Coord. Chem. – 2007. – V. 60. – № 13. – P. 1419.
48. Марцинко, Е.Э. Бис(цитрато)германаты двухвалентных 3d-металлов (Fe, Co, Ni, Cu, Zn). кристаллическая и молекулярная структура [Fe(H₂O)₆][Ge(HCit)₂] · 4H₂O / Е.Э. Марцинко, Л.Х. Миначева, А.Г. Песарогло [и др.] // Журн. неор. химии. – 2011. – Т. 56. – № 8. – С. 1313–1319

49. Марцинко, Е.Э. Условия образования гетерометаллических комплексов в системах GeCl_4 (SnCl_4)-лимонная кислота- $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-H}_2\text{O}$. Кристаллическая и молекулярная структура $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{Hcit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{MG}, \text{MN}, \text{CO}, \text{CU}, \text{ZN}$) И $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SN}(\text{Hcit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{MG}, \text{CO}, \text{NI}$) / Е.Э. Марцинко, Л.Х. Миначева, Е.А. Чебаненко [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2013. – Т. 58. – № 5. – С. 588.
50. Sheldrick, G.M. Shelxt – Integrating space group determination and structure solution / G.M. Sheldrick // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71.
51. Айсувакова, О.П. Изучение образования цитратов циркония(IV) в водных растворах / О.П. Айсувакова, С.Г. Безрядин, В.В. Чевела [и др.] // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 50. № 6. – С. 104–111.
52. Чевела, В.В. Цитраты циркония(IV) в водных растворах / Чевела В.В., С.Г. Безрядин, В.Ю. Иванова [и др.] // Ученые записки Казанского университета. Серия Естественные науки. – 2010. – Т. 152. № 4. – С. 251–254.
53. Мухамедьярова, Л.И. Состав, структура и устойчивость цитратов циркония(IV) в водных растворах / Л.И. Мухамедьярова, С.Г. Безрядин, В.В. Чевела [и др.] // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2010. – Т. 118. – № 12. – С. 22–26.
54. Walther, C. Investigation of polynuclear Zr (IV) hydroxide complexes by nanoelectrospray mass-spectrometry combined with XAFS / C. Walther, J. Rothe, M. Fuss [и др.] // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2007. – Vol. 388. – No. 2. – pp. 409–431.
55. Чевела, В.В. Цитраты галлия (III) / В.В. Чевела, В.Ю. Иванова, Ю.И. Сальников [и др.] // Ученые записки Казанского университета. Серия Естественные науки. – 2010. – Т. 152. – № 1. – С. 60–70.
56. Bezryadin, S.G. Titanium(IV) citrates in aqueous-chloride solutions / S.G. Bezryadin, V.V. Chevela, O.P. Ajsuvakova [et al.] // Butlerov Communications. – 2013. – Vol. 35. – No. 8. – pp. 59–66.

57. Канажевский, В.В. Изменение локального окружения циркония при замещении лигандов в растворах / В.В. Канажевский, В.П. Шмачкова, Н.С. Коцаренко [и др.] Журн. структур. химии. – 2006. – Т. 47. – № 5. – С. 874–881.
58. Айсувакова, О.П. Комплексообразование в системе $Zr(SO_4)_2$ – лимонная кислота по данным рН-метрии / О.П. Айсувакова, Е.И. Глушихина, С.Г. Безряди // Современная химия: Успехи и достижения: материалы I Межд. науч. конф. Санкт-Петербург. – 2015. – С. 42–49.
59. Балаян, Т.В. Определение состава и устойчивости цитратных комплексов молибдена (VI) / Т.В. Балаян, Э.Е. Капанцян, Г.М. Зейтагян [и др.] // Ученые записки ЕГУ (естеств. науки), 2008, Т. 2. - С. 80-84.
60. Зеленина, О.Ю. Взаимодействие иона Ni^{2+} с лимонной кислотой в водном растворе / О.Ю. Зеленин // Журн. коор. химии. – 2007. – Т. 33. – № 5. – С. 355–359.
61. Керейчук, А.С. Исследование комплексообразования железа(III) с лимонной кислотой в кислых средах / А.С. Керейчук // Журн. неор. химии. – 1971. – Т. 16, № 9. – С. 2523–2528.
62. Kornev, V.I. Heteroligand mercury(II) complexes with aspartic, tartaric, and citric acids / V.I. Kornev, A.A. Kardapol'tsev // Russ J. Coord Chem. – 2008. – V. 34. – pp. 896–900.
63. Anderegg, G. Die Komplexbildungsentenz des dreiwertigen Antimons in wässriger Lösung / G. Anderegg, S. Malik // Helvetica Chimica Acta. – 1970. – V. 53. – №. 62. – pp. 577–600.
64. Иванова, В.Ю. Изучение реакций комплексообразования в системе эрбий(III) – лимонная кислота в водном растворе / В.Ю. Иванова, В.В. Чевела, Ю.В. Ефремова [и др.] // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 35. – № 8. – С. 116–125.
65. Балаян, Т.В. Определение состава и устойчивости цитратных комплексов молибдена (VI) // Т.В. Балаян, Э.Е. Капанцян, Г.М. Зейтагян [и др.] // Ученые записки ЕГУ. – 2008. – № 2. – С. 74–79.

66. King, M.D. Importance of Accurate Spectral Simulations for the Analysis of Terahertz Spectra: Citric Acid Anhydrate and Monohydrate / M.D. King, E.A. Davis, T.M. Smith [et al.] // *J. Phys. Chem.* – 2011. – V. 115. – P. 11039–11044.
67. Никольский, Б.П. Оксредметрия / Б.П. Никольский, В.В. Пальчевский, А.А. Пендин, Х. М. Якубов. – Л.: Химия, 1975. – 304 с.
68. Якубов, Х.М. Применение оксредметрии в комплексообразовании / Х.М. Якубов. – Душанбе: Дониш, 1966. – 119 с.
69. Захарьевский, М.С. Оксредметрия / М.С. Захарьевский. – Л.: Химия, 1968. – 327 с.
70. Юсупов З.Н. Применение оксредметрии к изучению гетеровалентного и гетероядерного комплексообразования / З.Н. Юсупов // Сб. науч. тр. «Координационные соединения и аспекты их применения». – Душанбе: Сино, 1996. – С. 5–14.
71. Юсуфов, З.Н. Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах: Монография / З.Н. Юсуфов, М.М. Рахимова. – Душанбе: Сино, 2013. – 312 с.
72. Эшова, Г.Б. Процессы образования комплексов в гомогенной окислительно-восстановительной системе Fe(II)-Fe(III)-аминоуксусная кислота-вода / Г.Б. Эшова, М.Т. Жоробекова, Ф. Мираминзода, М. Рахимова // Международная научно-практическая конференция на тему «Интеграция теории, образования и науки с прикладной медицины», ОшГУ, Ч. 2. – 2023. - С. 287–290.
73. Davlatshoeva, J.A. Processes of formation of glycinate complexes of iron (II) and iron (III) under various ionic forces of solution / J.A. Davlatshoeva, G.B. Eshova, M.M. Rahimova [et al.] // *American Journal of Chemistry.* – 2017. – 7(2). – pp 58–65.
74. Рахимова, М. Теоретические основы метода окислительного потенциала Кларка-Никольского / М. Рахимова, Э.Ф. Файзуллоев,

- Дж.А. Давлатшоева, А.С. Маметова. Учебник по физической химии. ТНУ и ОшГУ. – Душанбе: Эр-граф, 2020. – 312 с.
75. Эшова, Г.Б. Оксредметрическое определение состава и устойчивости координационных соединений в гомогенных системах (методическое пособие) / Г.Б. Эшова, М. Рахимова, Дж.А. Давлатшоева, М.Б. Жоробекова. – Душанбе: Эр-граф, 2021. – 67 с.
76. Давлатшоева, Дж.А. Ҳисоби функсияҳои оксидонӣ дар системаи $\text{Cu}(\text{Hg})\text{-Cu}(\text{II})\text{-кислотаи аскорбинат-об}$ дар қувваи ионии 0,1 мол/л / Дж.А. Давлатшоева, М. Рахимова, Г.Б. Эшова, Ф. Мираминзода / Республиканская научно-практическая конференция на тему «Использование современных методов обучения в образовательных учреждениях: Проблемы и перспективы». - Душанбе, 2023. – С. 329–335.
77. Rakhimova, M. Oxidimetric study of complex formation in the $\text{Fe}(\text{II})\text{-Fe}(\text{III})\text{-CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O}$ system / M. Rakhimova, Dzh.A. Davlatshoeva, Sh.S. Emomadova [et al.] // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2022. – Vol. 96. – No. 12. – pp. 2621–2626.
78. Zhorobekova, M. Study of heteronuclear complexation in $\text{Fe}(\text{II})\text{-Fe}(\text{III})\text{-Mn}(\text{II})\text{-CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O}$ system / M. Zhorobekova, A. Mametova, F.Miraminzoda // E3S Web of Conferences. – 2023. – 401. – 04064 CONMECHYDRO–2023.
79. Эшова, Г.Б. Процессы комплексообразования железа (II) и железа (III) с аланином / Г.Б. Эшова, Дж.А. Давлатшоева, М. Рахимова, Ф. Мираминзода, М.А. Тоирзода // Конференция чумхуриявии илмию амалӣ дар мавзӯи “Саҳми усулҳои замонавии таҳлил дар рушди илм ва истеҳсолот”. Душанбе: 2022. – С. 81–86.
80. Образование гидроксильных комплексов $\text{Fe}(\text{II})$ в водных растворах / Г.Б. Эшова, М. Рахимова, Дж.А. Давлатшоева, Ф. Мираминзода // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. – 2024. – № 2. – С. 144–152.

81. Кольтгоф, И.М. Объемный анализ / И.М. Кольтгоф, Р. Бельгер, В.А. Стенгер, Дж. Матсуяма. – М.: Госхимиздат, 1961. – Т. 3. – 840 с.
82. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Г. Шарло пер. с франц. Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1965. – 930 с.
83. Сусленникова, В.М. Руководство к приготовлению титрованных растворов / В.М. Сусленникова, Е.К. Киселева. – Л.: Химия, 1968. – 144 с.
84. Коростелев, П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ / П. П. Коростелев. – М.: АН СССР, 1962. – 311с.
85. Волков, А.И. Большой химический справочник / А.И. Волков, И.М. Жарский. – Минск: Белорусский Дом печати, 2003. – 38 с.
86. Пршибил, Р. Комплексоны в химическом анализе / Р. Пршибил пер. с чешского под ред. Ю.Ю. Лурье. – М.: ИЛ, 1960. – С. 383–386.
87. Заворотный, В.Л. Методическое руководство к лабораторным работам по аналитической химии. Титриметрический анализ / В.Л. Заворотный, Н.А. Калачева. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2007. – 44 с.
88. Добрынина, Н.А. Биокоординационная химия. Метод рН-метрического титрования в изучении комплексообразования биометаллов с биолигандами // Журн. коор. химии. – 1992. – Т. 18. – № 7. – С. 760–767.
89. Алакаева, Л.А. Потенциометрические методы исследования комплексных соединений / Л.А. Алакаева. – Нальчик: Кабардино-Балкарский государственный университет. – 2003. – 39 с.
90. Захарова, Э.А. Определение общей кислотности и содержания лимонной кислоты в винах потенциометрическим методом / Э.А. Захарова, М.Л. Москалева, Ю.А. Акенеев [и др.] // Журн. анал. химии. – 2011. – Т. 66. – № 9. – С. 964–969.
91. Кузнкцова, В.В. Определение рН / В.В. Кузнкцова // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – Т. 7(4). – С. 44–51.

92. Булатов, А.В. Методические указания к практикуму «Химические методы анализа»: учебное пособие / А.В. Булатов, А.Е. Зеймаль, Д.Н. Николаева [и др.]. – СПб.: ВВМ, 2010. – 54 с.
93. Альберт, А. Константы ионизации кислот и оснований / А. Альберт, Е. Сержант // – М. – Л.: Химия, 1964. – 380 с.
94. Аристов, И.В. Математическая обработка физико-химического эксперимента: Практикум. / И.В. Аристов, О.В. Бобрешова. – Воронеж: ВГУ, 2004. – 15 с.
95. Зайдель, А.Н. Ошибки измерений физических величин / А.Н. Зайдель. – Л.: Наука, 1974. – 106 с.
96. Вершинин, В.И. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента / В.И. Вершинин, Н.В. Перцев. – Омск: ОмГУ, 2005. – 216 с.
97. Роганов, В.Р. Обработка экспериментальных данных / В.Р. Роганов, С. М. Роганова, М. Е. Новосельцева. – Пенза: Пенз. ГУ, 2007. – 171 с.
98. Спиридонов, В.П. Математическая обработка физико-химических данных. / В.П. Спиридонов, А. А. Лопаткин. – М.: МГУ, 1970. – С. 204 - 212.
99. Неёлова, О.В. Комплексные соединения и их роль в медицине / О.В. Неёлова, Д.Т. Бокиева // Международный студенческий научный вестник. – 2016. – № 3. – С. 3–5.
100. Буков, Н.Н. Координационная химия d - и f - элементов с полидентатными лигандами. Синтез, строение и свойства: автореф. дисс. ... доктора химических наук: 02.00 01 / Н.Н. Буков. – Краснодар, 2007. – 31 с.
101. Косицына, А.С. Теория химико-технологических процессов органического синтеза. Определение констант ионизации органических соединений и констант скорости химических реакций: учеб. пособие / А.С. Косицына, П.О. Краснов, А. А. Кукушкин, М.С. Товбис. – СибГУ им. М.Ф. Решетнева. – Красноярск, 2018. – 80 с.

102. Хилько, С.Л. Потенциометрическое титрование гуминовых кислот / С. Л. Хилько, А. И. Ковтун, В.И. Рыбаченко // Химия твердого топлива. – 2011. – № 5. – С. 50–62.
103. Schwoebel, S.D. Stabilization of the computation of stability constants and species distributions from titration curves / S.D. Schwoebel, D. Höhlich, T. Mehner, T. Lampke // *Computation* 2021. – V. 9. – P. 55.
104. Марьянов, Б.М. Расчеты ионных равновесий: пособие по аналитической химии / Б.М. Марьянов. – Томск: ТГУ, 2006. – 152 с.
105. Бугаевский, А.А. Методы расчета равновесного состава в системах с произвольным количеством реакций: Математика в химической термодинамике / А.А. Бугаевский, Г.П. Мухина. – Новосибирск: НГУ, 1980. – 20 с.
106. Уокенбах, Д. Формулы в Excel 2013. / Д.М. Уокенбах. – Диалектика, 2019. – 720 с.
107. Мак, Ф.П. Формулы и функции в Microsoft Office Excel 2007 / Мак Федрис Пол. – Вильямс, 2008. – 640 с.
108. Радион, Е.В. Компьютерный расчет кривых кислотно-основного титрования: метод. пособие / Е.В. Радион, А. К. Болвако. – Минск: – 2012. – 40 с.
109. Долтенков, В.А. Excel 2002 / В.А. Долтенков, Ю. В. Колесников. – Дюссельдорф, Киев, Москва, Санкт-Петербург. СПб: БХВ. - Петербург. – 2002. – 1072 с.
110. Мираминзода, Ф. Определение констант ионизации лимонной кислоты методом потенциометрии / Ф. Мираминзода, М. Рахимова, Дж.А. Давлатшоева [и др.] // *Политехнический вестник. Серия: инженерные исследования*. – № 2 (66). – 2024. – С. 99–105.
111. Ефимова, А.И. Общий физический практикум физического факультета МГУ. Погрешности эксперимента: / А.И. Ефимова, А.В. Зотеев, А.А. Склянкин. Учебно-методическое пособие. – М.: МГУ, Физический факультет, 2012. – 39 с.

112. Мираминзода, Ф. Процессы комплексообразования в системе Fe(II)-Fe(III)-H₄Cit-H₂O / Ф. Мираминзода, М. Рахимова, Дж.А. Давлатшоева, [и др.] // Политехнический вестник. Серия: инженерные исследования. – 2024. – № 2 (66). – С. 110–116.
113. Мираминзода, Ф. Цитратные комплексные соединения железа, их модельные параметры / Ф. Мираминзода // Сборник статей VI международной научной конференции на тему: «Вопросы физической и координационной химии». – Душанбе, 2024. – С. 104–110.
114. Рахимова, М. Формирование цитратных комплексов железа и их стехиометрическая матрица / М. Рахимова, Ф. Мираминзода, Т.Б. Никалаева, Э.Ф. Файзуллоев // Сборник статей республиканской научно-теоретической конференции на тему «Основы развития и перспективы химической науки в республике Таджикистан». – Душанбе, 2020. – С. 27–33.
115. Мираминзода, Ф. Условия образования цитратных комплексов железа(III) при 298 К / Ф. Мираминзода, М. Рахимова // Конференция чумхуриявии илмию назариявии ҳайати устодону кормандон ва донишҷӯён. – Душанбе, 2022. – С. 24–26.
116. Мираминзода, Ф. Условия образования цитратных комплексов железа / Ф. Мираминзода, М. Рахимова // Республиканская научно–практическая конференция на тему «Применение инновационных технологий в преподавании естественных дисциплин СОШ и ВУЗ» и «Инновация в преподавании естественных наук». – Душанбе, 2019. – С. 137–139.
117. Мираминзода, Ф. Цитратные комплексы железа и их свойства / Ф. Мираминзода, К.Дж. Суяров, Дж.А. Давлатшоева, Т.С. Маликов // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ. – Душанбе, 2018. – С.646–647.

118. Эшова, Г.Б. Компьютерное моделирование процессов комплексообразования в окислительно-восстановительных системах / Г.Б. Эшова, Ж.Б. Жоробекова, Ф. Мираминзода, Ш.С. Эмомадова // Сборник статей II международной научно-практической конференции на тему: «О применении дифференциальных уравнений при решении прикладных задач». – Душанбе, 2021. – С. 234–238.
119. Жоробекова, М.Б. Химическая модель комплексообразования в системе Fe(II)-Fe(III)-Mn(II)-CH₃COOH-H₂O / М.Б. Жоробекова, Г.Б. Эшова, Ф. Мираминзода, А.С. Маметова // Сборник статей V международной научной конференции на тему: «Вопросы физической и координационной химий». – Душанбе, 2021. – С. 209–215.
120. Эшова, Г.Б. Химическая модель комплексообразования в системе Fe(II)-Fe(III)-глицин-вода / Г.Б. Эшова, Дж.А. Давлатшоева, Ф. Мираминзода, Т.Б. Николаева // Сборник статей V международной научной конференции на тему: «Вопросы физической и координационной химий». – Душанбе, 2021. – С. 201–206.
121. Рахимова, М.М. Моделирование реакций образования координационных соединений, расчет их констант устойчивости с помощью компьютерных программ / М.М. Рахимова, Дж.А. Давлатшоева, Г.Б. Эшова [и др.] // 10-ая Международная конференция по компьютерному анализу проблем науки и технологии. – 2015. – С. 102–105.
122. Эшова, Г.Б. Исследование процессов образования глицинатных координационных соединений железа (III) и железа (II) при ионной силе 0,5 моль/л / Г.Б. Эшова, Дж.А. Давлатшоева, М.М. Рахимова, [и др.] // Материалы республиканской конференции «Достижения современной биологии в Таджикистане» посвященной «20-летию дня национального Единства». – Душанбе, 2017. – С. 155–158.
123. Мираминзода, Ф. Влияние ионной силы рабочего раствора на начало формирования цитратных комплексов железа(II) и (III) / Ф.

- Мираминзода, Э.Ф. Файзуллозода, М.У. Бобозода, М. Рахимова // Вестник Бохтарского государственного университета им. Н. Хусрав. Серия естественных наук. – 2024. – № 2/1 (120). – С. 55–60.
124. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика): В 2 кн.: учеб. для вузов: рек. Мин. обр. РФ. Кн. 1: Общие теоретические основы. Качественный анализ, 2003. – 616 с
125. Жебентяев, А.И. Аналитическая химия. Химические методы анализа / А.И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть. – Минск: Новое знание; М.: ИНФРА-М, 2011. – 542 с.
126. Клячко, Ю.А. Курс химического качественного анализа / Ю.А. Клячко, С.А. Шапиро. – М.: Госхимиздат. – 1960. – С. 347–353.
127. Сизова, Л.С. Аналитическая химия. Титриметрический и гравиметрический методы анализа: учебное пособие / Л.С. Сизова, В.П. Гуськова – Кемерово: Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, 2006. – 132 с.
128. Комова, В.И. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Количественный анализ: учебно-методическое пособие для высшего профессионального образования / В.И. Комова. – Орел: ФГБОУ ВПО; Госуниверситет - УНПК, 2014. – 78 с.
129. Бабко, А.К. Количественный анализ / А.К. Бабко, И.В. Пятницкий. – М.: Высшая школа, 1962. – 508 с.
130. Доспехов, Б.А. Методика полевого опыта (с основами статической обработки различных исследований). М.: Агропромиздат, 1985. – 351 с.
131. Белозеров, В.П. Влияние удобрений, сроков посева и норм высева на урожайность яровой пшеницы и ее структуру / В.П. Белозеров // Зерновые, зернобобовые и крупяные культуры РЖ ВНИИТЭИ. Агропром, 1985. – № 4. – 17 с.
132. Патент (RU) № 2551083, Стимулятор для предпосевной обработки семян зерновых культур / В.Г. Скворцов, О.В. Кольцова, М.А. Ершов, А.Ю. Цыпленкова; Номер заявки: 2011136789/13.

133. Малый патент ТД № 1197, Республика Таджикистан. (51) МПК А 01 С 1/00, А 01 N 55/02; А 01 Р 21/00 Способ предпосевной обработки семян пшеницы / М. Рахимова, М.С. Содикзода, З.М. Хамрабаева, М.М. Якубова, Ф. Мираминзода; заявитель и патентообладатель - Таджикский национальный университет. - № 2001481 заявл. 17.11.2020. опубл. 19.10.2021, Бюл. – № 177. – 2021. – 7 с.
134. Малый патент ТД № 1465, Республика Таджикистан. (51) МПК А 01 С 1/00; Способ повышения посевных качеств семян пшеницы / Г.Б. Эшова, Э.Ф. Файзуллозода, М.Б. Жоробекова, Дж.А. Давлатшоева, М. Рахимова, Ф. Мираминзода; заявитель и патентообладатель Г.Б. Эшова, Э.Ф. Файзуллозода, М.Б. Жоробекова, Дж.А. Давлатшоева, М. Рахимова, Ф. Мираминзода. – № 2301855 заявл. 05.07.2023. опубл. 19.02.2024. – 7 с.
135. Гаджиева, С.Р. Биологическое значение железа / С.Р. Гаджиева, Т.И. Алиева, Р.А. Абдуллаев [и др.] // Молодой ученый. – 2015. – № 4 (84). – С. 34–36.
136. Третьякова, Ю.Д. Неорганическая химия. Химия элементов: учеб. для вузов: в 2 книгах. Кн. 1 / Ю.Д. Третьякова, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев [и др.]. – М.: Химия, 2001. – 472 с.
137. Северин, Е.С. Биохимия: учеб. для вузов / Под ред. Е.С. Северина. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2004. – 784 с.

Список опубликованных работ автора по теме диссертации.

Статьи в рецензируемых журналах:

[1-А]. **Мираминзода, Ф.** Определение констант ионизации лимонной кислоты методом потенциометрии / Ф. Мираминзода, М. Рахимова, Дж.А. Давлатшоева, К.Дж. Суяриён, Г.Б. Эшова // Политехнический вестник. Серия: инженерные исследования. - 2024. - № 2 (66). - С. 99-105.

[2-А]. **Мираминзода, Ф.** Процессы комплексообразования в системе Fe(II)-Fe(III)-H₄Cit-H₂O / Ф. Мираминзода, М. Рахимова, Дж.А. Давлатшоева, К.Дж. Суяриён, Г.Б. Эшова // Политехнический вестник. Серия: инженерные исследования. - 2024. - № 2 (66). - С. 110-116.

[3-А]. **Мираминзода, Ф.** Влияние ионной силы рабочего раствора на начало формирования цитратных комплексов железа(II) и (III) / Ф. Мираминзода, Э.Ф. Файзуллозода, М.У. Бобозода, М. Рахимова // Вестник Бохтарского государственного университета им. Н. Хусрав. Серия естественных наук. - 2024. - № 2/1 (120). - С. 55-60.

Патент:

[4-А]. Малый пат. TJ 1197 РТ. Способ предпосевной обработки семян пшеницы / Патентообладатель-ТНУ. - № 2001481 дата подачи заявки 17.11.2020. Зарегистрировано 29.10.2021.

Публикации в других изданиях:

[5-А]. **Мираминзода, Ф.** Цитратные комплексные соединения железа, их модельные параметры / Ф. Мираминзода // Сборник статей VI международной научной конференции на тему: «Вопросы физической и координационной химий». - Душанбе, 2024. - С. 104-110.

[6-А]. **Мираминзода, Ф.** Условия образования цитратных комплексов железа(III) при 298 К / Ф. Мираминзода, М. Рахимова // Конференция чумхуриявии илмию назариявии ҳайати устодону кормандон ва донишҷӯён. - Душанбе, 2022. - С. 24-26.

[7-А]. Эшова, Г.Б. Компьютерное моделирование процессов комплексообразования в окислительно-восстановительных системах / Г.Б.

Эшова, Ж.Б. Жоробекова, **Ф. Мираминзода**, Ш.С. Эмомадова // Сборник статей II международной научно-практической конференции на тему: «О применении дифференциальных уравнений при решении прикладных задач». - Душанбе, 2021. -С. 234-238.

[8-А]. Рахимова М. Формирование цитратных комплексов железа и их стехиометрическая матрица / М. Рахимова, **Ф. Мираминзода**, Т.Б. Никалаева, Э.Ф. Файзуллоев // Сборник статей республиканской научно-теоретической конференции на тему «Основы развития и перспективы химической науки в республике Таджикистан». - Душанбе, 2020. -С. 27-33.

[9-А]. **Мираминзода, Ф.** Условия образования цитратных комплексов железа / Ф. Мираминзода, М. Рахимова // Республиканская научно–практическая конференция на тему «Применение инновационных технологий в преподавании естественных дисциплин СОШ и ВУЗ» и «Инновация в преподавании естественных наук». - Душанбе, 2019. - С.137-139.

[10-А]. Рахимова, М. Гетероядерные цитратные комплексы железа(II) и (III), никеля (II), их модельные параметры / М. Рахимова, Дж.А. Давлатшоева, Т.Б. Николаева, **Ф. Мираминзода** // Республиканская научно–практическая конференция на тему «Применение инновационных технологий в преподавании естественных дисциплин СОШ и ВУЗ» и «Инновация в преподавании естественных наук». - Душанбе, 2019. - С. 263-265.

[11-А]. Rakhimova M. Hydroxyl complexation Fe(II)-Fe(III) in various background electrolytes / E.F. Faizullaev, N. Rakhimova, **F. Miraminzoda** // International Conference On Chemical biologi and drug discovery. - Singapore, 2019. P. 44.

[12-А]. Yusupova N. The papeutic properties of coordination compounds of iron with organic ligands // N. Yusupova, H I. Chaidaralieva, M. Rakhimova, **F. Miraminzoda** / International Conference On Chemical biologi and drug discovery. - Singapore, 2019. P. 12.

[13-А]. **Мираминзода Ф.** Цитратные комплексы железа и их свойства / Ф. Мираминзода, К.Дж. Суяров, Дж.А. Давлатшоева, Т.С. Маликов // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ. - Душанбе, 2018. - С. 646-647.

[14-А]. Рахимова М. Процессы комплексообразования железа и кобальта в водных растворах карбоновых кислот // М. Рахимова, И.Р. Рахмонов, Ш.С. Эмомадова, **Ф. Мираминзода** / XIII Международная научная конференция “Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. - Суздаль, 2018. - С. 51-52.

[15-А]. Исмаев А.К. Координационные соединения как активные добавки к лечебным солям для ванн / А.К. Исмаев, И.Р. Рахмонов, Т.Б. Николаева, Ш. Эмомадова, **Ф. Мираминзода** // Материалы 60-ой научной конференции Московского физико-технического института, 2017. - С. 79.

Приложение

«УТВЕРЖДАЮ»
Первый проректор,
проректор по учебной работе
Таджикского национального
университета
Собирзода Н.М.
«16» 05 2024



Акт внедрения результатов научно-исследовательской работы в учебный процесс

Мы, нижеподписавшиеся: декан химического факультета, доцент Файзуллозода Э.Ф., заместитель декана химического факультета по учебной работе, ст. преподаватель Эгамбердиев А.Ш., заместитель декана химического факультета по науке, доцент Джурабеков У.М., заведующая кафедры физической и коллоидной химии доцент Давлатшоева Дж.А. составили настоящий акт о внедрении результатов научно-исследовательской работы по теме: «Гетеровалентные комплексы железа с цитрат-ионами», результаты которой получены соискателем кафедры физической и коллоидной химии химического факультета Мираминзода Ф. Результаты этой научной работы внедрены в учебный процесс и используется при выполнении курсовых, дипломных работ, кандидатских диссертаций, проведении лекционных и практических занятий по спецкурсам «Координационные соединения», «Моделирование процессов образования координационных соединений» и «Основные аспекты применения координационных соединений» с 2017 года по настоящее время.

Внедрены в учебный процесс следующие результаты.

- Методика рН-метрического исследования протолитических свойств биоактивной лимонной кислоты в водной среде при температуре 298,15 К и различных значениях концентрации лиганда, расчет трех констант ионизации карбоксильных групп.

- Принцип составления диаграмм распределения ионизированных форм лимонной кислоты без учета гидроксильной группы.
- Исследование процессов комплексообразования в гомогенной окислительно-восстановительной системе $\text{Fe(III)-Fe(II)-H}_4\text{Cit-H}_2\text{O}$, определение состава комплексов, методика составления математической и химической модели равновесий системы, расчет констант образования комплексов методом итерации окислительной функции Юсупова.
- Составление материального баланса по всем ионным равновесиям системы и прогнозирование механизма формирования координационных соединений.
- Определение модельных параметров комплексных соединений железа с цитрат-ионами и построение диаграмм распределения степеней накопления от pH, которые являются основой получения оптимальных условий выделения комплексов в твердом виде с максимальным выходом конечного продукта. Методики статистической обработки экспериментальных данных, а также способы определения погрешностей эксперимента.
- Методы получения гетеровалентного комплекса железа с цитрат-ионами в виде кристаллов, изучение их физико-химических и биологических свойств.
- Определение элементного состава гетеровалентного комплекса, содержания Fe(III), Fe(II) и предположительной структуры соединения на сульфатном фоне.
- Комплексное соединение содержит «металл жизни» и стимулятор роста – лимонную кислоту, поэтому оно может быть использовано при предпосевном увлажнении семян пшеницы или хлопчатника. Методики применения разработаны. Проведены лабораторные испытания. Показано, что при 3,0-3,5 часовом замачивании семян пшеницы перед севом можно получить в опытных вариантах возрастание энергии прорастания на 20.75 %, а всхожести – 16,00 %.

Препарат значительно повышает не только энергию прорастания семян, её всхожесть, но и вес корней (на 47,2 %) и проростков (на 36,0 %), поэтому является хорошим гарантом постоянных и высоких урожаев, с хорошим качеством зерна.

В учебном процессе студенты и соискатели получают полную информацию по приведенным выше вопросам. По полученным результатам опубликовано 12 статей, 5 из которых в рецензируемых журналах ВАК РФ (4 статьи – Скопус), а также один малый патент РФ.

Декан химического факультета,
к.х.н., доцент



Файзуллозода Э.Ф.

Заместитель декана химического
факультета по учебной работе,
к.х.н., ст. преподаватель



Эгамбердиев А.Ш.

Заместитель декана химического
факультета по науке,
к.х.н., доцент



Джурабеков У.М.

Заведующая кафедры физической и
коллоидной химии к.х.н., доцент



Давлатшоева Дж.А.

« У Т В Е Р Ж Д А Ю »

Директор научно-исследовательского
института ТНУ, д.х.н., профессор

Раджабзода С.И.



А К Т

испытания лимонной кислоты и гетеровалентного комплексного соединения железа с цитрат- ионом на семенах пшеницы сорта «ОРИЁН» при предпосевном замачивании

Мы, нижеподписавшиеся: к.х.н., старший научный сотрудник НИИ ТНУ Эшова Г.Б., к.физ.-мат.н., ведущий научный сотрудник Акназарова Ш.И., заведующая лабораторией «Химии глицерина» Кабирзода З.О. НИИ ТНУ составили настоящий акт об испытаниях лимонной кислоты и его комплексного соединения с железом на семенах пшеницы сорта «ОРИЁН» при их предпосевной обработке. Лабораторные испытания проведены в НИИ ТНУ.

Нами исследовано влияние комплекса железа в двух степенях окисления с биологически активным лигандом – лимонной кислотой на энергию прорастания семян, общую их всхожесть, развитие проростков и корешков. Опыты проведены в четырехкратной повторности при постоянной температуре 25 °С в соответствии с ГОСТами: 21820.42-76 21820.2-77, а также методик, описанных в книге Б.А. Доспехова, где даны методики полевого опыта, а также основы статистической обработки опытных данных.

Перед началом опытов необходимо было выявить оптимальные концентрации комплекса для предпосевной замочки семян. Предварительно очищенные семена по 100 штук в повторности увлажнялись 3,0-3,5 часа в водных растворах исследуемого комплекса следующих концентраций: 0,10; 0,05; 0,005 %. Чистой дистиллированной водой увлажнялись семена контрольного варианта. Как прототип (вариант 2) применялся 0,002 % раствор известного стимулятора - лимонной кислоты. Необходимо, отметить, что эта кислота используется в сельском хозяйстве как агростимулятор для повышения посевных качеств семян различных культур. Все опыты проведены при постоянной температуре 25 °С и четырехкратной повторности. Семена в чашках Петри проращивались

в термостате. Их всхожесть вычислялось трое суток от начала опыта (табл. 1).

Таблица 1. Всхожесть семян пшеницы сорта «ОРИЁН» при различных концентрациях гетеровалентного комплекса железа с цитрат-ионами и лимонной кислоты

№, п/п	Варианты, % конц. препарат.	Всхожесть, %					
		Повторности					
		1	2	3	4	Среднее	Отклонение от контроля
1	Контрольный вариант (H ₂ O)	72,0	74,0	75,0	76,0	74,25	-
2	H ₃ Cit(OH) 0,002	68,0	69,0	71,0	70,0	69,50	4,75
3	[Fe ^{II} Fe ^{III} CitOH] ²⁺ 0,10	81,0	83,0	85,0	86,0	83,75	9,50
4	[Fe ^{II} Fe ^{III} CitOH] ²⁺ 0,05	90,0	88,0	89,0	87,0	88,50	14,25
5	[Fe ^{II} Fe ^{III} CitOH] ²⁺ 0,005	81,0	82,0	80,0	81,0	81,00	6,75

На третьи сутки после начала эксперимента была определена всхожесть семян (%) по всем вариантам. Всхожесть семян - это их способность за определенный срок (трое суток) давать нормальные проростки. Данные по всхожести пшеницы сорта «ОРИЁН» представлены в таблице 30. Как и в предыдущем случае, наиболее эффективным для повышения всхожести семян пшеницы оказался раствор [Fe^{II}Fe^{III}CitOH] концентрации 0,05 %. В данном варианте отклонение от контроля максимально и составляет 14,25 %.

Из таблицы 1 видно, что всхожесть семян опытных вариантов отличается от контроля на 14,25 %, разница с прототипом составляет 9,50 %. По полученным результатам можно сделать вывод, что замочка семян перед севом в 0,05 % растворе комплекса [Fe^{II}Fe^{III}CitOH] является одним из новых агротехнических приемов повышения посевного качества семян пшениц.

Гетеровалентный чисто цитратный комплекс [Fe^{II}Fe^{III}CitOH] железа влияет на длину корней и проростков пшеницы сорта «ОРИЁН» положительно. Причем, если лимонная кислота влияет на длину проростков и корней на 9,8 и 12,8 % соответственно, то гетеровалентный комплекс повышает указанные показатели на 48,8 и 31,0 % (табл. 2, 3).

Таблица 2. Влияние чисто цитратного гетеровалентного комплекса на длину корней и проростков пшеницы сорта «ОРИЁН»

№, п/п	Варианты, % концен. препарат.	Длина			
		Проростков		Корней	
		мм	%	мм	%
1	Контрольный вариант (H ₂ O)	14,3	100,0	11,7	100,0
2	H ₃ Cit(OH) 0,002	15,7	109,8	13,2	112,8
3	[Fe ^{II} Fe ^{III} CitOH] ²⁺ 0,05	21,3	148,9	15,3	131,0

Таблица 3. Влияние чисто цитратного гетеровалентного комплекса железа и лимонной кислоты на вес корней и проростки пшеницы сорта «ОРИЁН»

№, п/п	Варианты, % концен. препарат.	Вес			
		Проростков		Корней	
		мг	%	мг	%
1	Контрольный вариант (H ₂ O)	1,14	100,0	1,06	100,0
2	H ₃ Cit(OH) 0,002	1,45	127,2	1,45	136,8
3	[Fe ^{II} Fe ^{III} CitOH] ²⁺ 0,05	1,55	136,0	1,56	147,2

Следует отметить, что прототип, лимонная кислота, а также предложенное комплексное соединение значительно повышают вес (массу) проростков (127,2 и 136,0, соответственно) и корней (136,8 и 147,2 соответственно). Такие данные будут основой повышенного урожая пшеницы и высокого качества зерна.

По результатам проведенного исследования можно сделать обобщение, что в состав испытанного комплекса входят жизненно важные элементы для биологических объектов Fe^{II}, Fe^{III} и известный агростимулятор 3-гидрокси-3-карбокспентандиовая (лимонная) кислота. При использовании этого соединения для предпосевного замачивания

семян пшеницы повышается их энергия прорастания, всхожесть, вес корней и проростков, поэтому оно является хорошим гарантом постоянных и высоких урожаев с высоким качеством зерна.

К.физ.-мат.н., ведущий научный
сотрудник НИИ ТНУ



Акназарова Ш.И.

К.х.н., старший научный
сотрудник НИИ ТНУ



Эшова Г.Б.

Заведующая лабораторией
«Химии глицерина» НИИ ТНУ



Кабирзода З.О.