
**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ**

УДК 546.722+546.723+661.741.1

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ
Fe(II)–Fe(III)–CH₃COOH–H₂O МЕТОДОМ ОКСРЕДМЕТРИИ**

© 2022 г. М. Рахимова^{а,*}, Дж. А. Давлатшоева^а, Ш. С. Эмомадова^а, Г. Б. Эшова^а,
Ф. Мираминзода^а, М. Б. Жоробекова^б

^аТаджикский национальный университет, Душанбе, Таджикистан

^бОшский государственный университет, Ош, Киргизия

*e-mail: muboshira09@mail.ru

Поступила в редакцию 23.12.2021 г.

После доработки 10.06.2022 г.

Принята к публикации 14.06.2022 г.

Методом окислительного потенциала Кларка–Никольского при температуре 298.15 К, ионной силе раствора 0.1 моль/л (Na(H)ClO₄) изучены процессы комплексообразования в окислительно-восстановительной системе Fe(II)–Fe(III)–CH₃COOH–H₂O. Получены экспериментальные зависимости ЭДС системы от концентраций ионов водорода, железа(III), железа(II) и уксусной кислоты (рН, рC₀, рC_r, рC_L, соответственно). Установлено, что процессы комплексообразования в изученной системе протекают ступенчато в широком интервале рН от 0.6 до 9.8, при этом формируются моноядерные координационные соединения состава: [FeL(H₂O)₅]²⁺, [Fe(L)₂(H₂O)₄]⁺, [FeLОН(H₂O)₄]⁺, [FeL(H₂O)₅]⁺, [Fe(L)₂(H₂O)₄]⁰, [FeLОН(H₂O)₄]⁰, а также гетеровалентный комплекс [Fe^{II}Fe^{III}(L)₂(ОН)₂(H₂O)₈]⁺. Составлены химические модели реакций образования комплексов и определены области их доминирования. Предложены возможные варианты реакций образования координационных соединений.

Ключевые слова: оксредметрия, железо(II), железо(III), уксусная кислота, координационные соединения, ЭДС, моделирование ионных равновесий

DOI: 10.31857/S0044453722120202

Переходные металлы – типичные металлы жизни – аккумулируются в основном во внеклеточном пространстве живых организмов. Они легко меняют степень окисления, особенно железо, и участвуют во многих окислительно-восстановительных, биохимических процессах [1, 2]. При взаимодействии ионов биогенных металлов с органическими лигандами протекают различные процессы комплексообразования, изучение которых, с дальнейшим их моделированием, позволяет выявить механизмы биологических и физиологических процессов. Кроме того, лиганды, содержащиеся в координационных соединениях, проявляют высокую биологическую активность, не свойственную им в свободном состоянии. Центральные атомы-комплексообразователи – обычно становятся менее токсичными и остаются эффективными “донорами” микроэлемента [3, 4]. На их основе получают лекарственные препараты [5, 6]. В связи с этим изучение процессов комплексообразования переходных металлов с органическими лигандами представляет теоретический и практический интерес.

Во второй половине прошлого столетия для исследования процессов комплексообразования переходных металлов в водных растворах с органическими лигандами широко использовался высокочувствительный, простой в выполнении эксперимента и недорогой метод окислительного потенциала Кларка–Никольского [7–9]. Этим методом были изучены процессы комплексообразования Fe(II) и Fe(III) с одноосновными карбоновыми кислотами [10, 11], аминокислотами [12–15] при различных ионных силах раствора.

Было установлено, что с ацетат-ионами при ионной силе раствора 1.0 моль/л [Na(H)ClO₄] и концентрации уксусной кислоты 1 × 10^{–2} моль/л в интервале значений рН от 0.5 до 4.5 с ионами Fe(III) образуются комплексы состава: [FeОН(H₂O)₅]²⁺, [FeL(H₂O)₅]²⁺, [FeLОН(H₂O)₄]⁺, [FeL₂(H₂O)₄]⁺, [Fe₃L₆(ОН)₂(H₂O)₁₀]⁺, а с ионами Fe(II) – [FeL(H₂O)₅]⁺. Комплекс состава [Fe₃L₆(ОН)₂(H₂O)₁₀]⁺ – наиболее прочный (lg β_{qpslk} = 21.16) и имеет максимальную степень накопления (100 мол. %). Другие координацион-

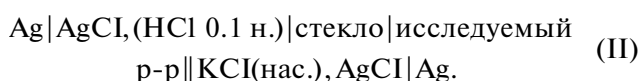
ные соединения имеют небольшие степени накопления 5.8, 7.0, 8.2, 16.0 и 10.0 мол. %. При повышении рН выше 4.5 при указанных условиях эксперимента начинается гидролиз Fe(III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процессы формирования комплексов в системе Fe(II)–Fe(III)–CH₃COOH–H₂O изучали при ионной силе раствора 0.1 моль/л и температуре 298.15 К. Исследовали экспериментальные зависимости ЭДС системы от одного из концентрационных параметров: рН, рC₀, рC_r и рC_L (показатели концентраций ионов водорода, окисленной, восстановленной форм металла и лиганда, соответственно).

Для проведения экспериментов использовали эквимолекулярную смесь растворов солей перхлоратов железа(II) и (III) в 1 М растворе хлорной кислоты. Исходные реактивы – перхлораты двух- и трехвалентного железа [16]. Концентрации железа(III) и железа(II) определяли по соответствующим методикам [17, 18]. Для предотвращения окисления Fe(II) эксперименты проводили в токе газообразного азота (аргона).

Перхлорат натрия (NaClO₄) очищали фильтрацией, концентрацию определяли весовым методом [19]. ЭДС системы определяли методом потенциометрии. В электролитическую ячейку помещали платиновый, стеклянный, вспомогательный, хлор-серебряный электроды, трубки для инертного газа. Измерение ЭДС системы проводили с помощью двух гальванических элементов:



Первый гальванический элемент необходим для измерения ЭДС системы, а второй – для определения рН раствора [20] в электролитической ячейке. Рабочий раствор постоянно насыщали инертным газом. Значения ЭДС определяли с помощью рН-метра марки 150 МИ.

Экспериментальные зависимости ЭДС системы от рН

Первый рабочий раствор (эквимолекулярная смесь перхлоратов Fe(II), Fe(III) и уксусной кислоты) готовили в мерной колбе на 50 мл. Концентрацию двух- и трехвалентного железа варьировали в пределах 1×10^{-4} – 1×10^{-2} моль/л, а кислоты – от 1×10^{-1} до 1×10^{-2} моль/л. Постоянную ионную силу рабочих растворов поддерживали хлорной кислотой. Второй рабочий раствор содержал те же компоненты, что и первый, в одинаковом количестве. Ионную силу раствора поддержива-

ли перхлоратом и гидроксидом натрия. Так достигали более высокое значение рН второго рабочего раствора. Затем первый рабочий раствор помещали в электролитическую ячейку и в течение 15–20 мин через него пропускали инертный газ, проводили измерение ЭДС гальванических элементов (I) и (II). При титровании первого раствора вторым, значение рН системы постепенно смещается в щелочную область.

Экспериментальные зависимости ЭДС системы от рC₀

Указанные зависимости необходимы для определения значения тангенсов угла наклона кривой и ядерности образующихся комплексов Fe(III). Два рабочих раствора готовили со значениями рН, соответствующими прямолинейным участкам зависимости ЭДС от рН. Первый раствор содержал эквимолекулярную смесь [Fe(III)] = [Fe(II)] и уксусной кислоты, хлорной кислотой ионную силу поддерживали постоянной, значение рН полученного раствора минимально. Вторым раствором содержал также эквимолекулярную смесь [Fe(III)] = [Fe(II)], определенную концентрацию лиганда, а ионную силу доводили до постоянного значения гидроксидом натрия, значение рН второго раствора максимально. Далее из них готовили растворы с заданными постоянными значениями рН. Отбирали 100 мл первого рабочего раствора в электролитическую ячейку и титровали вторым раствором до значения ЭДС системы, соответствующего требуемому значению рН. Из этого раствора получали два других с максимальной и минимальной концентрациями окисленной формы железа. Титрант вливали в пробирку, в ячейку отбирали 50 мл первого рабочего раствора, пропускали в течение 20–30 мин инертный газ, помещали стеклянный и каломельный электроды, и измеряли первое значение ЭДС. Затем титровали небольшим количеством титранта и определяли значение ЭДС системы в каждой точке. Получали зависимость ЭДС системы от рC₀.

Экспериментальные зависимости ЭДС системы от рC_r

По описанной выше методике получали два раствора с различными значениями рН, а также максимальной и минимальной концентрацией Fe(II). В ячейку отбирали 50 мл первого рабочего раствора, через ячейку 20–30 мин пропускали инертный газ, помещали все необходимые электроды и измеряли первое значение ЭДС. Затем титровали титрантом, определяли значения ЭДС системы и строили зависимости ЭДС от рC_r.

Экспериментальные зависимости
ЭДС системы от pC_L

Готовили два рабочих раствора, которые содержали эквимолекулярную смесь $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)}$ и различные концентрации уксусной кислоты pC_L . Рассматриваемый интервал значений pC_L должен перекрывать использованные при получении зависимостей ЭДС от pH. Готовили раствор с минимальным количеством лиганда. В мерную колбу на 100 мл брали $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 \times 10^{-5}$ и 0.1 моль/л уксусной кислоты. Ионную силу раствора поддерживали постоянной хлорной кислотой и перхлоратом натрия. Второй раствор готовили так же, как первый, только ионную силу раствора поддерживали постоянной гидроксидом натрия. Первый раствор, электроды, помещали в электролитическую ячейку, куда постепенно приливали второй раствор до тех пор, пока ЭДС гальванического элемента (II) не стала соответствовать нужному значению pH.

В колбу на 50 мл брали исходное количество перхлората Fe(II) и Fe(III) и доводили до метки заранее приготовленным раствором с заданными значениями pH и концентрацией уксусной кислоты. Другой раствор готовили так же, с тем отличием, что применяемый для разбавления раствор должен был содержать максимальное количество лиганда (2 или 3 моль/л). Для получения зависимости ЭДС от pC_L определенное количество первого раствора (V_0) наливали в ячейку, продували инертным газом и измеряли ЭДС обоих гальванических элементов. В ячейку из микробюретки понемногу добавляли заданное количество второго раствора (V_i) и измеряли ЭДС.

Анализ всех экспериментальных кривых и их производных осуществляли на основании общего уравнения окислительного потенциала для системы $M^{z+} - M^{(z-e)+}$ – слабая алифатическая кислота – вода:

$$E = E^0 + v \lg(C_0/C_T) + v \lg \sum_1^g \sum_0^x \sum_0^y q \beta_{qxy}^{1/q} Q_{qxy}^{(q-1/q)} K_a^{x/g} C_a^{-x/g} h^{-(x+y)/q} - v \lg \sum_1^p \sum_0^u \sum_0^v p \beta_{puv}^{1/p} P_{puv}^{(p-1/p)} K_a^{u/p} C_a^{-u/p} h^{-(u+v)/p}, \quad (1)$$

где E – ЭДС системы; E^0 – стандартная ЭДС системы; $v = RT/F$; C_T – концентрация восстановленной формы металла; C_0 – концентрация окисленной формы металла; q и p – число атомов окисленной и восстановленной форм, соответственно; β_{qxy} – общая константа образования комплексов Fe(III); y – число гидроксильных групп во внутренней координированной сфере комплекса Fe(III); Q_{qxy} – равновесная концентрация комплексов Fe(III); β_{pux} – общая константа

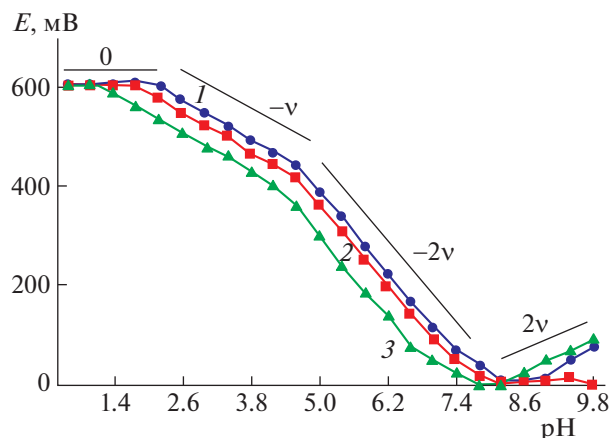


Рис. 1. Зависимости ЭДС системы Fe(II)–Fe(III)–CH₃COOH–H₂O от pH при температуре 298.15 К и ионной силе раствора 0.1 моль/л; 1 – $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 \times 10^{-4}$, $C_{HL} = 1 \times 10^{-3}$; 2 – $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 \times 10^{-4}$, $C_{HL} = 1 \times 10^{-2}$; 3 – $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 \times 10^{-3}$, $C_{HL} = 1 \times 10^{-2}$ моль/л.

образования комплексов Fe(II); ϑ – число гидроксильных групп во внутренней координационной сфере комплексов Fe(II); $P_{pu\vartheta}$ – равновесная концентрация комплексов Fe(II).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В соответствии с методикой экспериментов [10–15], вначале получены зависимости ЭДС системы (E) от pH (рис. 1).

Как видно из рис. 1, ЭДС системы с увеличением pH до значений 1.5–2.0 остается неизменной, наклон кривой равен нулю. Согласно методу, это связано с отсутствием в системе процесса комплексообразования. Далее ЭДС уменьшается, и тангенс угла наклона рассматриваемой кривой становится равным $-v$ (–58 мВ). В соответствии с уравнением Нернста, это свидетельствует об образовании в растворе координационных соединений Fe(III). Указанный процесс длится до pH ~ 4.6. Далее наклон кривой постепенно понижается до $-2v$ (116 мВ), что указывает на участие в комплексообразовании $>$ катионов Fe(III). При pH $>$ 7.5 наклон экспериментальных кривых повышается и становится равным $+v$ (58 мВ), что связано с формированием комплексов Fe(II) или участием в процессах равновесия обеих форм железа и образованием гетеровалентного комплексного соединения (см. далее). Зависимость ЭДС системы от pH показала, что процесс комплексообразования протекает ступенчато в очень широком интервале pH от 0.5 до 9.8. В рабочих растворах при pH $>$ 10.0 начинается гидролиз Fe(III) и выпадает осадок бурого цвета.

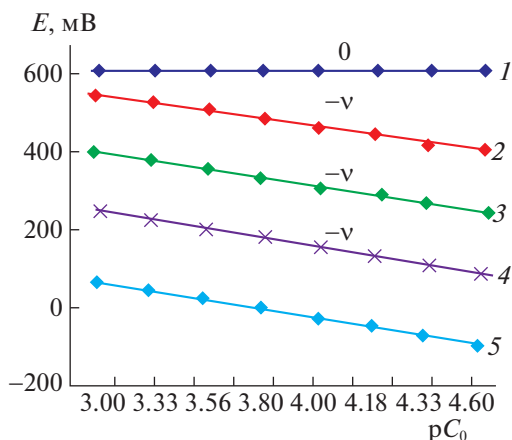


Рис. 2. Зависимости ЭДС системы Fe(II)–Fe(III)–CH₃COOH–H₂O от pC_0 при температуре 298.15 К, ионной силе раствора 0.1 и различных значениях pH: 1 – 1.65, 2–3.00, 3 – 4.50, 4 – 7.00, 5 – 8.30; $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 \times 10^{-4}$, $C_{HL} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л.

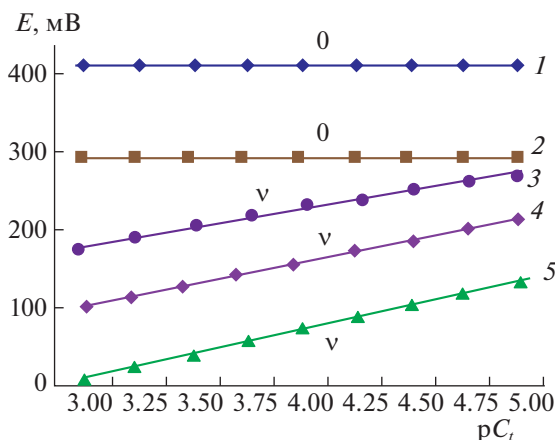


Рис. 3. Зависимости ЭДС системы Fe(II)–Fe(III)–CH₃COOH–H₂O от pC_r при температуре 298.15 К, ионной силе раствора 0.1 и различных значениях pH: 1 – 4.50, 2 – 5.25, 3 – 6.80, 4 – 8.20, 5 – 9.00; $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 \times 10^{-4}$; $C_{HL} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л.

Для определения точного количества атомов окисленной и восстановленной форм металла в составе формирующихся комплексных соединений получены экспериментальные зависимости ЭДС системы E от pC_0 (рис. 2) и E от pC_r (рис. 3).

Первая кривая рис. 2 относится к pH 1.65, наклон ее равен нулю. Согласно методу, это свидетельствует об отсутствии при указанном значении pH процесса комплексообразования, железо не формирует координационных соединений. При других значениях pH (3.00, 4.50, 7.00, 8.30) получены одинаковые наклоны, равные $-v$ (-58 мВ). Следовательно, в процессах комплексообразования участвует только один атом трехвалентного железа, т.е. образуются моноядерные комплексы.

Частное производное общего уравнения ЭДС (E) системы от показателя концентрации окисленной формы металла имеет следующий вид:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_{ox}}\right)_{pC_{red}, pH, pC_L} = -\frac{\vartheta}{nq} \quad (2)$$

Только при $q = 1$ равенство (2) имеет вид:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_{ox}}\right)_{pC_{red}, pH, pC_L} = -\frac{\vartheta}{1 \times 1} = -\vartheta, \quad (3)$$

что доказывает образование в системе моноядерных комплексов Fe(III).

Подобные эксперименты проведены при изменении концентрации двухвалентного железа, но при постоянных значениях всех остальных параметров (рис. 3). Известно, что двухвалентное железо образует координационные соединения

при значениях pH > 4. Поэтому зависимости ЭДС от pC_r получены при pH 4.5 и выше.

При pH 4.50 и 5.25 получены горизонтальные зависимости, так как при этих значениях pH Fe(II) не образует координационных соединений. Дальнейшее повышение pH приводит к изменению наклона экспериментальных кривых на v (58 мВ), что, согласно методу, связано с образованием моноядерных комплексов Fe(II). Частное производное общего уравнения ЭДС (E) системы от показателя концентрации восстановленной формы железа имеет вид:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_{red}}\right)_{pC_{ox}, pH, pC_L} = \frac{\vartheta}{np}, \quad (4)$$

только при $p = 1$ может быть равным v .

Далее получены экспериментальные зависимости ЭДС системы от показателя концентрации уксусной кислоты (pC_L) (рис. 4).

При pH 1.5 лиганд не координирует с центральным атомом-комплексообразователем, поэтому наклон экспериментальной кривой в указанных условиях равен нулю. При увеличении pH до 3.5 наклон становится равным v (58 мВ), так как к атому-комплексообразователю присоединяется один лиганд. Далее с увеличением pH до 5.5 к металлу присоединяется второй лиганд, поэтому наклон кривых становится равным $2v$. Такой наклон кривых сохраняется вплоть до pH 8.0. С дальнейшим увеличением pH до 9.0–9.5 наклон уменьшается до v . Количество лигандов во внутренней координационной сфере снова становится равным 1.

Число ацетат-ионов, входящих во внутреннюю координационную сферу, устанавливалось на основании совместного рассмотрения экспериментальных зависимостей E от pC_L (рис. 4) и частной производной общего уравнения ЭДС системы от показателя концентрации лиганда:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_L}\right)_{pH, pC_{ox}, pC_{red}} = -\frac{v}{n} \left(\frac{u}{p} - \frac{x}{q}\right), \quad (5)$$

где x – число ацетатных ионов в комплексах Fe(III), u – число ацетатных ионов в комплексах Fe(II). Возможные варианты:

$$x = 0, \quad u = 0, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial pC_L}\right)_{pH, pC_{ox}, pC_{red}} = \quad (6)$$

$$= -v \left(\frac{0}{0} - \frac{0}{1}\right) = 0,$$

$$x = 1, \quad u = 0, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial pC_L}\right)_{pH, pC_{ox}, pC_{red}} = \quad (7)$$

$$= -v \left(\frac{0}{1} - \frac{1}{1}\right) = v,$$

$$x = 2, \quad u = 0, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial pC_L}\right)_{pH, pC_{ox}, pC_{red}} = \quad (8)$$

$$= -v \left(\frac{0}{1} - \frac{2}{1}\right) = 2v,$$

$$x = 2, \quad u = 1, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial pC_L}\right)_{pH, pC_{ox}, pC_{red}} = \quad (9)$$

$$= -v \left(\frac{1}{1} - \frac{2}{1}\right) = v.$$

Как видно, экспериментальные кривые $E(pC_L)$ имеют именно такие наклоны.

Теперь, когда известны численные значения переменных общего уравнения (1), можно проверить наклоны зависимости E от pH . Частная производная общего уравнения от pH при постоянстве всех остальных переменных имеет следующий вид:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pH}\right)_{pC_{ox}, pC_L, pC_{red}} = \left(\frac{(u + v)}{p} - \frac{(x + u)}{q}\right), \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pH}\right)_{pC_{ox}, pC_L, pC_{red}} = \frac{v}{1} \left(\frac{(0 + 0)}{1} - \frac{(1 + 0)}{1}\right) = -v, \quad (11)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pH}\right)_{pC_{ox}, pC_L, pC_{red}} = \frac{v}{1} \left(\frac{(0 + 0)}{1} - \frac{(2 + 0)}{1}\right) = -2v, \quad (12)$$

Наклоны экспериментальных зависимостей E от pH показаны на рис. 1.

Численные значения тангенсов угла наклона экспериментальных зависимостей ЭДС системы от концентрационных параметров составили ос-

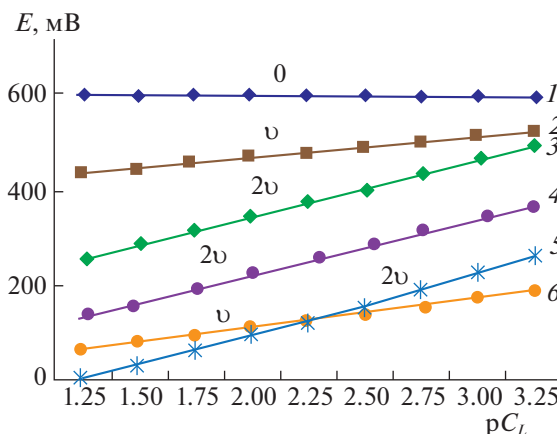


Рис. 4. Зависимости ЭДС системы Fe(II)–Fe(III)–CH₃COOH–H₂O от pC_L при температуре 298.15 К, ионной силе раствора 0.1 и различных значениях pH: 1 – 1.5, 2 – 3.5, 3 – 5.5, 4 – 7.0, 5 – 8.0, 6 – 9.0; $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 \times 10^{-4}$; $C_{HL} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л.

нову стехиометрической матрицы (математической модели) имеющих в растворе равновесий (табл. 1).

Полный анализ данных стехиометрической матрицы и установленных составов соединений показал формирование в изученной системе 3 мономерных координационных соединений комплексов Fe(III) и такого же количества Fe(II). Кроме того, образуется гетеровалентный комплекс состава $[Fe^{II}Fe^{III}(L)_2(OH)_2(H_2O)_8]^+$ или $[Fe^{III}Fe^{II}(L)_2(OH)_2(H_2O)_8]^+$. Комплексы формируются в растворе ступенчато в широком интервале pH от 0.6 до 9.8. В кислой области pH образуются комплексные частицы Fe(III), присоединяется вначале один лиганд, затем – второй.

Таблица 1. Стехиометрическая матрица равновесий системы Fe(II)–Fe(III)–CH₃COOH–H₂O при температуре 298.15 К и ионной силе раствора 0.1, $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 \times 10^{-4}$, $C_{HL} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л

№ п/п	Наклоны зависимостей ЭДС от				Состав комплексов
	pH	pC ₀	pC _r	pC _L	
1	-v	-v	0	v	$[FeL(H_2O)_5]^{2+}$
2	-2v	-v	0	2v	$[Fe(L)_2(H_2O)_4]^+$
3	-v	-v	0	v	$[FeLOH(H_2O)_4]^+$
4	-2v	-v	v	2v	$[Fe^{III}Fe^{II}(L)_2(OH)_2(H_2O)_8]^+$
5	-v	0	v	v	$[FeL(H_2O)_5]^+$
6	-2v	0	v	2v	$[Fe(L)_2(H_2O)_4]^0$
7	-v	0	v	v	$[FeLOH(H_2O)_4]^0$
8	-2v	-v	v	2v	$[Fe^{II}Fe^{III}(L)_2(OH)_2(H_2O)_8]^+$

Таблица 2. Химическая модель реакций образования координационных соединений в системе Fe(II)–Fe(III)–CH₃COOH–H₂O при температуре 298.15 К и ионной силе раствора 0.1, $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \times 10^{-4}$, $C_{\text{HL}} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л

№ п/п	Модельные параметры				Состав комплексов
	<i>g</i>	<i>p</i>	<i>l</i>	<i>k</i>	
	Fe(III)	Fe(II)	L	OH	
1	1	0	1	0	[FeL(H ₂ O) ₅] ²⁺
2	1	0	2	0	[Fe(L) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺
3	1	0	1	1	[FeLOH(H ₂ O) ₄] ⁺
4	1	1	2	2	[Fe ^{III} Fe ^{II} (L) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₈] ⁺
5	0	1	1	0	[FeL(H ₂ O) ₅] ⁺
6	0	1	2	0	[Fe(L) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁰
7	0	1	1	1	[FeLOH(H ₂ O) ₄] ⁰
8	1	1	2	2	[Fe ^{II} Fe ^{III} (L) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₈] ⁺

Таблица 3. Уравнения реакций образования координационных соединений в системе Fe(II)–Fe(III)–CH₃COOH–H₂O при температуре 298.15 К и ионной силе раствора 0.1, $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \times 10^{-4}$, $C_{\text{HL}} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л

№ п/п	Уравнения реакций образования комплексов
1	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ + L ⁻ ↔ [FeL(H ₂ O) ₅] ²⁺ + H ₂ O
2	[FeL(H ₂ O) ₅] ²⁺ + L ⁻ ↔ [Fe(L) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺ + H ₂ O или [Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ + 2L ⁻ ↔ [Fe(L) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺ + 2H ₂ O
3	[FeL(H ₂ O) ₅] ²⁺ + H ₂ O ↔ [FeLOH(H ₂ O) ₄] ⁺ + H ₃ O ⁺
4	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ + [Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺ + 2L ⁻ ↔ ↔ [Fe ^{III} Fe ^{II} (L) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₈] ⁺ + 2H ₃ O ⁺ или [Fe ^{III} L(OH) ₂ (H ₂ O) ₃] ⁰ + [Fe ^{II} L(H ₂ O) ₅] ²⁺ ↔ ↔ [Fe ^{II} Fe ^{III} (L) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₈] ⁺
5	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺ + L ⁻ ↔ [FeL(H ₂ O) ₅] ⁺ + H ₂ O
6	[FeL(H ₂ O) ₅] ⁺ + L ⁻ ↔ [Fe(L) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁰ + H ₂ O или [Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ + 2L ⁻ ↔ [Fe(L) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁰ + 2H ₂ O
7	[FeL(H ₂ O) ₅] ⁺ + H ₂ O ↔ [FeLOH(H ₂ O) ₄] ⁰ + H ₃ O ⁺
8	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺ + [Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ + 2L ⁻ ↔ ↔ [Fe ^{II} Fe ^{III} (L) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₈] ⁺ + 2H ₃ O ⁺ или [Fe ^{II} L(H ₂ O) ₅] ²⁺ + [Fe ^{III} L(OH) ₂ (H ₂ O) ₃] ⁰ ↔ ↔ [Fe ^{II} Fe ^{III} (L) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₈] ⁺

С повышением pH гидроксочастицы конкурируют с ацетат-ионами, в результате образуются комплексы состава [FeLOH(H₂O)₄]⁺, а после pH 5.0 – гетеровалентный комплекс.

На основе данных стехиометрической матрицы составлена химическая модель реакций образования комплексных соединений (табл. 2).

Химические модели могут быть использованы для составления компьютерных программ и рас-

чета ионных равновесий. Возможные варианты реакций образования координационных соединений в изученной системе представлены в табл. 3.

Сравнение ранее полученных [10] и данных настоящей работы показывает, что при ионной силе раствора 0.1 и 1.0 моль/л образуются четыре комплекса одинакового состава. При ионной силе 1 моль/л преобладают сольватационные взаимодействия и гидролизные процессы, поэтому кроме четырех комплексов еще образуются гидроксо- ([Fe(OH)₂(H₂O)₅]²⁺) и трехъядерный ([Fe₃A₆(OH)₂(H₂O)₁₀]⁺) комплексы. При pH 4.5 комплексообразование заканчивается и начинается гидролиз Fe(III).

При ионной силе раствора 0.1 моль/л после pH 4.5 начинается область комплексообразования Fe(II), образуются комплексы [FeL(H₂O)₅]⁺, [Fe(L)₂(H₂O)₄]⁰, [FeLOH(H₂O)₄]⁰ и гетеровалентный [Fe^{II}Fe^{III}(L)₂(OH)₂(H₂O)₈]⁺, поэтому комплексообразование протекает до pH 9.8. При низких значениях ионной силы гидролиз в данной системе прекращается.

Таким образом, методом окислительного потенциала Кларка–Никольского изучены процессы образования координационных соединений Fe(II) и Fe(III) в системе Fe(II)–Fe(III)–CH₃COOH–H₂O при температуре 298.15 К и ионной силе раствора (Na(H)ClO₄) 0.1 моль/л.

Показано, что процесс образования комплексных соединений происходит ступенчато в широком интервале pH от 0.6 до 9.8; в системе образуются комплексы состава: [FeL(H₂O)₅]²⁺; [Fe(L)₂(H₂O)₄]⁺; [FeLOH(H₂O)₄]⁺; [FeL(H₂O)₅]⁺; [Fe(L)₂(H₂O)₄]⁰; [FeLOH(H₂O)₄]⁰; а также гетеровалентного комплекса [Fe^{II}Fe^{III}(L)₂(OH)₂(H₂O)₈]⁺. Предложены модели ионных равновесий изученной системы и возможные уравнения реакций образования указанных комплексных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ноздрюхина Л.Р. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. М.: Наука, 1977. 184 с.
2. Литвинова Т.Н. Биогенные элементы. Комплексные соединения: учеб.-метод. пособ. / Под ред. проф. Т.Н. Литвиновой. Ростов н/Д.: Феникс, 2009. 283 с.
3. Киселев Ю.М., Добрынина Н.А. Химия координационных соединений. М.: Академия, 2007. 352 с.
4. Скорик Н.А., Филиппова М.М., Бухольцева Е.И. и др. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 6. С. 729.
5. Машковский М.Д. Лекарства XX века. М.: Новая волна, 1998. 108 с.
6. Каравайко Г.И. Биотехнология металлов. М.: Центр международных проектов ГКНТ, 1989. 375 с.

7. *Clark W.M.* Oxidation–Reduktion Potentials of Organic Systems. Baltimore: The Williams and Wilkins Company, 1960. 584 p.
8. *Никольский Б.П.* Оксредметрия. Л.: Химия, 1975. 304 с.
9. *Захарьевский М.С.* Оксредметрия. Л.: Химия, 1968. 118 с.
10. *Рахимова М.* // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 6. С. 1.
11. *Рахимова М.* Комплексообразование ионов Fe, Co, Mn и Cu с одно- и многоосновными органическими кислотами, нейтральными лигандами в водных растворах: Автореф... докт. наук. Душанбе: Эргаф, 2013. 34 с.
12. *Davlatshoeva J.A., Eshova G.B., Rahimova M. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 2017. V. 7 (2). P. 58.
13. *Эшова Г.Б., Давлатшоева Дж.А., Рахимова М. и др.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 4. С. 525.
14. *Эшова Г.Б., Давлатшоева Дж.А., Рахимова М. и др.* // Там же. 2018. Т. 63. № 6. С. 736.
15. *Рахимова М., Эшова Г.Б., Давлатшоева Дж.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 8. С. 1179.
16. *Шумахер И.* Перхлораты: свойства, производство и применение. М.: ГНТИХЛ, 1963. 276 с.
17. *Прибил Р.* Комплексоны в химическом анализе / Пер. с чешского под ред. Ю.Ю. Лурье. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. С. 383–386.
18. *Заворотный В.Л., Калачева Н.А.* Методическое руководство к лабораторным работам по аналитической химии. Титриметрический анализ. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2007. 44 с.
19. *Сусленикова В.М., Киселева Е.К.* Руководство по приготовлению титрованных растворов. Л.: Химия, 1968. С. 45–71.
20. *Бейтис Р.* Определение рН. Теория и практика. М.: Химия, 1972. 397 с.