АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541+ 543.544.+ 577.112.382.6
DOI 10.26456/vtchem2026.3.12

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СИЛЫ НА УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ В СИСТЕМЕ Fe^{II}-Fe^{III}-Co^{II}- Val -H_2O

Г.Б. Бобоназарзода

Научно-исследовательский институт ТНУ, г. Душанбе

Аннотация. Процессы гетероядерного комплексообразования изучены методом окислительного потенциала Кларка-Никольского в системе Fe^{II}-Fe^{III}-Co^{II}-Val-H_2O при температуре 298 К, при пяти значениях ионных сил раствора 0.10; 0.25; 0.50; 0.75 и 1.00 моль/л. В настоящей работе с помощью окислительной функции рассчитаны константы образования комплексов при изученных значениях ионных сил раствора. Определены зависимости констант образования комплексов, pH начала формирования каждого из них от ионной силы, выведены уравнения зависимостей, найдены численные значения термодинамических констант.

***Ключевые слова**: железо, кобальт(II), валин, комплексы, концентрационные параметры, гетероядерный, ЭДС, константы устойчивости, зависимости, достоверность.*

1. Введение

Гетеровалентные и гетероядерные комплексные соединения наиболее эффективны во всех перечисленных областях, так как они менее токсичны, не оказывают или мало оказывают побочных действий, являются донорами 2-3 микроэлементов и органического лиганда. Кроме того, перечисленные комплексы могут быть использованы для адресной доставки лекарств непосредственно до больного органа.

Класс координационных соединений – один из важнейших в неорганической химии. Это связано с тем, что многие комплексные соединения играют важную роль в биохимии (гемоглобин, хлорофилл, большое число ферментов, витаминов), в химической технологии (комплексонаты металлов, комплекс-катализаторы). В настоящей работе исследуется процесс образования комплексных соединений аминокислоты (валин) с ионами Fe(II), Fe(III) и Co(II). Металлы переменной валентности, в том числе Fe(II) и Fe(III), образуют с различными органическими лигандами координационные соединения с уникальными свойствами. Прежде всего, это биологически активные соединения, которые могут быть основой лекарственных препаратов, микроудобрений-доноров жизненно важных макро- и микроэлементов.

© Бобоназарзода Г.Б., 2026

Наиболее важными являются комплексы железа(II) и железа(III), входящие в состав сложных ферментов [1, 2].

Валинатные комплексы железа(II), железа(III) и кобальта(II) представляют наибольший теоретический и практический интерес, так как для всех живых систем они являются донорами микроэлементов («металлов жизни») и органического лиганда.

Кроме того, изучение процессов образования комплексов биометаллов, а также природы связи металл-лиганд развивают представления о фундаментальных основах всех направлений химической науки, помогает установить неизвестные ранее их свойства и аспекты применения [3, 4].

2. Методы и принципы исследования

Экспериментальные зависимости ЭДС системы от концентрационных переменных: pH, $pC_{Fe(III)}$, $pC_{Co(II)}$, $pC_{Fe(II)}$ и pC_{Val} получают согласно методикам, описанным в работах [5-7]. Электролитическая цепь составляется с помощью описанных выше гальванических элементов (I) и (II).

(Pt) Fe(II), Fe(III)||KCI (нас.), AgCI | Ag (I)
Ag|AgCl, (HCI 0,1 н) исслед. р-р $||H^+$, HCl (Ag) (стекло) (II)

Первый элемент нужен для измерения ЭДС системы. Этот элемент составляется из платинного электрода и в качестве вспомогательного берется хлорсеребряный электрод. Второй элемент измеряет pH раствора в ячейке при помощи вспомогательного хлорсеребряного электрода (можно каломельного).

ЭДС (окислительный потенциал) гетерогенных и гомогенных систем при постоянной температуре (T) и ионной силе раствора (I) зависят от концентационных переменных:

$$pH = -lga_{H^+};\ (pC_{Fe(III)} = -lgC_{Fe(III)});\ pC_{Co(II)} = -lgC_{Co(II)};$$
$$(pC_{Fe(II)} = -lgC_{Fe(II)});\ pC_{Val(L)} = -lgC_{Val\,(L)}.$$

При совместном анализе экспериментальных кривых ЭДС от всех концентационных параметров формирующихся координационных соединений определяют составы, области их существования и доминирования:

$$ЭДС - pH\ [(при\ T;\ I;\ pC_{Fe(III)};\ pC_{Co(II)};\ pC_{Fe(II)};\ pC_{Val\,(L)})] = const \quad (1)$$

$$ЭДС - pC_{Co(II)}\ [(при\ T;\ I;\ pH;\ pC_{Fe(III)};\ pC_{Fe(II)};\ pC_{Val\,(L)})] = const \quad (2)$$

$$ЭДС - pC_{Fe(III)} [(при\ T; I; pH; pC_{Co(II)}; pC_{Fe(II)}; pC_{Val\ (L)})] = const) \quad (3)$$

$$ЭДС - pC_{Fe(II)} [(при\ T; I; pH; pC_{Fe(III)}; pC_{Co(II)}; pC_{Val\ (L)})] = const) \quad (4)$$

$$ЭДС - pC_{Val\ (L)} [(при\ T; I; pH; pC_{Fe(III)}; pC_{Co(II)}; pC_{Fe(II)}] = const) \quad (5)$$

Зависимости ЭДС системы от pH полученные при проведении экспериментов. Зависимость ЭДС исследуемой системы можно получить с помощью двух рабочих растворов. Рабочие растворы готовят в мерной колбе на 50 мл. Они содержат: определенные (заданные) количества эквимолекулярной смеси солей двух кобальта (трехвалентного и двухвалентного железа), например, $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Для воспроизводства чистоты эксперимента соли желательно выбрать с анионами, которые не вступают в реакцию комплексообразования. Например, нитраты, перхлораты. Концентрацию солей двухвалентного кобальта (трехвалентного и двухвалентного железа) можно варьировать в пределах $1 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-2}$, чтобы не было процесса гидролиза, а аминокислоты – от $1 \cdot 10^{-1}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Первый рабочий раствор для подгонки постоянной ионной силы состоит из азотной (хлорной) кислоты. Раствор наливают в ячейку и его pH должен иметь сильно - кислую среду.

Все те компоненты, которые есть в первом растворе, содержит второй рабочий раствор. Только ионную силу второго рабочего раствора подгоняют до постоянного значения с помощью перхлората (нитрата) натрия и гидроксидом натрия. Поэтому, во втором рабочем растворе достигается более высокое значение pH. Второй рабочий раствор имеет щелочную среду. В связи с этим при титровании первого раствора вторым pH постепенно смещается в щелочную среду. Первый рабочий раствор помещают в электролитическую ячейку. В течение 15-20 мин через него пропускают инертный газ. И только потом измеряют ЭДС элементов (I) и (II).

Далее можно продолжить потенциометрическое титрование. Сначала измеряют ЭДС системы. Потом, с помощью компьютерной программы «Excel», строят график зависимости ЭДС от pH раствора [8]. Необходимо следить за правильным выбором пропорций координат. Только в таком случае графическая зависимость будет точна и выдаст достоверные результаты. Графическая зависимость ЭДС от pH при численном изменении величин концентрационных параметров смещается в кислую или щелочную области. Если изучаемая система становится необратимой, раствор практически становится мутным или появляется осадок бурого цвета.

3. Результаты и их обсуждение

По данным титрования получены экспериментальны зависимости ЭДС системы от pH раствора (рис. 1) при 5 значениях ионных сил: 0.10; 0.25; 0.50; 0.75 и 1.00 моль/л.

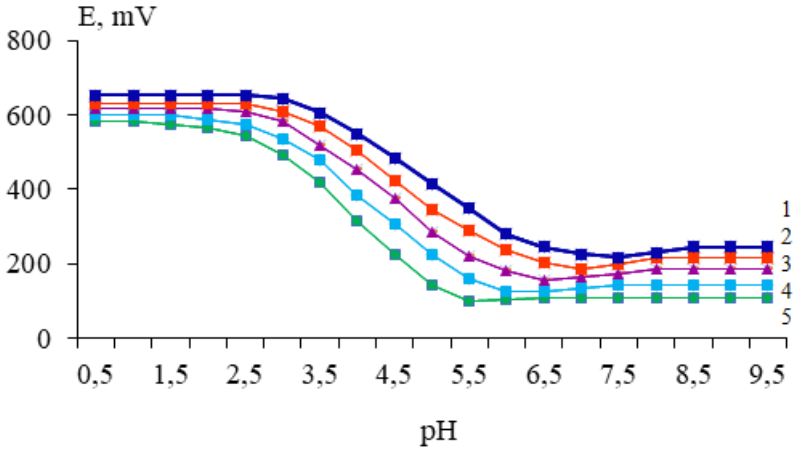

Рис. 1. Зависимость ЭДС системы от pH для Fe^{II}-Fe^{III}-Co^{II}-Val -H_2O при различных ионных силах раствора ($Na(H)ClO_4$), $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = C_{Co(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$; $C_{Val} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л и температуре 298 К. Кривые относятся к ионам силам раствора, моль/л: 1 – 0.10; 2 – 0.25; 3 – 0.50; 4 – 0.75; 5 – 1.00.

Из рисунка 1 видно, что на процесс комплекссообразования в исследуемой системе влияет ионная сила раствора. Кривые зависимости при увеличении ионной силы смещаются в сторону меньших значений pH, т.е. комплексообразование ускоряется, начинается раньше. Наклоны кривых сохраняются, следовательно, согласно теории метода оксредметрии составы комплексов не меняются. Формируются теже координационные соединения, состав которых был установлен ранее: $[FeHL(H_2O)_5]^{3+}$, $[Fe(HL)_2(H_2O)_4]^{3+}$, $[Fe(HL)(OH)(H_2O)_4]^{2+}$, $[CoHL(H_2O)_5]^{2+}$, $[Fe^{III}Co^{II}HL(H_2O)_{11}]^{5+}$, $[Fe^{III}Co^{II}(HL)_2(H_2O)_{10}]^{5+}$, $[FeHL(H_2O)_5]^{2+}$, $[Fe(HL)_2(H_2O)_4]^{2+}$, $[Fe(HL)(OH)(H_2O)_4]^{+}$, $[Fe(HL)(OH)_2(H_2O)_3]^{0+}$.

Области существования и доминирования комплексов и их устойчивость изменяются. Определим и рассотрим как изменяются значения констант образования комплексов при изменении ионной силы рабочего раствора.

Таким образом получены значения констант устойчивости комплексов при пяти значениях ионных сил (0.10; 0.25; 0.50; 0.75 и 1.00) рабочего раствора, для комплексов Fe^{III}, Co^{II} (табл. 1; 2), а также Fe^{II} (табл. 3).

Таблица 1.

Численные значения констант устойчивости комплексов Fe^{III} от ионной силы раствора и значения β^0_{qpjslk} для системы Fe^{II}-Fe^{III}-Co^{II}-Val -H_2O при $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = C_{Co(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$; $C_{Val} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, температуре 298 К

№, п/п	I, моль/л	Константа устойчивости комплексов		
		1^*	2^*	3^*
1	0.10	7.12±0.06	11.14±0.03	14.50±0.07
2	0.25	7.08±0.08	11.09±0.05	14.46±0.03
3	0.50	7.02±0.01	11.03±0.01	14.40±0.02
4	0.75	6.94±0.03	10.98±0.04	14.32±0.04
5	1.00	6.88±0.06	10.93±0.09	14.27±0.04
6	β^0_{qpjslk}	7.13	11.15	14.51

1^*- $[FeHL(H_2O)_5]^{3+}$; 2^*- $[Fe(HL)_2(H_2O)_4]^{3+}$; 3^*-$[Fe(HL)(OH)(H_2O)_4]^{2+}$.

Fe^{III} формирует всего 3 комплекса различного состава, первый из них чисто валинатный $[FeHL(H_2O)_5]^{3+}$. С повышением ионной силы раствора от 0.10 до 1.00 константа устойчивости уменьшается от 6.88 до 7.12. Действительно с увеличением количества базисных частиц в системе увеличиваются их столкновения, силы притяжения слабеют. Третий комплекс $[Fe(HL)(OH)(H_2O)_4]^{2+}$ состав его сложнее, во внутреннюю координационную сферу входит одна гидроксогруппа.

Таблица 2.

Численные значения констант устойчивости комплексов Co^{II} от ионной силы раствора и значения β^0_{qpjslk} для системы Fe^{II}-Fe^{III}-Co^{II}-Val -H_2O при $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = C_{Co(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$; $C_{Val} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, температуре 298 К

№, п/п	I, моль/л	Константа устойчивости комплексов		
		1^*	2^*	3^*
1	0.10	5.61±0.07	15.28±0.05	19.03±0.05
2	0.25	5.55±0.06	15.23±0.03	18.97±0.03
3	0.50	5.49±0.01	15.19±0.06	18.92±0.06
4	0.75	5.43±0.08	15.13±0.07	18.83±0.07
5	1.00	5.38±0.04	15.08±0.09	18.78±0.08
6	β^0_{qpjslk}	5.62	15.29	19.04

1^*- $[CoHL(H_2O)_5]^{2+}$; 2^*- $[Fe^{III}Co^{II}HL(H_2O)_{11}]^{5+}$; 3^*- $[Fe^{III}Co^{II}(HL)_2(H_2O)_{10}]^{5+}$.

Далее образуется гетероядерный комплекс состава $[Fe^{III}Co^{II}HL(H_2O)_{11}]^{5+}$. Гетероядерные комплексы обычно устойчивее, чем гомоядерные, первые чаще всего образуют комплексы хелатного типа. В изученном интервале ионных сил растворов константы устойчивости рассматриваемого комплекса, соответствующие: 15.28; 15.23; 15.19; 13.13 и 15.08. Комплекс $[Fe^{III}Co^{II}(HL)_2(H_2O)_{10}]^{5+}$, у него самый сложный состав. Во внутренней координационной сфере находится не только гетероатом Co^{II}, но ещё две лиганды. Его устойчивости с повышением ионной силы раствора уменьшается: 19.03> 18.97> 18.92> 18.83> 18.78.

Таблица 3.

Численные значения констант устойчивости комплексов Fe^{II} от ионной силы раствора и значения β^0_{qpjslk} для системы Fe^{II}-Fe^{III}-Co^{II}-Val -H_2O при $C_{Fe(II)}=C_{Fe(III)}=C_{Co(II)}=1\cdot10^{-3}$; $C_{Val}=2\cdot10^{-3}$ моль/л, температуре 298 К

I, моль/л	Константа устойчивости комплексов			
	1^*	2^*	3^*	4^*
0.10	6.64±0.08	9.49±0.06	10.20±0.06	16.17±0.06
0.25	6.59±0.06	9.42±0.04	10.16±0.04	16.11±0.04
0.50	6.53±0.04	9.37±0.09	10.12±0.02	16.07±0.03
0.75	6.49±0.03	9.33±0.06	10.08±0.06	16.01±0.06
1.00	6.45±0.02	9.29±0.09	10.04±0.06	15.96±0.09
β^0_{qpjslk}	6.65	9.50	10.21	16.18

1^*- $[FeHL(H_2O)_5]^{2+}$; 2^*- $[Fe(HL)_2(H_2O)_4]^{2+}$; 3^*- $[Fe(HL)(OH)(H_2O)_4]^{+}$; 4^*- $[Fe(HL)(OH)_2(H_2O)_3]^0$.

Далее рассмотрим зависимости констант устойчивости комплексных соединений от ионной силы для первых комплексов Fe^{II}. Первый комплекс чисто валинатный $[FeHL(H_2O)_5]^{2+}$, константа их устойчивость изменяется от 6.64 до 6.45. Третый и четвертый комплексы гидроксовалинатные, состава $[Fe(HL)(OH)(H_2O)_4]^{+}$, $[Fe(HL)(OH)_2(H_2O)_3]^0$ за счет гидроксильные группы они устойчивые.

Исследованы графические зависимости констант устойчивости комплексов от ионной силы раствора (рис. 2 - 4).

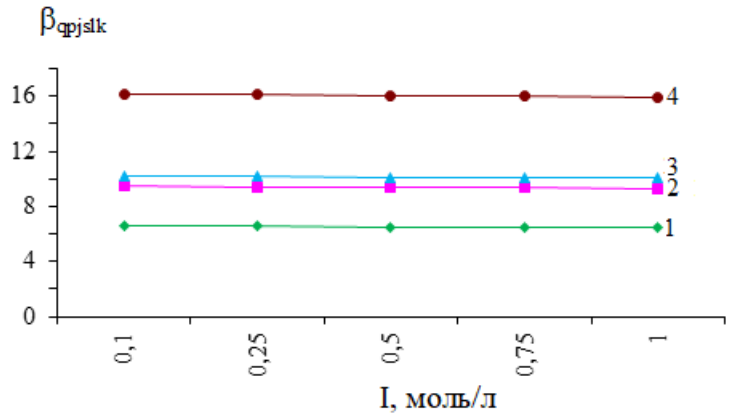

Рис. 2. Графическая зависимость констант устойчивости комплексов Fe^{II} от ионной силы раствора для системы Fe^{II}-Fe^{III}-Co^{II}-Val -H_2O при $C_{Fe(II)}$ =$C_{Fe(III)}$ =$C_{Co(II)}$ =$1\cdot10^{-3}$ и C_{Val} =$2\cdot10^{-3}$ моль/л температуре 298 К. Кривые относятся к комплексам: 1- $[FeHL(H_2O)_5]^{2+}$; 2- $[Fe(HL)_2(H_2O)_4]^{2+}$; 3- $[Fe(HL)(OH)(H_2O)_4]^{+}$; 4- $[Fe(HL)(OH)_2(H_2O)_3]^{0}$.

Как видно из рисунка кривые зависимости констант устойчивости комплексов Fe^{III} (β_{qpjslk}) от ионной силы раствора имеют прямолинейный характер. Выведены уравнения, описывающие эти зависимости, а также вычислена достоверность полученных данных [14, 15] (табл. 4-6).

Таблица 4.

Уравнения зависимостей констант устойчивости комплексов Fe^{III} от ионной силы раствора для системы Fe^{II}-Fe^{III}-Co^{II}-Val -H_2O и их достоверность при $C_{Fe(II)}$ =$C_{Fe(III)}$ =$C_{Co(II)}$ =$1\cdot10^{-3}$ и C_{Val} =$2\cdot10^{-3}$ моль/л, температуре 298 К. Уравнения относятся к комплексам:
1- $[FeHL(H_2O)_5]^{3+}$; 2- $[Fe(HL)_2(H_2O)_4]^{3+}$; 3-$[Fe(HL)(OH)(H_2O)_4]^{2+}$.

№, п/п	Уравнения	Достоверность
1	y = -0,3032x + 1,3037 (6)	R^2 = 0,9975 (99.75 %)
2	y = -0,0863x + 1,5849 (7)	R^2 = 0,9925 (99.25 %)
3	y = -0,2478x + 1,7549 (8)	R^2 = 0,9945 (99.45 %)

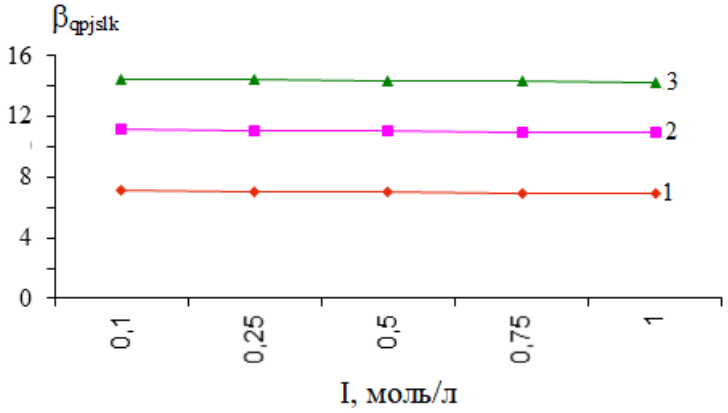

Рис. 3. Графическая зависимость констант устойчивости комплексов Fe^{III} от ионной силы раствора для системы Fe^{II}-Fe^{III}-Co^{II}-Val -H_2O при $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = C_{Co(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$ и $C_{Val} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л температуре 298 К. Кривые относятся к комплексам: 1- $[FeHL(H_2O)_5]^{3+}$; 2- $[Fe(HL)_2(H_2O)_4]^{3+}$; 3-$[Fe(HL)(OH)(H_2O)_4]^{2+}$.

Таблица 5.
Уравнения зависимостей констант устойчивости комплексов Co^{II} от ионной силы раствора для системы Fe^{II}-Fe^{III}-Co^{II}-Val -H_2O и их достоверность при $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = C_{Co(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$ и $C_{Val} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, температуре 298 К. Уравнения относятся к комплексам:
1- $[CoHL(H_2O)_5]^{2+}$; 2- $[Fe^{III}Co^{II}HL(H_2O)_{11}]^{5+}$; 3- $[Fe^{III}Co^{II}(HL)_2(H_2O)_{10}]^{5+}$.

№, п/п	Уравнения	Достоверность
1	y = -0,1844x + 2,1839 (9)	R^2 = 0,9705 (97.05 %)
2	y = -0,2467x + 2,7383 (10)	R^2 = 0,9891 (98.91 %)
3	y = -0,1161x + 4,1144 (11)	R^2 = 0,9821 (98.21 %)

Рассмотрим зависимости констант устойчивости комплексов Fe(II) от ионной силы раствора (рис. 4).

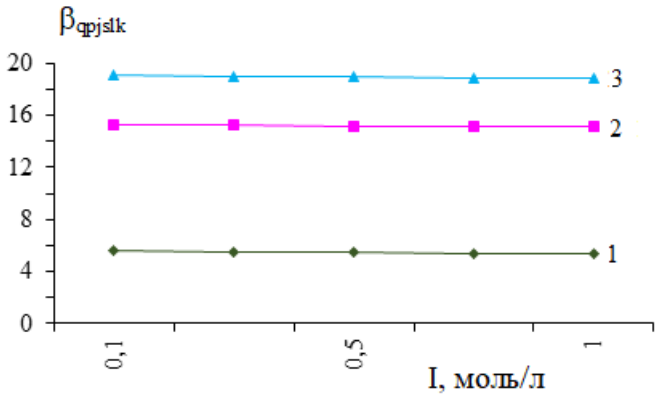

Рис. 4. Графическая зависимость констант устойчивости комплексов Co^{II} от ионной силы раствора для системы Fe^{II}-Fe^{III}-Co^{II}-Val -H_2O при $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = C_{Co(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$ и $C_{Val} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л температуре 298 К. Кривые относятся к комплексам: 1- $[CoHL(H_2O)_5]^{2+}$; 2- $[Fe^{III}Co^{II}HL(H_2O)_{11}]^{5+}$; 3- $[Fe^{III}Co^{II}(HL)_2(H_2O)_{10}]^{5+}$.

Для всех изученных зависимостей констант образования комплексов от ионной силы растворов выведены их математические выражения (урав. 2-11).

Таблица 6.

Уравнения зависимостей констант устойчивости комплексов Fe^{II} от ионной силы раствора и их достоверность для системы Fe^{II}-Fe^{III}-Co^{II}-Val -H_2O при $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = C_{Co(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$ и $C_{Val} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, температуре 298 К, уравнения относятся к комплексам: 1- $[FeHL(H_2O)_5]^{2+}$; 2- $[Fe(HL)_2(H_2O)_4]^{2+}$; 3- $[Fe(HL)(OH)(H_2O)_4]^{+}$; 4- $[Fe(HL)(OH)_2(H_2O)_3]^{0}$.

№, п/п	Уравнения	Достоверность
1	y = -0,1499x + 1,642 (12)	R^2 = 0,9567 (95.67%)
2	y = -0,1514x + 3,1507 (13)	R^2 = 0,995 (99.50 %)
3	y = -0,1111x + 3,6098 (14)	R^2 = 0,9557 (95.57 %)
4	y = -0,0824x + 4,0868 (15)	R^2 = 0,972 (97.20 %)

Экстрополяция на ноль зависимостей констант устойчивости комплексов Fe^{III}, Fe^{II} и Co^{II} от ионной силы раствора позволила определить термодинамическую константу образования образующихся комплексов (табл. 7).

Таблица 7.
Термодинамические константы устойчивости комплексов, образующихся в системе Fe^{II}-Fe^{III}-Co^{II}-Val -H_2O

№, п/п	Комплекс	β_{qpjslk}	β^0
1	$[FeHL(H_2O)_5]^{3+}$	β_{010110}	7.13
2	$[Fe(HL)_2(H_2O)_4]^{3+}$	β_{010220}	11.15
3	$[Fe(HL)(OH)(H_2O)_4]^{2+}$	β_{010111}	14.51
4	$[CoHL(H_2O)_5]^{2+}$	β_{001110}	5.62
5	$[Fe^{III}Co^{II}HL(H_2O)_{11}]^{5+}$	β_{011110}	15.29
6	$[Fe^{III}Co^{II}(HL)_2(H_2O)_{10}]^{5+}$	β_{011220}	19.04
7	$[FeHL(H_2O)_5]^{2+}$	β_{100110}	6.65
8	$[Fe(HL)_2(H_2O)_4]^{2+}$	β_{100220}	9.50
9	$[Fe(HL)(OH)(H_2O)_4]^{+}$	β_{100111}	10.21
10	$[Fe(HL)(OH)_2(H_2O)_3]^{0}$	β_{100112}	16.18

Среди всех образующихся координационных соединений самая высокая устойчивость гетероядерного комплекса Fe^{III} и Co^{II}, $[Fe^{III}Co^{II}(HL)_2(H_2O)_{10}]^{5+}$. Это связано с тем, что комплексам такого состава свойственны устойчивые структуры хелатного типа.

Изучены данные по влиянию ионной силы рабочего раствора на начало формирования комплексов по шкале pH. В системе независимо от ионной силы раствора образуется 10 координационных соединений состава:

$[FeHL(H_2O)_5]^{3+}$, $[Fe(HL)_2(H_2O)_4]^{3+}$, $[Fe(HL)(OH)(H_2O)_4]^{2+}$, $[FeHL(H_2O)_5]^{2+}$, $[Fe(HL)_2(H_2O)_4]^{2+}$, $[Fe(HL)(OH)(H_2O)_4]^{+}$, $[Fe(HL)(OH)_2(H_2O)_3]^{0}$, $[CoHL(H_2O)_5]^{2+}$, $[Fe^{III}Co^{II}HL(H_2O)_{11}]^{5+}$ и $[Fe^{III}Co^{II}(HL)_2(H_2O)_{10}]^{5+}$.

Изменение ионной силы раствора влияет на начало формирования комплексов (табл. 8-10). Построена графическая зависимость pH начала формирования комплекса от ионной силы раствора для валинатных комплексов Fe^{III}, Co^{II} (рис. 5, 6) и Fe^{II} (рис. 7).

Таблица 8.

pH начала образования чисто-валинатных комплексов Fe^{III} в системе Fe^{II}-Fe^{III}-Co^{II}-Val -H_2O при $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = C_{Co(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$ и $C_{Val} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, температуре 298 К, и различных ионных силах

№, п/п	I, моль/л	pH					
		1^*	Область домин.	2^*	Область домин.	3^*	Область домин.
1	0.10	1.28	1.28÷5.50	1.58	1.58÷7.90	1.73	1.73÷7.90
2	0.25	1.22	1.22÷5.30	1.56	1.56÷7.70	1.69	1.69÷7.70
3	0.50	1.15	1.15÷5.00	1.54	1.54÷7.40	1.63	1.63÷7.50
4	0.75	1.08	1.08÷4.80	1.52	1.52÷7.20	1.58	1.58÷7.30
5	1.00	1.00	1.00÷4.50	1.50	1.5÷7.00	1.50	1.50÷7.00

1- $[FeHL(H_2O)_5]^{3+}$; 2- $[Fe(HL)_2(H_2O)_4]^{3+}$; 3-$[Fe(HL)(OH)(H_2O)_4]^{2+}$.

Таблица 9.

pH начала образования чисто- валинатных комплексов Co^{II} в системе Fe^{II}-Fe^{III}-Co^{II}-Val -H_2O при $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = C_{Co(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$; $C_{Val} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, температуре 298 К и различных ионных силах

№, п/п	I, моль/л	pH					
		1^*	Область домин.	2^*	Область домин.	3^*	Область домин.
1	0.10	2.18	2.18÷8.20	2.72	2.72÷8.10	4.11	4.11÷9.60
2	0.25	2.12	2.12÷7.90	2.68	2.68÷7.80	4.08	4.08÷9.40
3	0.50	2.09	2.09÷7.50	2.60	2.60÷7.60	4.05	4.05÷9.10
4	0.75	2.05	2.05÷7.30	2.55	2.55÷7.30	4.03	4.03÷8.80
5	1.00	2.00	2.00÷7.00	2.50	2.50÷7.00	4.00	4.00-8.50

1^*- $[CoHL(H_2O)_5]^{2+}$; 2^*- $[Fe^{III}Co^{II}HL(H_2O)_{11}]^{5+}$; 3^*- $[Fe^{III}Co^{II}(HL)_2(H_2O)_{10}]^{5+}$.

Таблица 10.

pH начала образования чисто- валинатных комплексов Fe^{II} в системе Fe^{II}-Fe^{III}-Co^{II}-Val -H_2O при $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = C_{Co(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$; $C_{Val} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, температуре 298 К, и различных ионных силах

№, п/п	I, моль/л	pH							
		1*	Область домин.	2*	Область домин.	3*	Область домин.	4*	Область домин.
1	0.10	1.64	1.64÷7.30	3.14	3.14÷9.30	3.61	3.61÷9.40	4.08	4.08÷10.30
2	0.25	1.60	1.60÷7.10	3.11	3.11÷9.10	3.57	3.57÷9.20	4.06	4.06÷10.10
3	0.50	1.55	1.55÷6.90	3.07	3.07÷8.90	3.55	3.55÷9.00	4.05	4.05÷9.90
4	0.75	1.53	1.53÷6.70	3.04	3.04÷8.70	3.53	3.53÷8.80	4.03	4.03÷9.70
5	1.00	1.50	1.50÷6.50	3.00	3.00÷8.50	3.50	3.50÷8.50	4.00	4.00÷9.50

1^*- $[FeHL(H_2O)_5]^{2+}$; 2^*- $[Fe(HL)_2(H_2O)_4]^{2+}$; 3^*- $[Fe(HL)(OH)(H_2O)_4]^{+}$; 4^*- $[Fe(HL)(OH)_2(H_2O)_3]^{0}$.

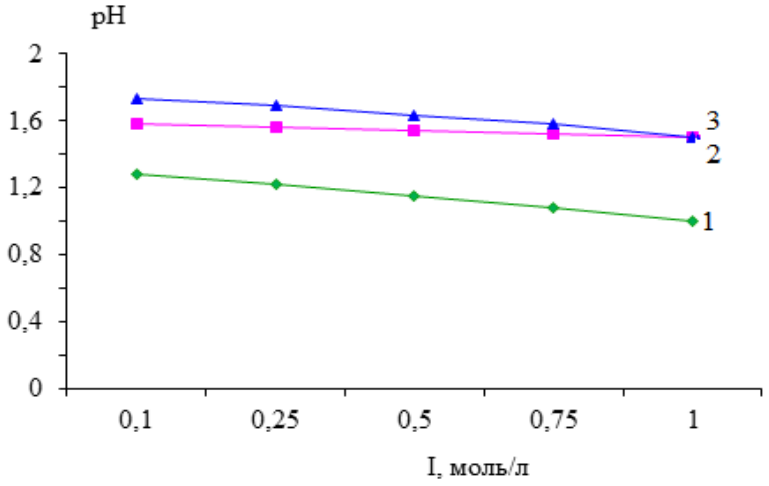

Рис. 5. Зависимость pH начала образования комплексов Fe^{III} от ионной силы раствора в системе Fe^{II}-Fe^{III}-Co^{II}-Val -H_2O при $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = C_{Co(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$; $C_{Val} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, температуре 298 К. Кривые относятся: 1- $[FeHL(H_2O)_5]^{3+}$; 2- $[Fe(HL)_2(H_2O)_4]^{3+}$; 3-$[Fe(HL)(OH)(H_2O)_4]^{2+}$.

Для всех изученных зависимостей констант образования комплексов от ионной силы растворов выведены их математические выражения (урав. 6-15).

Уравнение (6) относится к комплексу $[FeHL(H_2O)_5]^{3+}$ и представляет собой зависимость pH начала его формирования в

интервале ионных сил 0.1÷1.0 моль/л. Установленная зависимость имеет достаточно высокую достоверность 99.75 %. Выражение (7) относится к комплексу $[Fe(HL)_2(H_2O)_4]^{3+}$ - эта зависимость pH 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 99.25 %. Третья зависимость относится комплексу $[Fe(HL)(OH)(H_2O)_4]^{2+}$ выведенная зависимость соответсвует уравнению (8) и показывает при каких значениях pH начинает формироваться такой состав комплекса при изменении значений ионных сил раствора. Достоверность этой зависимости высокая и составляет 99.45.

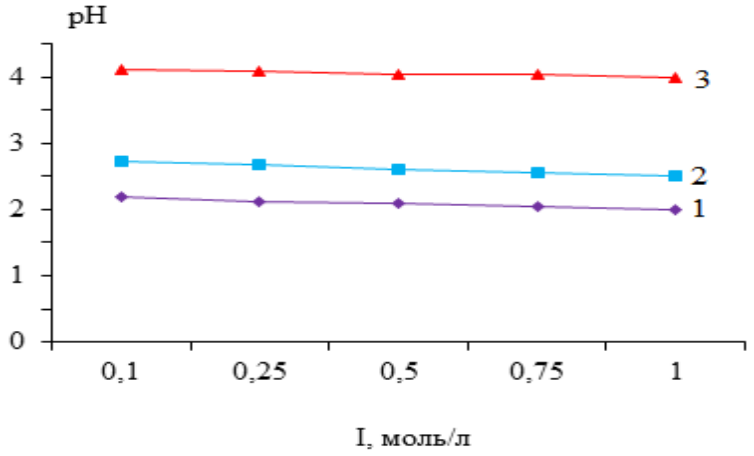

Рис. 6. Зависимость pH начала образования комплексов Co^{II} от ионной силы раствора в системе Fe^{II}-Fe^{III}-Co^{II}-Val -H_2O при $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = C_{Co(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$; $C_{Val} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, температуре 298 К. Кривые относятся: 1- $[CoHL(H_2O)_5]^{2+}$; 2- $[Fe^{III}Co^{II}HL(H_2O)_{11}]^{5+}$; 3- $[Fe^{III}Co^{II}(HL)_2(H_2O)_{10}]^{5+}$.

Представлена графическая зависимсоть pH начала образования валинатных комплексов Co^{II} от ионной силы раствора (рис. 6). Из рисунка видно, что зависимость pH начала образования комплексов от ионной силы раствора для всех формирующихся комплексов имеет прямолинейный вид.

Исследуемая зависимость для комплекса состава $[CoHL(H_2O)_5]^{2+}$ имеет математический вид: y = -0,1844x + 2,1839 (9). Достоверность является высокой и найденной зависимости указанного комплекса составляет 97.05 %. Для комплекса состава $[Fe^{III}Co^{II}HL(H_2O)_{11}]^{5+}$ уравнение имеет вид y = -0,2467x + 2,7383 (10), а достоверность составляет 98.91 %. Для последного комплекса Co^{II} состава

$[Fe^{III}Co^{II}(HL)_2(H_2O)_{10}]^{5+}$ уравнение представлено ввиде выражения: y =-0,1161x + 4,1144; R^2 = 98.21 (11).

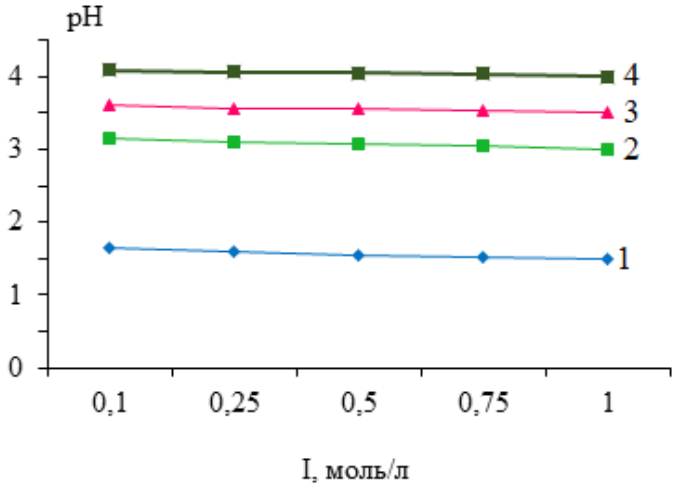

Рис. 7. Зависимость pH начала образования комплексов Fe^{II} от ионной силы раствора в системе Fe^{II}-Fe^{III}-Co^{II}-Val -H_2O при $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = C_{Co(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$; $C_{Val} = 2 \cdot 10^{-3}$, температуре 298 К. Кривые относятся:
1- $[FeHL(H_2O)_5]^{2+}$; 2- $[Fe(HL)_2(H_2O)_4]^{2+}$; 3- $[Fe(HL)(OH)(H_2O)_4]^{+}$;
4- $[Fe(HL)(OH)_2(H_2O)_3]^{0+}$.

Как видно, все четыре кривые, принадлежащее четырем комплексам двухвалентного железа имеют прямолинейный вид. Первый комплекс состава $[FeHL(H_2O)_5]^{2+}$ описывается уравнением вида y = -0,1499x + 1,642. Достоверность полученных в этом варианте данных составляет 95.67 %. Второй комплекс имеет состав $[Fe(HL)_2(H_2O)_4]^{2+}$, описывается уравнением y = -0,1514x + 3,1507. Достоверность полученных в этом варианте данных составляет 99.50 % и является высоким.Третий комплекс Fe^{II} состава $[Fe(HL)(OH)(H_2O)_4]^{+}$ имеет во внутренней координационной сфере одна гидроксильное группа, уравнение описывающее его имеет вид: y = -0,1111x + 3,6098. Коэффициента уравнения известны, достоверность полученных даннных составляет 95.57 %. Четвертое соединение состава $[Fe(HL)(OH)_2(H_2O)_3]^{0+}$описывается уравнением (15). В этом случае достоверность ниже, чем в предыдущем слачае и равна 97.20 %.

Таким образом, для 10 координационных соединений различного состава исследованны и проанализированы pH начала образования частиц и их доминирование по шкале pH.

4. Заключение

С использованием компьютерных программ и полного анализа экспериментальных кривых зависимости ЭДС системы от концентрационных параметров, а также численных значений констант образования комплексов и pH начала формирования комплексов, в том числе гетероядерных, найдены термодинамические параметры. Они могут быть использованы при разработке оптимальных условий выделения комплексов из раствора в твердом состоянии.

Работа выполнена в рамках проекта Научно-исследовательского института Таджикского национального университета.

Список литературы

1. Кебец Н.М. Смешаннолигандные комплексы биометаллов с витаминами и аминокислотами и их биологические свойства. Кострома. — 2005. — 234 с.
2. Травень В.Ф. Органическая химия. М.: Бином. — 2013. — Т. 3. — 356 с.
3. Манорик П.А. Разнолигандные биокоординационные соединения металлов в химии, биологии и медицине. Киев.: Наукова Думка. — 1991. — 272 с.
4. Добрынина Н.А., Зинина О.Т. Бионеорганическая химия. М.: МГУ. — 2007. — 36 с.
5. Никольский Б.П. Оксредметрия. Л.: Химия. — 1975. — 304 с.
6. Якубов Х.М. Применение оксредметрии в комплексообразовании. – Душанбе: Дониш. — 1966. – 119 с.
7. Захарьевский М.С. Оксредметрия. Л.: Химия. — 1968. —327 с.
8. Уокенбах. Формулы в Excel 2013. Москва, Диалектика. — 2019. — 720 с.

Об авторе:

БОБОНАЗАРЗОДА Гулрухсор Бобоназар – кандидат химический наук, ведущий научный сотрудник, Научно-исследовательский институт Таджикского национального университета (734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, проспект Рудаки, 17), e-mail: eshova81@mail.ru; ORCID: 0000-0003-0329-2785, SPIN-код: 4424-5453, Scopus ID: 57202857591.

THE EFFECT OF IONIC STRENGTH ON THE STABILITY OF COMPLEXES IN THE Fe^{II}-Fe^{III}-Co^{II}-Val-H_2O SYSTEM

G.B. Bobonazarzoda

Research Institute of TNU, Dushanbe

Abstract. Heteronuclear complexation processes were studied using the Clarke-Nikol'skii oxidation potential method in the FeII-FeIII-CoII-Val-H2O system at 298 K, at five ionic strengths of 0.10; 0.25; 0.50; 0.75, and 1.00 mol/L. In this study, the complex formation constants were calculated using the oxidation function at the studied ionic strengths. The dependences of the complex formation constants and the pH at which each complex forms on ionic strength were determined, equations for the dependences were derived, and the numerical values of the thermodynamic constants were found.

Keywords: *iron, cobalt(II), valine, complexes, concentration parameters, heteronuclear, EMF, stability constants, dependencies, reliability.*

Дата поступления в редакцию: 15.06.2026.
Дата принятия в печать: 22.06.2026.