

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МАРГАНЦА(II) С КОМПЛЕКСОНОМ, ПРОИЗВОДНЫМ ВАЛЕРЬЯНОВОЙ КИСЛОТЫ

А.В. Крылова, В.П. Удовенко, М.И. Скобин, В.М. Никольский

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

Методом потенциометрического титрования исследована система при ионной силе фонового электролита NaCl 0.1 М, основными компонентами которой, являются частицы: Mn^{2+} , EDTV^4+ . Проведено математическое моделирование исследуемой системы на основе полученных pH-метрических данных. Составлена компонентная матрица для исследуемой системы; рассчитан логарифм константы образования для комплексной формы $[\text{MnEDTV}]^{2-}$. В исследуемой области pH наиболее устойчив средний комплекс марганца с этилендиамин-N-N'-тетра- α -валерьяновой кислотой (ЭДТВК). Комплексон стабилизирует марганец и не дает ему окисляться, однако уже в щелочной среде начинают протекать нежелательные процессы, что делает исследование комплексообразования потенциометрическим методом при $\text{pH} > 7$ затруднительным.

Ключевые слова: этилендиамин-N-N'-тетра- α -валерьяновая кислота (ЭДТВК), константа устойчивости, математическое моделирование химических равновесий, потенциометрическое титрование.

Введение

Аналитическая химия, как одна из ключевых дисциплин в области химических наук, играет важную роль в исследовании и контроле химических веществ, их взаимодействий и свойств.

Комплексоны, обладающие способностью образовывать стабильные комплексы с ионами металлов, находят широкое применение в аналитической химии, медицине и экологии благодаря их способности образовывать стабильные комплексы, которые могут использоваться для удаления токсичных металлов из окружающей среды, а также для разработки новых методов анализа.

Определение потенциометрическими методами констант устойчивости образующихся комплексов имеет большое значение для определения состава, строения и возможных областей применения обнаруженных комплексов.

Учеными ТвГУ был получен новый комплексон, производный валериановой кислоты, в частности, этилендиамин-N-N'-тетра- α -

валерьяной кислоты (ЭДТВК). Вопросы взаимодействия синтезированного комплексона с различными металлами практически не освещены. В данной работе представлены результаты исследования процессов комплексообразования ЭДТВК с ионами марганца.

Экспериментальная часть

Все растворы готовили на бидистиллированной воде. Приготовление производили в день эксперимента для предотвращения нежелательных процессов внутренней молекулярной перестройки комплексона, которые могут происходить при стоянии растворов, путём растворения соответствующих навесок в мерной колбе.

Титрант — раствор 0.05 N соляной кислоты, который готовили из фиксанала на кипяченой бидистиллированной воде с последующим установлением коэффициента поправки по ГОСТ 25794.1-83.

Растворы хлорида марганца готовили растворением из навески соответствующих кристаллогидратов классификации «х.ч.» в бидистиллированной, кипяченой воде. Полученный раствор был стандартизирован по ГОСТ 10398-2016.

Определение констант устойчивости комплексов марганца с комплексоном ЭДТВК было проведено методом потенциометрического титрования. Измерение значений водородного показателя (рН) проводили с помощью И-160МП, укомплектованного измерительным комбинированным электродом ЭСК-10601/7 К80.7. Точность измерения рН ± 0.01 . Перед измерениями иономер калибровали используя стандартные буферные растворы со значениями рН 1,65 и 9,18.

По уравнению материального баланса и закона действующих масс для функции рН по базисным компонентам для всех имеющихся систем была составлена математическая модель. Расчеты моделей химических равновесий и определение соответствующих констант выполнены с помощью комплекса вычислительных программ New DALSFEK (КСМ Soft, 2000).

Результаты и их обсуждение

Изучение устойчивости комплексов марганца с комплексоном, проводили на основе анализа кривых потенциометрического титрования растворов, содержащих комплексон и хлорид соответствующего металла в мольном отношении 1:1.

Экспериментальная и теоретическая кривые титрования системы Mn^{2+} - EDTV⁴⁻ - H₂O в исследуемом интервале рН представлены на рисунке 1.

На рисунке 2 видно расхождение кривых потенциометрического титрования систем $\text{EDTV}^{4-}\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Mn}^{2+}\text{-EDTV}^{4-}\text{-H}_2\text{O}$, что указывает на протекание процессов комплексообразования в данной области.

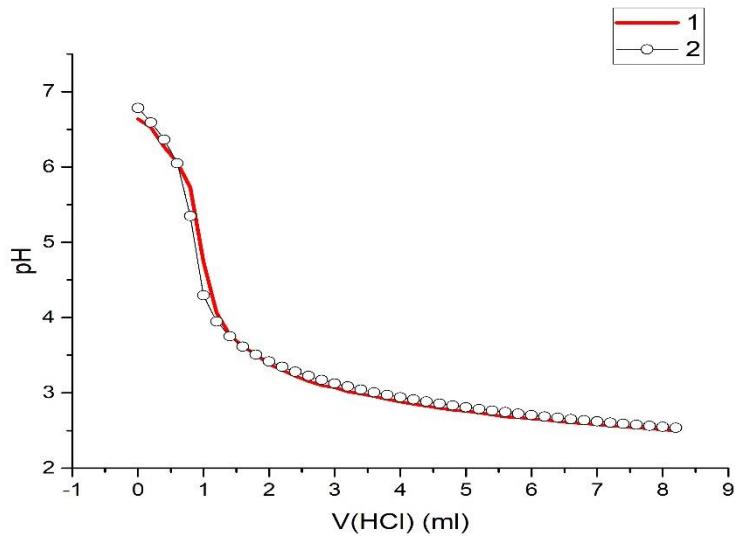


Рис.1. Экспериментальная (1) и теоретическая (2) кривые титрования системы Mn^{2+} - EDTV^{4-} - H_2O . Титрование проводили раствором HCl ($0,0381\text{M}$), при $I = 0.1$, $T = 298\text{K}$

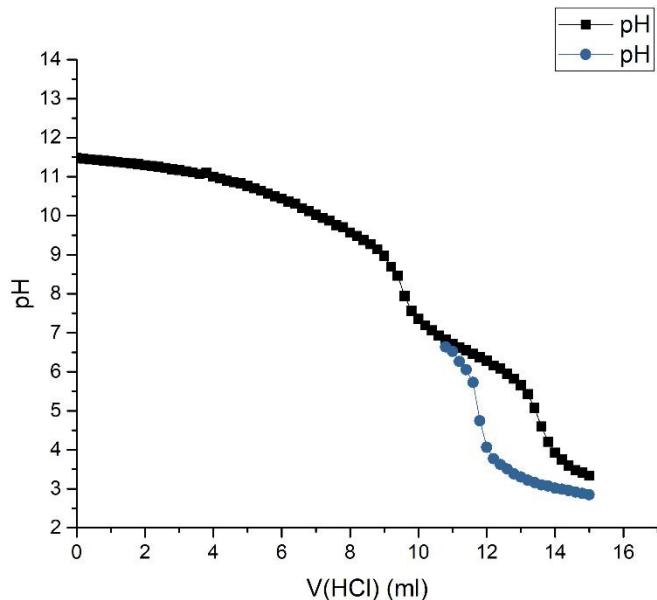


Рис.2. Кривые потенциометрического титрования водных систем:
 EDTV^{4-} — чёрный квадрат; $\text{EDTV}^{4-} \text{-} \text{Mn}^{2+}$ — синий круг

Стоит отметить, что из-за природы марганца не удается исследовать его в щелочной области рН, поэтому для исследования раствор подкисляли соляной кислотой.

Используя математическую модель, представленную в таблице 1, с помощью программы «NewDALSFEK», были рассчитаны логарифмы констант устойчивости комплексных форм.

Таблица 1

Общая компонентная матрица для системы $Mn^{2+} - EDTV^{4-} - H_2O$

Частица	$EDTV^{4-}$	H^+	Mn^{2+}	lgK
$[EDTV]^{4-}$	1	0	0	—
$[H]^+$	0	1	0	—
$[Mn]^{2+}$	0	0	1	—
$[OH]^-$	0	-1	0	-14
$[HEDTV]^{3-}$	1	1	0	8.52
$[H_2EDTV]^{2-}$	1	2	0	15.86
$[H_3EDTV]^-$	1	3	0	21.22
$[H_4EDTV]$	1	4	0	23.71
$[MnOH]^-$	0	-1	1	-10.46
$[MnHEDTV]^-$	1	1	1	lgK
$[MnEDTV]^{2-}$	1	0	1	lgK
$[MnOHEDTV]^{3-}$	1	-1	1	lgK

В таблице 2 представлены значения концентрационных констант устойчивости марганца с ЭДТВК.

Таблица 2

Логарифмы констант образования комплексов марганца с ЭДТВК

Комплексные формы	lgK
$[MnHEDTV]^-$	8.16 ± 0.13
$[MnEDTV]^{2-}$	11.96 ± 0.09
$[MnOHEDTV]^{3-}$	5.99 ± 0.09

В ходе математического моделирования были установлены равновесные концентрации частиц в рассматриваемой системе. Рисунок 3 демонстрирует концентрационную диаграмму распределения значимых комплексных форм.

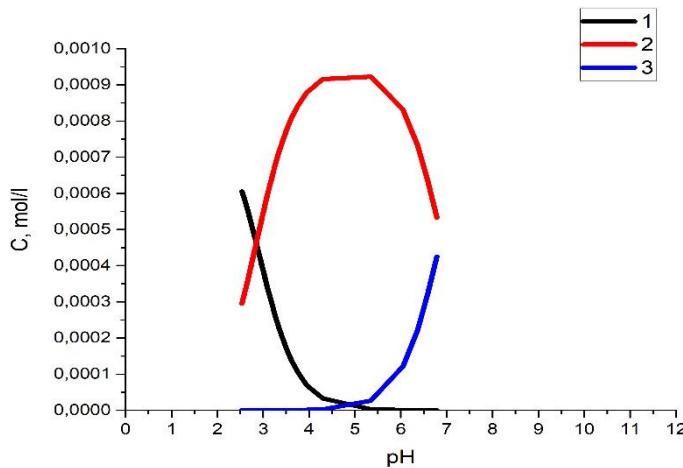


Рис. 3. Концентрационная диаграмма распределения значимых комплексных форм в системе Mn^{2+} -EDTV⁴⁻-H₂O при I = 0.1, T = 298К (1-[MnHEDTV]⁻, 2-[MnEDTV]²⁻, 3-[MnOHEDTV]³⁻)

Природа металлов оказывает значительное влияние на стабильность образованных комплексов. Марганец может образовывать комплексы с различной геометрией, что зависит от его окислительного состояния. Различия в химическом поведении металлов определяют их взаимодействие с комплексонами и позволяют использовать данные комплексы в различных аналитических и экологических приложениях.

Заключение

В исследуемой области рН наиболее устойчив средний комплекс марганца с ЭДТВК. Комплексон стабилизирует марганец и не дает ему окисляться, однако уже в щелочной среде начинают протекать нежелательные процессы, что делает исследование комплексообразования потенциометрическим методом при $\text{pH} > 7$ затруднительным.

Список литературы:

- Гридчин С.Н., Тукумова Н.В., Литвиненко В.Э., Лыткин А.И., Никольский В.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т.50. Вып.10. С.32.

2. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. – М.: Химия, 1970. – 417с
3. Голуб, А. М. Общая и неорганическая химия. — К.: Высшая школа, 1971. — Т. 2. — С. 416.
4. Семенов, А.Н. Физико-химические закономерности образования металлокомплексов ионов некоторых s-, d- и f-элементов с гепарином: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.04 / Семенов Артем Николаевич. – Тверь, 2010. – 130 с.
5. Яцимирский, К.Б. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов / К.Б. Яцимирский, Н.А. Костромина и др. – Киев: Наукова думка. - 1966.
6. Желиговская Н. Н., Черняев И. И. Химия комплексных соединений, М.; Высшая школа, 1966, С. 80.

Об авторах:

КРЫЛОВА Анна Вадимовна – бакалавр химико-технологического факультета, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170002, г. Тверь, Садовый пер., д.35); e-mail: avkrylova@edu.tversu.net

УДОВЕНКО Вероника Павловна – бакалавр химико-технологического факультета, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170002, г. Тверь, Садовый пер., д.35); e-mail: vpudovenko@edu.tversu.ru

СКОБИН Михаил Игоревич – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и аналитической химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170002, г. Тверь, Садовый пер., д.35); e-mail: Skobin.MI@tversu.ru

НИКОЛЬСКИЙ Виктор Михайлович – доктор химических наук, профессор кафедры неорганической и аналитической химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170002, г. Тверь, Садовый пер., д.35); e-mail: Nikolskiy.VM@tversu.ru

COMPLEX FORMATION IN THE SYSTEM Mn^{2+} - EDTV $^{4-}$ - H₂O

A.V. Krylova, V.P. Udovenko, M.I. Skobin, V.M. Nikolskiy

Tver State University, Tver

The system with the ionic strength of the background electrolyte NaCl 0.1 M, the main components of which are particles: Mn $^{2+}$, EDTV $^{4-}$, was studied by the method of potentiometric titration. Mathematical modeling of the studied system was carried out on the basis of the obtained pH-metric data. A component matrix for the studied system was compiled; the logarithm of the

formation constant for the complex form $[\text{MnEDTV}]^{2-}$ was calculated. In the pH region under study, the average manganese complex with EDTV $^{4-}$ is the most stable. The complexon stabilizes manganese and prevents it from oxidizing, but undesirable processes begin to occur in an alkaline environment, which makes it difficult to study complexation using the potentiometric method at pH 7.

Keywords: ethylenediamine-*N*-*N'*-tetra- α -valeric acid (EDTVA), stability constant, mathematical modeling of chemical equilibria, complexone, valeric acid derivative (CVAD), potentiometric titration.

Дата поступления в редакцию: 03.11.2025.

Дата принятия в печать: 10.11.2025.