

УДК 541.49
DOI 10.26456/vtchem2025.4.13

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В ВОДНОЙ СИСТЕМЕ Sc^{3+} –EDDS⁴⁺

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

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

Методом потенциометрического титрования исследована система Sc^{3+} –EDDS⁴⁺ при соотношении компонентов 1:2 ($I = 0,1 \text{ M NaCl}, 25^\circ\text{C}$). Проведено математическое моделирование исследуемой системы на основе полученных pH-метрических данных. Составлена компонентная матрица для исследуемой системы; рассчитаны логарифмы констант образования для комплексной формы. Во всем исследуемом интервале pH преобладают основные комплексные формы, что объясняется выраженной склонностью скандия к гидролизу, даже в кислой среде. Найденная константа для $[\text{Sc}(\text{EDDS})_2]^{5-}$ хорошо коррелирует с константами ранее исследуемых средних комплексов EDDS⁴⁺ с иттрием и лантаном.

Ключевые слова: скандий, этилендиамин-N-N'-диянтарная кислота, константа устойчивости, математическое моделирование, смешанныеолигандные комплексы, pH-метрия.

Введение

Скандий(III), редкоземельный металл, открытый в 1879 году шведским химиком Ларсом Фредриком Нильсоном, приобретает все большую значимость в различных высокотехнологичных отраслях. Его уникальные свойства—низкая плотность, высокая прочность и способность образовывать устойчивые комплексные соединения делают скандий незаменимым компонентом в аэрокосмической промышленности (например, в производстве лёгких и прочных сплавов), электронике (в качестве легирующей добавки в полупроводниках) и даже в перспективной области радиофармацевтики [1].

Однако использование скандия часто сопряжено с необходимостью контролировать его негативное воздействие на окружающую среду. В этой связи изучение комплексообразования скандия с экологически безопасными лигандами является актуальной задачей. Этилендиамин-N-N'-диянтарная кислота (EDDSA) – перспективный хелатирующий агент, вызывающий повышенный интерес благодаря своей биоразлагаемости и низкой токсичности. В

отличие от широко распространённого EDTA, EDDSA разлагается под действием солнечного света и микроорганизмов до аминокислот, что делает его более экологичным вариантом [2].

EDDSA имеет два асимметричных атома углерода, что приводит к стереоизомерным формам: (R,R), (S,S), (R,S). (S,S)-изомер особенно примечателен своей высокой биоразлагаемостью, что делает его пригодным для экологически чистых применений. Этилендиаминиянтарная кислота может образовывать пяти- и шестичленные хелатные циклы, что влияет на стабильность её комплексов [3].

Наше исследование посвящено анализу комплексообразования скандия с EDDSA в соотношении 1:2. Выбор данного соотношения обусловлен ожиданием образования наиболее стабильных комплексных форм.

Экспериментальная часть

Раствор (0,03 М) комплексона готовили из навески в мерной колбе. Проверку концентрации осуществляли комплексонометрическим методом, титруя раствор комплексона раствором цинка.

Раствор скандия (0,048М) готовили из навески кристаллогидрата $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в мерной колбе. Стандартизацию проводили комплексонометрическим методом путем титрования раствора скандия раствором трилона Б в присутствии буфера ($\text{KCl} + \text{HCl}$) и ксиленолового оранжевого, как индикатора [4].

Бескарбонатный 0,0572 М раствор NaOH готовили из 50%-ного раствора растворением необходимого количества в предварительно кипяченной бидистиллированной воде с последующей стандартизацией раствором HCl .

Для приготовления «рабочего» раствора в колбу на 100 мл были добавлены 10 мл EDDSA и 3,1 мл Sc, навеска фонового электролита NaCl («ч.д.а.») для поддержания постоянной ионной силы 0.1 М. После чего раствор доводили по объему бидистиллированной, кипяченой водой до 100 мл.

Измерения значений pH проводили с помощью И-160МП, укомплектованного измерительным комбинированным электродом ЭСК-10601/7 К80.7. Перед началом титрования была проведена калибровка pH -метра с помощью стандартных буферных растворов с величинами pH , равными 1.96 и 9.18.

По уравнению материального баланса и закона действующих масс для функции pH 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 (KCM Soft, 2000).

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные и теоретические кривые, полученные с использованием NewDALSFEK, показали превосходное соответствие с максимальным отклонением 0,04 единицы. Включение $[Sc(OH)]^{2+}$, улучшило точность модели, учитывая тенденцию скандия к гидролизу в водных растворах.

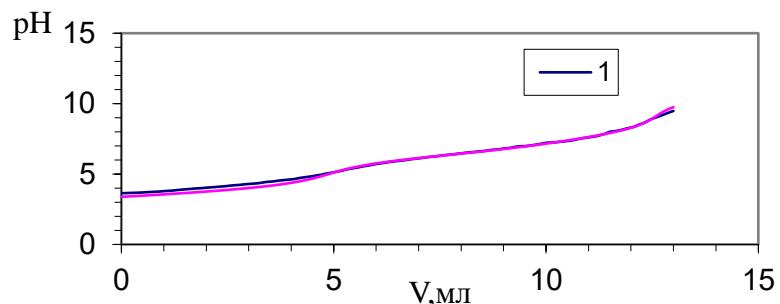


Рис. 1. Экспериментальная (1) и теоретическая (2) кривые титрования водной системы Sc^{3+} – $EDDS^{4-}$ в соотношении 1:2 раствором $NaOH$ 0,0572 М на фоне 0,1 М $NaCl$ при 298К

При исследовании систем авторы тщательно следили за однородностью системы, так как термодинамическая модель, на которой работает комплекс вычислительных программ New DALSFEK (KCM Soft, 2000), построена только лишь для гомогенных систем, оценка величин логарифмов констант образования комплексных форм в негомогенной системе будет неправомерной.

Авторы данной работы предполагали наличие в системе трех основных видов комплексных форм (кислой, средней и основной). Однако первая, если и будет находиться в растворе, то в весьма незначительном количестве.

Спектр возможных молекулярных форм исследуемой системы Sc^{3+} – $EDDS^{4-}$ – H_2O задан расширенной компонентной матрицей стехиометрических коэффициентов этих форм в термодинамическом базисе H^+ , Sc^{3+} , $EDDS^{4-}$ (Таблица 1).

Таблица 1

Компонентная матрица системы: Sc^{3+} -EDDS $^{4-}$ - H_2O .

№	Частица	H^+	Sc^+	EDDS^+	$\lg K$
1	$[\text{H}]^+$	1	0	0	0
2	$[\text{Sc}]^{3+}$	0	1	0	0
3	$[\text{EDDS}]^{4-}$	0	0	1	0

Продолжение таблицы 1

4	$[\text{OH}]^-$	-1	0	0	-13,5
5	$[\text{HEDDS}]^{3-}$	1	0	1	10,23
6	$[\text{H}_2\text{EDDS}]^{2-}$	2	0	1	17,08
7	$[\text{H}_3\text{EDDS}]^-$	3	0	1	20,94
8	$[\text{H}_4\text{EDDS}]$	4	0	1	24,16
9	$[\text{Sc(OH)}]^{2+}$	-1	1	0	-10,29
10	$[\text{Sc(OH)EDDS}]^{2-}$	-1	1	1	14,153
11	$[\text{Sc(OH)}_2\text{EDDS}]^{3-}$	-2	1	1	7,659
12	$[\text{ScEDDS}]^-$	0	1	1	17,347
13	$[\text{Sc(EDDS)}_2]^{5-}$	0	1	2	$\lg K$
14	$[\text{Sc(OH)(EDDS)}_2]^{6-}$	-1	1	2	$\lg K$
15	$[\text{Sc(OH)}_2(\text{EDDS})_2]^{7-}$	-2	1	2	$\lg K$

В результате математического моделирования на основе данных pH-метрии были установлены следующие комплексные формы $[\text{Sc(OH)EDDS}]^{2-}$, $[\text{Sc(OH)}_2\text{EDDS}]^{3-}$, $[\text{ScEDDS}]^-$, $[\text{Sc(EDDS)}_2]^{5-}$, $[\text{Sc(OH)(EDDS)}_2]^{6-}$, $[\text{Sc(OH)}_2(\text{EDDS})_2]^{7-}$ и рассчитаны их логарифмы констант устойчивости (Таблица 2).

Таблица 2

Константы устойчивости комплексов скандия с этилендиаминдиянтарной кислотой

Форма	$\lg K$
$[\text{Sc}(\text{EDDS})_2]^{5-}$	$27,85061 \pm 0,137$
$[\text{Sc}(\text{OH})(\text{EDDS})_2]^{6-}$	$21,62186 \pm 0,0801$
$[\text{Sc}(\text{OH})_2(\text{EDDS})_2]^{7-}$	$14,06823 \pm 0,0597$

По таблице видно, что наибольшей устойчивостью обладает средний комплекс. Основные же обладают меньшей стабильностью, что связано со стерическим фактором и с увеличением количества гидроксидной группы стабильность уменьшается.

На основании полученных данных была построена диаграмма концентрационного распределения различных комплексных форм, образуемых ионами скандия с EDDSA в зависимости от pH (рис. 2).

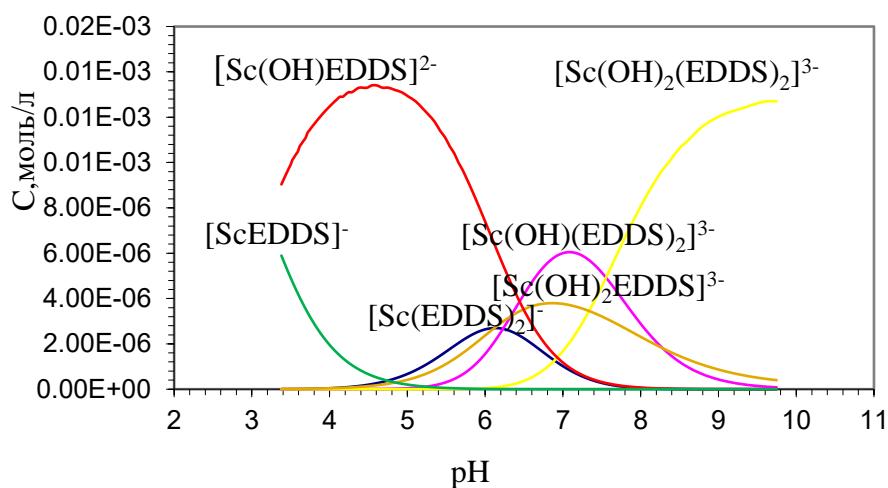


Рис. 2. Диаграмма концентрационного распределения содержания значимых комплексных форм для водной системы $\text{Sc}^{3+} - \text{EDDS}^{4-}$ в соотношении 1:2

Можно заметить, что на протяжении всего титрования преобладают основные комплексы. При $\text{pH} < 7$ в значимом количестве образуется комплекс $[\text{Sc}(\text{OH})\text{EDDS}]^{2-}$, а при $\text{pH} > 8$ $[\text{Sc}(\text{OH})_2(\text{EDDS})_2]^{7-}$. В промежутке $\text{pH} = 7-8$ в среднем количестве образуются комплексы $[\text{Sc}(\text{OH})(\text{EDDS})_2]^{6-}$ и $[\text{Sc}(\text{OH})_2\text{EDDS}]^{3-}$.

Заключение

Во всем исследуемом интервале pH преобладают основные комплексные формы, что объясняется выраженной склонностью скандия к гидролизу, даже в кислой среде. Найденная константа для $[Sc(EDDS)_2]^{5-}$ хорошо коррелирует с константами ранее исследуемых средних комплексов EDDS⁴⁻ с иттрием и лантаном.

Список литературы:

1. Гринвуд, Н. Химия элементов: в 2 томах. / Н. Гринвуд, А. Эрншо; пер. С англ.— М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008.
2. Дятлова, Н.М. Комплексоны и комплексонаты металлов / Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. – М.: Химия, 1988. – 544 с.
3. Orama, M. Complexation of [S,S]-EDDS with Metal Ions / Orama, M. – Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 2002.
4. МУ 2241-80 Методические указания на комплексонометрическое определение окиси скандия / Министерство здравоохранения СССР. – М., 1980.

Об авторах:

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

КРЫЛОВА Анна Вадимовна – бакалавр химико-технологического факультета, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170002, г. Тверь, Садовый пер., д. 35); e-mail: avkrylova1@edu.tversu.net

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 WATER SYSTEM Sc^{3+} – EDDS^{4-}

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

Tver State University, Tver

The Sc^{3+} – EDDS^{4-} system was studied by potentiometric titration at a component ratio of 1:2 ($I = 0.1 \text{ M NaCl}, 25^\circ\text{C}$). Mathematical modeling of the system under study is carried out on the basis of the obtained pH-metric data. A component matrix has been compiled for the system under study; the logarithms of the formation constants for the complex form have been calculated. The main complex forms predominate in the entire pH range under study, which is explained by the pronounced tendency of scandium to hydrolysis, even in an acidic environment. The found constant for $[\text{Sc}(\text{EDDS})_2]^{5-}$ correlates well with the constants of the previously studied average EDDS^{4-} complexes- with yttrium and lanthanum.

Keywords: *scandium, EDDSA, stability constants, mathematical modeling, mixed ligand complexes, pH-metric titration.*

Дата поступления в редакцию: 02.10.2025.

Дата принятия в печать: 09.10.2025.