

Лекция 5

Теоретические основы комплексометрического титрования

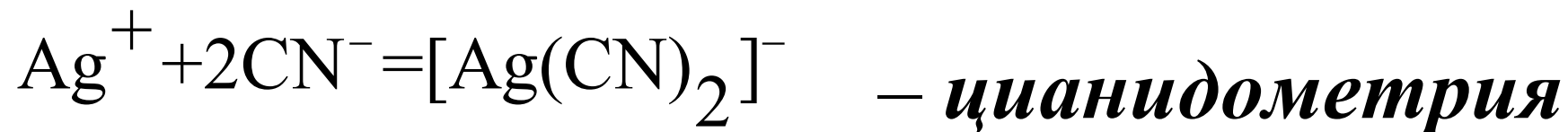
Основные понятия

Тип реакции – реакция комплексообразования

Титрант – комплексообразователь

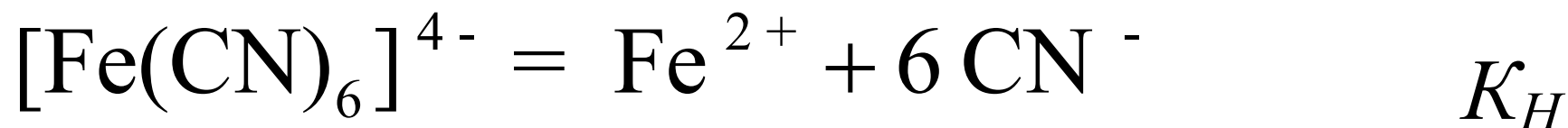
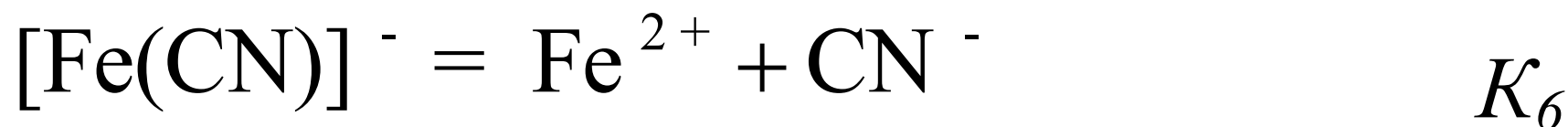
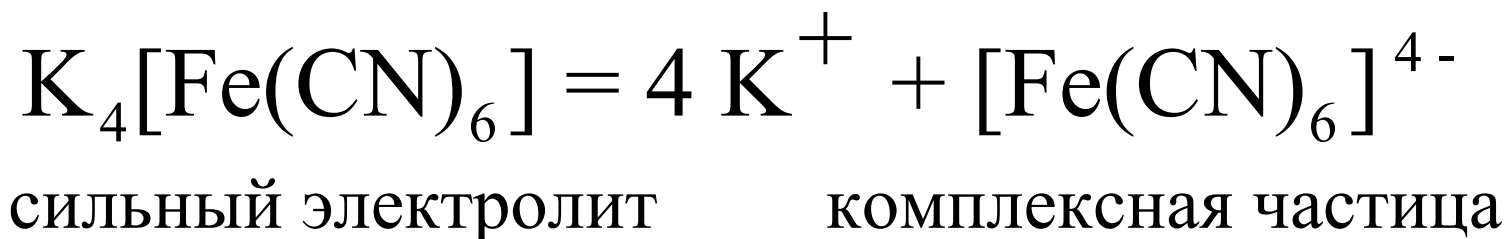
Реакция комплексообразования – взаимодействие **ионов металла с молекулами** или **ионными частицами**, имеющими по меньшей мере один атом с **неподеленной парой электронов**, т.е. с веществами, являющимися донорами электронов

Пример.



Пользуясь методами комплексообразования, можно **количественно** определять разнообразные **катионы** и **анионы**, склонные **вступать** в реакции комплексообразования.

Диссоциация комплексных соединений



Константа нестойкости - K_H

Ступенчатая константа нестойкости - $K_1 \dots K_n$

$$K_H = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$$

$$K_H = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^6}{[(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{4-}]}$$

Константа устойчивости

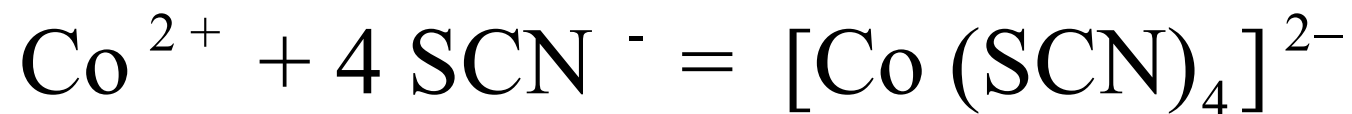
$$K_y = \frac{1}{K_H}$$

Использование реакций комплексообразования в аналитической химии

1. Качественный анализ

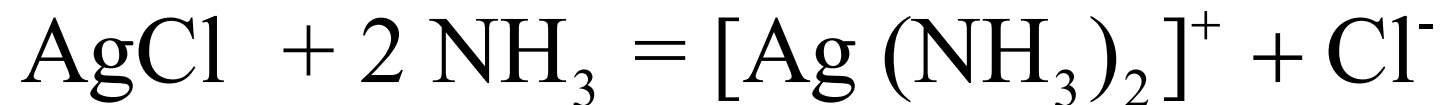


кроваво-красный

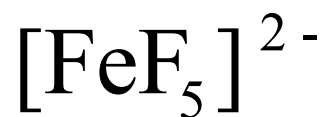
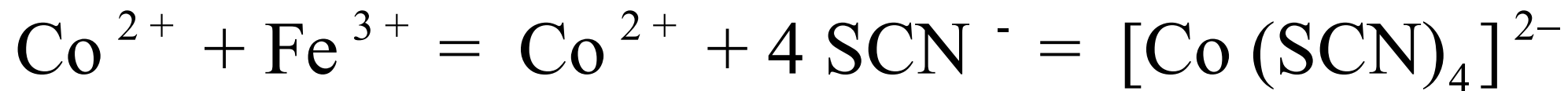


сине-голубой

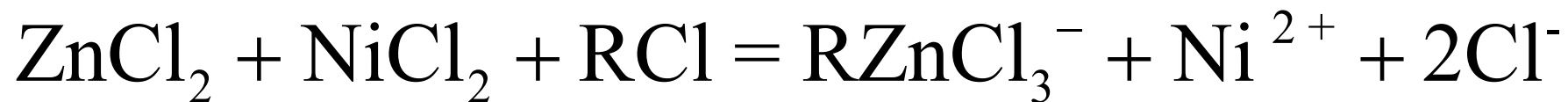
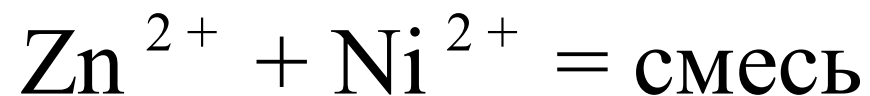
2. Растворение осадков



3. Маскирование



4. Разделение



анионит

элюат (p-p)

5. Количественный анализ (титриметрия)

а) титрант – неорганические соединения

титрант	опред в-во	реакция
Hg (NO ₃) ₂	I ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , SCN ⁻	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^{-} = [\text{HgI}_4]^{2-}$
Ag NO ₃	CN ⁻	$\text{Ag}^{+} + 2\text{CN}^{-} = [\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}$
Ni (NO ₃) ₂	CN ⁻	$\text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^{-} = [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
K CN	Cu ²⁺ , Mg ²⁺ , Ni ²⁺	$\text{Cu}^{2+} + 4\text{CN}^{-} = [\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$

б) титрант – органические соединения (комплексоны)

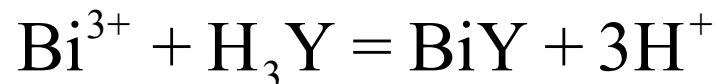
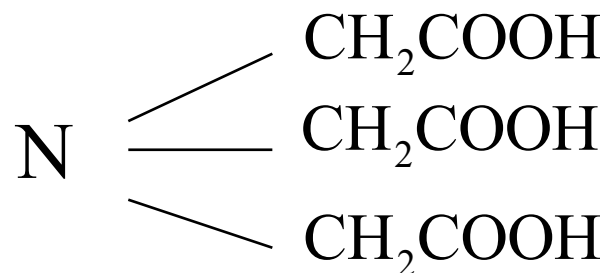
Сущность метода комплексонометрии

Основан на реакции образования **прочных** комплексных соединений **катионов** с органическими реактивами, называемыми **комплексонами**.

Комплексоны являются производными аминополикарбоновых кислот.

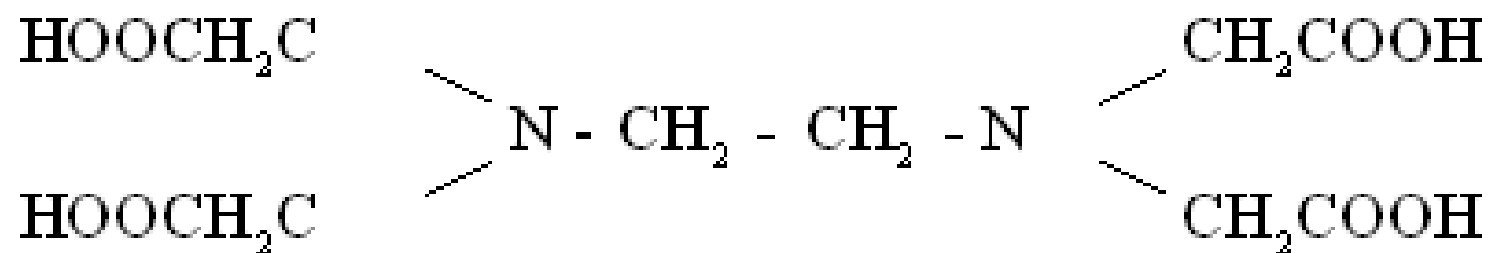
Комплексон I

Трехосновная нитрилотриуксусная кислота (H_3Y):



Комплексон II

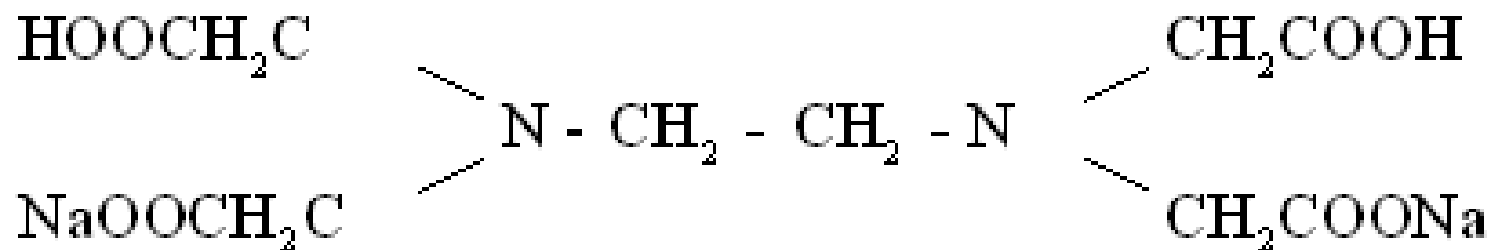
Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ, H_4Y)



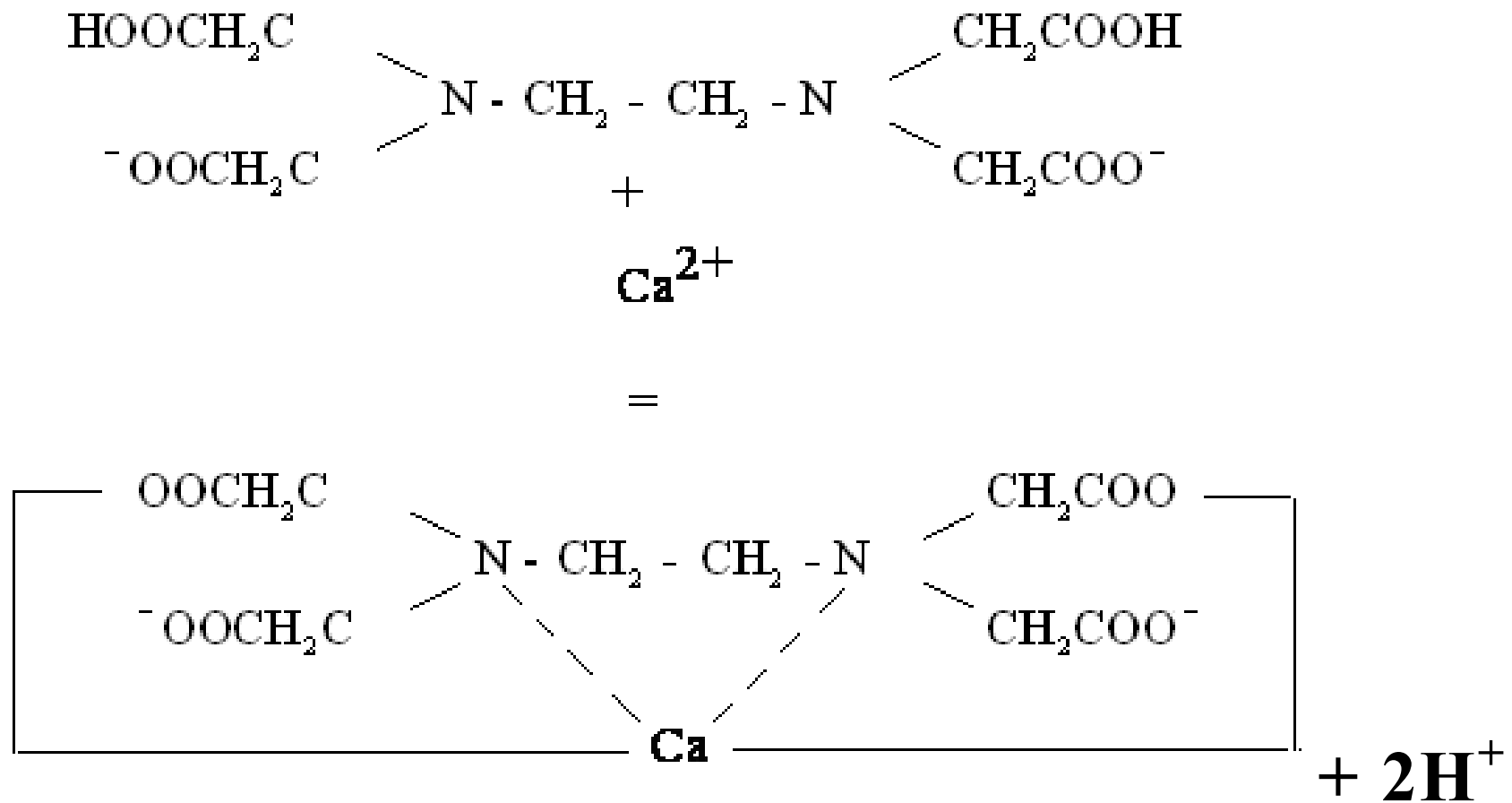
Комплексон III

Этилендиаминтетраацетат натрия (ЭДТА, Na_2H_2Y)

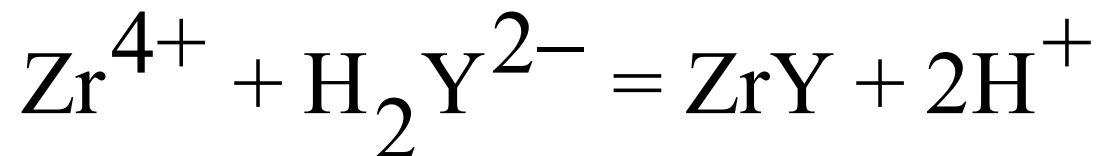
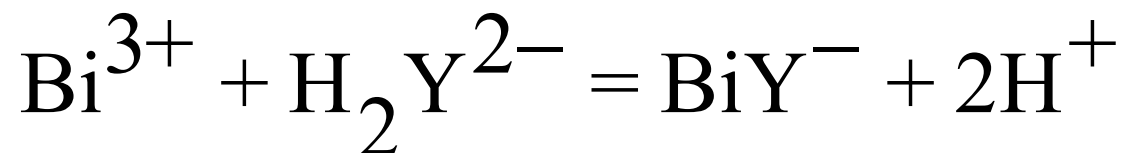
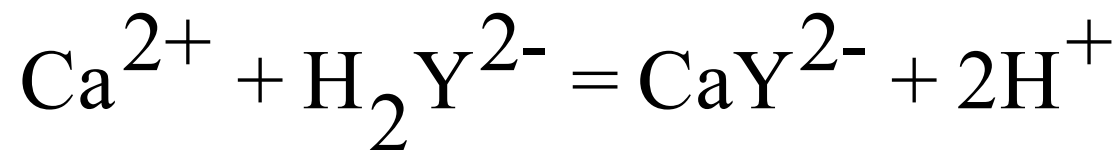
Трилон Б



Хорошо растворяется в воде, образуя анион (H_2Y^{2-}), который и вступает в реакцию комплексообразования



Реакции взаимодействия различных катионов с ЭДТА



- Независимо от заряда катиона ЭДТА образует комплексные соединения в **соотношении 1:1**.
- В комплексах с ЭДТА часть связей носит **ионный** характер, часть – **донорно-акцепторный**.

Комплексы многих металлов с ЭДТА

- образуются легко
- обладают достаточной устойчивостью
- в большинстве случаев растворимы в воде

Все это позволяет использовать ЭДТА для титриметрического определения солей металлов.

Устойчивость комплексов металлов с ЭДТА зависит

- от природы ионов металла
- его зарядности
- электронной конфигурации
- меняется в зависимости от pH среды

Применение комплексонометрического титрования

Титрант ЭДТА - динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$).

Кислота H_4Y и мононатриевая соль NaH_3Y не используется в качестве титрантов из-за их **низкой** растворимости в воде.

Раствор ЭДТА готовят **растворением** точной навески **марки х.ч.** в дистиллированной воде, **свободной** от примесей солей Ca^{2+} и Mg^{2+} .

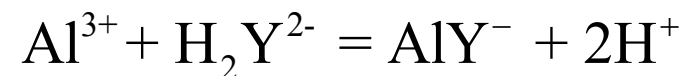
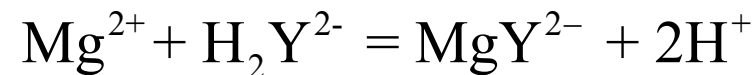
Титр раствора ЭДТА **устанавливают** по стандартным растворам MgSO_4 или ZnSO_4 .

Основные условия титрования

- в точке эквивалентности определяемые катионы практически полностью связаны в комплекс (константа нестойкости комплексов должна быть очень малой величины)
- определяемые катионы должны образовывать с металл-индикатором комплексы, обладающей меньшей прочностью, чем их комплексы с ЭДТА

Соблюдение значения рН титруемого раствора

- в сильноокислых растворах с $\text{pH} < 3$ образуются **менее устойчивые** комплексные соединения
- в сильнощелочных растворах при $\text{pH} > 10$ наблюдается **образование осадков** гидроксидов определяемых катионов
- при образовании комплекса **высвобождаются** H^+ , и pH раствора понижается:



!!! титрование ведут **в присутствии** буферных растворов для поддержания pH раствора на **заданном уровне**

Индикаторы комплексонометрии

Металлохромные индикаторы - органические соединения, содержащие хромофорные группы.

Образуют с ионами металлов **менее прочные** комплексы, чем титрант, **цвет** которых **отличается** от цвета самих индикаторов.

- кислотный хромовый черный Т - *эриохром черный Т*
- кислотный хромовый синий - *кислотный хром синий К*
- аммонийная соль пурпуровой кислоты - *мурексид*
- ксиленоловый оранжевый
- пирокатехиновый фиолетовый
- метилтимоловый синий

Эриохром черный Т – трехосновная кислота H_3Ind

Применяют в виде 0,05 - 0,5 %-го спиртового раствора или в виде смеси 1:100 с хлоридом натрия



$\text{pH} < 6.3$ $6.3 < \text{pH} < 11.6$ $\text{pH} > 11.6$

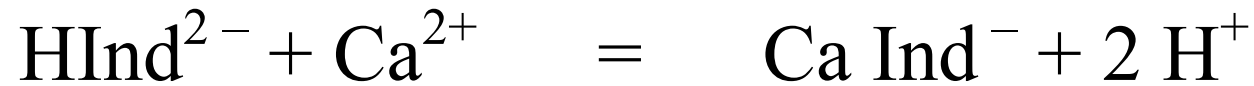
красный

синий

оранжевый

!!! титрование ведут в присутствии буферных растворов для поддержания pH раствора на заданном уровне

В интервале pH 7-11



синий

винно-красный



винно-красный

бесцветный

синий

- при титровании ЭДТА комплекс индикатора с ионами металла разрушается.
- ионы металла связываются ЭДТА в более прочное, обычно бесцветное, комплексное соединение.
- анион индикатора переходит в раствор и окрашивает его в синий цвет.

Интервал перехода окраски индикатора

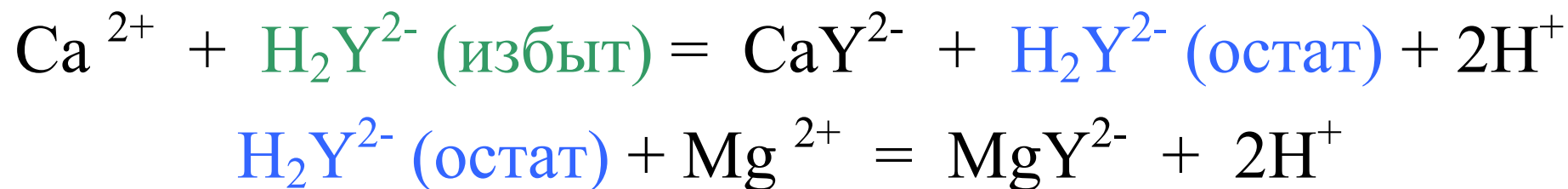
$$\mathbf{pMe}^{n+} = \mathbf{pKn} \pm 1$$

\mathbf{pKn} – показатель нестойкости комплекса металла с индикатором

Способы комплексомерического титрования

1. Прямое

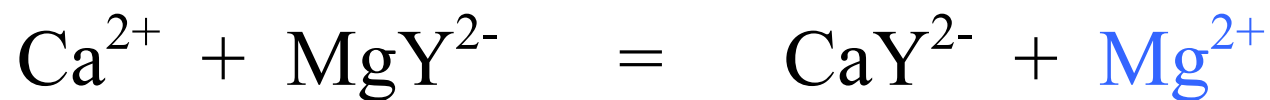
2. Обратное



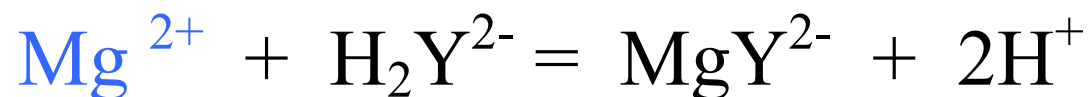
К анализируемому раствору **добавляют** точно отмеренный **избыток** стандартного раствора **ЭДТА**, буферную смесь и индикатор. Избыток ЭДТА **оттитровывают** стандартным раствором **сульфата магния** или **цинка**.

$$m(\text{Ca}^{2+}) = \frac{[(C_{\text{H}} \cdot V)_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}} - (C_{\text{H}} \cdot V)_{\text{Mg}^{2+}}] \cdot M_{\text{Ca}^{2+}} \cdot f_{\text{Ca}^{2+}}}{1000}$$

3. Косвенное (заместительное)



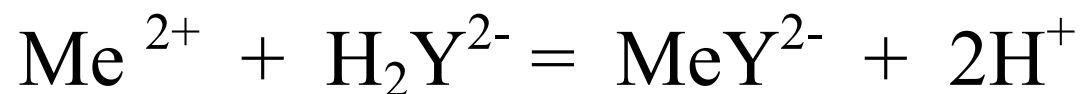
менее устойчивый более устойчивый



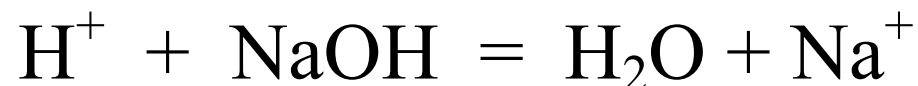
К анализируемому раствору **добавляют** буферную смесь и избыток раствора **менее устойчивого** комплекса иона Mg с ЭДТА. Образуется **более устойчивый** комплекс иона металла с ЭДТА. Добавляют индикатор и **титруют выделившиеся ионы** Mg стандартным раствором ЭДТА.



4. Кислотное



$$\text{pH} = 7$$



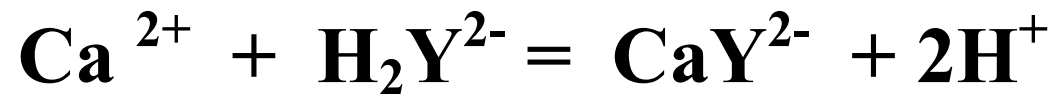
В анализируемый раствор **добавляют** раствор ЭДТА, при этом **pH = 7**. **Выделившиеся** ионы H^+ **оттитровывают** методом **кисотно-основного титрования**.

!!! В отсутствии буферного раствора

Кривые комплексономерического титрования

График зависимости pMe^{n+} от V титранта

$$pMe^{n+} = -\lg C (Me^{n+})$$



0.01 Н 0.01 Н

50 мл

а) до точки эквивалентности

Добавили ЭДТА 25 мл

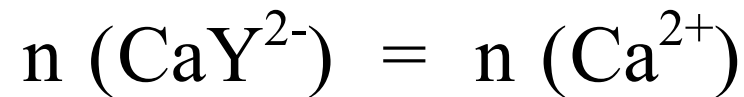
$$\left(C_{\text{Ca}^{2+}} \right)_{\text{остаток}} = \frac{\left[(C_H V)_{\text{Ca}^{2+}} - (C_H V)_{\text{ЭДТА}} \right]}{\left(V_{\text{Ca}^{2+}} + V_{\text{ЭДТА}} \right)}$$

$$\left(C_{\text{Ca}^{2+}} \right)_{\text{остаток}} = \frac{\left[0.01 \cdot 50 - 0.01 \cdot 25 \right]}{(50 + 25)} = 0.0033 \text{ Н}$$

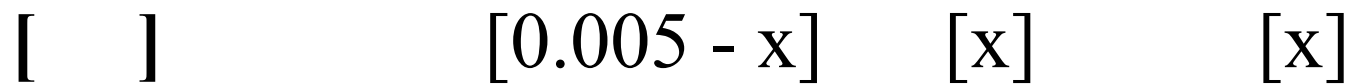
$$p\text{Ca}^{2+} = 2.48$$

б) в точке эквивалентности

В т.э. концентрация ионов Ca^{2+} определяется диссоциацией комплексного соединения CaY^{2-}



С учетом разбавления $C(\text{Ca}^{2+})$ равна 0.005Н

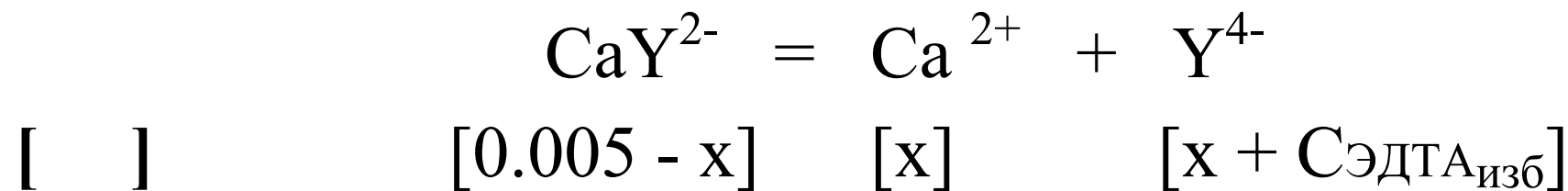


$$K_H = \frac{x^2}{C_{\text{комплекса}} - x} = \frac{x^2}{0.005} \quad x = \sqrt{K_H \cdot C_{\text{комплекса}}}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{5 \cdot 10^{-11} \cdot 0.005} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ Н} \quad p\text{Ca}^{2+} = 6.27$$

в) после точки эквивалентности

$C_{(Ca^{2+})}$ определяется диссоциацией комплексного соединения CaY^{2-} в присутствии избытка титранта ЭДТА.



$$K_H = \frac{x(x + C_{ЭДТА_{изб}})}{C_{комплекса} - x} \quad x = \frac{K_H \cdot C_{комплекса}}{C_{ЭДТА_{изб}}}$$

$$C_{ЭДТА_{изб}} = \frac{[(C_H V)_{ЭДТА} - (C_H V)_{Ca^{2+}}]}{(V_{Ca^{2+}} + V_{ЭДТА})}$$

Добавили ЭДТА 60 мл

$$C_{\text{ЭДТАизб}} = \frac{[0.01 \cdot 60 - 0.01 \cdot 50]}{(60 + 50)} = 0.001 \text{ Н}$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{5 \cdot 10^{-11} \cdot 0.005}{0.001} = 2.8 \cdot 10^{-10} \text{ Н}$$

$$pCa^{2+} = 9.54$$