

ЛЕКЦИЯ 8

Метод комплексометрического титрования



Равновесия реакций комплексообразования

Комплексные соединения – соединения, в узлах кристаллической решетки которых находятся сложные частицы, способные к самостоятельному существованию в растворах.

Комплексы состоят из центрального иона (комплексообразователя), вокруг которого координируются сложные частицы – лиганды (L). В качестве комплексообразователя чаще всего выступают металлы (M).

Число свободных молекулярных орбиталей определяет координационное число центрального иона.

Лиганды могут занимать одно координационное место или образовывать:

одну связь с центральным ионом –

монодентатные лиганды,

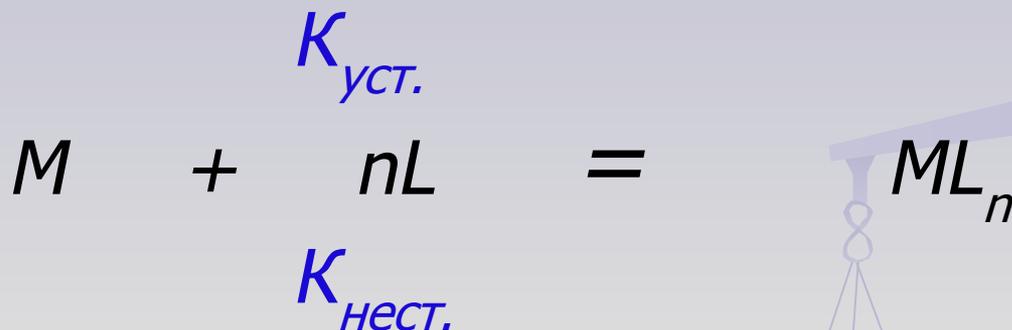
две связи – **бидентатные** лиганды,

три связи – **тридентатные**,

более трех – **полидентатные**.

Дентатность – способность лигандов занимать определенное число мест вокруг центрального иона. Полидентатные лиганды – чаще всего органические соединения, имеющие несколько групп атомов.

Уравнение реакции образования комплекса имеет следующий вид (для упрощения записи здесь и далее не указаны заряды частиц):



Константа равновесия реакции комплексообразования называется константой устойчивости комплексного соединения:

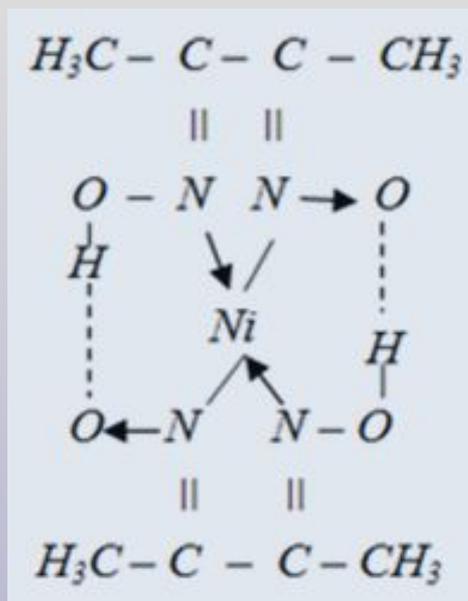
$$K_{\text{уст.}} = \beta = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n} \quad K_{\text{нест.}} = \frac{[M] \cdot [L]^n}{[ML_n]}$$

$$K_{\text{уст.}} = 1/K_{\text{нест.}}$$

В реакциях комплексообразования в качестве лигандов могут выступать: $-OH$ – гидроксильная группа, $-SH$ – сульфгидрильная (меркапто-) группа, $-COOH$ – карбоксильная группа, $-NH_2$ – амино-группа. В перечисленных группах водород обычно замещается металлом в соответствии с обычным механизмом образования химической связи.

Хелат: $Ni(ДМГ)_2$

Аминогруппа ($-NH_2$), оксимная ($=N-OH$) и карбонильная ($O=C<$) – группы содержат неподеленные электронные пары, за счет которых может образовываться связь лигандов с ионом комплексообразователя по донорно-акцепторному механизму. Полидентатные лиганды могут содержать не менее двух подобных групп, например, диметилглиоксим (ДМГ – реактив Чугаева)



Примеры монодентатных комплексообразователей, реакции с которыми используются в титриметрии:

- фторидометрия (титрант – раствор NaF для определения Al^{3+} , Th^{4+} , Zn^{2+} , Ce^{2+}),

- цианометрия (титрант – раствор KCN или NH_4CN для определения Co^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+).

Использование в титриметрии реакций комплексообразования чаще всего осложнено нарушением одного из важнейших требований, предъявляемых к аналитической реакции – стехиометричность ее протекания. Это обусловлено тем, что в растворе, как правило, существуют в равновесии одновременно несколько форм комплексных соединений с различными координационными числами.

Например, в растворе аммиаката меди одновременно могут находиться : $[Cu(NH_3)]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_2]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_3]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_5]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$.

Комплексоны – аминокполикарбоновые кислоты, образующие с ионами металлов комплексные соединения.

Комплексоны обладают свойствами, обуславливающими их широкое применение в качестве аналитических реагентов:

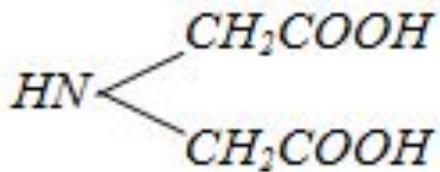
- образуют комплексные соединения (*комплексонаты*) практически со всеми ионами металлов (за исключением щелочных);

- комплексонаты обладают постоянным составом (1:1) в широком диапазоне изменения концентраций;

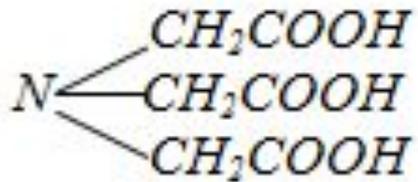
- комплексные соединения обладают высокой устойчивостью, что подтверждается соответствующими значениями констант;

- большинство образующихся комплексонатов бесцветны, что облегчает фиксирование точки эквивалентности в титриметрии.

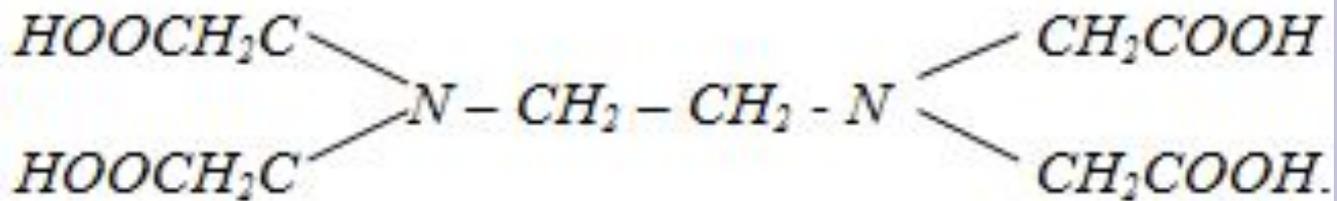
Наиболее распространенные представители комплексонов:



Иминоуксусная кислота



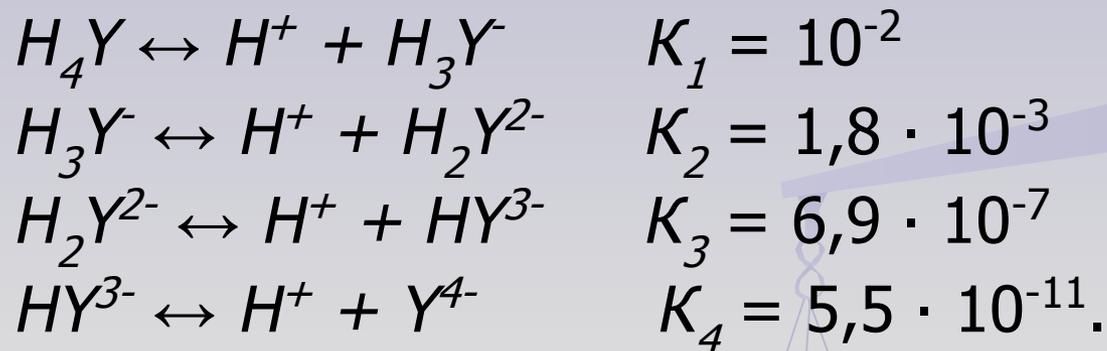
Нитрилотриуксусная кислота –
(H_3X) – комплексон I, трилон А



Этилендиаминтетрауксусная кислота – ЭДТУ,
комплексон II (H_4Y);

динатриевая соль – ЭДТА, комплексон III, трилон Б
($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$)

ЭДТУ является четырехосновной кислотой, которая в водном растворе диссоциирует ступенчато:



В растворе в основном преобладает:

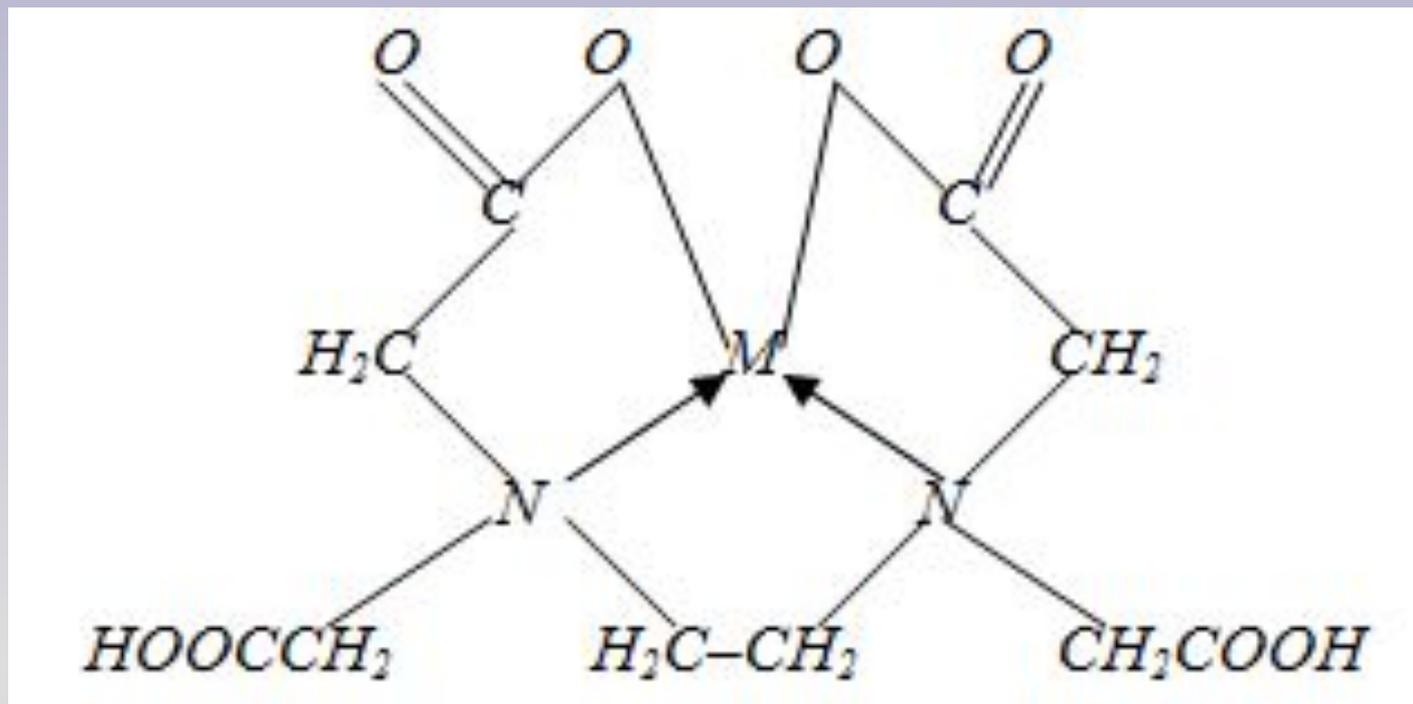
при $pH < 2$ – форма H_4Y ;

при $pH > 12$ – форма Y^{4-} ;

при $pH = 4 \div 6$ – H_2Y^{2-} ;

при $pH = 8 \div 10$ – H_3Y^{3-} .

ЭДТУ и ЭДТА образуют с ионами s, p, d – элементов хелатные комплексы:



Молекула ЭДТУ может занимать 6 координационных мест (4 – ионные связи, 2 – донорно-акцепторные связи), поэтому она шестидентатна или гексадентатна.

Состав комплексного соединения с ЭДТУ (ЭДТА) независимо от заряда иона металла, как правило, имеет состав $M : Y = 1 : 1$.

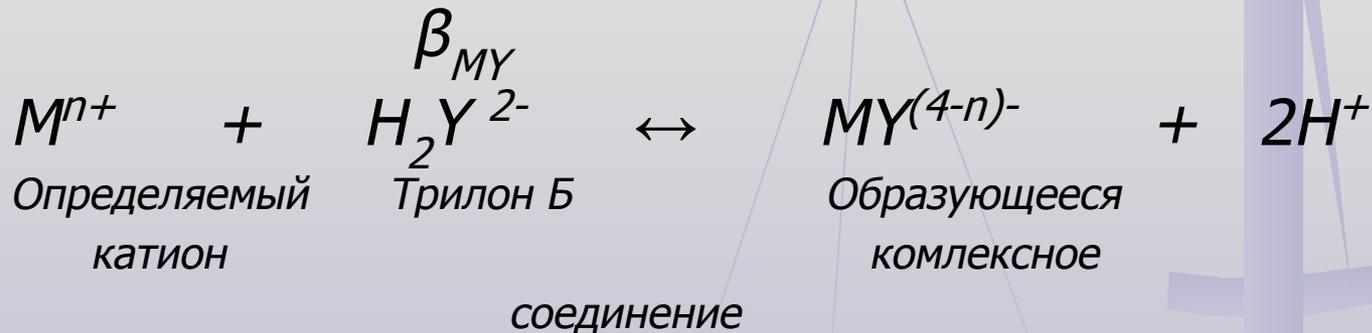
Таблица 8.1 – Устойчивость комплексов ЭДТА с различными ионами металлов

Устойчивость комплекса	Катионы металлов						
	Ag^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Ni^{2+}	Fe^{3+}
β_{MY}	$2,1 \cdot 10^7$	$4,9 \cdot 10^8$	$5,0 \cdot 10^{10}$	$6,2 \cdot 10^{13}$	$2,1 \cdot 10^{14}$	$4,2 \cdot 10^{18}$	$1,3 \cdot 10^{25}$
$\lg \beta_{MY}$	7,32	8,69	10,70	13,79	14,33	18,62	25,1

Применение комплексонов в титриметрии

Сама кислота (ЭДТУ) плохо растворяется в воде (~ 2 г/л или $7 \cdot 10^{-3}$ моль/л), поэтому в качестве титранта используют ее динатриевую соль – Na_2H_2Y (трилон Б).

В общем виде химическую реакцию, положенную в основу комплексометрического титрования можно представить в следующем виде:



Кривые титрования: построение и анализ

Построение кривых титрования

Кривая комплексонометрического титрования ионов металла (M^{n+}) раствором ЭДТУ представляет собой зависимость $pM = f(\tau)$, где $pM = -\lg [M^{n+}]$.

Приведем расчеты для построения кривой на примере титрования 10,00 мл раствора соли Ca^{2+} с концентрацией 0,1000 моль/л децимолярным раствором H_4Y ($\lg \beta_{MY} = 10,7$).

Рассмотрим расчетные формулы для трех областей:

1. До точки эквивалентности ($\tau < 1$):

$$C_M = C_o \cdot (1 - \tau) \text{ или}$$

$$pM = -\lg[C_o \cdot (1 - \tau)] = -\lg C_o - \lg(1 - \tau).$$

Например, при $\tau = 0,5$ $pM = 1 - \lg 0,5 \approx 1,3$.

2. В точке эквивалентности ($\tau = 1$):

Ион металла ($M = M^{2+}$) присутствует в растворе только за счет диссоциации комплекса MY^{2-} :

$$\beta_{MY^{2-}} = \frac{[MY^{2-}]}{[M^{2+}] \cdot [Y^{4-}]} = \frac{C_{MY^{2-}}}{C_{M^{2+}}^2}, \text{ откуда } C_{M^{2+}} = \sqrt{\frac{C_{MY^{2-}}}{\beta_{MY^{2-}}}}$$

Прологарифмируем полученное выражение со знаком «-» при условии, что $C_{MY^{2-}} = C_o$, получим

$$pM = \frac{1}{2} \lg \beta_{MY^{2-}} - \frac{1}{2} \lg C_o$$

Для рассматриваемого случая:

$$pM = \frac{1}{2} \cdot 10,7 - \frac{1}{2} \cdot \lg 10^{-1} = 5,35 + 0,50 = 5,85$$

3. После точки эквивалентности ($\tau > 1$):

В данной области имеем избыток Y^{4-} , концентрацию ионов металла можно рассчитать из величины $\beta_{MY^{2-}}$

$$\beta_{MY^{2-}} = \frac{C_{MY^{2-}}}{C_{M^{2+}} \cdot C_{Y^{4-}}}, \text{ откуда } C_{M^{2+}} = \frac{C_{MY^{2-}}}{\beta_{MY^{2-}} \cdot C_{Y^{4-}}}$$

После логарифмирования получим:

$$-\lg C_{M^{2+}} = \lg \beta_{MY^{2-}} + \lg C_{Y^{4-}} - \lg C_{MY^{2-}}$$

$$pM = \lg \beta_{MY^{2-}} + \lg C_o (\tau - 1) - \lg C_o$$

$$pM = \lg \beta_{MY^{2-}} + \lg(\tau - 1)$$

Например, при $\tau = 1,5$ $pM = 10,7 + \lg 0,5 = 10,4$
Данные для расчета точек на кривой титрования 10,00 мл раствора соли Ca^{2+} с концентрацией 0,1000 моль/л децимолярным раствором ЭДТА представлены в табл. 8.2.

Таблица 8.2

№ ц/п	$V(\text{ЭДТА}),$ мл	$\tau = \frac{V(\text{ЭДТА})}{V(\text{ЭДТА})_{\text{экв.}}}$	pM
До точки эквивалентности ($\tau < 1$):			$pM = -\lg[C_o \cdot (1 - \tau)]$
1	0	0	1,00
2	0,10	$0,10/10,00 = 0,010$	1,05
3	5,00	$5,00/10,00 = 0,500$	1,31
4	9,00	$9,00/10,00 = 0,900$	2,00
5	9,90	$9,90/10,00 = 0,990$ недотитровано на 1 %	3,00
6	9,99	$9,99/10,00 = 0,999$ недотитровано на 0,1 %	4,00
В точке эквивалентности ($\tau = 1$):			$pM = \frac{1}{2} \lg \beta_{MY} - \frac{1}{2} \lg C_o$
7	10,00	$10,00/10,00 = 1,000$	5,85

Продолжение табл. 8.2

После точки эквивалентности ($\tau > 1$):			$pM = \lg \beta_{MY^{n-}} + \lg(\tau - 1)$
8	10,01	10,01/10,00 = 1,001 перетитровано на 0,1 %	7,70
9	10,10	10,10/10,00 = 1,010 перетитровано на 1 %	8,70
10	11,00	11,00/10,00 = 1,100	9,70
11	15,00	15,00/10,00 = 1,500	10,40
12	19,00	19,00/10,00 = 1,900	10,65

Кривая комплексонометрического титрования



Анализ кривых титрования

Оценим величину скачка при погрешности титриметрического определения в 1%:

$$\begin{aligned}\Delta pM &= pM_{\tau=1,01} - pM_{\tau=0,99} = \\ &= \lg\beta_{MY} + \lg(1,01 - 1,00) + \lg C_o + \lg(1,00 - 0,99), \\ \Delta pM &= \lg\beta_{MY} + \lg C_o + 2 \cdot \lg 10^{-2} = \lg\beta_{MY} + \lg C_o - 4.\end{aligned}$$

Предположим, что $C_o = 0,1000$ моль/л, тогда

$$\Delta pM = \lg\beta_{MY} - 1 - 4 = \lg\beta_{MY} - 5.$$

Для того чтобы $\Delta pM > 0$, необходимо, чтобы

$\lg\beta_{MY} \geq 5$, то есть раствор соли металла с концентрацией, равной 0,1 моль/л, можно оттитровать с погрешностью 1%, если константа устойчивости его комплекса больше или равна 10^5 .

Оценим величину скачка при погрешности титриметрического определения в 0,1% в тех же условиях:

$$\Delta pM = pM_{T=1,001} - pM_{T=0,999} = \\ = \lg\beta_{MY} + \lg(1,001 - 1,000) + \lg C_o + \lg(1,000 - 0,999),$$

$$\Delta pM = \lg\beta_{MY} + \lg C_o + 2 \cdot \lg 10^{-3} = \lg\beta_{MY} + \lg C_o - 6.$$

При $C_o = 0,1000$ моль/л, $\Delta pM = \lg\beta_{MY} - 1 - 6 = \lg\beta_{MY} - 7$.

Для того чтобы $\Delta pM > 0$, необходимо, чтобы $\lg\beta_{MY} \geq 7$, то есть раствор соли металла с концентрацией, равной 0,1 моль/л, можно оттитровать с погрешностью 0,1%, если константа устойчивости его комплекса больше или равна 10^7 .

Оценка возможности титрования металлов при заданных значениях pH . С помощью буферных растворов мы можем задавать значения pH и тем самым изменять долю ЭДТА в растворе. Например, в таблице 8.3 показано как изменяется доля иона Y^{4-} , образующегося из ЭДТА, при различных значениях pH .

pH	$\alpha_{Y^{4-}}$	pH	$\alpha_{Y^{4-}}$
1	$2,1 \cdot 10^{-18}$	7	$4,0 \cdot 10^{-4}$
2	$3,7 \cdot 10^{-14}$	8	$5,4 \cdot 10^{-3}$
3	$2,5 \cdot 10^{-11}$	9	$5,2 \cdot 10^{-2}$
4	$3,6 \cdot 10^{-9}$	10	$3,5 \cdot 10^{-1}$
5	$3,5 \cdot 10^{-7}$	11	$8,5 \cdot 10^{-1}$
6	$2,2 \cdot 10^{-5}$	12	$9,8 \cdot 10^{-1}$

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{C_{Y^{4-}}}{C_{общ.}}, \quad \text{откуда} \quad C_{Y^{4-}} = \alpha_{Y^{4-}} \cdot C_{общ.}$$

Поскольку $\beta_{MY^{2-}} = \frac{C_{MY^{2-}}}{C_{M^{2+}} \cdot C_{Y^{4-}}}$, то

$$\beta_{MY^{2-}} = \frac{C_{MY^{2-}}}{C_{M^{2+}} \cdot \alpha_{Y^{4-}} \cdot C_{общ.}}, \text{ откуда}$$

$$\beta' = \beta_{MY^{2-}} \cdot \alpha_{Y^{4-}} = \frac{C_{MY^{2-}}}{C_{M^{2+}} \cdot C_{общ.}}$$

(т.к. при заданном значении pH $\alpha_{Y^{4-}} = const$, то

$$\beta_{MY^{2-}} \cdot \alpha_{Y^{4-}} = const).$$

β' – условная константа устойчивости комплекса при определенном значении pH . Условная константа позволяет оценить возможность титрования в заданных условиях.

Пример:

Возможно ли комплексонометрически оттитровать ионы Fe^{2+} при $pH = 3$?

Решение: Найдем по табл. 8.3 долю иона Y^{4-} при $pH=3$: $\alpha_{Y^{4-}} = 2,5 \cdot 10^{-11}$ и по табл. 8.1 константу устойчивости комплекса ЭДТА с Fe^{2+} : $\beta_{MY} = 2,1 \cdot 10^{14}$.

Рассчитаем условную константу устойчивости комплекса при $pH = 3$:

$$\beta' = \alpha_{Y^{4-}} \cdot \beta_{MY} = 2,5 \cdot 10^{-11} \cdot 2,1 \cdot 10^{14} = 5 \cdot 10^3.$$

Ранее было показано, что раствор соли металла можно оттитровать с погрешностью в 1%, если константа устойчивости комплекса больше или равна 10^5 .

Ответ: Поскольку $\beta' = 5 \cdot 10^3 < 10^5$, то при $pH = 3$ комплексонометрическое титрование ионов Fe^{2+} невозможно.

Индикаторы в комплексонометрии

В качестве индикаторов в комплексонометрии используются органические вещества, способные образовывать комплексные соединения с ионами металлов, причем окраска свободного соединения отличается от окраски комплекса. Поскольку комплексы должны быть окрашены, то в состав органических соединений входят, так называемые, хромофорные группы, например:



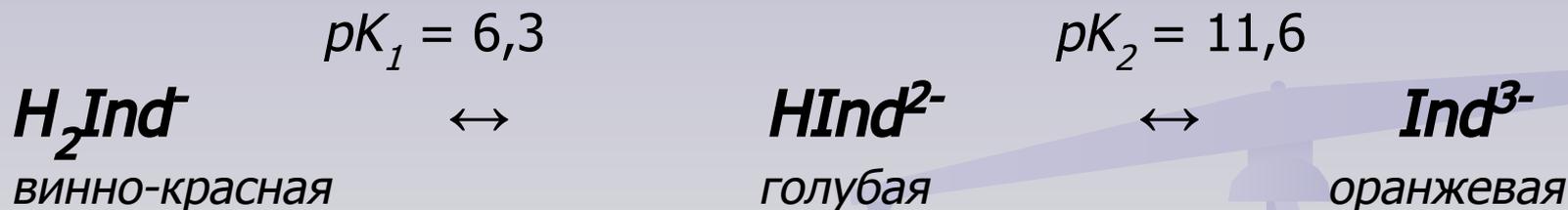
поэтому эти индикаторы называются металлохромными.

При использовании металл-индикаторов необходимо выполнение следующего условия: константа устойчивости комплекса иона металла с индикатором должна быть не менее чем в 100 раз меньше, чем константа устойчивости с ЭДТА (титрантом):

$$\frac{K_{MY}}{K_{MInd}} > 10^2$$

Наиболее часто при комплексонометрическом титровании в качестве металл-индикаторов используют ЭХЧТ (эриохром черный Т) и мурексид.

ЭХЧТ содержит азогруппу и является слабой кислотой, процесс его диссоциации можно представить в следующем виде:



Мурексид представляет собой аммонийную соль пурпуровой кислоты, которая диссоциирует по уравнению:

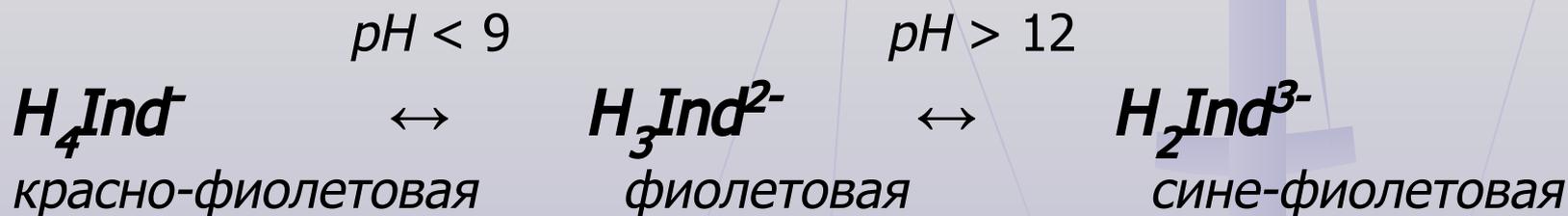


Таблица 4.11 – Примеры комплексометрических определений ионов металлов методом прямого титрования раствором ЭДТА

Ион	Индикатор	pH_{opt}	Изменение окраски
Mg^{2+}	Ксиленоловый оранжевый	10	Фиолетовая – серая
	Метилтимоловый синий	11,5 – 12,5	Синяя – серая
	Эриохромовый черный Т	8 – 10	Вино-красная – синяя
Ca^{2+}	Арсеназо I	10	Фиолетовая – оранжевая
	Крезолфталексон	10 – 11	Пурпурная – розовая
	Мурексид	12 – 13	Красная – сине-фиолетовая
Cu^{2+}	1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	3	Фиолетовая – желтая
	Пирокатехиновый фиолетовый	5,5 – 6,5	Синяя – желтая
	Эриохромцианин R	10	Фиолетовая – желтая
Fe^{3+}	Ксиленоловый оранжевый	1 – 2	Красно-фиолетовая – желтая
	Пирокатехиновый фиолетовый	2 – 3	Синяя – желтая
	Сульфосалициловая кислота	1,5 – 3	Фиолетовая – желтая
	Тайрон	2 – 3	Синяя – желтая