

Аналитическая химия
Лекция 5
Комплексонометрическое
титрование



Условные константы устойчивости комплексонатов учитывают все возможные побочные реакции

$$\beta^{\text{усл}} = \frac{\beta(MY)}{\alpha(M, OH) \cdot \alpha(M, L) \cdot \alpha(Y, H)}$$

$\beta(MY)$ – термодинамическая константа устойчивости комплексоната

$\alpha(M, OH)$ – коэффициент побочной реакции гидролиза иона металла

$\alpha(M, L)$ – коэффициент побочной реакции комплексообразования иона металла

$\alpha(Y, H)$ – коэффициент побочной реакции протонирования комплексона

$$\lg \beta^{\text{усл}}(MY) = \lg \beta(MY) - \lg \alpha(M, OH) - \lg \alpha(M, L) - \lg \alpha(Y, H)$$

Коэффициент побочной реакции протонирования комплексона:

$$c(H_4Y) = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y]; \quad \alpha(Y, H) = \frac{c(H_4Y)}{[Y^{4-}]}$$

Коэффициент побочной реакции гидролиза иона металла:

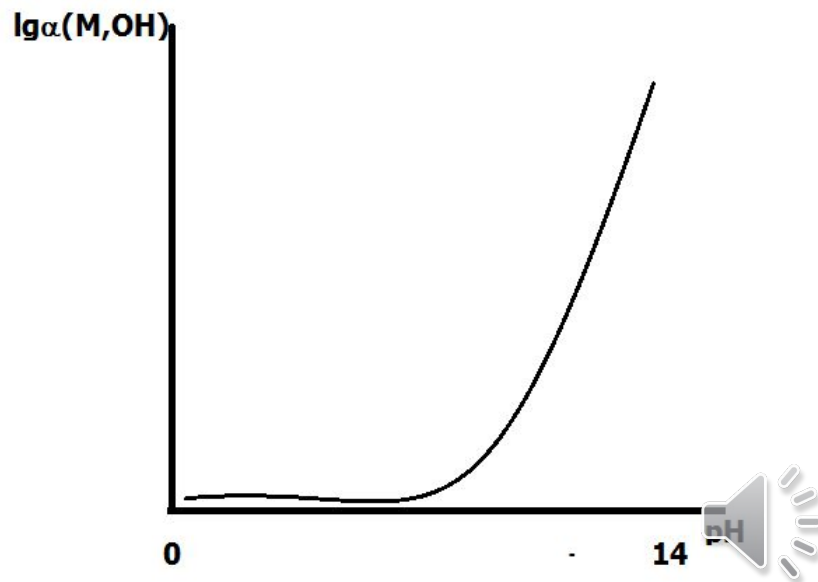
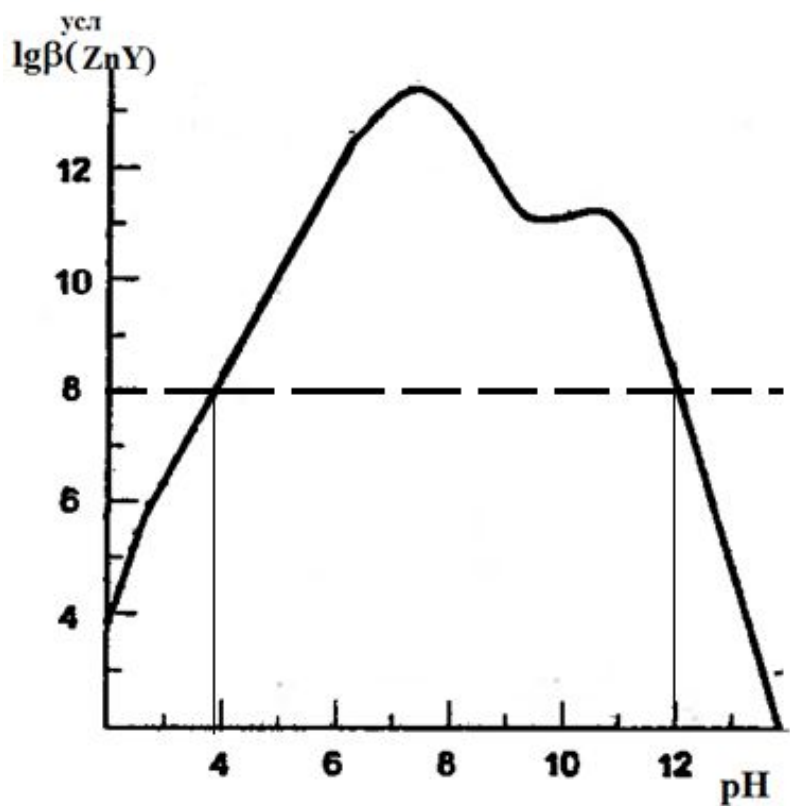
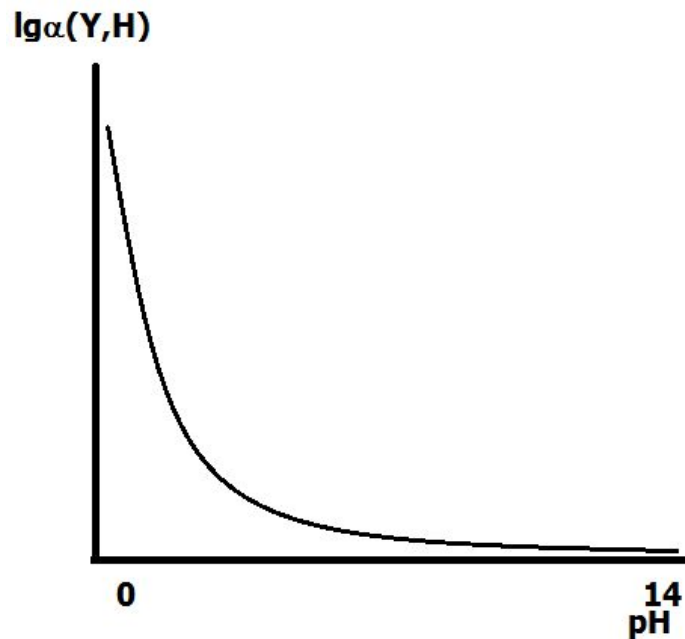
$$\alpha(M, OH) = \frac{c(M)}{[M(H_2O)^{n+}]}$$

Коэффициент побочной реакции комплексообразования иона металла:

$$\alpha(M, L) = \frac{c(M)}{[M(H_2O)^{n+}]}$$



Зависимость устойчивости комплексоната от pH



Пример. Определите минимальное значение pH для комплексометрического титрования La^{3+} . Значение логарифма термодинамической константы устойчивости комплексоната лантана: $\lg \beta(\text{LaY}^-) = 15,5$.

Известно, что титрование может быть осуществлено, если $\lg \beta^{\text{усл}}(\text{MY}) \geq 7$.

Логарифм условной константы устойчивости комплексоната с учетом побочной реакции протонирования:

$$\lg \beta^{\text{усл}}(\text{M}, \text{Y}) = \lg \beta(\text{M}, \text{Y}) - \lg \alpha(\text{Y}, \text{H}).$$

Для комплексообразования La^{3+} с ЭДТА

$$\lg \beta^{\text{усл}}(\text{LaY}^-) = \lg \beta(\text{LaY}^-) - \lg \alpha(\text{Y}, \text{H})$$

Определяем значение коэффициента побочной реакции, соответствующее минимальной условной константе устойчивости ($\lg \beta^{\text{усл}} = 7$):

$$\lg \alpha(\text{Y}, \text{H}) = \lg \beta(\text{LaY}^-) - \lg \beta^{\text{усл}}(\text{LaY}^-)$$

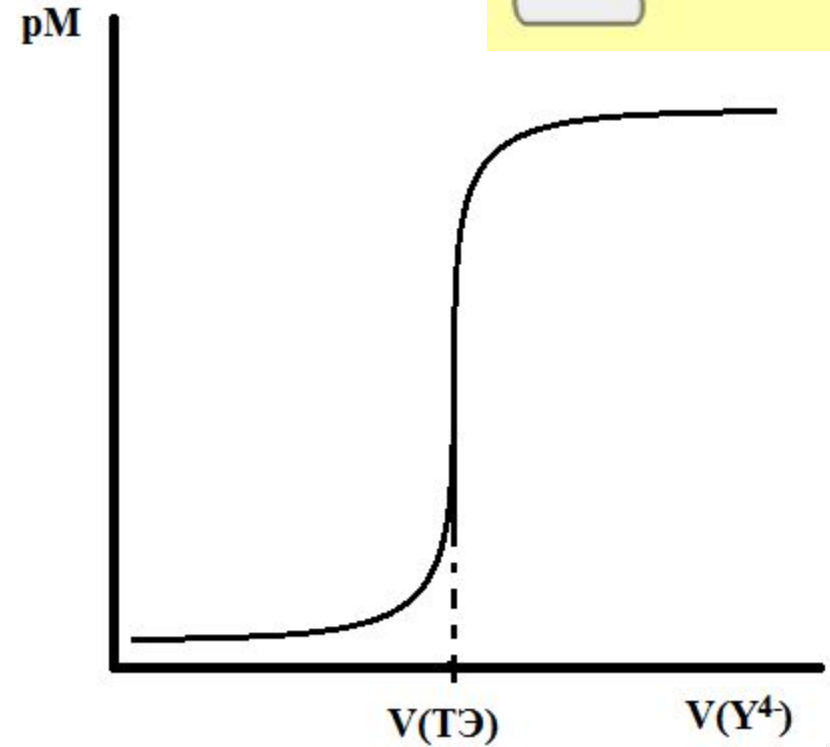
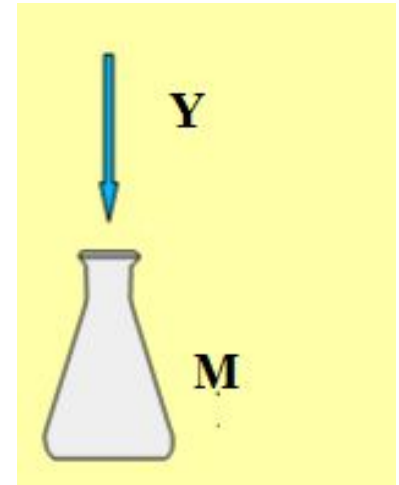
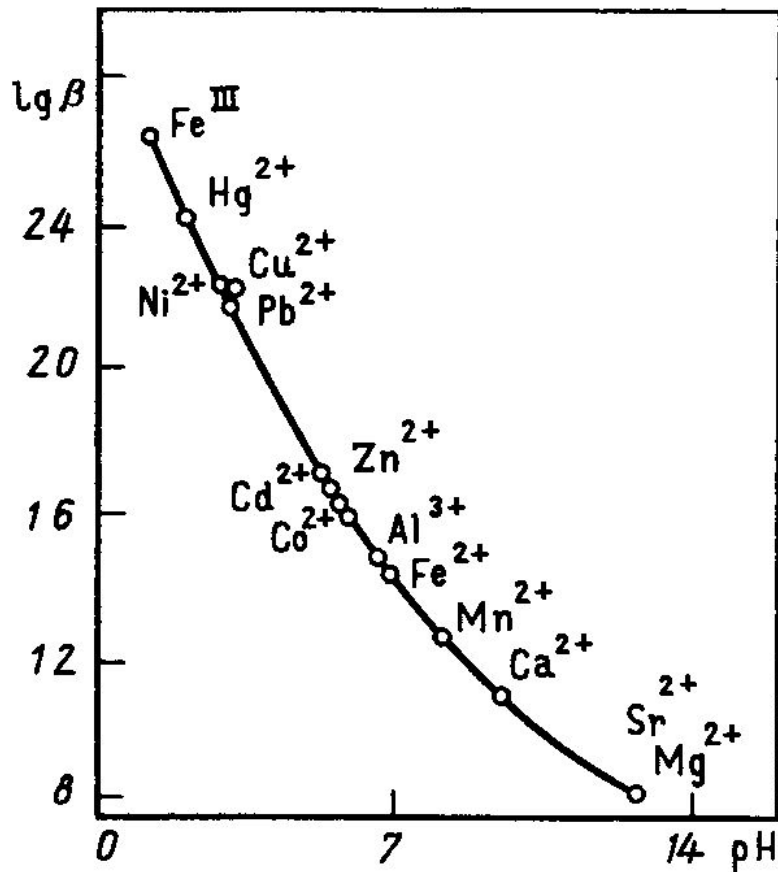
$$\lg \alpha(\text{Y}, \text{H}) = 15,5 - 7 = 8,5, \text{ что соответствует pH } 4.$$



Кривые комплексонометрического титрования

Строят в координатах $pM = f(V(\text{ЭДТА}))$ или $pM = f(\tau)$,

где $pM = -\lg[M]$, $\tau = \frac{n(Y)}{n(M)}$



если $\lg \beta^{\text{усл}}(MY) \leq 7 \div 8$, то скачка нет

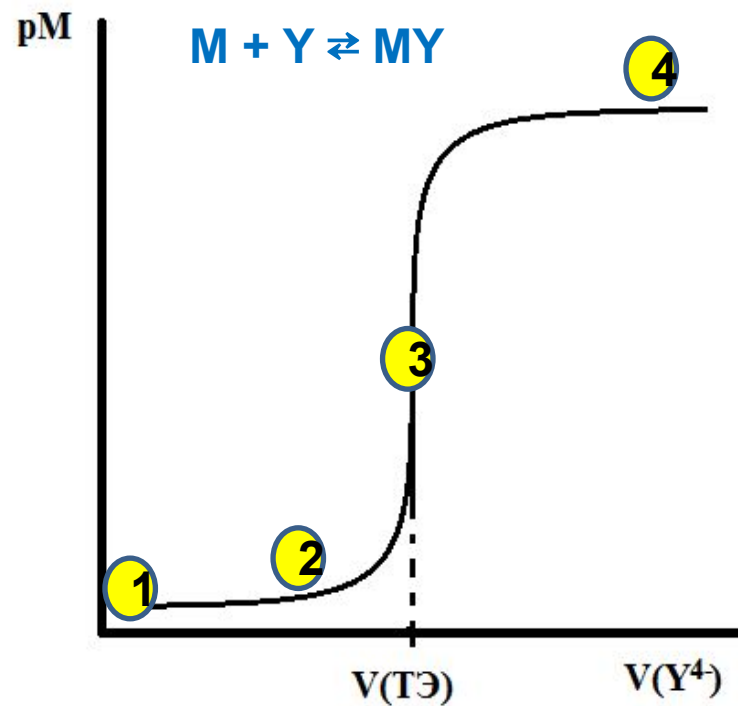
Расчет теоретической кривой комплексометрического титрования

1 До начала титрования
 $[M] = c_0(M)$; $pM = -\lg c_0(M)$

2 До точки эквивалентности
 $\tau = n(Y)/n(M) = \frac{c(Y) \cdot V(Y)}{c_0(M) \cdot V_0(M)}$; $[M] = c_0(M) \cdot (1 - \tau)$

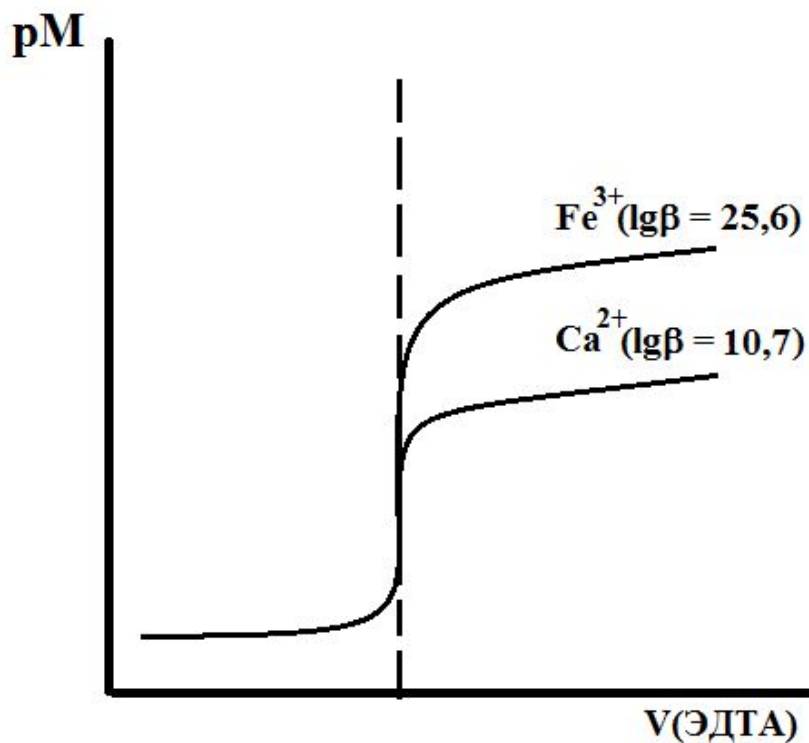
3 В точке эквивалентности $\tau = 1$
 $M + Y \rightleftharpoons MY$
 $\beta_{\text{усл}} = \frac{[M] \cdot [Y]}{[MY]}$
 $[M] = [Y]$; $[M] = \sqrt{c_0(M) / \beta_{\text{усл}}(MY)}$

4 После точки эквивалентности $\tau > 1$
 $[MY] \approx c_0(M)$ и $[Y] \approx c(Y)$; $c(Y) = c_0(M) \cdot (\tau - 1)$
 $[M] \approx 1 / (\tau - 1) \cdot (\beta_{\text{усл}}(MY))$



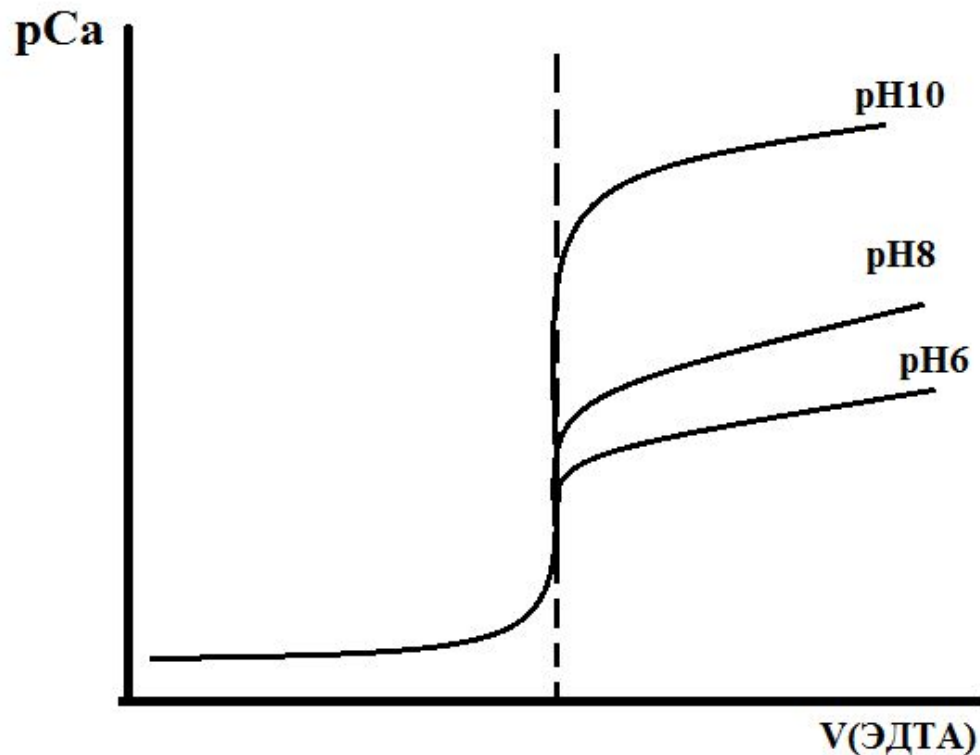
Факторы, влияющие на скачок титрования

1. Устойчивость комплексоната



если $\lg\beta^{\text{усл}}(\text{MY}) \leq 7 \div 8$, то скачка нет

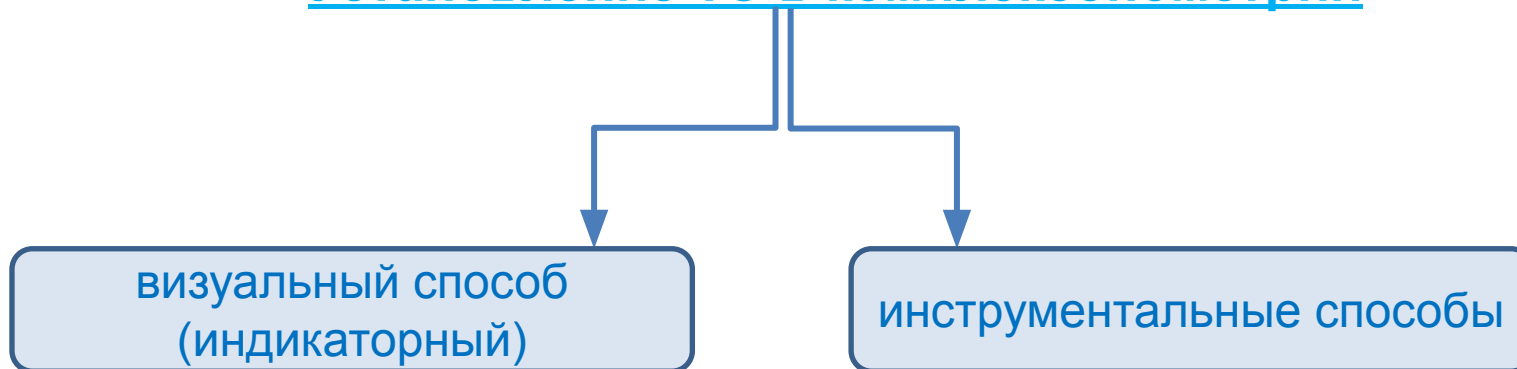
2. Кислотность среды



3. Концентрация металла

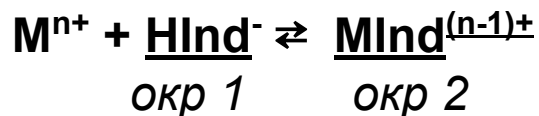


Установление ТЭ в комплексометрии



Металлоиндикаторы \equiv металлохромные индикаторы

Металлоиндикатор – органический аналитический реагент, образующий окрашенный комплекс с ионами титруемого металла:



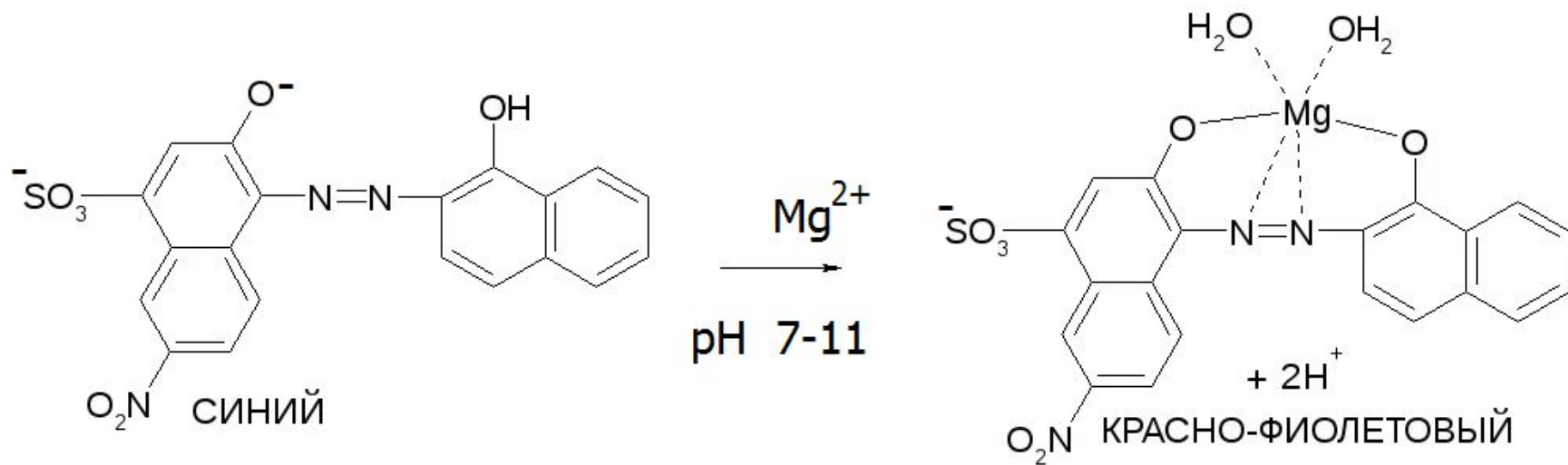
1. Окраска свободной формы индикатора должна сильно отличаться от окраски его комплекса с металлом (металлоиндикаторного комплекса) .
2. Константа устойчивости металлоиндикаторного комплекса должна быть меньше константы устойчивости комплексоната (минимум на 4 порядка).



Металлоиндикаторы – хелатообразующие реагенты

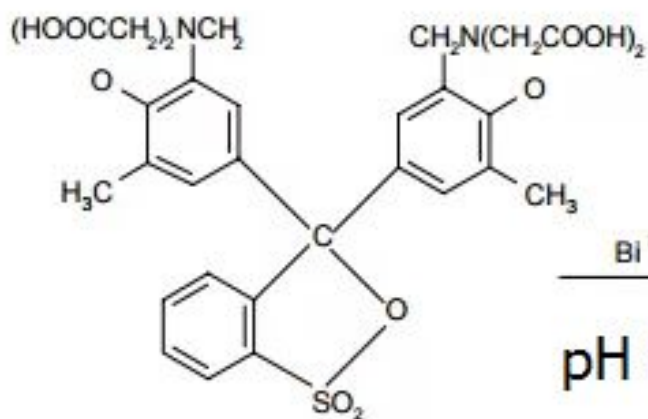
Эриохромовый черный Т – азосоединение.

Натриевая соль (1-окси-2-нафтол-азо) - 6-нитро-2 нафтол-4 сульфо кислоты:

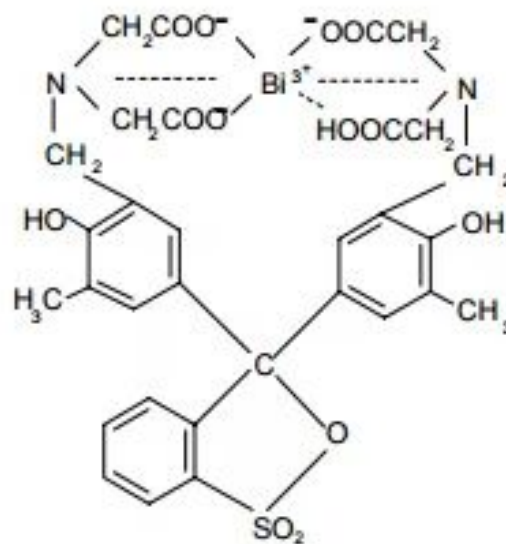
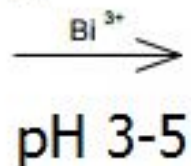


Ксиленоловый оранжевый – краситель трифенилметанового ряда.

3,3'-бис-[N,N'-ди-(карбоксиметил)]-аминометил-о-крезолсульфофталеин



желтая

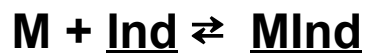
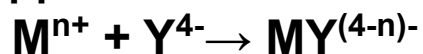


красная



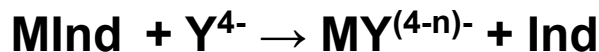
Механизм изменения окраски индикатора вблизи ТЭ при прямом комплексонометрическом титровании

До ТЭ:



MInd

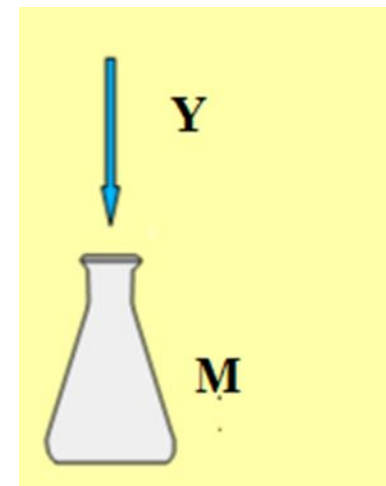
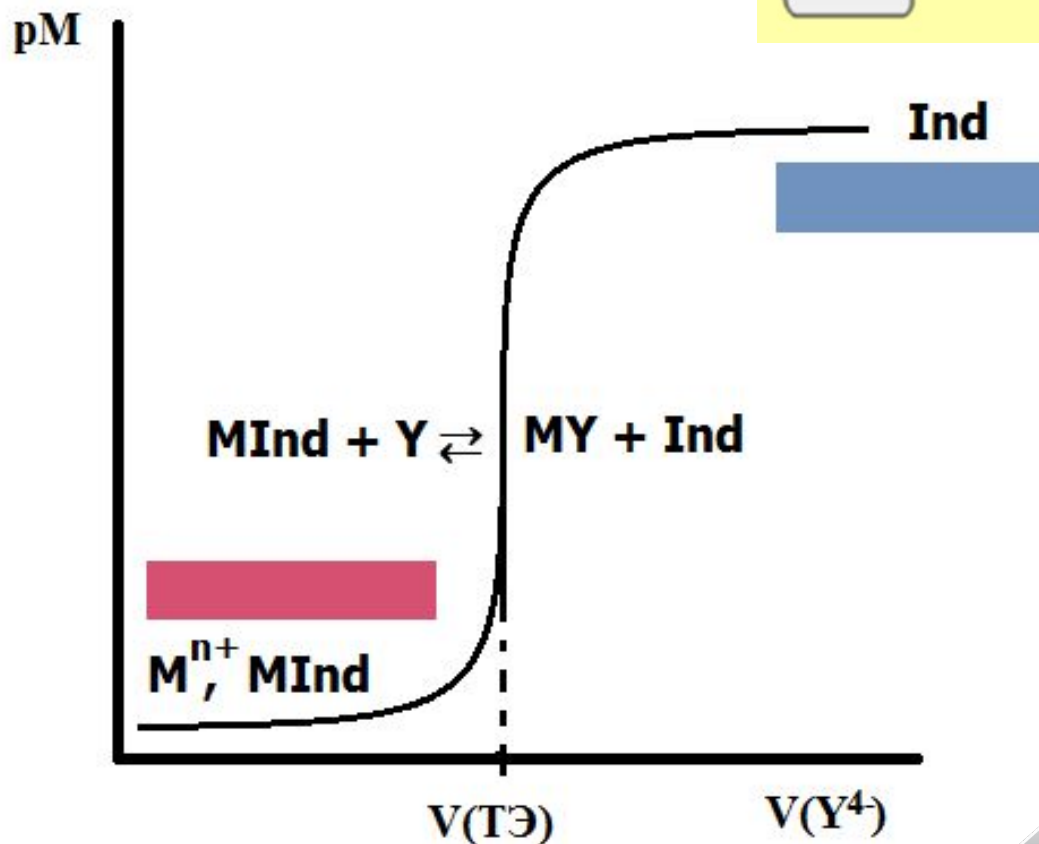
Вблизи ТЭ:



$$\beta(\text{MInd}) < \beta(\text{MY})$$



Ind



Правило выбора металлоиндикатора

1. $\beta(MInd) > 10^4$
2. $\frac{\beta_{усл} (MY)}{\beta_{усл} (MInd)} > 10^4$
3. Высокая интенсивность окраски индикатора
4. Изменение окраски должно быть четким
5. $0,1 \geq \frac{[MInd]}{[Ind]} \geq 10$

$$\Delta pM = \lg \beta(MInd) \pm 1$$



Спасибо за
внимание

