Аналитическая химия

Лекция 5

Комплексонометрическое титрование

Условные константы устойчивости комплексонатов

учитывают все возможные побочные реакции

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

$\boldsymbol{\beta}(\boldsymbol{MY})$ – термодинамическая константа устойчивости комплексоната

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

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

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

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

Коэффициент побочной реакции протонирования комплексона:

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

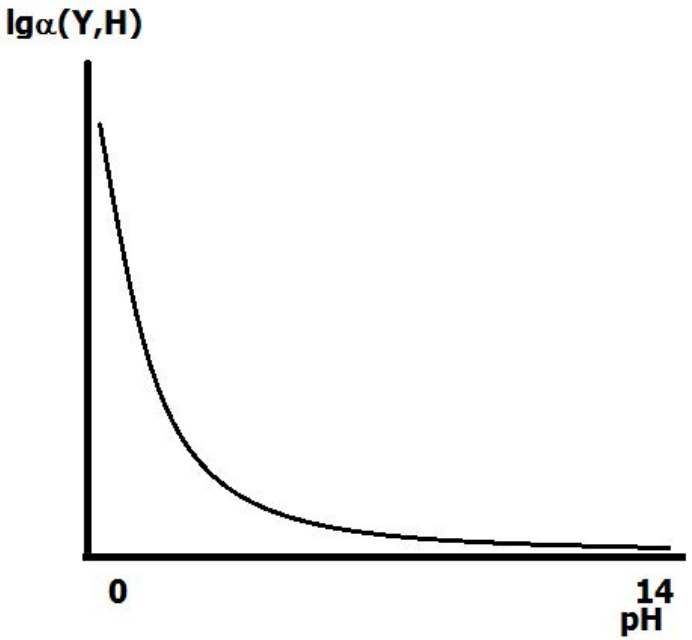
Коэффициент побочной реакции гидролиза иона металла:

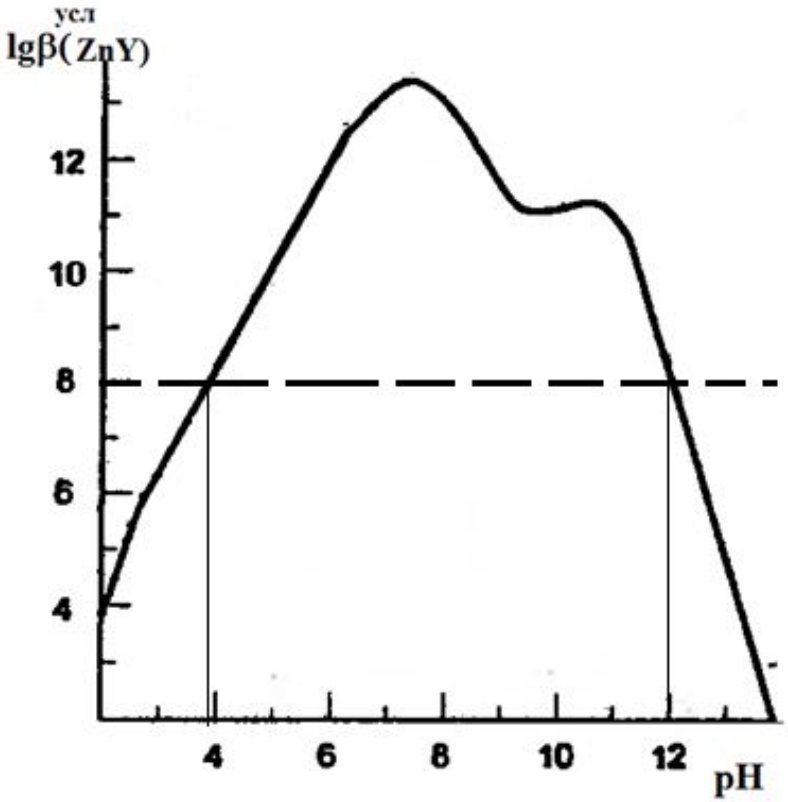
$$\alpha(\mathbf{M},\mathbf{OH}) = \frac{\mathbf{c(M)}}{[\mathbf{M(H2O)^{n+}}]}$$

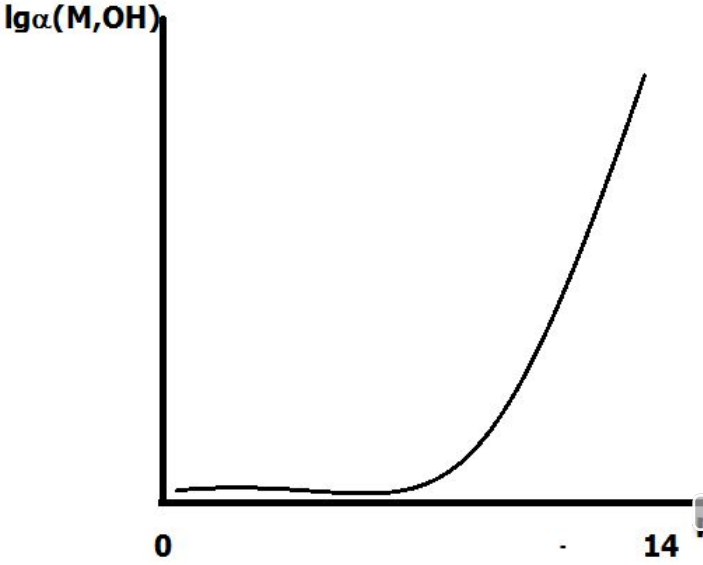
Коэффициент побочной реакции комплексообразования иона металла:

$$\alpha(\mathbf{M},\mathbf{L}) = \frac{\mathbf{c(M)}}{[\mathbf{M(H2O)^{n+}}]}$$

Зависимость устойчивости комплексоната от pH







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

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

Логарифм условной константы устойчивости комплексоната с учетом побочной реакции протонирования:

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

Для комплексообразования La^{3+} с ЭДТА

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

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

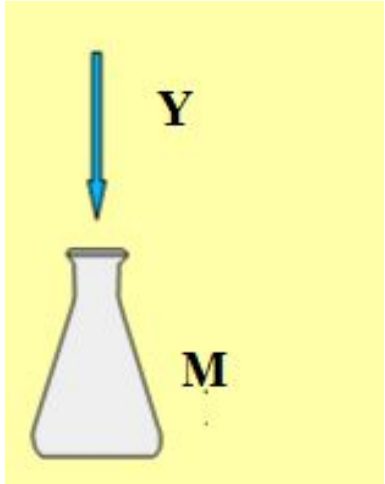
$$\lg \alpha\,(Y,H) = \lg \beta(LaY^{-}) - \lg \beta^{усл}\,(LaY^{-})$$

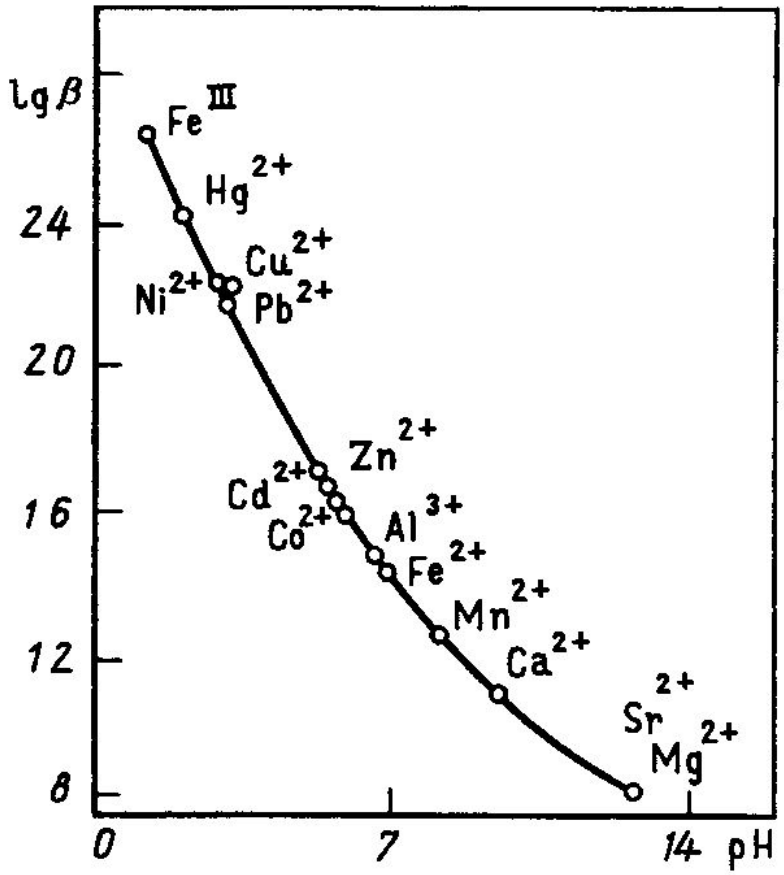
$\lg \alpha\,(Y,H) = 15{,}5 - 7 = 8{,}5$, что соответствует pH 4.

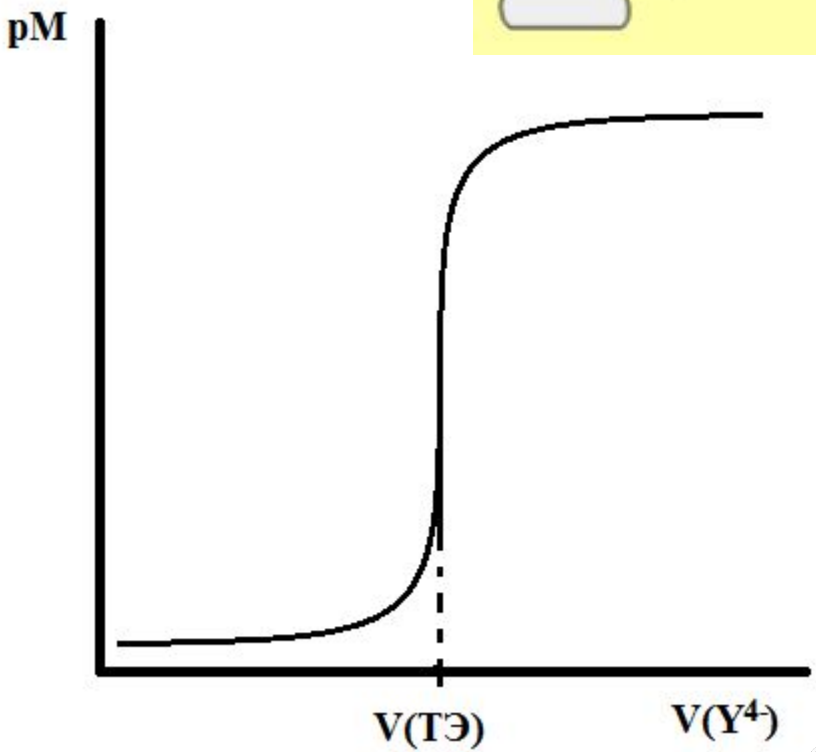
Кривые комплексонометрического титрования

Строят в координатах ***pM* = *f* (V(ЭДТА))** или ***pM* = *f* (τ),**

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







если $\lg\beta^{усл}$ (MY) ≤ 7÷8, то скачка нет

Расчет теоретической кривой комплексонометрического титрования

1 До начала титрования

$[M] = c_0(M)$; $pM = -\lg c_0(M)$

2 До точки эквивалентности

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

3 В точке эквивалентности $\tau = 1$

$$MY \rightleftarrows M + Y$$

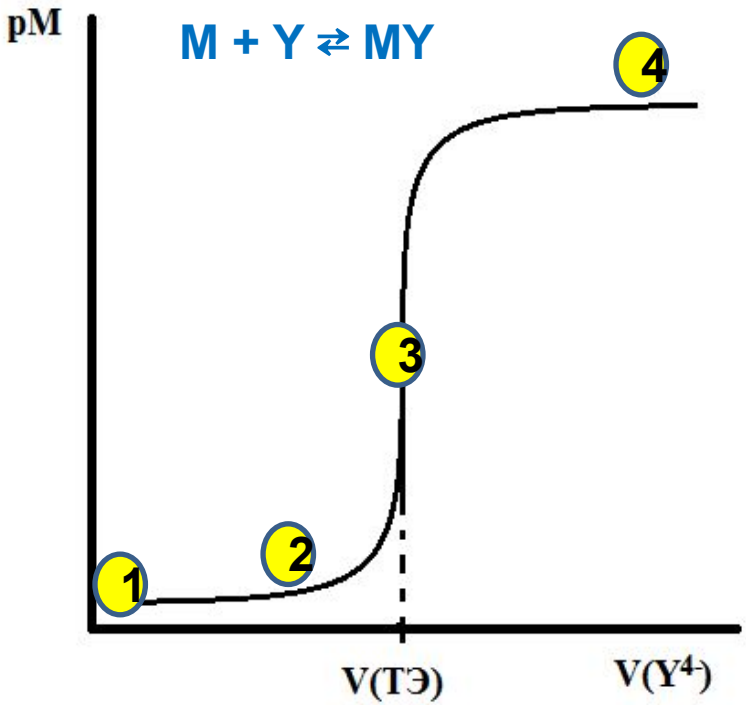
$$\beta^{усл} = \frac{[M]\cdot[Y]}{[MY]}$$

$[M] = [Y]$; $[M] = \sqrt{c_0(M)/\beta^{усл}(MY)}$

4 После точки эквивалентности $\tau > 1$

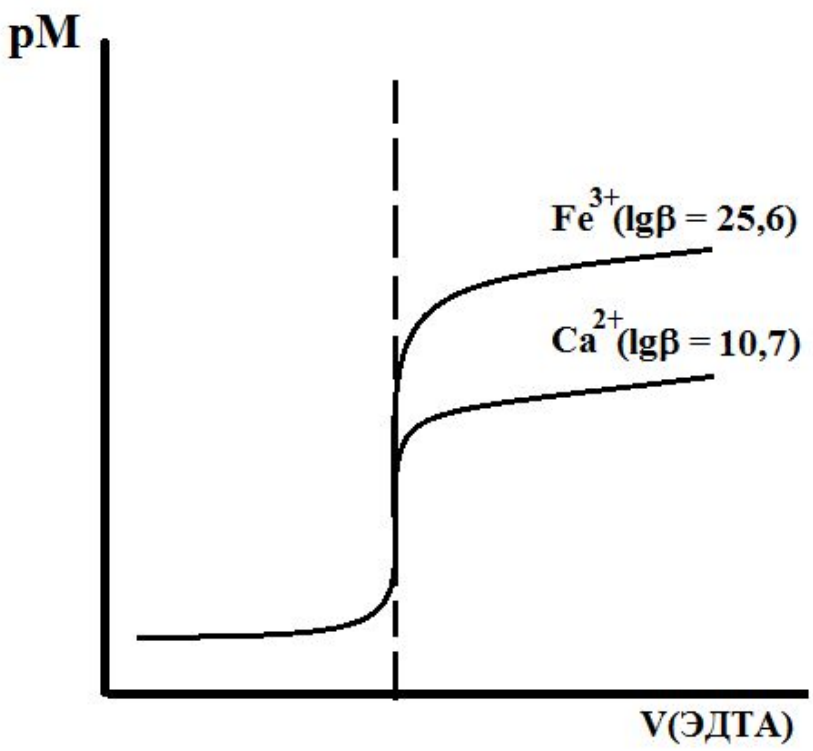
$[MY] \approx c_0(M)$ и $[Y] \approx c(Y)$; $c(Y) = c_0(M))\cdot(1-\tau)$

$[M] \approx 1/(\tau - 1)\cdot(\beta^{усл}(MY))$



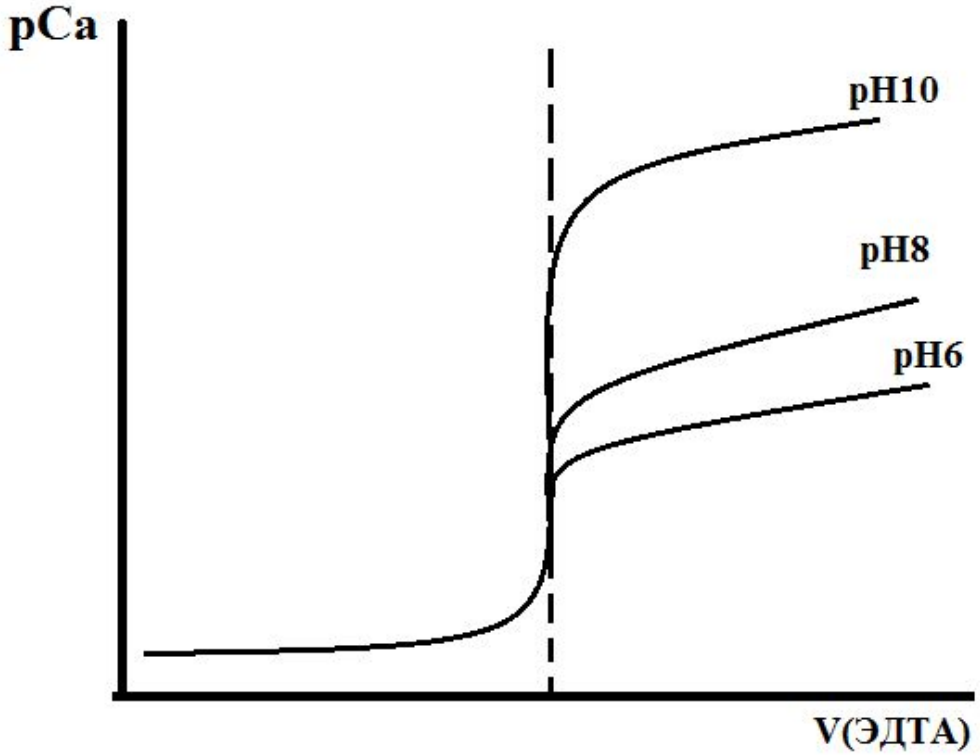
Факторы, влияющие на скачок титрования

1. Устойчивость комплексоната



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

2. Кислотность среды



3. Концентрация металла

Установление ТЭ в комплексонометрии

визуальный способ (индикаторный)

инструментальные способы

Металлоиндикаторы ≡ металлохромные индикаторы

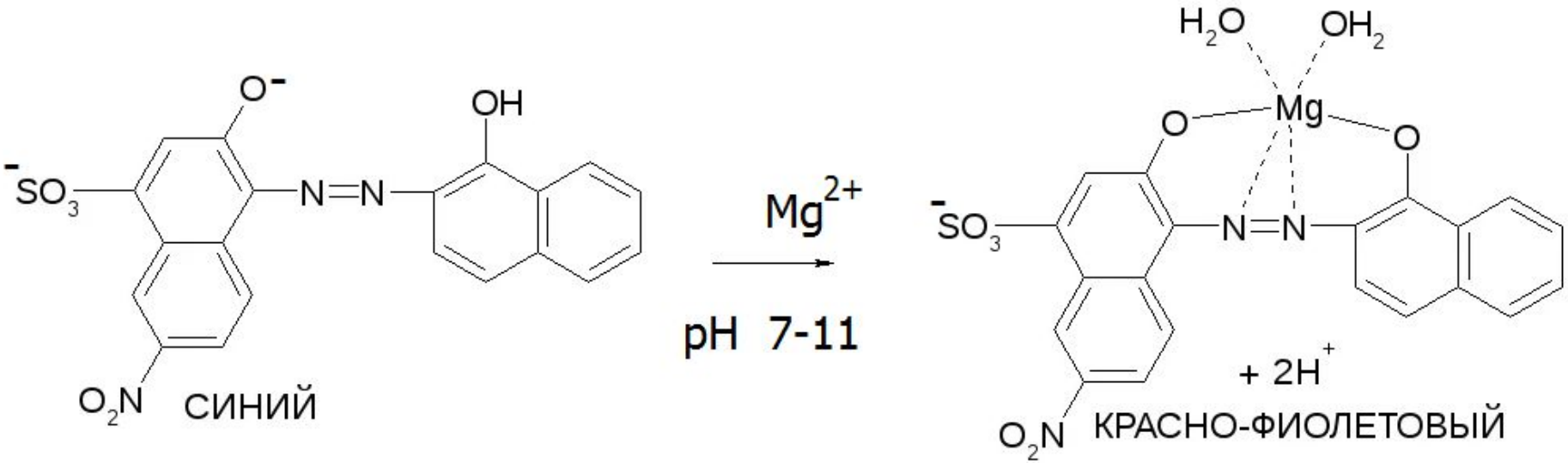
Металлоиндикатор – органический аналитический реагент, образующий окрашенный комплекс с ионами тируемого металла:

$$M^{n+} + \underset{\text{окр 1}}{\underline{HInd^{-}}} \rightleftarrows \underset{\text{окр 2}}{\underline{MInd^{(n-1)+}}}$$

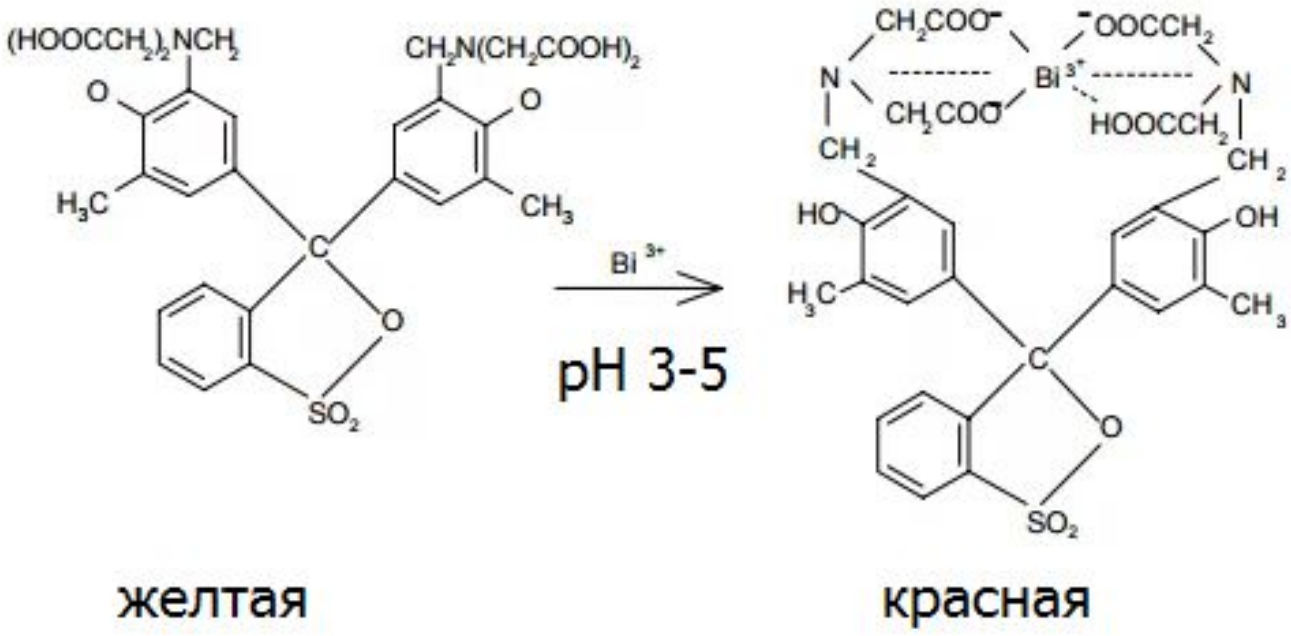
1. Окраска свободной формы индикатора должна сильно отличаться от окраски его комплекса с металлом (металлоиндикаторного комплекса) .
2. Константа устойчивости металлоиндикаторного комплекса должна быть меньше константы устойчивости комплексоната (минимум на 4 порядка).

Металлоиндикаторы – хелатообразующие реагенты

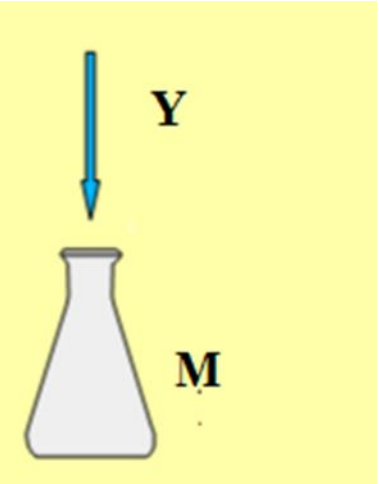
Эриохромовый черный Т – азосоединение.
Натриевая соль (1-окси-2-нафтол-азо) - 6-нитро-2 нафтол-4 сульокислоты:



Ксиленоловый оранжневый – краситель трифенилметанового ряда.
3,3,- бис′ – [N,N′ -ди-(карбоксиметил)]-аминометил-о-крезолсульфофталеин



Механизм изменения окраски индикатора вблизи ТЭ при прямом комплексонометрическом титровании



До ТЭ:

$M^{n+} + Y^{4-} \rightarrow MY^{(4-n)-}$

$M + \underline{Ind} \rightleftarrows \underline{MInd}$

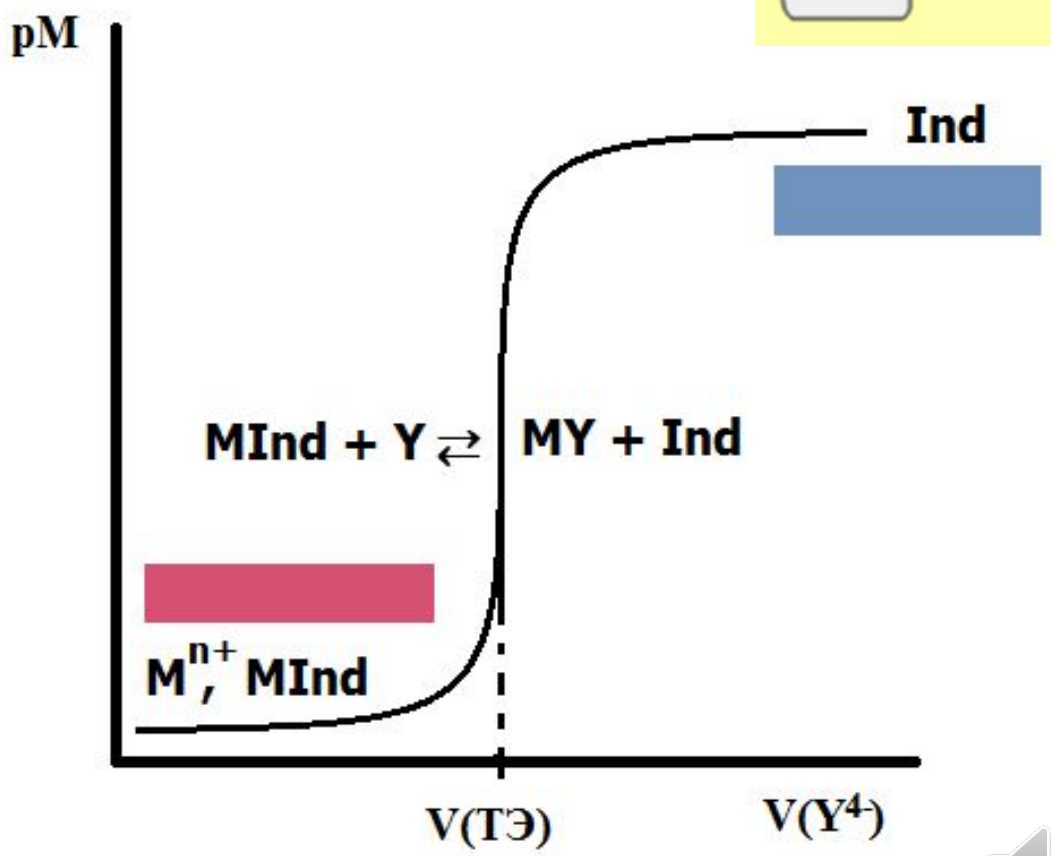
MInd

Вблизи ТЭ:

$MInd + Y^{4-} \rightarrow MY^{(4-n)-} + Ind$

β(Mind) < β(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