

ТИТРОВАНИЕ

Кислотно-основное титрование

(добавление порциями)

Индикаторы

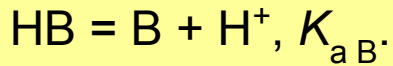
В аналитической химии - **кислотно-основные индикаторы** - специальные вещества, добавляемые в раствор для фиксации скачка рН при титровании.

Пусть в растворе присутствуют две кислоты H_nA и $HВ$ с концентрациями C_A и C_B соответственно, причем $C_B \ll C_A$.

В ходе титрования щелочью рН раствора определяется величинами C_A и C_H^* .

Из **основного уравнения** $C_H^* = ([H^+] - [OH^-]) + \sum n_{H,A} C_A$ следует, что при титровании слабых кислот скачок (резкое изменение) рН при малом изменении C_H^* возможен, когда $\sum n_{H,A}$ достигает целых значений (0, 1...n-1, n), причем вклад слагаемого $([H^+] - [OH^-])$ должен быть мал. Для сильных кислот ($\sum n_H = 0$) скачок рН происходит, когда величина C_H^* становится близкой к 0.

В системе форм индикатора В + НВ (которых мало) скачок рН может приводить к почти количественному превращению одной формы индикатора в другую вследствие резкого смещения равновесия



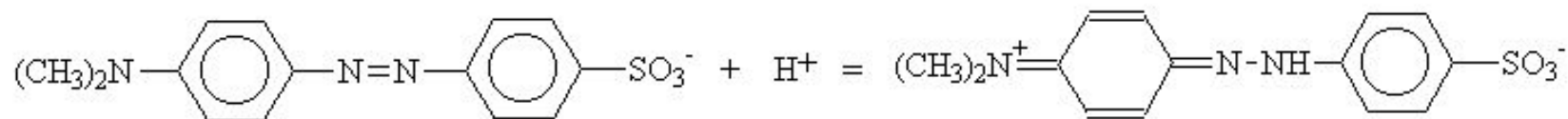
Таким образом, это резкое смещение равновесия (переход от НВ к В) должен происходить в той области рН, где основная система (H_iA) имеет $\Delta n_{\text{H}} = 1, 2 \dots$

Если спектры поглощения В и НВ различны, то этот переход вызывает резкое изменение окраски раствора. Это зависит от взаимного положения области скачка рН и величины $\text{p}K_{\text{aB}}$ (**константы индикатора**). Хорошо, когда $\text{p}K_{\text{aB}}$ близок к положению точки эквивалентности для H_nA

Обычно индикаторы являются органическими веществами, в состав молекул которых входят группы (хромофоры), ответственные за поглощение света (за окраску). Кроме того, в молекуле индикатора есть группы, способные присоединять или отщеплять ион водорода H^+ . Присоединение иона водорода модифицирует спектр хромофора, что приводит к изменению окраски.

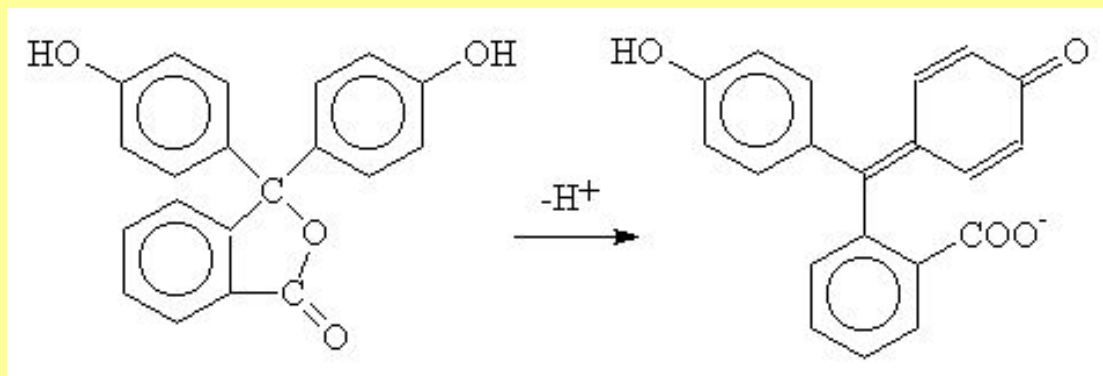
Примеры:

1) метиловый оранжевый, представитель большого класса азоиндикаторов.



$pK_{aB} = 3,36$. В интервале pH 3,0—4,4 окраска раствора изменяется от красной к оранжево-желтой.

2) фенолфталеин



Исходная протонированная форма не поглощает света в видимой области, раствор бесцветен. После отщепления иона водорода H^+ образуется сопряженная система, раствор приобретает малиновую окраску. Интервал pH перехода 8,2—10.

Отчетливое изменение окраски индикатора происходит в довольно широком интервале рН. Ориентировочно принимают, что он равен $\lg K_{H,B} \pm 1$.

На практике нередко удается сузить его за счет специальных мер по повышению контрастности окрасок, хотя основной фактор — **опыт исполнителя**. Отметим, что изменение окраски — это качественная характеристика. Более точные результаты получаются при количественных измерениях величин рН, например при помощи стеклянного электрода.

Требования к индикаторам:

- Переход окраски должен быть четким, а ее интенсивность достаточно высокой.
- Для титрования нужно использовать очень малое количество индикатора ($C_B \ll C_A$), чтобы его превращения не оказывали заметного влияния на превращения форм основного компонента Н_А. На практике это достигается, если C_A и C_B различаются не менее чем в 1000 раз.
- Окраска раствора должна быть устойчивой в течение, по крайней мере, нескольких минут.
- Переход $B \rightarrow HB$ должен быть обратимым и быстрым. Если переход необратим, то добавление титранта будет приводить к постепенному изменению окраски раствора вместо резкого перехода в области скачка рН.

Замечание:

строго говоря, требование $C_A \gg C_B$ не является обязательным.

Главное, что влияние индикатора на основной процесс можно было бы точно учесть. Проще всего это сделать, когда его мало. Однако есть системы, где индикатора вводят много.

Кислотно-основное титрование

Количественные определения при помощи титрования, называются **титриметрическими**. Наиболее распространены в химическом количественном анализе.

В зависимости от типа химического превращения методы титрования подразделяются на **кислотно-основные, комплексометрические (комплексометрические), осадительные, окислительно-восстановительные**

Независимо от типа реакции титрования она должна удовлетворять следующим требованиям:

-Реакция должна быть **стехиометрической**,

-протекать **количественно** (наиболее общий критерий — на 99,9 %)

-с достаточно **высокой скоростью**.

Если скорость реакции недостаточно высока, то используют методы обратного титрования.

Основная формула для расчета результатов титрования вытекает из закона эквивалентов — все вещества реагируют в эквивалентных количествах:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2,$$

где N_1 и N_2 — нормальные, или эквивалентные, концентрации определяемого компонента и титранта, V_1 и V_2 — их объемы.

Понятие **эквивалента** является одним из основных понятий в химии вообще и в аналитической химии в частности. **Единицей количества эквивалента**, так же как и количества вещества, является моль.

При использовании термина эквивалент необходимо указывать, к какой он относится реакции.

В кислотно-основных реакциях эквивалентом называется количество вещества, которое может присоединить или высвободить один моль ионов водорода;

в окислительно-восстановительных реакциях — один моль электронов.

Масса моля эквивалента называется молярной массой эквивалента. Раствор, содержащий 1 моль эквивалентов в литре, называется нормальным.

Молярная (C , моль/л) и нормальная (N , моль/л) концентрации связаны фактором эквивалентности $f_{\text{ЭКВ}}$: $N = C / f_{\text{ЭКВ}}$.

Количества эквивалентов веществ, вступающих в реакцию или образующихся в реакции, **одинаковы**. Иными словами, один эквивалент вещества А реагирует с одним эквивалентом вещества В. Именно это обстоятельство сильно упрощает расчеты по уравнениям реакций, не требуя постоянного учета стехиометрических коэффициентов. Фактор эквивалентности также связывает молярную массу эквивалента с молярной массой: $\mathcal{E} = f_{\text{ЭКВ}} M$.

Концентрация компонента при титриметрических определениях в общем случае рассчитывается по уравнению:

$$N = \frac{N_T V_T}{V},$$

где N_T — нормальная концентрация раствора титранта; V_T — его объем; V — объем аликвоты раствора.

Абсолютная погрешность титриметрии определяется, в основном, погрешностью измерения объемов. Для объемов определяемого вещества и титранта на уровне 10—25 мл погрешность определения объема составляет обычно около $\pm (0.02 - 0.04)$ мл. Случайная погрешность титриметрического определения может быть рассчитана по закону распространения погрешностей. Она несколько выше, чем в гравиметрии, и составляет 0,3—0,5 % и выше.

Кривая титрования — график зависимости концентрации (или логарифма концентрации) формы определяемого компонента от доли титрования, объема или количества молей добавленного титранта.

Доля титрования D равна

$$D = \frac{v_{\text{Экв ОК}} f_{\text{ОК}}}{v_{\text{ОК}} f_{\text{Экв Т}}} = \frac{V_{\text{T}}}{V_{\text{T(Экв)}}}.$$

Однако в большинстве случаев при кислотно-основных и комплексонометрических титрованиях долю титрования определяют не как отношение числа молей эквивалентов, а просто как отношение числа молей титранта и титруемого вещества. Например, если многоосновную кислоту H_nA титруют сильной щелочью NaOH , то $D = v_{\text{ОН}} / v_{\text{А}}$. В этом случае точкам эквивалентности могут отвечать $D = 1, 2, \dots, n$.

Конечную точку титрования (КТ) определяют либо с помощью индикаторов, либо инструментально. Изменение окраски индикатора должно наблюдаться в пределах скачка титрования.

Использование доли титрования нецелесообразно, когда исходный раствор содержит несколько компонентов. Например, в некоторых случаях возможно раздельное титрование смеси кислот разной силы. Тогда для построения кривых титрования лучше использовать количество молей или эквивалентов титранта.

Кривые титрования состоят из трех частей:

до точки эквивалентности ($D < 1$),

точка эквивалентности ($D = 1$) и

после точки эквивалентности ($D > 1$).

На первом участке кривой остаточная концентрация определяемого компонента равна $N_A = (1 - D)v_A^0/V_{\text{общ}}$

После точки эквивалентности (третья часть кривой титрования) избыточная концентрацией титранта равна $N_T = (D - 1)v_T/V_{\text{общ}}$

Обычно конечная точка титрования не совпадает с точкой

эквивалентности (ТЭ).

Тогда говорят об индикаторной погрешности титрования:

При $D_{КТ} < 1$ (титрование закончилось до точки эквивалентности), $\delta < 0$,

при $D_{КТ} > 1$ $\delta > 0$.

Если КТ совпадает с точкой эквивалентности, то $D_{КТ} = 1$ и $\delta = 0$.

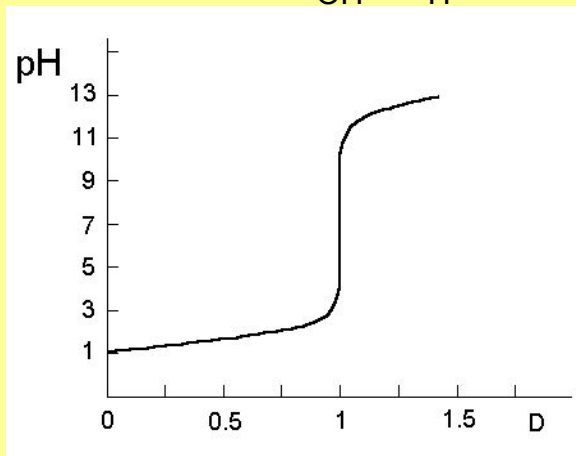
Практические кривые титрования могут быть получены при помощи рассмотренного ранее общего подхода. Они отличаются от рассмотренных зависимостей C_H^* от pH только переменной осей координат.

Вместо C_H^* используют $v_{ОН}$, v_H или D — долю титрования.

В практических приложениях часто различают общую (**титруемую**) и **активную кислотности**. Общая кислотность — та, что определяется титрованием сильной щелочью. Можно считать, что это C_H . Активная кислотность — $[H^+]$ или pH.

1. Титрование сильной кислоты щелочью.

Это наиболее простой вид титрования. Типичная зависимость рН от $D = v_{\text{OH}} / v_{\text{H}}^0$ (кривая титрования) имеет вид



Кривая титрования
сильной кислоты сильной
щелочью

Величина скачка рН зависит от исходной концентрации кислоты и щелочи, но обычно составляет 5—6 единиц в диапазоне рН 4—10. Для титрования пригоден любой индикатор, имеющий интервал перехода в этом диапазоне. Для расчета общей концентрации кислоты используют выражение

$$C_{\text{H}}^0 V_{\text{H}} = C_{\text{OH}}^0 V_{\text{OH}},$$

где C_{H}^0 — исходная концентрация ионов водорода, V_{H} — объем кислоты, взятый для титрования (аликвота), C_{OH}^0 — концентрация щелочи (титранта), V_{OH} — ее объем, отсчитанный по бюретке до скачка.

Это выражение означает равенство в точке эквивалентности количеств молей ионов водорода и гидроксила ($C_{\text{H}}^0 V_{\text{H}} = v_{\text{H}}, C_{\text{OH}}^0 V_{\text{OH}} = v_{\text{OH}}$). Поэтому разбавление раствора в колбе для титрования не влияет на результат. Исходная кислота может быть взята не в виде аликвоты раствора, а в виде навески или вообще получаться в растворе по какой-либо реакции. Ее количество рассчитывается по выражению $v_{\text{H}} = C_{\text{OH}}^0 V_{\text{OH}}$.

Аналитический вид зависимости рН от D для сильной кислоты можно получить из общих выражений. В данном случае $C_{\text{H}}^* = (C_{\text{H}} - C_{\text{OH}}) = [\text{H}^+] - K_{\text{w}}/[\text{H}^+]$.

Следовательно, $[\text{H}^+] = [C_{\text{H}}^* + (C_{\text{H}}^{*2} + 4 K_{\text{w}})^{1/2}] / 2$.

В точке эквивалентности $C_{\text{H}}^* = 0$ и $[\text{H}^+] = K_{\text{w}}^{1/2}$.

Практически во всей области рН, кроме примыкающей к точке эквивалентности рН 6—8, пригодны более простые выражения:

$[\text{H}^+] = C_{\text{H}}^* + K_{\text{w}}/C_{\text{H}}^*$ для кислой области

$[\text{H}^+] = -K_{\text{w}}/C_{\text{H}}^*$ для щелочной.

Титрование сильной щелочи сильной кислотой отличается только **направлением** изменения рН.

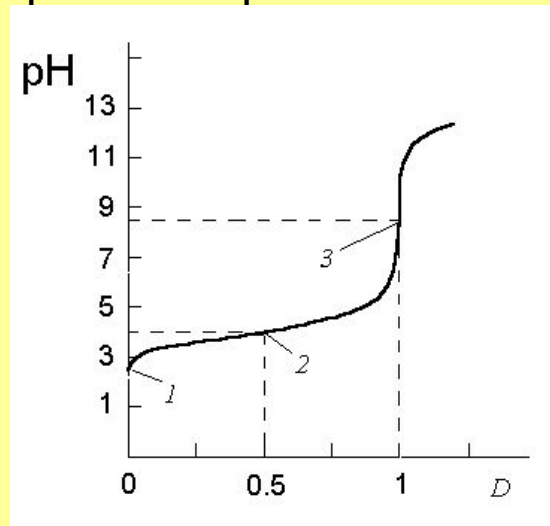
Случайная погрешность определения C_{H}^0 по данным единичного титрования может быть оценена, если известны погрешности остальных величин:

$$\left(\frac{\delta C_{\text{H}}}{C_{\text{H}}}\right)^2 = \left(\frac{\delta C_{\text{OH}}}{C_{\text{OH}}}\right)^2 + \left(\frac{\delta V_{\text{OH}}}{V_{\text{OH}}}\right)^2 + \left(\frac{\delta V_{\text{H}}}{V_{\text{H}}}\right)^2$$

где δx обозначает абсолютную, а $\delta x / x$ относительную погрешность x .

2. Титрование слабой одноосновной кислоты сильной щелочью.

Кривая титрования имеет вид



Кривая титрования слабой одноосновной кислоты сильной щелочью.

1 — начальная точка;

2 — середина кривой;

3 — точка эквивалентности

ее форма для $D < 1$ стандартна для разных кислот. Графики отличаются только величиной сдвига вдоль оси pH.

Расчет pH в особых точках рассмотрен ранее.

В начальной точке $[H^+] = (C_A K_a)^{1/2}$,

в средней ($D = 0,5$) $[H^+] = K_a$,

в конце (в точке эквивалентности) $[H^+] = (K_w K_a C_A)^{1/2}$ — имеем соль

Выбор индикатора В зависит от pK_a . Переход его окраски должен начинаться при D не менее 0.99. Если интервал изменения окраски индикатора составляет $pK_{aB} \pm 1$, то pK_{aB} должен быть $> pK_{aA}$ на 3 ед. В других случаях резкого скачка окраски нет, а наблюдается постепенный переход.

Индикаторная погрешность $(D - 1) = \Delta C_{OH} / C_A$ может быть рассчитана из величины рН конца перехода окраски pH_{KT} :

Из pH_{KT} находят $[OH^-]_{KT} = K_w / [H^+]_{KT}$, затем рассчитывают разность $\Delta C_{OH} = [OH^-]_{KT} - [OH^-]_{T.Э.}$, где $[OH^-]_{T.Э.}$ — значение $[OH^-]$ в точке эквивалентности.

Если кислота очень слабая (K_H очень велика), то скачка рН не наблюдается и точка эквивалентности расположена в сильнощелочной области.

3. Титрование слабых многоосновных кислот.

Титрование слабой двухосновной кислоты с **неразделенными ступенями** проводится аналогично описанному выше для одноосновных кислот. Скачок наблюдается при $D = v_{\text{OH}} / v_{\text{A}} = 2$. Его характеристики практически такие же, как для одноосновной кислоты. рН в точке эквивалентности можно оценить по выражению $[\text{H}^+] = (K_{\text{w}} K_{2\text{a}} C_{\text{A}})^{1/2}$, как для слабого основания.

Для многоосновных кислот с **разделенными ступенями** возможно титрование по отдельным ступеням. Пусть есть двухосновная кислота H_2A , у которой $K_{1\text{a}} \gg K_{2\text{a}}$. Практически различие между $K_{1\text{a}}$ и $K_{2\text{a}}$ должно быть не меньше 4 порядков. Пусть титрование ведется до первого скачка рН.

В этом случае кривая титрования внешне похожа кривую для одноосновной кислоты, однако рН в точке эквивалентности равен

$$\text{pH}_{\text{тэ}} = (\text{p}K_{1\text{a}} + \text{p}K_{2\text{a}}) / 2.$$

Индикатор выбирают так, чтобы его интервал перехода приходился на область скачка, т.е. $\text{p}K_{\text{aВ}}$ должен быть достаточно близко к середине скачка, т.е. к величине рН в точке эквивалентности.

Пример. Титрование H_3PO_4 щелочью с метиловым оранжевым и фенолфталеином.

Титрование **слабого двухкислотного основания** А сильной кислотой рассматривается аналогично.

Титрование **слабой кислоты слабым основанием** практически не применяется. Основная причина состоит в том, что просто **нет реагентов, способных вызвать резкий скачок pH в несколько единиц**. Это однако не означает, что такие системы не имеют практического значения для других целей.

Раздельное титрование с индикатором **кислот в смеси** используется редко. Как в рассмотренном случае, требуется различие pK_a кислот не менее 4 порядков. Однако этого недостаточно. Нужно также, чтобы отдельные точки эквивалентности попадали в области, где $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ малы. Если эти требования не выполнены, то титруется сразу вся сумма кислот (H^+).

Аналогичны требования к титрованию **смеси оснований**. Однако из-за практической значимости оно используется чаще.

Пример. Титрование смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ соляной кислотой с фенолфталеином и метиловым красным.

Титрование с индикатором до скачка окраски очень широко распространено из-за простоты исполнения и вместе с тем достаточной для многих целей точности. Однако, как указано выше, оно требует протяженного скачка рН (не менее 4 ед.), что объективно ограничивает возможности метода.

Более информативным и универсальным является **рН-метрическое титрование со стеклянным электродом**, в ходе которого возможна не только фиксация скачка потенциала, но и прямое измерение величин $[H^+]$.

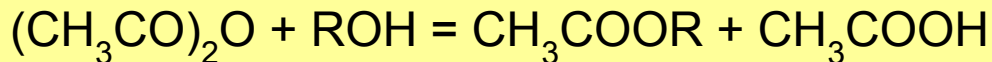
Замечание.

При определении точек эквивалентности очень полезно представлять, **чему соответствует данная ситуация в растворе**. Например, точка эквивалентности при титровании слабой кислоты щелочью – это раствор соли этой кислоты.

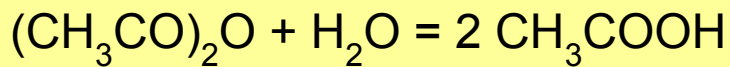
Второй пример: титрование щелочью смеси $HCl + HAc$. Первая ТЭ – это $HAc + NaCl$, вторая – $NaAc + NaCl$. Поскольку $NaCl$ на рН не влияет, то расчеты резко упрощаются.

Определение спиртов.

Реакция спирта с уксусным ангидридом (определенное количество) в пиридине или др. органическом растворителе



Добавляют воды



Титруют щелочью NaOH. Затем берут такое же количество уксусного ангидрида, добавляют воды и опять титруют щелочью.

При реакции с водой образуются две молекулы CH_3COOH , а при реакции со спиртом – одна.

По разности количеств щелочи определяют количество спирта.

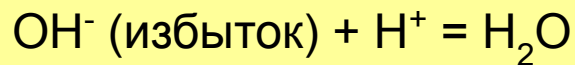
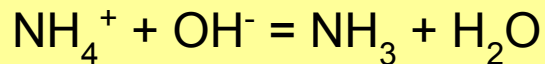
Определение аминов.

1) NH_4^+

pK_a слишком мала, и прямо титровать щелочью нельзя.

Добавляют избыток титрованной щелочи, нагревают и отгоняют NH_3 .

Титруют оставшуюся щелочь соляной кислотой



По разности количеств щелочи и кислоты находят количество NH_4^+ .

2) органические амины и аминокислоты (Метод Кьельдаля)

Разлагают пробу конц. H_2SO_4 . Все амины переходят в $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Добавляют избыток щелочи, отгоняют NH_3 при нагревании и улавливают его известным количеством серной кислоты.

Избыток кислоты оттитровывают щелочью. По разности находят количество аммиака.

Задача.

50,0 мл раствора, содержащего H_2SO_4 и H_3PO_4 , титруют 0,1000 М раствором NaOH. До первого скачка рН пошло 18,00 мл, до второго - 24,00 мл. Определите молярные концентрации обеих кислот в исходном растворе.

Решение. У фосфорной кислоты первая и вторая ступени диссоциации разделены: $\text{p}K_{1a} = 2.15$, $\text{p}K_{2a} = 7.21$.

При ее титровании сильной щелочью можно ожидать скачка рН в интервале 4—5,5. Серная кислота к этому интервалу уже практически полностью депротонирована ($\text{p}K_{2a} = 1.9$). Поэтому до первого скачка рН происходит оттитровывание обоих ионов H^+ от серной кислоты и одного от фосфорной.

Таким образом, $\nu(\text{PO}_4) + 2 \nu(\text{SO}_4) = 0,1000 \cdot 0,01800 = 1,800 \cdot 10^{-3}$ моль.

Второй скачок рН относится только к фосфорной кислоте (точнее, к $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^-$), поскольку следующая ступень тоже отделена ($\text{p}K_{3a} = 12,30$) и не титруется.

Следовательно, $\nu(\text{PO}_4) = 0,1000 \cdot (24,00 - 18,00) = 6,00 \cdot 10^{-4}$ моля. Отсюда определяем молярные концентрации: $C(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,00 \cdot 10^{-4} / 0,0500 = 1,200 \cdot 10^{-2}$ М, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = (1,800 \cdot 10^{-3} - 6,00 \cdot 10^{-4}) / 2 \cdot 0,0500 = 1,200 \cdot 10^{-2}$ М.

Равновесия комплексообразования в растворе

Константы устойчивости

$M + i X = MX_i$, $\beta_i = [MX_i] / [M][X]^i$, полные, кумулятивные

$MX_{i-1} + X = MX_i$, $K_i = [MX_i] / [MX_{i-1}][X]$ – частные

$$\beta_i = K_1 K_2 \dots K_i$$

Если через активности, то **термодинамические.**

$$\beta_{ia} = a(MX_i) / a(M) a(X)^i = \beta_{iC} (y_{Mxi} / y_M y_X^i)$$

Для практики — **только концентрационные.**

Условия: температура, среда.

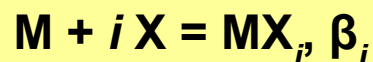
Вспомогательные функции (Ледена, Бьеррума, доли форм) - см. ранее

Характеризуют **глубину комплексообразования.**

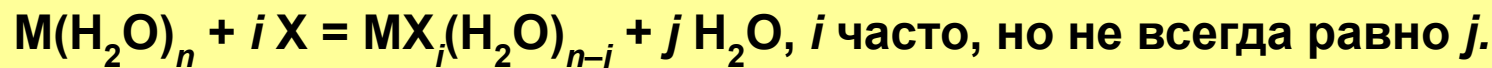
Все зависят только от $[L]$ и не зависят от $[M]$.

Например, комплексообразование часто проводят в условиях, когда $C_M \ll C_L$ (на два порядка и более). Тогда можно считать, что $C_L \approx [L]$. Такой допущение существенно облегчает проведение расчетов.

Закономерности комплексообразования



замещение молекул воды, т.е.

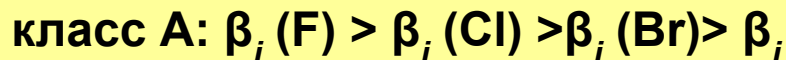


а) классы А и Б (А, В), жесткие и мягкие, треугольник Арланда-Чатта

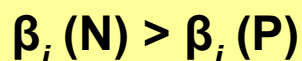
класс А: Al^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Sn^{4+} , Ti^{4+} , Mg^{2+} , $PЗЭ^{3+}$...

класс Б: Cu^+ , Ag^+ , $Au^{+,3+}$, Hg^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} ...

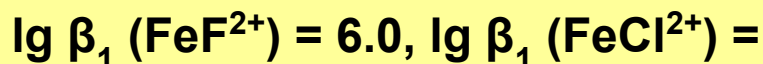
критерий: изменение устойчивости от фторидных комплексов к иодидным или от комплексов с лигандами, содержащими донорный атом кислорода, к комплексам с донорным атомом серы



(I)



Например, для Fe^{3+}



1.0

Класс Б — все наоборот.

Однако сравнивать можно только для данного центрального атома. Например, $\lg \beta_1 (\text{Hg}(\text{OH})^+) = 10.6$, хотя Hg^{2+} относится к классу Б, в то время как $\lg \beta_1 (\text{La}(\text{OH})^{2+}) = 3.6$, хотя La^{3+} относится к классу А.

б) ряд Ирвинга-Вильямса – независимо от природы донорных атомов, но вначале был установлен на NH_3

M^{2+}	Mn <	Fe <	Co <	Ni <	Cu >	Zn
$\lg \beta (\text{MEDTA}^{2-})$	14.0	14.2	16.3	18.6	18.8	16.3
$\Delta_{i, i=1}$	0	0.2	2.1	2.3	0.2	-2.5

Селективность...???

в) ступенчатые эффекты T, S, L

$T_i = \lg (K_i / K_{i+1})$ - полный

$S_i = \lg (s_i / s_{i+1})$ - статистический

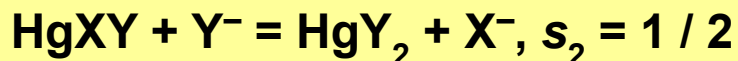
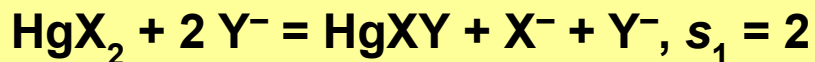
$L_i = T_i - S_i$ - лиганд-эффект

Вначале было разработано для образования $M(\text{NH}_3)_n^{z+}$

(Я. Бьеррум),

$\text{Co}^{2+} + i \text{NH}_3 = \text{Co}(\text{NH}_3)_i^{2+}$ - фактически замещение молекул воды

затем для замещения заряженных лигандов



$$S_1 = \lg 4 = 0.6$$

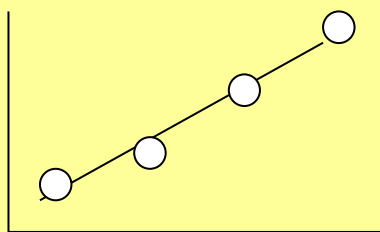
часто $L_i \approx 0$, если замещение изозарядное.

Тогда $\lg (K_i / K_{i+1}) = S_i = \lg (s_i / s_{i+1})$.

Для неизозарядного замещения обычно $L_i = 1 - 2$.

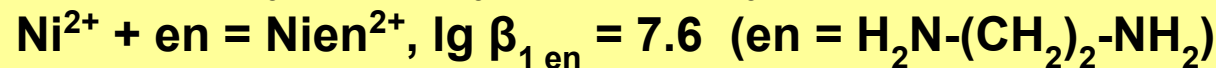
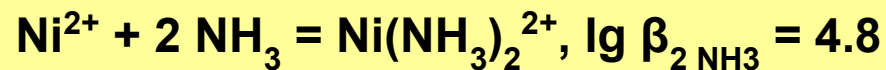
г) ЛКСЭ

$\lg \beta(M^1X)$



$\lg \beta(M^2X)$

д) хелат-эффект и клеточный (макроциклический) эффект

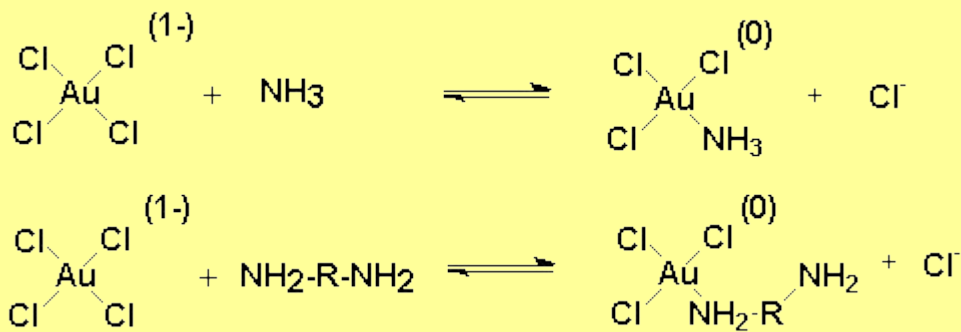
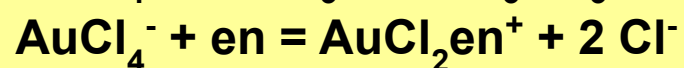
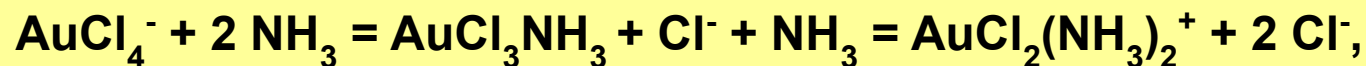


$$CE = \lg \beta_{1 \text{en}} - \lg \beta_{2 \text{NH}_3} = 2.8$$

Но!

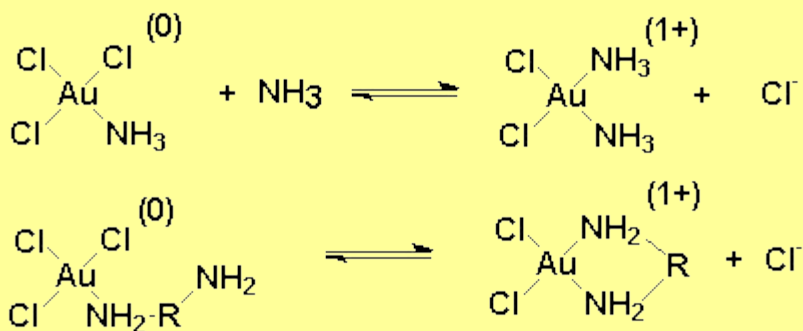
$$\beta_{1 \text{en}} = [\text{Ni}(\text{en})^{2+}] / [\text{Ni}^{2+}][\text{en}], \text{ а } \lg \beta_{2 \text{NH}_3} = [\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}] / [\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^2$$

Равновесия:



, $\beta_1 \text{ NH}_3$

, $\beta_1^* \text{ en} \approx 2 \beta_1$
NH₃



, $K_2 \text{ NH}_3$

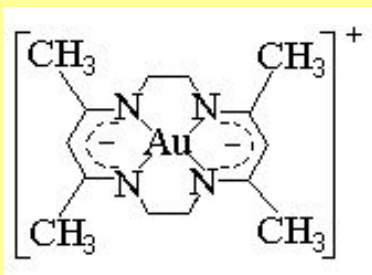
, $K_2^* \text{ en}$

Хелат-эффекты для AuCl_4^- , Cu^{2+} , Ni^{2+}

AuCl_4^-		
лиганд	$\lg \beta - s_{ij}$	CE
NH_3	6.1	-
en	15.3	3.1
2 en	26.5	2.1
dien	22.1	3.8
py	2.7	-
bipy	7.3	1.9
phen	8.6	3.2
		Ср. 2.8

лиганд	Cu^{2+}		Ni^{2+}	
	$\lg \beta - \Sigma s_{ij}$	CE	$\lg \beta - \Sigma s_{ij}$	CE
2NH_3	7.0	-	4.0	-
en	9.8	2.8	6.6	2.6
2 py	3.8	-	2.5	-
bipy	7.2	3.4	6.0	3.5
phen	8.3	4.5	7.7	5.2
		Ср. 3.6		Ср. 3.8

Макроциклы, дополнительное увеличение устойчивости на 4 – 5 лог. ед.



Маскирование

$A + X = AX$, β_{AX} — основная аналитическая реакция

$B + X = BX$, β_{BX} — мешающая реакция

вводим Y для маскирования B

$A + Y = AY$, β_{AY}

$B + Y = BY$, β_{BY}

пусть $C_A \approx C_B$ и $C_X \approx C_Y$

нужно, чтобы было так: $[BY] \gg [BX]$ и $[AY] \ll [AX]$

Но это значит, что $\beta_{BY} \gg \beta_{BX}$ и $\beta_{AY} \ll \beta_{AX}$

Т. е. очевидный вывод: эффективное маскирование возможно, если A и B резко различаются по химическим свойствам. Например, относятся к разным классам (A и B).

Если реагенты X и Y способны к протонированию, то на ситуацию можно влиять, изменяя pH раствора. В этом случае нужно использовать условные константы.

Примеры основных лигандов

Характеристики лигандов:

функционально-аналитические группы (ФАГ, специфические) – группы атомов, ответственные за аналитическую реакцию.

Донорные атомы – обычно O, N, S, P, и др.

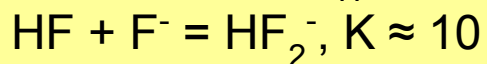
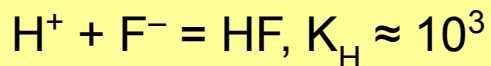
Монодентатные и полидентатные.

Металлоциклы (наиболее устойчивые 5 и 6 членные).

Неорганические лиганды.

1) галогениды

F^- , Cl^- , Br^- , I^-

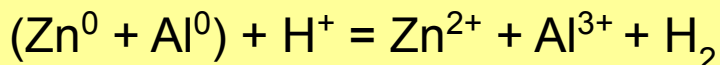


Пример.

Методика: определение Zn в алюминиевом сплаве.

Al³⁺ маскируют фторидом,

Zn²⁺ титруют ЭДТА в присутствии ксиленолового оранж.:



+ ацетатный буфер (NaAc + HAc, pH 4—6) + избыток KF

Al³⁺ + i F⁻ = AlF_i³⁻ⁱ (i ≤ 6) – **прочные комплексы**,

AlF_i³⁻ⁱ + EDTA⁴⁻ → нет замещения F⁻ на ЭДТА⁴⁻

Zn²⁺ + F⁻ = ZnF⁺, β₁ = 5 – малоустойчив

Zn²⁺ + EDTA⁴⁻ = ZnEDTA²⁻

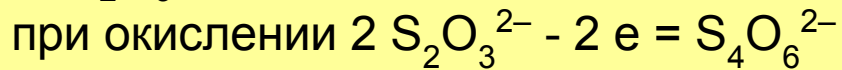
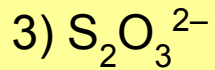
2) OH⁻, CO₃²⁻

OH⁻ — редко из-за гидроксидов

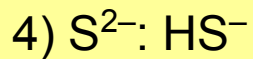
Осложнения при расчетах из-за полимеризации:

2 CrOH²⁺ = Cr₂(OH)₂⁴⁺ - оляция

CO₃²⁻: UO₂²⁺ + i CO₃²⁻ = UO₂(CO₃)_i²⁻²ⁱ, lg β₁ = 15

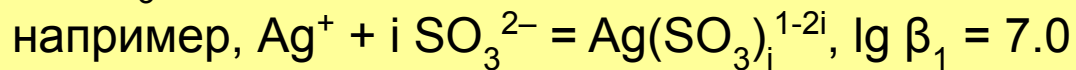
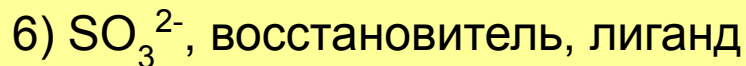


M^{z+}	Ag^+	Cu^+	Hg^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Co^{2+}
$\lg \beta_1$	8.9	10.4	30 (β_2)	2.3	3.9	2.0



Например, в природе $Au(HS)_2^-$

5) SCN^- — например, при очистке РЗЭ³⁺ экстракция в виде $H [M(SCN)_4]$,
Важная реакция – с железом(III)



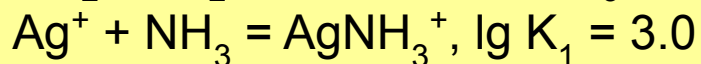
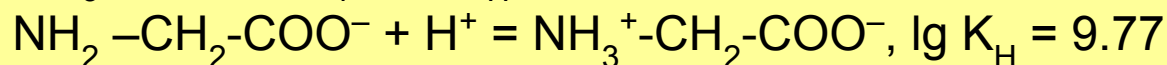
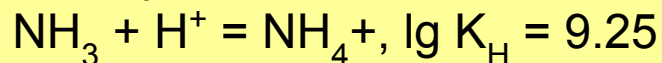
7) CN^- (через N или C)

устойчивые комплексы почти со всеми Me, кроме щелочных и щелочноземельных. Например, при определении Ca^{2+} , Mg^{2+}



M^{z+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Ni^{2+}	Ag^+	Cd^{2+}	Cu^+	Hg^{2+}	Zn^{2+}
$\lg \beta_n$	43	37	31	20	17	24	33	11
n	6	6	4	2	4	2	2	2
$(\lg \beta_n)/n$	7	6	8	10	9	12	17	6

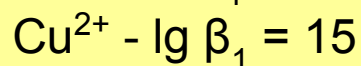
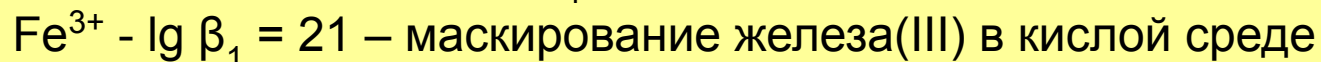
8) NH_3



9) PO_4^{3-}

высокозаряженные ионы (в основном, класс А)

В комплексах чаще HPO_4^{2-} :

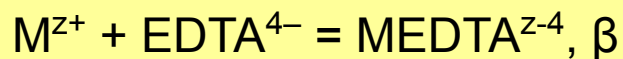
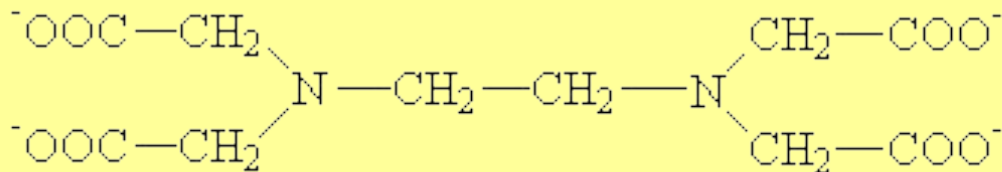


Органические лиганды

1) комплексоны

а) **ЭДТА⁴⁻**

$\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA} \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$

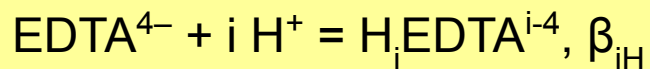


$$\beta^* = \beta \alpha_L \alpha_M$$

$$\alpha_M = [\text{M}^{z+}] / C_M = 1 / \Phi_M$$

$$\alpha_L = [\text{L}] / C_L = 1 / \Phi_L$$

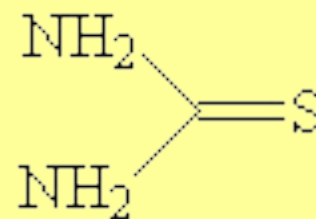
i	1	2	3	4
lg β_{iH}	10.3	16.4	19.1	21



2) Тиомочевина (thiourea, tu)

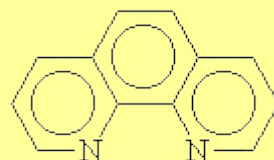
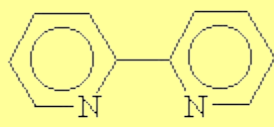
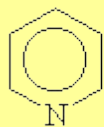
класс Б: Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^+ ...

$\text{Ag}^+ + i \text{tu} = \text{Ag tu}_i^+$, $\lg \beta_1 = 6.5$,



3) Пиридин, 2,2'-дипиридил, 1,10-фенантролин

py, bipy, phen



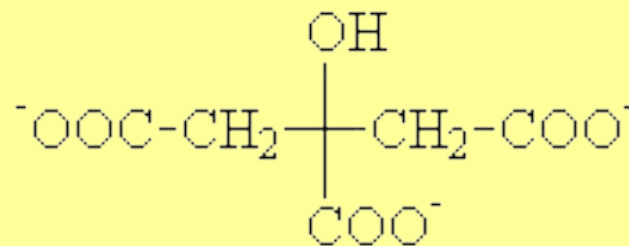
$\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_3 = \text{CuNH}_3^{2+}$, $\lg \beta_1 = 4.3$

$\text{Cu}^{2+} + \text{py} = \text{Cupy}^{2+}$, $\lg \beta_1 = 2.5$

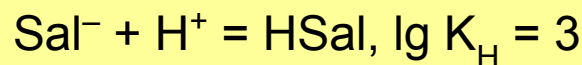
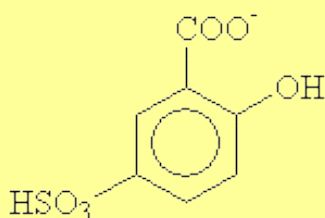
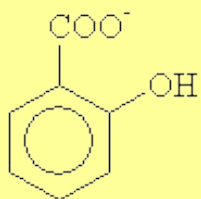
$\text{Fe}^{2+} + 3 \text{bipy} = \text{Fe(bipy)}_3^{2+}$ - красный, широко используется для определения железа

$\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, например, гидросиламином NH_2OH

4) **Цитрат** (остаток лимонной кислоты)

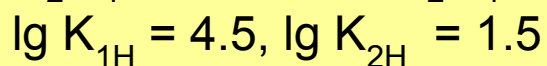
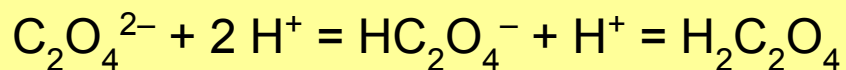


5) **Салициловая (Sal)** и **сульфосалициловая (SSal)**



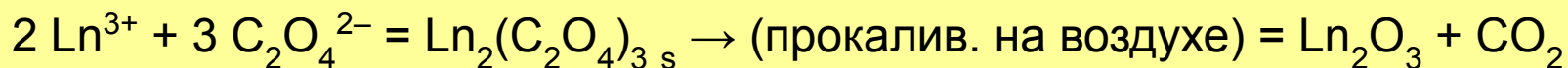
6) **Оксалат** $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

M^{z+}	Al^{3+}	Fe^{3+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
$\lg \beta_1$	6.0	7.5	4.8	3.3	3.5



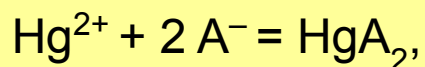
малобалластный восстановитель, например, для золота.

Получение высокочистых оксидов и гравиметрия:

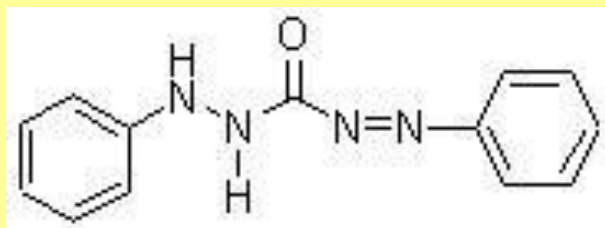


Комплексометрия

примером комплексометрического титрования является меркуриметрия. Титрантом является раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, концентрацию которого устанавливают по первичному стандартному раствору NaCl . Метод применяется для определения галогенидов и псевдогалогенидов. Основная реакция имеет вид

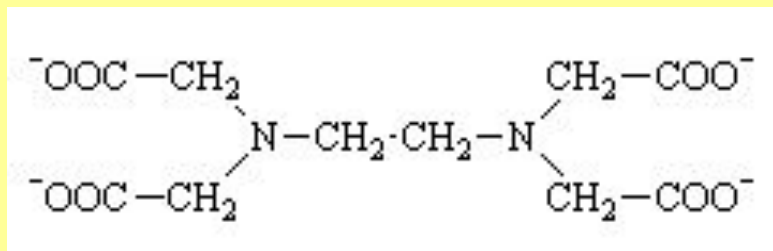


где $\text{A} = \text{Cl}^-$, Br^- , SCN^- и т. д. В качестве индикатора в методе меркуриметрии применяют нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, образующий с ионом ртути(II) белый осадок состава $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$. Кроме того, в качестве индикаторов используют дифенилкарбазон



Комплексометрия

Объединяет методы титрования, основанные на реакциях комплексообразования ионов металлов с комплексоном. **Комплексоны** — органические соединения, чаще всего аминополикарбоновые кислоты. В настоящее время является самым распространенным методом титриметрического анализа ионов металлов. Комплексоны используются в анализе и как титранты, и как маскирующие реагенты. Наиболее известны этилендиаминтетрауксусная кислота (комплексон II, H_4Y), где Y^{4-} — **этилендиаминтетраацетат, ЭДТА**:

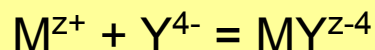


и ее соли. Кислота H_4Y слабо растворима в воде, поэтому на практике применяют хорошо растворимую соль $Na_2H_2ЭДТА \cdot 2H_2O$ (комплексон III, трилон Б).

$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ является вторичным стандартом, концентрацию которого определяют с помощью растворов солей металлов с точно установленной концентрацией. Анион Y^{4-} содержит 6 донорных атомов — 4 атома кислорода и 2 атома азота — и поэтому потенциально является шестидентатным лигандом.

Константы протонирования ЭДТА⁴⁻ : $\lg K_{1\text{H}} = 10,26$; $\lg K_{2\text{H}} = 6,16$; $\lg K_{3\text{H}} = 2,67$; $\lg K_{4\text{H}} = 2,00$. Пятая и шестая константы протонирования малы и при расчетах их обычно не учитывают, если только речь не идет об очень кислой области.

Катионы металлов взаимодействуют с Y^{4-} по уравнению:



Независимо от заряда ионы металла взаимодействуют с Y^{4-} в соотношении 1 : 1. Поэтому в комплексонометрии нет необходимости использовать нормальные концентрации, и расчеты результатов титрования проводят по выражению:

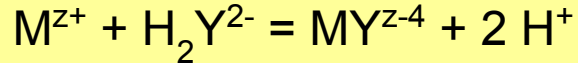
$$C_{\text{M}} V_{\text{M}} = C_{\text{Y}} V_{\text{Y}}$$

Замечание.

Тем не менее, для препарата (фиксанала) $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ указывается $f_{\text{ЭКВ}} = 1/2$, и он иногда учитывается в технологических расчетах, например, жесткости воды.

Обычно, ионы металлов образуют комплексы с анионом Y^{4-} . Однако, есть многочисленные примеры образования также тонированных комплексов типа $\text{MH}_i\text{Y}^{z+i-4}$..

При взаимодействии M^{z+} с H_2Y^{2-} выделяются ионы водорода:



Это ведет к снижению pH (подкислению) и, следовательно, меньшей глубине превращения M^{z+} в комплексонат MY^{z-4} , поскольку константы протонирования Y^{4-} также велики. Имеет место конкуренция за Y^{4-} со стороны ионов металла M^{z+} и иона H^+ . Поэтому титрование проводят в присутствии буферов pH. В противном случае скачок окраски индикатора либо вообще отсутствует, либо растянут.

В большинстве случаев комплексометрическое титрование ионов M^{2+} проводят в щелочной среде в присутствии аммиачного буфера. В кислой и нейтральной среде (ацетатный буфер) титруют катионы металлов, имеющие очень высокие значения констант устойчивости, например, Fe^{3+} ($\lg \beta = 24,2$).

Для описания и построения кривых титрования необходимо принимать во внимание все конкурирующие процессы. Поэтому вводят условную константу образования

$$\beta''_{MY} = \frac{[MY]}{[M'][Y']},$$

где $[M']$ — общая концентрация форм иона металла за исключением концентрации $[MY]$,

$[Y']$ — общая концентрация комплексона также за исключением $[MY]$:

$$C_M = [M'] + [MY]$$

$$C_Y = [Y'] + [MY].$$

Равновесные концентрации

$$[M] = \alpha_M [M'],$$

$$[Y] = \alpha_Y [Y'], \text{ где}$$

$$\alpha_M = 1/\Phi_M;$$

$$\alpha_Y = \frac{K_{1a} K_{2a} K_{3a} K_{4a}}{[H^+]^4 + K_{1a} [H^+]^3 + K_{1a} K_{2a} [H^+]^2 + K_{1a} K_{2a} K_{3a} [H^+] + K_{1a} K_{2a} K_{3a} K_{4a}}$$

Величины долей формы Y^{4-} в зависимости от pH раствора

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

Таким образом, $\beta''_{MY} = \alpha_M \alpha_Y \beta_{MY}$.

Кривые комплексонометрического титрования строят в координатах $pM-D$.
Как обычно, кривая титрования состоит из трех частей:

-до точки эквивалентности, $[M'] = (1 - D)C_M = (1 - D)C_M^0 V^0 / V_{\text{общ}}$

-точка эквивалентности, $[M'] = [Y'] \approx (C_M / \beta''_{MY})^{1/2}$

-после точки эквивалентности, $[Y'] = C_M(D - 1)$

Полезные соотношения

1) Оценим **минимальное значение условной константы**, необходимое для получения результата с допустимой погрешностью 0,1%.

Степень превращения в точке эквивалентности достигает значения 99,9%.

Тогда:

$$\beta''_{MY} = \frac{[MY]}{[M'][Y']} \geq \frac{C_M}{0,001(C_M)^2} \geq \frac{10^6}{C_M}.$$

Таким образом, если $C_M = 0,01$ моль/л, то требуется $\beta'' \geq 10^8$.

2) Рассмотрим возможность определения **содержания 2 ионов металлов при совместном присутствии**. Пусть их концентрации одинаковы. Найдем соотношение условных констант устойчивости, необходимое для отдельного определения (титрования) двух ионов металлов с погрешностью 0,5%.

Отношение условных констант равно

$$\frac{\beta''_{M_1Y}}{\beta''_{M_2Y}} = \frac{[M_1Y][M'_2][Y']}{[M'_1][Y'][M_2Y]}$$

По условию, $C_1 = C_2$. В конце титрования $[M_1Y] = 0,995 C_1$, а $[M_2] = 0.005 C_1$. Следовательно, $[M'_1] = 0.005 C_1$, $[M_2Y] = 0.995 C_1$ и $\beta''_1 / \beta''_2 = 4 \cdot 10^4$.

Таким образом, для отдельного определения двух металлов при совместном присутствии величины условных констант устойчивости их комплексонатов должны отличаться не менее, чем на 4 порядка (метод используется редко).

Металлохромные индикаторы

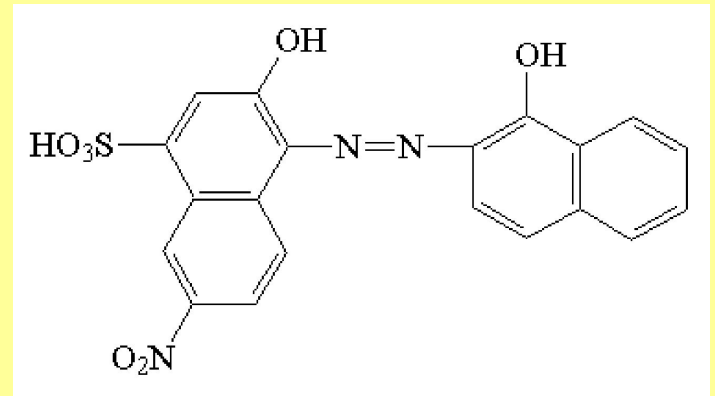
Для фиксации конечной точки титрования в комплексонометрии используются **металлохромные индикаторы**. Это соединения, которые образуют с металлами интенсивно окрашенные комплексы, менее устойчивые, чем комплексоны.

Для описания тоже используют условные константы.

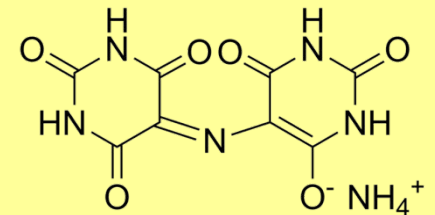
Условие: $\beta''_{MY} > 10^4 \beta''_{MInd}$

Примеры металлохромных индикаторов:

1) **эриохром черный Т** (щелочная область)

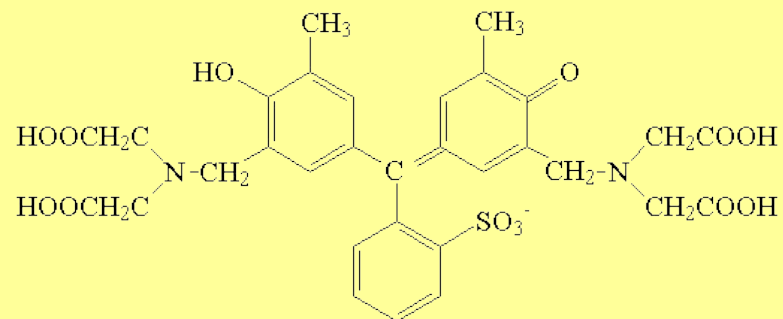


2) **мурексид** (аммонийная соль пурпуровой кислоты)
щелочная область



3) ксиленоловый оранжевый

нейтральная и кислая область

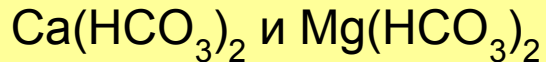


Определение жесткости воды

Жесткость воды обусловлена наличием растворенных солей, в основном, кальция и магния. Играет большую, в основном отрицательную роль.

Различают **жесткость устранимую (временную) и неустраимую (постоянную)**.

Устранимая – устраняется кипячением. Обусловлена бикарбонатами



При кипячении идут реакции типа



Углекислый газ CO_2 улетает, карбонаты уходят в осадок. Концентрация солей в воде снижается.

Постоянная жесткость вызвана другими солями: MgCl_2 , CaCl_2 , MgSO_4 и др. Кипячение на них не влияет.

В России жесткость измеряют в специальных градусах жесткости °Ж
(1 °Ж = 1 мг-экв / л).

Мягкая < 2 °Ж

Средняя 2—10 °Ж

Жесткая >10 °Ж

Реагентное умягчение – действие Na_3PO_4 , катионный обмен, обратный осмос, электродиализ.

Определение – титрование пробы (аликвоты) воды ЭДТА в щелочной среде (аммиачный буфер или еще более высокий рН) с индикатором мурексидом или эриохромом черным Т.

Обычно вначале титруют порцию свежей воды и определяют **общую жесткость** (сумму кальция и магния).



Затем титруют порцию прокипяченной воды и находят постоянную жесткость. При наличии солей других металлов (цветных) их маскируют цианидом.