

# ТИТРОВАНИЕ

## Кислотно-основное титрование

(добавление порциями)

### Индикаторы

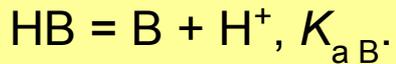
В аналитической химии - **кислотно-основные индикаторы** - специальные вещества, добавляемые в раствор для фиксации скачка рН при титровании.

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



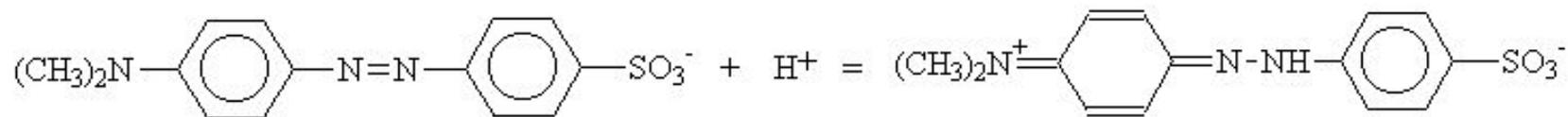
Таким образом, это резкое смещение равновесия (переход от НВ к В) должен происходить в той области рН, где основная система (Н<sub>і</sub>А) имеет  $\Delta n_{\text{H}} = 1, 2 \dots$

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 рK<sub>аВ</sub> (**константы индикатора**). Хорошо, когда рK<sub>аВ</sub> близок к положению точки эквивалентности для Н<sub>п</sub>А

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 Н<sup>+</sup>. Присоединение иона водорода модифицирует спектр хромофора, что приводит к изменению окраски.

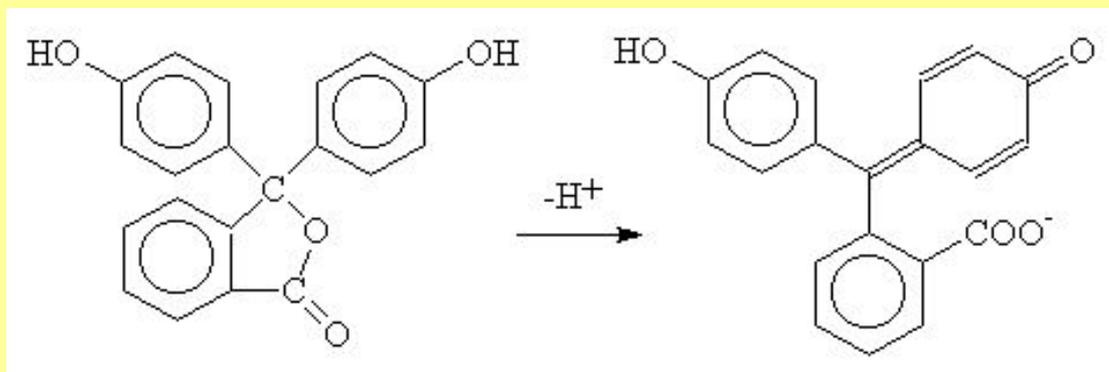
## Примеры:

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  $\text{H}^+$  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  $\lg K_{\text{H,B}} \pm 1$ .

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 ( $C_{\text{B}} \ll C_{\text{A}}$ ), чтобы его превращения не оказывали заметного влияния на превращения форм основного компонента Н<sub>1</sub>А. На практике это достигается, если  $C_{\text{A}}$  и  $C_{\text{B}}$  различаются не менее чем в 1000 раз.
- Окраска раствора должна быть устойчивой в течение, по крайней мере, нескольких минут.
- Переход В → НВ 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 комплексометрических титрованиях долю титрования определяют не как отношение числа молей эквивалентов, а просто как отношение числа молей титранта и титруемого вещества. Например, если многоосновную кислоту  $\text{H}_n\text{A}$  титруют сильной щелочью  $\text{NaOH}$ , 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  $\delta = 0$ .

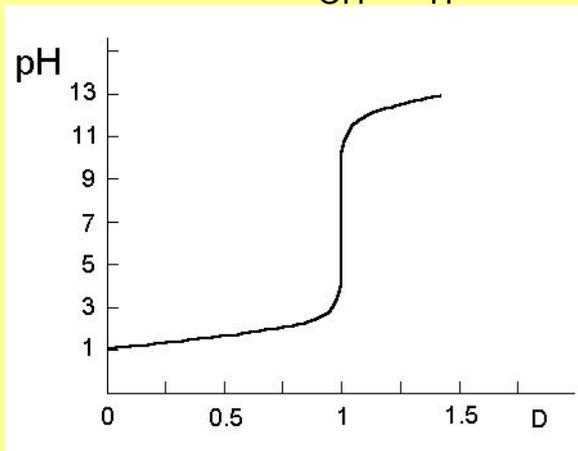
Практические кривые титрования могут быть получены при помощи рассмотренного ранее общего подхода. Они отличаются от рассмотренных зависимостей  $C_H^*$  от pH только переменной осей координат.

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  $C_{\text{H}}^0$  — исходная концентрация ионов водорода,  $V_{\text{H}}$  — объем кислоты, взятый для титрования (аликвота),  $C_{\text{OH}}^0$  — концентрация щелочи (титранта),  $V_{\text{OH}}$  — 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.

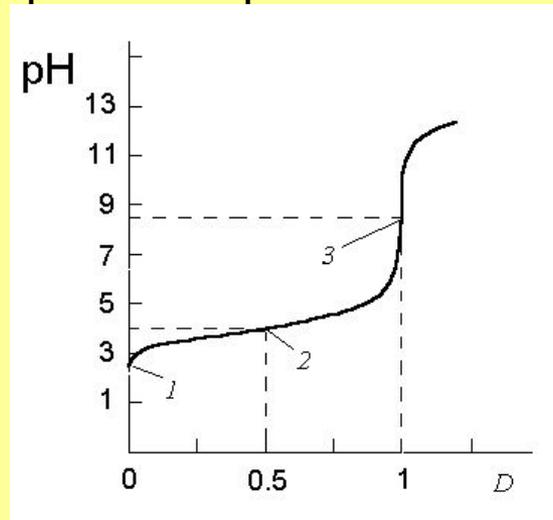
Случайная погрешность определения  $C_{\text{H}}^0$  по данным единичного титрования может быть оценена, если известны погрешности остальных величин:

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

где  $\delta x$  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  $\text{H}_2\text{A}$ , 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  $\text{H}_3\text{PO}_4$  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 рН 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  $\text{p}K_a$  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 ( $\text{H}^+$ ).

---

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.

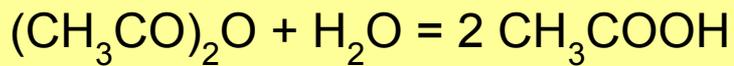
Второй пример: титрование щелочью смеси  $HCl + HAc$ . Первая ТЭ – это  $HAc + NaCl$ , вторая –  $NaAc + NaCl$ . Поскольку  $NaCl$  на рН не влияет, то расчеты резко упрощаются.

## 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  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , а при реакции со спиртом – одна.

По разности количеств щелочи определяют количество спирта.

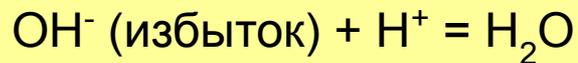
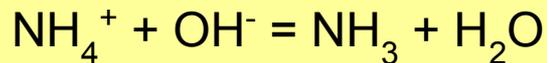
## Определение аминов.

1)  $\text{NH}_4^+$

$pK_a$  слишком мала, и прямо титровать щелочью нельзя.

Добавляют избыток титрованной щелочи, нагревают и отгоняют  $\text{NH}_3$ .

Титруют оставшуюся щелочь соляной кислотой



По разности количеств щелочи и кислоты находят количество  $\text{NH}_4^+$ .

2) органические амины и аминокислоты (Метод Кьельдаля)

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

Добавляют избыток щелочи, отгоняют  $\text{NH}_3$  при нагревании и улавливают его известным количеством серной кислоты.

Избыток кислоты оттитровывают щелочью. По разности находят количество аммиака.

### Задача.

50,0 мл раствора, содержащего  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , титруют 0,1000 М раствором  $\text{NaOH}$ . 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  $\text{H}^+$  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  $\text{Hg}^{2+}$  относится к классу Б, в то время как  $\lg \beta_1 (\text{La}(\text{OH})^{2+}) = 3.6$ , хотя  $\text{La}^{3+}$  относится к классу А.

---

б) ряд Ирвинга-Вильямса – независимо от природы донорных атомов, но вначале был установлен на  $\text{NH}_3$

$\text{M}^{2+}$	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



$$S_1 = \lg 4 = 0.6$$

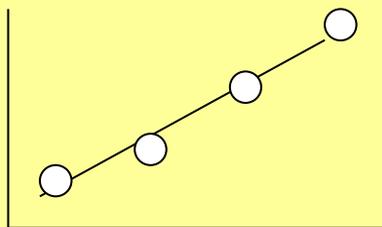
часто  $L_i \approx 0$ , если замещение изозарядное.

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

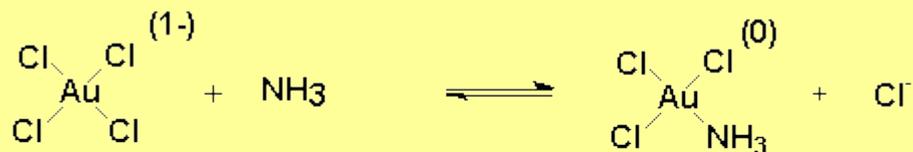
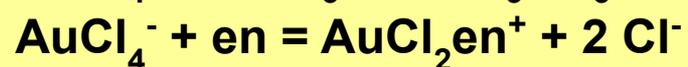


$$CE = \lg \beta_{1 \text{en}} - \lg \beta_{2 \text{NH}_3} = 2.8$$

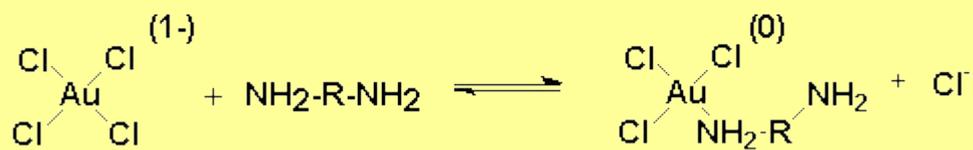
Но!

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

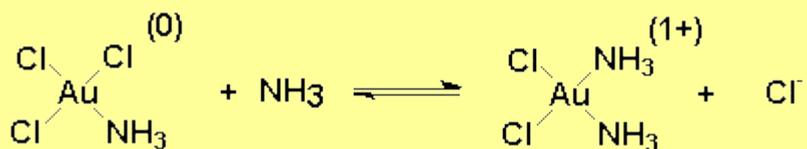
Равновесия:



,  $\beta_1 \text{ NH}_3$



,  $\beta_1^* \text{ en} \approx 2 \beta_1$   
NH<sub>3</sub>



,  $K_2 \text{ NH}_3$



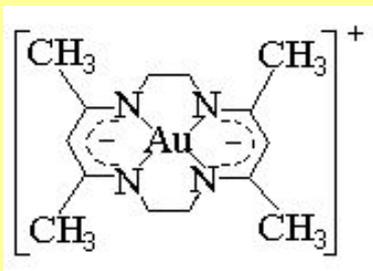
,  $K_2^* \text{ en}$

## Хелат-эффекты для $\text{AuCl}_4^-$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$

$\text{AuCl}_4^-$		
лиганд	$\lg \beta - s_{ij}$	$CE$
$\text{NH}_3$	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	$\text{Cu}^{2+}$		$\text{Ni}^{2+}$	
	$\lg \beta - \Sigma s_{ij}$	$CE$	$\lg \beta - \Sigma s_{ij}$	$CE$
$2\text{NH}_3$	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

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

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

вводим Y для маскирования B

$A + Y = AY$ ,  $\beta_{AY}$

$B + Y = BY$ ,  $\beta_{BY}$

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<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>**

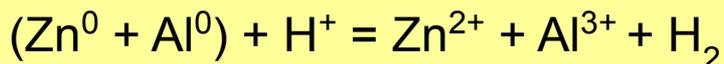


## Пример.

**Методика:** определение Zn в алюминиевом сплаве.

Al<sup>3+</sup> маскируют фторидом,

Zn<sup>2+</sup> титруют ЭДТА в присутствии ксиленолового оранж.:



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

Al<sup>3+</sup> + i F<sup>-</sup> = AlF<sub>i</sub><sup>3-i</sup> (i ≤ 6) – **прочные комплексы**,

AlF<sub>i</sub><sup>3-i</sup> + EDTA<sup>4-</sup> → нет замещения F<sup>-</sup> на ЭДТА<sup>4-</sup>

Zn<sup>2+</sup> + F<sup>-</sup> = ZnF<sup>+</sup>, β<sub>1</sub> = 5 – малоустойчив

Zn<sup>2+</sup> + EDTA<sup>4-</sup> = ZnEDTA<sup>2-</sup>

---

## 2) OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

OH<sup>-</sup> — редко из-за гидроксидов

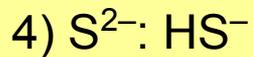
Осложнения при расчетах из-за полимеризации:

2 CrOH<sup>2+</sup> = Cr<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>4+</sup> - оляция

CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>: UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> + i CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> = UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>i</sub><sup>2-2i</sup>, lg β<sub>1</sub> = 15

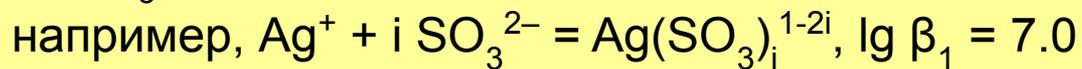


$M^{z+}$	$Ag^+$	$Cu^+$	$Hg^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Co^{2+}$
$\lg \beta_1$	8.9	10.4	30 ( $\beta_2$ )	2.3	3.9	2.0



Например, в природе  $Au(HS)_2^-$

5)  $SCN^-$  — например, при очистке РЗЭ<sup>3+</sup> экстракция в виде Н  $[M(SCN)_4]$ ,  
Важная реакция – с железом(III)



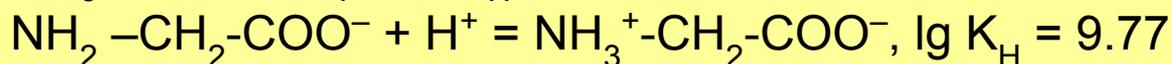
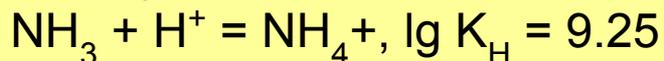
## 7) $\text{CN}^-$ (через N или C)

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



$\text{M}^{z+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Ag}^+$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Cu}^+$	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
$\lg \beta_n$	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

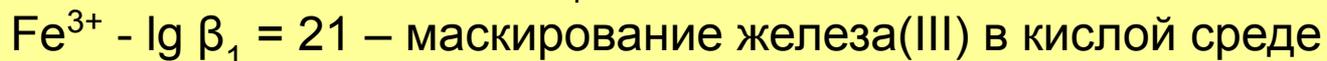
## 8) $\text{NH}_3$



## 9) $\text{PO}_4^{3-}$

высокозаряженные ионы (в основном, класс А)

В комплексах чаще  $\text{HPO}_4^{2-}$ :

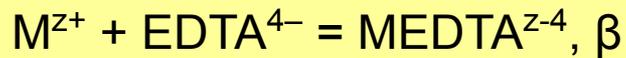
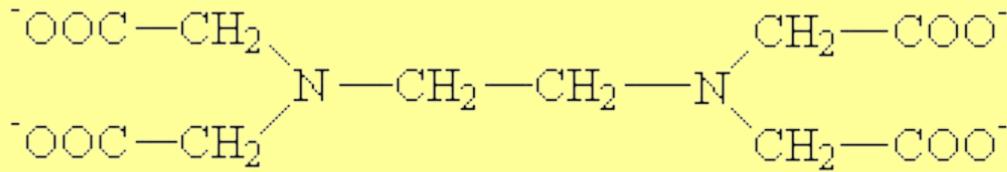


## Органические лиганды

1) комплексоны

а) **ЭДТА<sup>4-</sup>**

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

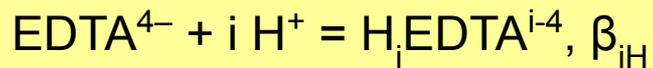


$$\beta^* = \beta \alpha_L \alpha_M$$

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

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

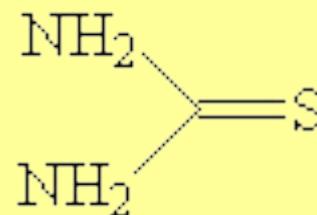
i	1	2	3	4
lg $\beta_{iH}$	10.3	16.4	19.1	21



## 2) Тиомочевина (thiourea, tu)

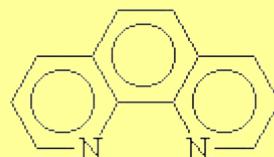
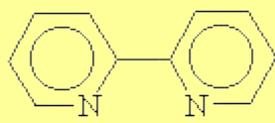
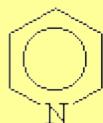
класс Б:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ...

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



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

py, bipy, phen



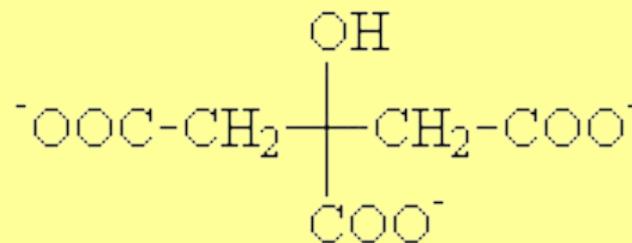
$\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_3 = \text{CuNH}_3^{2+}$ ,  $\lg \beta_1 = 4.3$

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

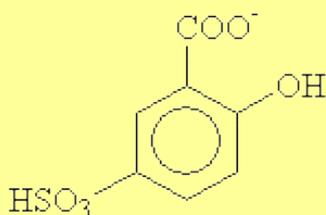
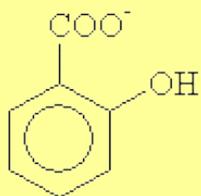
$\text{Fe}^{2+} + 3 \text{bipy} = \text{Fe(bipy)}_3^{2+}$  - красный, широко используется для определения железа

$\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ , например, гидросиламином  $\text{NH}_2\text{OH}$

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

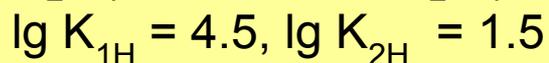
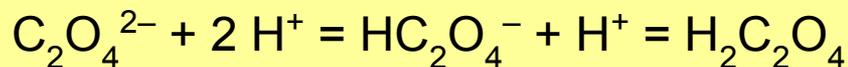


5) **Салициловая (Sal)** и **сульфосалициловая (SSal)**



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

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



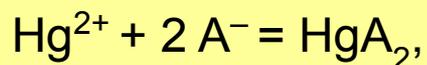
малобалластный восстановитель, например, для золота.

Получение высокочистых оксидов и гравиметрия:

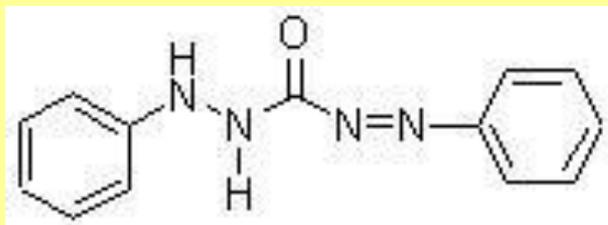


## Комплексометрия

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

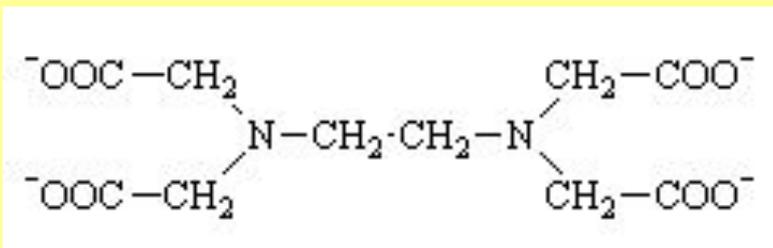


где  $\text{A} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  и т. д. В качестве индикатора в методе меркуриметрии применяют нитропруссид натрия  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ , образующий с ионом ртути(II) белый осадок состава  $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ . Кроме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

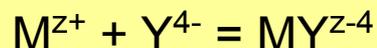


и ее соли. Кислота  $H_4Y$  слабо растворима в воде, поэтому на практике применяют хорошо растворимую соль  $Na_2H_2ЭДТА \cdot 2 H_2O$  (комплексон III, трилон Б).

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

Константы протонирования ЭДТА<sup>4-</sup> :  $\lg K_{1\text{H}} = 10,26$ ;  $\lg K_{2\text{H}} = 6,16$ ;  $\lg K_{3\text{H}} = 2,67$ ;  $\lg K_{4\text{H}} = 2,00$ . 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  $\text{Y}^{4-}$  по уравнению:



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

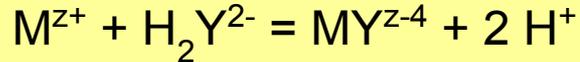
$$C_{\text{M}} V_{\text{M}} = C_{\text{Y}} V_{\text{Y}}$$

## 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  $\text{Y}^{4-}$ . Однако, есть многочисленные примеры образования также тонированных комплексов типа  $\text{MH}_i\text{Y}^{z+i-4}$ ..

При взаимодействии  $\text{M}^{z+}$  с  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  выделяются ионы водорода:



Это ведет к снижению pH (подкислению) и, следовательно, меньшей глубине превращения  $\text{M}^{z+}$  в комплексонат  $\text{MY}^{z-4}$ , поскольку константы протонирования  $\text{Y}^{4-}$  также велики. Имеет место конкуренция за  $\text{Y}^{4-}$  со стороны ионов металла  $\text{M}^{z+}$  и иона  $\text{H}^+$ . 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	$\alpha_Y$	pH	$\alpha_Y$
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 комплексометрического 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

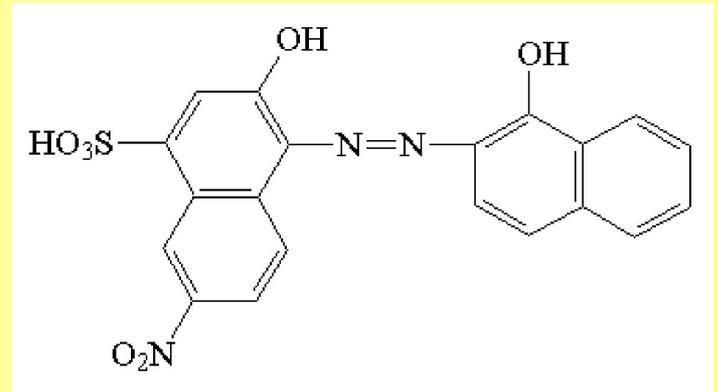
Для фиксации конечной точки титрования в комплексонометрии используются **металлохромные индикаторы**. Это соединения, которые образуют с металлами интенсивно окрашенные комплексы, менее устойчивые, чем комплексоны.

Для описания тоже используют условные константы.

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

### Примеры металлохромных индикаторов:

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

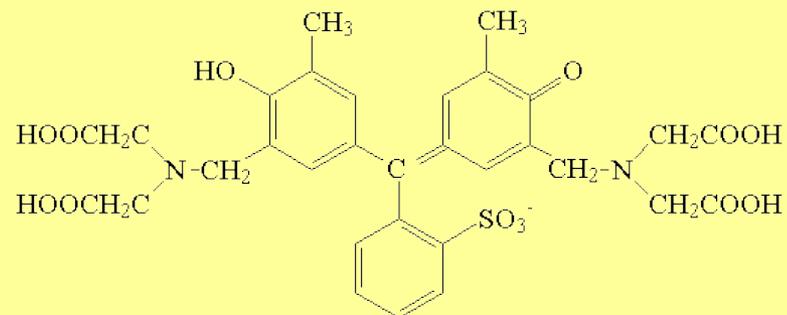


2) **мурексид** (аммонийная соль пурпуровой кислоты)  
щелочная область



### 3) ксиленоловый оранжевый

нейтральная и кислая область

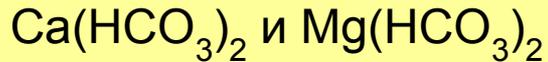


## Определение жесткости воды

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  $\text{CO}_2$  улетает, карбонаты уходят в осадок. Концентрация солей в воде снижается.

Постоянная жесткость вызвана другими солями:  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$  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  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , катионный обмен, обратный осмос, электродиализ.

Определение – титрование пробы (аликвоты) воды ЭДТА в щелочной среде (аммиачный буфер или еще более высокий pH) 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.