

Лекція 1.6

Реакції комплексоутворення в аналітичній хімії та їх застосування в титриметричному аналізі.

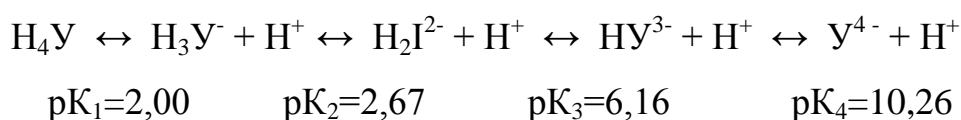
План

1. Комплексонометричне титрування.
2. Способи титрування в комплексонометрії.

1. Комплексонометричне титрування.

Метод ґрунтується на реакції комплексоутворення між компонентом, який визначають (іон металу) і комплексонами. Комплекси – це похідні поліамінокарбонових кислот, з яких найбільше застосування знайшли етилендіамінтетраоцтова кислота (комплексон II, ЕДТУ) і особливо її дивалентна сіль (комплексон III, ЕДТА), яка більш розчиняється у воді.

У розчинах ЕДТА встановлюється рівновага між різними протонірованими формами і депротонірованим аніоном (позначається символом Y):

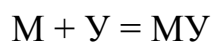


У сильноокислих розчинах ($\text{pH} \leq 0$) утворюється катіонокислота H_6Y^{2+} , у якій обидва атома азоту протоніровані. При $\text{pH} 0 - 1,5$ існують незаряджені молекули H_4Y . Повністю депротонірований аніон Y^{4-} утворюється тільки при $\text{pH} \geq 11$.

ЕДТА – полідентатний ліганд (див. розділ 1). Він надає декілька місць для зв'язку з іоном металу. Зазвичай дентатність ЕДТА дорівнює 6, вона може дорівнювати 4 (при взаємодії з Mg^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+}) і 5 (при взаємодії з Ni^{2+}). Склад комплексу, як правило, відповідає співвідношенню $\text{M}:\text{Y} = 1:1$, тому еквівалентна маса ЕДТА дорівнює його молекулярній масі. Складність рівноваг у розчинах ЕДТА і йонів металів обумовлює можливість отримання

комплексонатів різних типів: протонірованих (якщо не всі йони водню реагента були заміщені), гідроксокомплексонатів (в яких комплексоутворювач частково гідролізован) і т.п.

Реакцію утворення комплексоната металу можна представити в спрощеному вигляді:



Враховуючи можливість побічних реакцій з M і Y, умовну константу рівноваги реакції можна виразити наступним чином:

$$\beta^y = \frac{[MY]}{[M][Y]} = \beta^T \cdot \alpha_M \cdot \alpha_Y,$$

де $c_M = [M] + [M\alpha] + \dots + [M\alpha_n]$ у випадку зв'язування M у який-небудь комплекс зі сторонніми йонами у розчині. Або $c_M = [M] + [MOH] + \dots + [M(OH)_n]$ – у випадку гідролізу йона комплексоутворювача; $c_Y = [Y] + [HY] + \dots + [H_4Y]$ у випадку протонірування комплексона.

Для оцінювання β^y треба розрахувати коефіцієнти α_M і α_Y :

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1 [\alpha] + \beta_2 [\alpha]^2 + \dots + \beta_n [\alpha]^n},$$

де β_1, β_2, \dots – константи стійкості комплексів металу зі сторонніми лігандами або гідроксокомплексів:

$$\alpha_Y = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H^+]^4 + [H^+]^3 K_1 + [H^+]^2 K_1 K_2 + [H^+] K_1 K_2 K_3 + K_1 K_2 K_3 K_4}$$

де K_1, K_2 – константи дисоціації ЕДТУ.

Наприклад, для комплексонату магнія MgY :

pH	α_Y	β^y_{MgY}
6,0	$5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^4$
8,0	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^6$
9,0	$5 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^7$

Крива титрування за методом комплексонометрії представляє собою залежність рівноважної концентрації йона металу від складу розчину.

Оскільки концентрація металу в процесі титрування змінюється в широких межах, зручно використовувати її від'ємний логарифм ($pM = -\lg M$). Нехай побічні реакції з йонами металу є відсутніми ($\alpha_M = 1$).

До т.е. концентрація йонів металу дорівнює їх частині, яка залишилась невідтитрованою.

В т.е. $[M] = c_y$ і $[MY] = c_0$, оскільки всі йони металу зв'язані в комплексонат. Тому

$$\beta^y = \frac{[MY]}{[M] c_y} = \frac{c_0}{[M]^2}$$

де c_0 – вихідна концентрація йонів металу.

Звідси

$$[M] = \sqrt{c_0/\beta^y} \text{ та } pM = \frac{1}{2}(-\lg c_M + \lg \beta^y) \quad (1)$$

За т.е. $[MY] = c_0$ і

$$[M] = \frac{[MY] c_0}{\beta^y \cdot c_y} = \frac{c_0}{\beta^y \cdot c_y} \quad (2)$$

де c_y – надлишок доданого титранту.

Таким чином, pM не залежить від pH розчину до т.е., але залежить в т.е. і за т.е.

Приклад. Розрахунок кривої титрування 0,1 М розчину $MgCl_2$ 0,1 М розчином ЕДТА ($\alpha_{Mg^{2+}} = 1$; $\beta_{Mg^{2+}}^Y = 4,9 \cdot 10^8$). Припустимо, що $\mu \rightarrow 0$ і знехтуємо зміною об'єму.

Складемо таблицю:

Додано У, %	Склад розчину, %			Розрахункова формула	pM		
	М	У	МУ		pH 6	pH 8	pH 9
0	100	-	-	$[M] = c_0; pM = -\lg c_0$	1,0	1,0	1,0
50	50	-	50	$[M] = c_0/2; pM = -\lg c_0 + \lg 2$	1,3	1,3	1,3
90	10	-	90	$[M] = c_0/10; pM = -\lg c_0 + \lg 10$	2,0	2,0	2,0
100	-	-	100	(1)	2,5	3,7	4,5
110	-	10	100	(2)	3,0	5,4	6,1
200	-	100	100	(2)	4,3	6,7	7,9

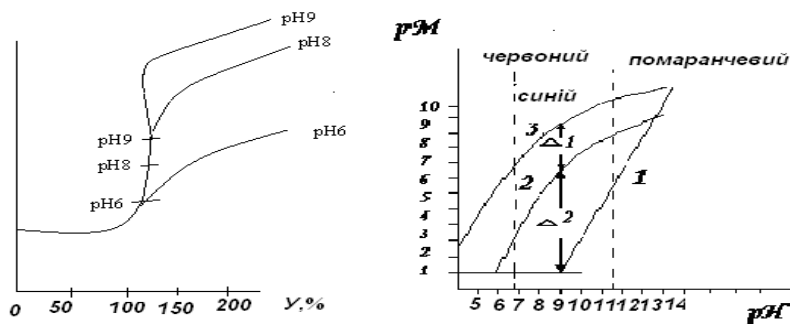
Аналіз кривої (мал. 9, б):

1. Розмір стрибка титрування залежить від розміра pH : чим більше pH , тим більше стрибок титрування.
2. Положення т.е. залежить від розміру pH .

На розмір стрибка впливають концентрація йонів металу і всі фактори, що впливають на його йонний стан і константу стійкості комплексоната.

Для фіксації т.е. існує декілька способів: використання специфічних індикаторів, фізико-хімічні методи і т.ін. Найбільшого розповсюдження отримали металохромні індикатори, сполуки, що утворюють з йоном, який титрують, забарвленні комплекси. Металоіндикатори, як правило, - це слабкі кислоти, протоніровані і депротоніровані форми яких мають різне забарвлення.

Таким чином, головною умовою успішного комплексометричного титрування є правильний вибір рН. Для вибору рН зручно користуватися діаграмами рМ-рН, що були запропоновані Рейлі (мал. 9, а).



Мал.9.рМ – рН діаграма (а) та криві титрування ЕДТА (б)

Розрахунок діаграми. Треба побудувати три криві залежності рМ – рН:

1. За відсутністю індикатора і ЕДТА (ця крива відповідає початковій точці на кривих титрування);
2. В присутності індикатора при рівності концентрацій вільного і зв'язаного в комплекс з йоном металу індикатора (ця крива відповідає к.т.т. на кривих титрування)
3. В присутності ЕДТА при 100%-му надлишку титранта (ця крива відповідає повному відтитруванню йонів металу)

Для розрахунку кривої 1 використовують константу рівноваги реакції взаємодії йонів металів з розчинником. Наприклад, у випадку гідролізу йонів

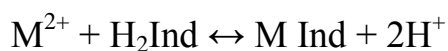
мелалу з утворенням малорозчинного гідроксиду використовують добуток розчинності K_S .

$$[M] = \frac{K_S}{[OH^-]^n} = \frac{K_S [H^+]^n}{K_{H_2O}^n}$$

$$pM = p K_S + npH - 14n.$$

Так, крива 1 на діаграмі $p Mg^{2+}$ - pH паралельна осі абсцис до pH 9,5. При $pH > 9,5$ pM різко збільшується внаслідок утворення $Mg(OH)_2$.

Для розрахунку кривої 2 використовують умовну константу рівноваги реакції.



(якщо індикатор – двоосновна кислота з константами дисоціації K_1 і K_2):

$$\beta^y_{M Ind} = \frac{[M Ind]}{[M] \cdot c_{Ind}} = \beta^T_{M Ind} \cdot \alpha_{Ind}$$

Оскільки

$$[M Ind] = c_{Ind}; \beta^y_{M Ind} = \frac{1}{[M]}$$

Звідси

$$[M] = \frac{1}{\beta^y_{M Ind}} = \frac{1}{\beta^T_{M Ind} \cdot \alpha_{Ind}}, \text{ де}$$

$$\alpha_{Ind} = \frac{1}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2}$$

$$pM = \lg \beta^T_{M Ind} + \lg \alpha_{Ind}$$

Для розрахунку кривої 3 використовують умовну константу стійкості комплексоната металу

$$B^y_{MY} = \frac{[MY]}{[M] c_y}$$

Оскільки при 100%-му надлишку титранту $[MY] = c_y$, то

$$B^y_{MY} = \frac{1}{[M]}$$

Звідси

$$1 \quad 1$$

$$M = \frac{V_{MY}^Y}{\beta_{MY}^T \cdot \alpha_Y} \quad pM = \lg \beta_{MY}^T + \lg \alpha_Y$$

На діаграму наносять також області існування різних форм індикатора (вертикальні пунктирні лінії на мал. 9,а).

Вибір рН – титрування за діаграмою

Для успішного титрування необхідно виконувати наступні умови:

1. Відсутність побічних реакцій з йонами метала, що титрують.
2. Контрастний перехід забарвлення індикатора.
3. Мінімальна різниця між величинами Δ_1 та Δ_2 (Δ_1 – різниця рМ при певному рН між кривими 3 і 2, Δ_2 – різниця рМ при тому ж рН між кривими 2 і 1)

За цією ж умовою к.т.т. максимально наближається до т.е. і індикаторна помилка мала.

Як ми бачимо з діаграми рМ – рН, ці умови виконуються при рН \approx 9,0:

1. Утворення $Mg(OH)_2$ ще не розпочалось.
2. Перехід забарвлення індикатора (еріохром чорного Т) від червоного до синього достатньо контрастний.
3. $\Delta_1 \approx \Delta_2$, отже, індикаторна помилка мінімальна.

При рН \leq 6 титрування неможливо:

1. Перехід забарвлення індикатора від червоного до винно-червоного непомітний.
2. $\Delta_1 > \Delta_2$, отже, індикаторна помилка дуже велика (розчин недотитрований).

При рН \geq 9,5 титрування також неможливо:

1. Випадає $Mg(OH)_2$.
2. Перехід забарвлення індикатора від червоного до помаранчевого неконтрастний.
3. $\Delta_1 < \Delta_2$, отже, індикаторна помилка велика (розчин перетитрований).

2. Способи титрування в комплексонометрії.

Як і в будь-якому титриметричному способі, в комплексометрії використовують різні способи титрування. Пряме титрування – при достатньо високій швидкості утворення комплексоната метала, відсутності побічних реакцій, достатньо контрастному переході забарвлення індикатора.

Зворотнє титрування – у випадку невиконання однієї з названих умов. При цьому до розчину йону, що титрують, додають надлишок ЕДТА і відтитровують титрант, що не вступив у реакцію розчином іншого металу з точно відомим титром. Наприклад, для визначення Al^{3+} , що повільно реагує з ЕДТА, надлишок титранту відтитровують розчинами солей Zn^{2+} або Cu^{2+} .

Непряме титрування – для визначення аніонів, що вступають в реакцію з йонами металу, спроможними утворювати комплексонати. Наприклад, визначення SO_4^{2-} проводять відтитровуванням надлишку йонів Ba^{2+} , що додані для осаджування $Ba SO_4$, розчином ЕДТА.