

Аналитическая химия
Лекция 5
Комплексонометрическое
титрование



План лекции:

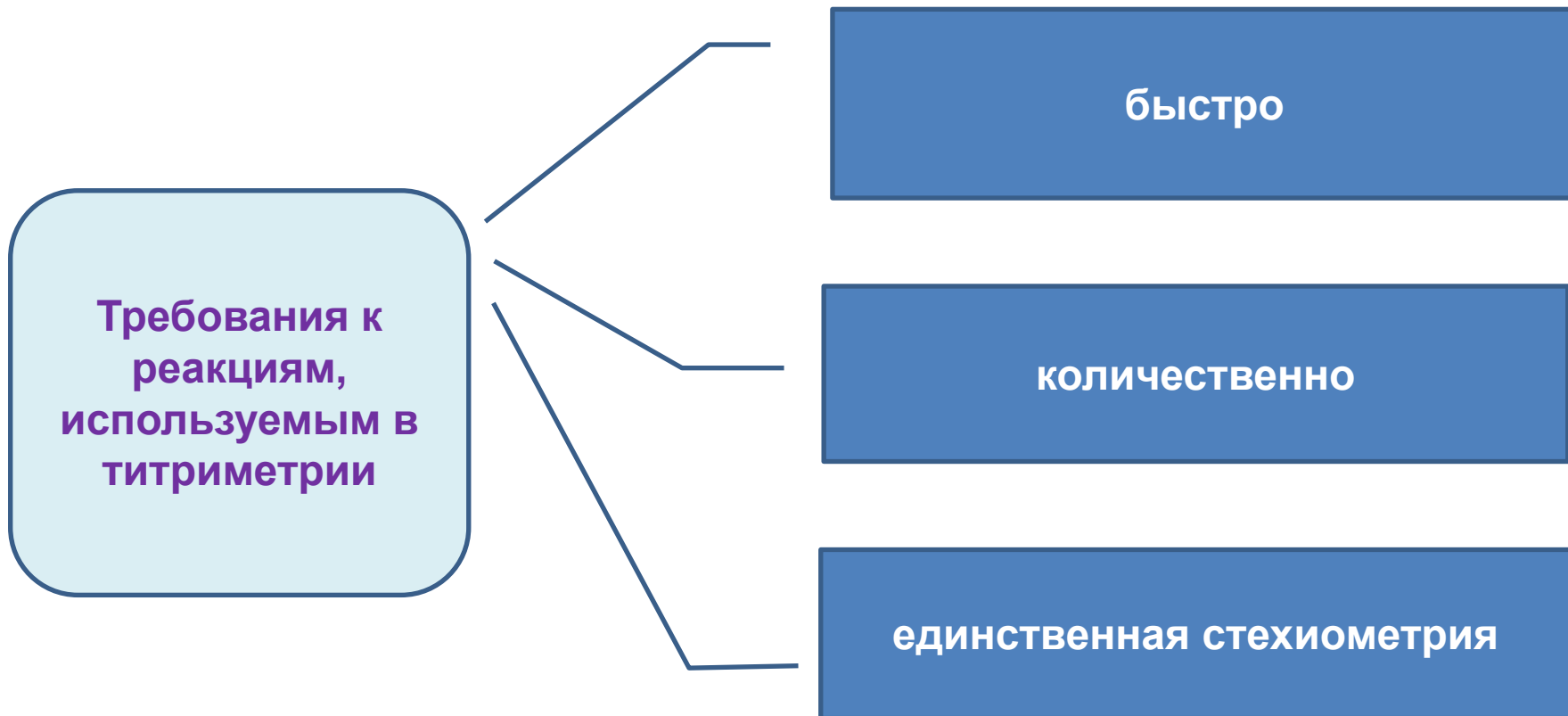
1. Комплексоны
2. Хелатообразование комплексонов с металлами
3. Условные константы устойчивости
4. Кривые комплексонометрического титрования
5. Визуальная индикация комплексонометрического титрования
6. Практическое применение комплексонометрии

Учебная литература:

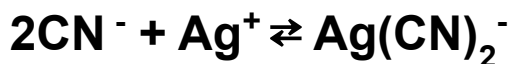
1. Аналитическая химия. Химические методы анализа / под ред. О.М. Петрухина.
2. Окислительно-восстановительное и комплексонометрическое титрование. Практическое пособие / под ред. Кузнецова В.В.
3. Аналитическая химия. Химические методы анализа. Лабораторный практикум / под редакцией доц. С. Л. Рогатинской



Реакции комплексообразования в титриметрии



Метод Либиха для определения цианидов

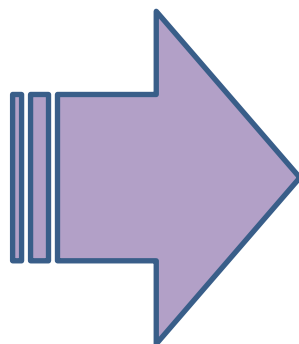
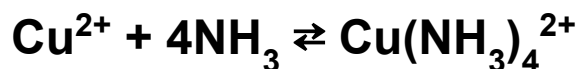
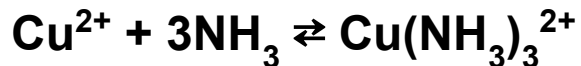
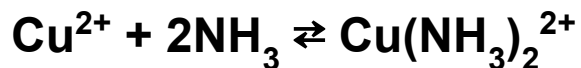
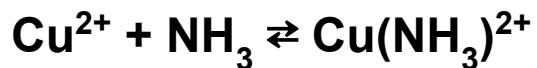


В этом методе используют высокую устойчивость цианидных комплексов некоторых металлов: Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+}

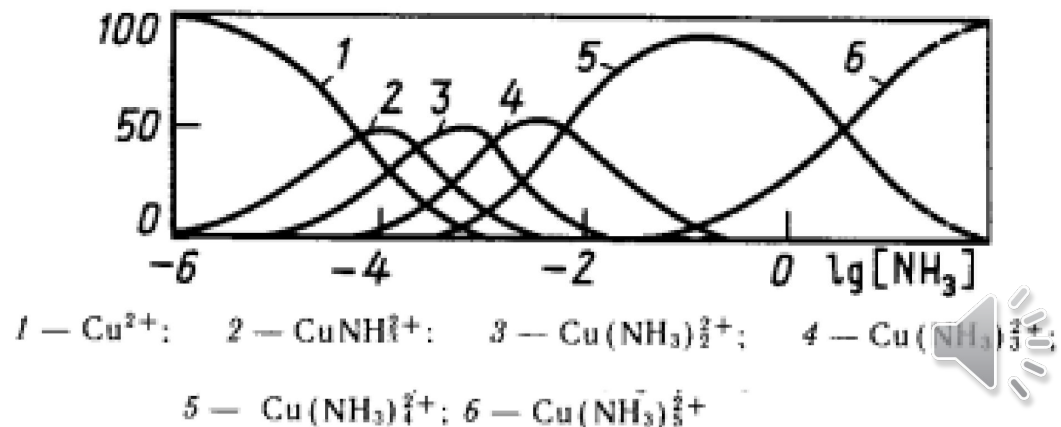


Комплексообразование ионов металлов с неорганическими лигандами в титриметрии

Комплексообразование ионов металлов с большинством неорганических лигандов не соответствует условиям единственной стехиометрии:



Стехиометрия реакции зависит от избытка лиганда

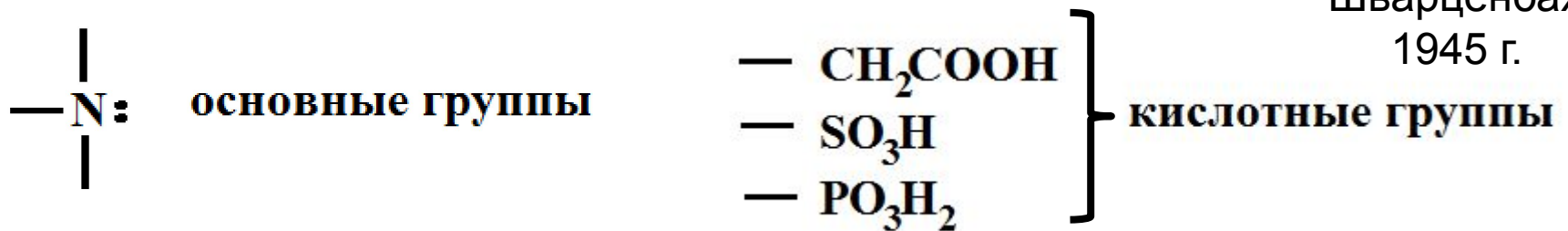


Комплексоны

Комплексоны – органические соединения, отличающиеся наличием в молекуле основных и кислотных групп и способные вследствие этого к образованию прочных растворимых в воде комплексов с ионами металлов - **хелатов**

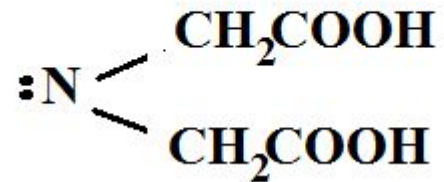


Герольд Карл
Шварценбах
1945 г.

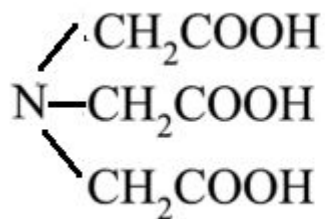


ТРИЛОНЫ = КОМПЛЕКСОНЫ = аминополикарбоновые кислоты

иминодиацетатная группировка



КОМПЛЕКСОНЫ – полидентатные лиганды

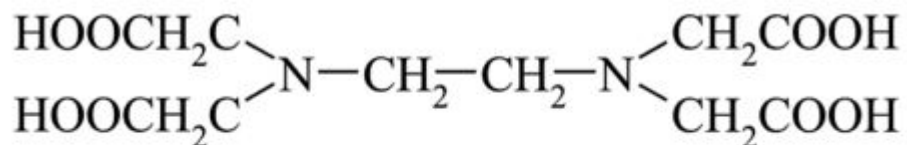


КОМПЛЕКСОН I
нитрилотриусная
кислота (НТУ)

Дентатность –

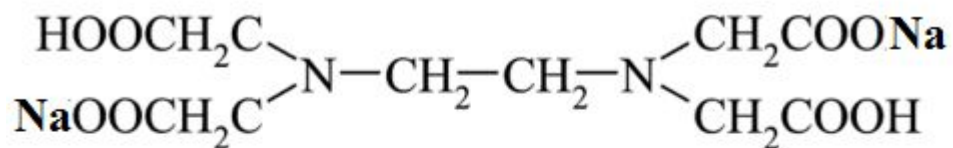
координационная емкость
комплексона

ЭДТА – гексадентатный лиганд



КОМПЛЕКСОН II

этилендиаминтетрауксусная кислота
(ЭДТУ)

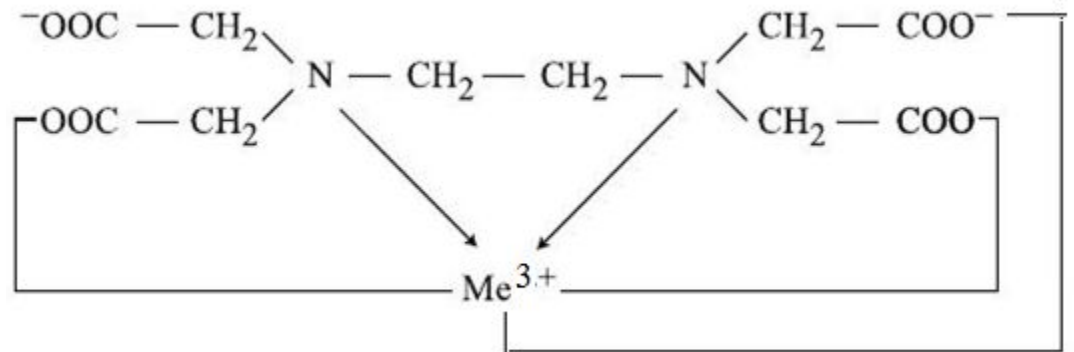
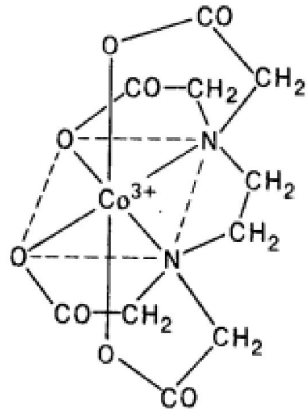
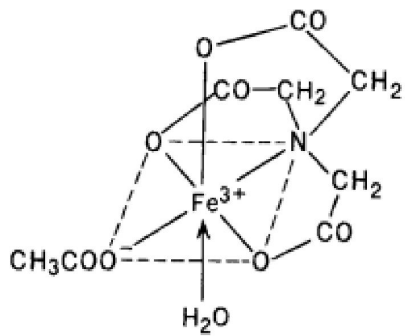
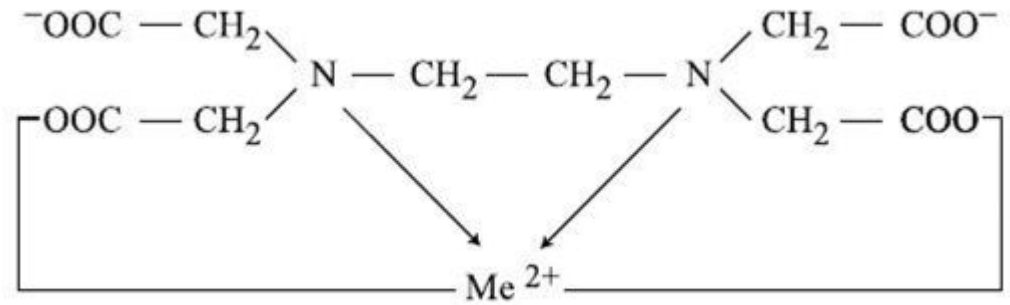
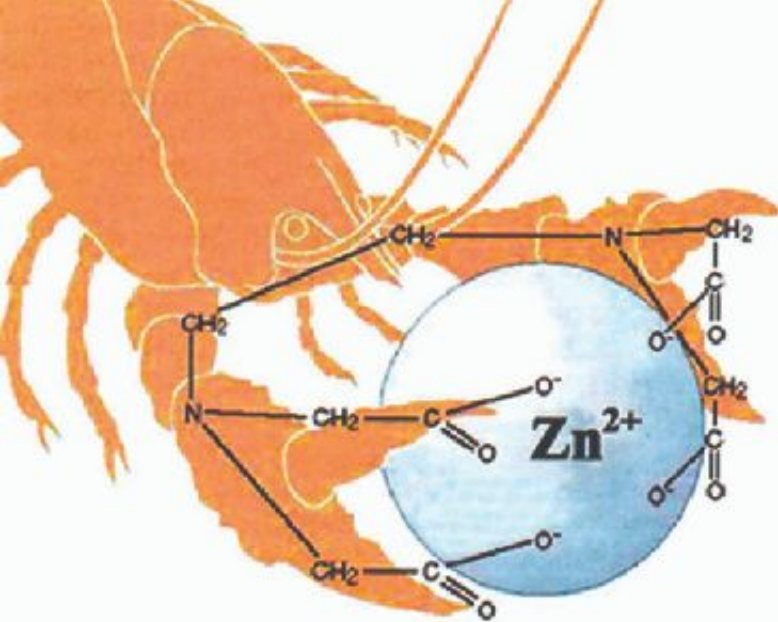


КОМПЛЕКСОН III

двунатриевая соль
этилендиаминтетрауксусной кислоты
(ЭДТА)
Трилон Б



КОМПЛЕКСОНАТЫ металлов = ХЕЛАТЫ

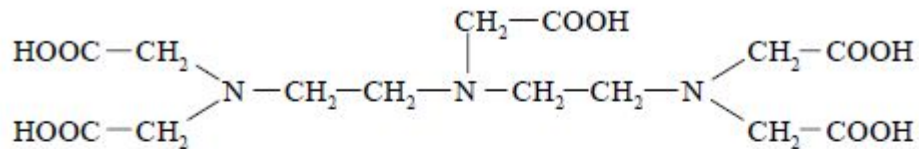


ВЫВОДЫ:

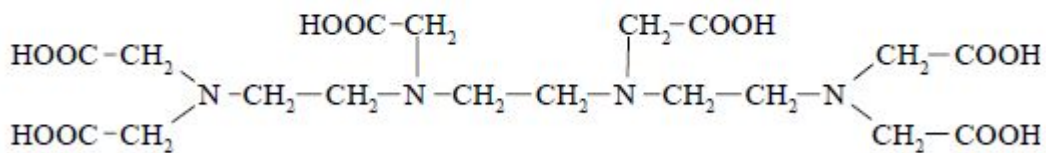
- 1) Стехиометрия комплексоната всегда 1:1, независимо от заряда иона металла.
- 2) Комплексонат обладает очень высокой устойчивостью.



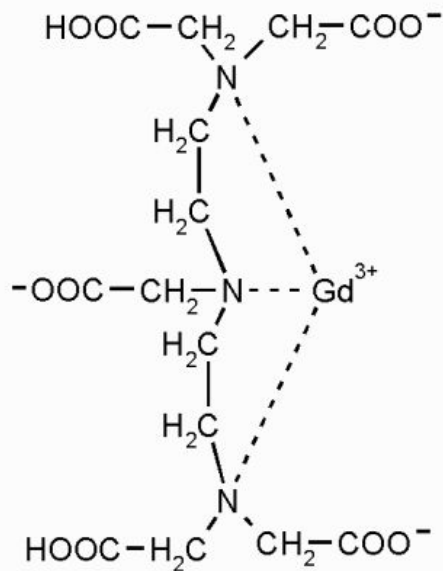
Применение комплексонов и комплексонатов



Диэтилентриаминпентауксусная кислота

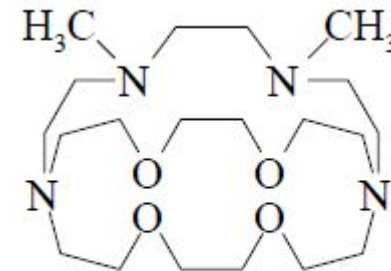


Триэтилентетраамингексауксусная кислота

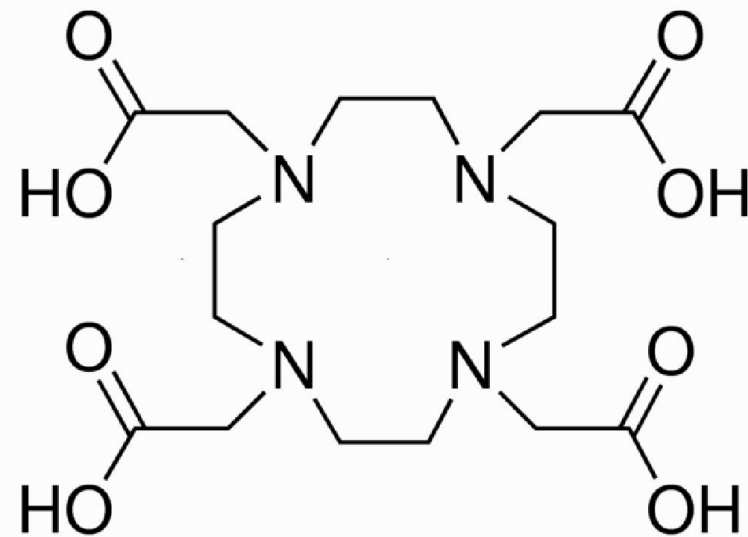


диэтилентриаминпентауксусная кислота

гадопентеновая кислота ДТПА



Криптан



1,4,7,10-Tetraazacyclododecane-1,4,7,10-tetraacetic acid
DOTA

Хелатный эффект

M^{n+}	$\lg \beta(MY)$
Al^{3+}	16,1
Bi^{3+}	22,8
Ca^{2+}	10,7
Co^{2+}	16,3
Cu^{2+}	18,8
Fe^{2+}	14,2
Fe^{3+}	25,1
La^{3+}	15,4
Mg^{2+}	8,7
Mn^{2+}	14,6
Ni^{2+}	18,6
Pb^{2+}	18,0
Th^{4+}	23,2
Zn^{2+}	16,5
Hg^{2+}	21,8
Cd^{2+}	16,5

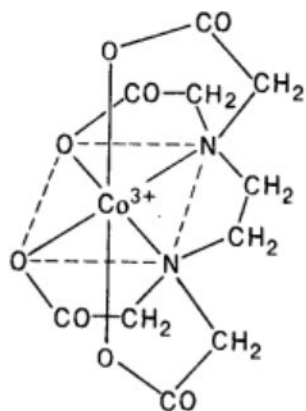
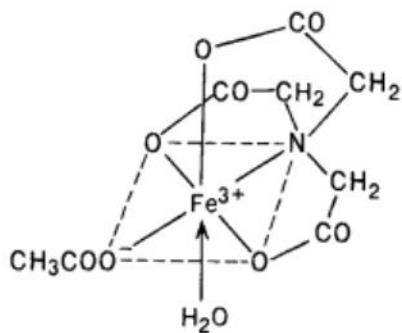
ЭДТА – динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (Na_2H_2Y);

M – катион металла;

Y – анион этилендиаминтетрауксусной кислоты (H_4Y)

$\lg \beta(MY)$ – логарифм термодинамической константы устойчивости комплексоната металла;

Термодинамическая устойчивость хелатов металлов превосходит устойчивость комплексов этих же металлов с монодентатными лигандами с такими же донорными атомами. В этом и заключается хелатный эффект



Хелатный эффект $\equiv \lg \beta(MY) - \lg \beta(ML_n)$



Протолитические свойства комплексонов

Ионные формы ЭДТУ: H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , Y^{4-}

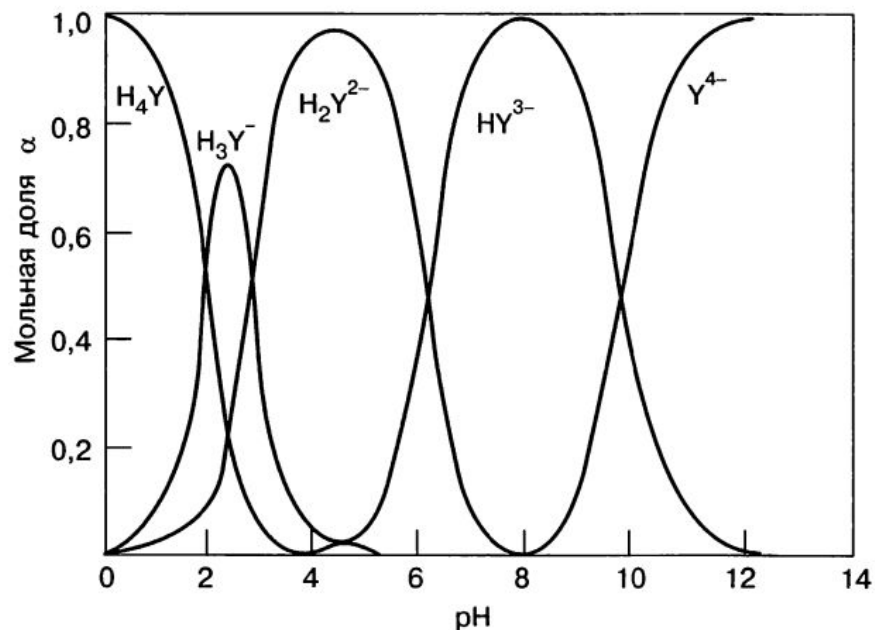
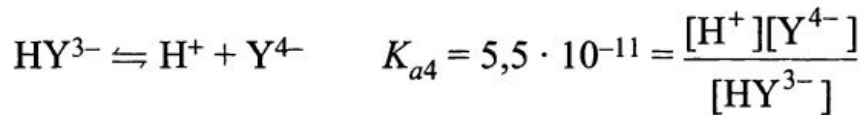
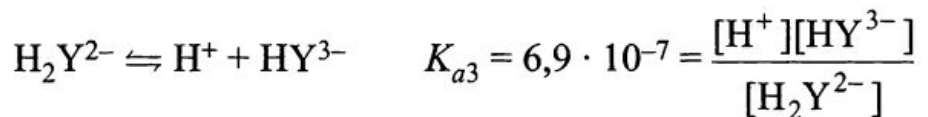
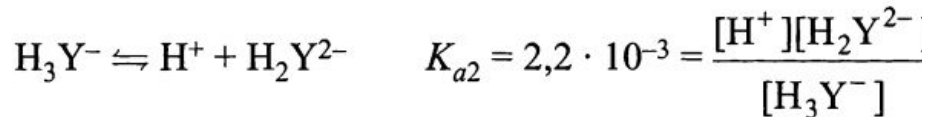
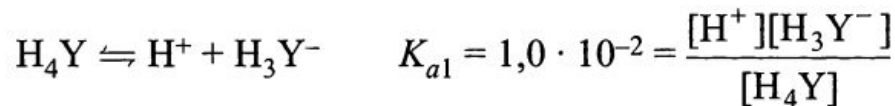
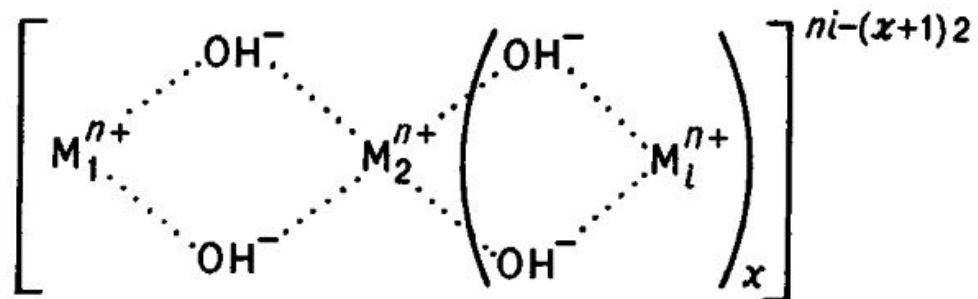
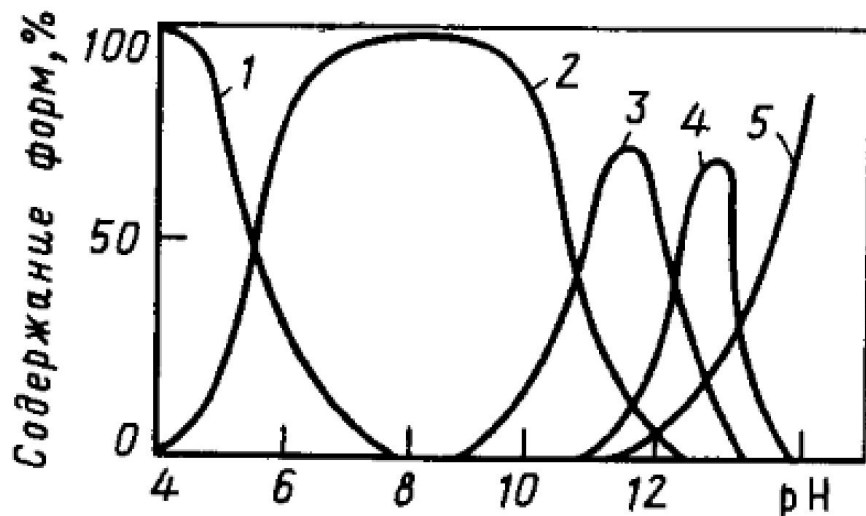


Диаграмма состояний ионных форм ЭДТУ

ЭДТУ – слабая органическая кислота, всегда в растворе присутствует смесь ионных форм,

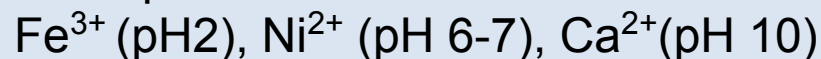


Ионные состояния металлов в водных растворах

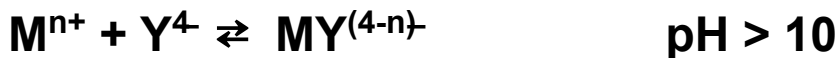


- 1 - $Zn(H_2O)_6^{2+}$, 2 - $[Zn(H_2O)_5OH]^+$, 3 - $Zn(OH)_2$,
4 - $Zn(OH)_3^-$, 5 - $Zn(OH)_4^{2-}$

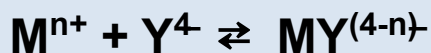
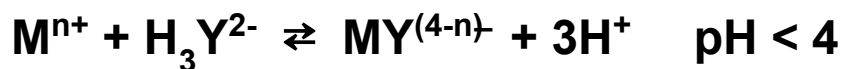
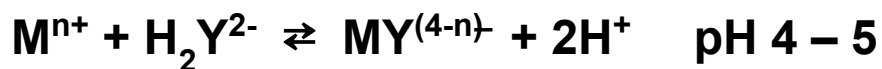
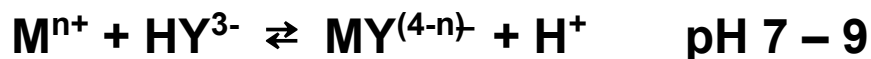
Чем легче ион металла гидролизуется, тем в более кислой среде протекает его хелатообразование:



Хелатообразование ЭДТА с металлами



$$\beta(MY) = \frac{[MY^{(4-n)-}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} - \text{константа устойчивости}$$



протонирование комплексона: $Y^{4-} + H^+ \rightarrow H_4Y \alpha(H, Y)$

гидролиз $M + nOH^- \rightarrow [M(OH)_n] \alpha(M, OH)$

побочные реакции: $M + nL \rightarrow ML_n \alpha(M, L)$

