Л Е К Ц І Я 6

РЕАКЦІЇ КУ В ГРАВІМЕТРІЇ І ТИТРИМЕТРІЇ. КОМПЛЕКСОНОМЕТРІЯ. АНАЛІЗ ІОНІВ МЕ В СУМІШІ

П Л А Н

1. **АНАЛІТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ РЕАКЦІЙ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ (КУ)**
   - **1.1. Гравіметричний аналіз**
2. **КИСЛОТНО-ОСНОВНЕ ТИТРУВАННЯ**
3. **НЕПРЯМЕ ВИЗНАЧЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ІОНІВ МЕТОДОМ КИСЛОТНО-ОСНОВНОЇ РІВНОВАГИ**

1. АНАЛІТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ РЕАКЦІЙ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ (КУ)

Реакції коплексоутворення можуть використовуватися в хімічному аналізі або безпосередньо (наприклад, для визначення Ni з диметилгліокстмом, для осадження інших нерозчинних хелатів), якісного визначення деяких катіонів Me (Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Co^{2+} тощо), комплексометричного титрування або для збільшення вибірковості розділення і визначення.

1.1. Гравіметричний аналіз

Гравіметричний аналіз грунтується на одержанні нерозчинної сполуки визначуваного компонента, її відділення від рідкої фази і зважування в елементарній формі або у формі легко зважуваної сполуки постійного складу. Розділення твердої і рідкої фази дає можливість визначити інші компоненти вихідного зразка. Рівновагу, яка існує між осадом і частково розчиненою речовиною, можна записати загальним рівнянням

$$M_mA_z \Leftrightarrow mM^{z+} + zA^{m-} \qquad (1)$$

M – іон металу (або іон гідрогену)

A – іон, який при взаємодії з M утворює малорозчинну сполуку.

Константа розчинності визначається за рівнянням

$$K_S^T = a_M^m \cdot a_A^z \text{ (p, T, } \mu = \text{const)} \qquad (2)$$

Якщо осад утворений сильним електролітом і відомі значення K_S^T, можна оцінити рівновагу системи і розрахувати кількість визначуваного компоненту в осаді і розчині в умовах осадження.

Якщо іон металу або аніон утворюють з іншими компонентами розчину розчинну сполуку, аналітичні концентрації іонів, які залишаються в розчині після осадження, відрізняються (в більшу сторону) від концентрації вільних аніонів, які відповідали б константі рівноваги.

$$C_M \geq [M] \text{ і } C_A \geq [A]$$

Умовна константа розчинності

$$K_{M_mA_z}^Y = C_M^m \cdot C_A^z \qquad (3)$$

зв'язана із термодинамічною константою розчинності співвідношенням

$$K_S^Y = K_S^T \alpha_M^m \cdot \alpha_A^z \qquad (3а),$$

$$\text{або } \lg K_S^Y = \lg K_S^T + m\lg\alpha_M + z\lg\alpha_A$$

де $\alpha_M = \frac{C_M}{[M]}$ і $\alpha_A = \frac{C_A}{[A]}$

Ці фактори можна врахувати, коли відомі константи рівноваги побічних реакцій і концентрація компоненту, що заважає.

При додаванні надлишку осаджувача A аналітичну концентрацію іонів M, що залиається у розчині, можна розрахувати за рівнянням (3):

$$C_M = \sqrt[m]{\frac{K_S^Y}{C_A^z}}$$

Коли концентрація іонів M у вихідному розчині складає C_M^o, а після осадження – C_M і об'єм розчину змінюється незначно, помилка рівна

$$\Delta = -\frac{100C_M}{C_M^o}\%$$

Побічною реакцією у розглядуваному діапазоні pH може бути процес утворення гідроксокомплексів. Однак важливішим є випадок, коли в розчині присутній інший КУ реагент, який утворює з іонами M розчинний комплекс, що може привести до значного збільшення розчинності. В деяких аналітичних методах КУ реагент додають для того, щоб запобігти осадженню будь-якого компоненту розчину. Додавання в розчин такого реагенту називають маскуванням даного компонента.

Для визначення концентрації КУ реагента і pH, необхідних для маскування, використовуємо рівняння (3) і (3а), при цьому треба знати термодинамічну константу розчинності.

Деякі осади є солями слабких кислот. В таких випадках при визначенні умовних констант стійкості слід враховувати побічну реакцію протолізу аніону.

При осадженні органічними осаджувачами незаряджених хелатів (наприклад, ніколу диметилгліоксимат, алюмінію оксихінолінат тощо) осад не є сильним електролітом, і в розчині в рівновазі з осадом, поруч з дисоційованими сполуками, знаходиться також недисоційований комплекс.

Якщо КУ ліганд L утворює з іоном металу осад складу ML_2, який за рахунок приєднання додаткового ліганду (або за рахунок відщеплення ліганду) утворює розчинний комплекс, то для рівноважної системи осад–розчин можна розглядати наступні реакції:

$$ML_{2(oc)} \overset{K_{S_0}}{\Leftrightarrow} M + 2L$$

$$ML_{2(oc)} \overset{K_{S_1}}{\Leftrightarrow} ML + L$$

$$ML_{2(oc)} \overset{K_{S_2}}{\Leftrightarrow} ML_2$$

$$ML_{2(oc)} + L \overset{K_{S_3}}{\Leftrightarrow} ML_3$$

$$ML_{2(oc)} + (n\text{-}2)L \overset{K_{S_n}}{\Leftrightarrow} ML_n \text{ , де}$$

, де

$$K_{S_o} = [M][L]^2$$

$$K_{S_1} = [ML][L]$$

$$K_{S_2} = [ML_2]$$

$$K_{S_3} = \frac{[ML_3]}{[L]}$$

$$K_{S_n} = \frac{[ML_n]}{[L]^{n-2}}$$

В загальному випадку K_{Sn}, K_{So} і загальна константа стійкості комплексу β_n зв'язані співвідношенням

$$\beta_n = \frac{K_{S_n}}{K_{S_o}}$$

За відомими загальними константами стійкості і K_{So} розраховують значення K_{s1}, K_{s2} тощо

Обробкою рівноважних даних знаходимо оптимальні умови осадження (pH, концентрації компонентів тощо). Крім того, можна передбачити, чи можна при даних умовах досягти кількісного осадження чи розділення.

Наступний гравіметричний метод – *електроосадження*. В цьому методі визначуваний іон металу переводять в металічну форму електролітичним відновленням (або у форму малорозчинного оксиду шляхом окислення), а потім зважують осаджений на електроді продукт.

При відновленні іонів до металу, коли електродний процес зворотній (відсутня перенапруга), потенціал осадження рівний електродному потенціалу і його можна знайти за рівнянням Нернста:

$$E = Eo + \frac{0{,}059}{z} \lg[M]$$

При відсутності косплексоутворення реагентів кнцентрація вільних іонів металу дорівнює загальній концентрації, а саме [M] ≈ C_M. В присутності комплексоутворення реагенту

$[M] = \frac{C_M}{\alpha_{M(L)}}$ і рівняння для потенціалу має інший вигляд:

$$E = E_o - \frac{0{,}059}{z} lg\ \alpha_{M(L)} + lgC_M = E_o^{'} + \frac{0{,}059}{z}\ lgC_M$$

При даній концентрації комплексоутворення реагенту умовний стандартний потенціал дорівнює $E_o^{'}$, а не E_o, причому $E_o^{'}$ завжди має більш від'ємніше значення.

2. КИСЛОТНО-ОСНОВНЕ ТИТРУВАННЯ

З теорією і можливостями кислотно-основного титрування ви уже знайомі. Пригадаємо трохи помилки титрування.

Помилка титрування пов'язана з тим, що кінцева точка титрування не завжди співпадає з точкою еквівалентності. Ця помилка виникає із двох основних причин. Однією із причин є те, що кінцева точка еквівалентності, яка фіксується індикатором, може спостерігатися до або після точки еквівалентності; помилка, яка виникає в цьому випадку, називається *індикаторною помилкою титрування*. Друга причина пов'язана з неточним кінцевим визначенням точки еквівалентності (вона може бути як позитивною так і негативною); таку помилку можна врахувати шляхом статистичної обробки результатів експерименту.

Для хіміка-аналітика важливе значення має відносна похибка визначення. Якщо позначити загальну концентрацію компоненту, який титрується через C_d, а концентрацію титранта в титрованому розчині – C_t, то мольну частку недостачі або надлишку титранта можна представити в загальному вигляді так:

$$\frac{C_t - C_d}{C_d} \qquad (4)$$

Якщо розчин перетитрований ($C_t > C_d$), помилка має позитивне (додатнє) значення, якщо розчин недотитрований, ($C_d > C_t$) від'ємне; при C_d=C_t помилка дорівнює нулю.

Якщо ми помножимо мольну частку на 100 і підставимо відповідний знак, то одержимо відносну похибку титрування, виражену у процентах.

Оцінимо помилку титрування слабкої одноосновної кислоти сильною основою, наприклад NaOH.

Аналітичну концентрацію титранта в кінцевій точці еквівалентності можна оцінити із умови нейтральності:

$$C_{Na(KOH)} + [H^+] = [A^-] + [OH^-] \qquad (5)$$

Загальна концентрація кислоти

$$C_{HA} = [A^-] + [HA] \qquad (6)$$

Підставивши рівняння (5) і (6) в рівняння (4), одержимо:

$$\frac{C_{Na} - C_{HA}}{C_{HA}} = \frac{[A] + [OH^-] - [H^+] - [A^-] - [HA]}{C_{HA}} = \frac{[OH^-] - [H^+]}{C_{HA}} - \frac{[HA]}{C_{HA}} \qquad (7)$$

Останній член правої частини рівняння, яке ми одержали, виражає мольну частку протонованої форми, тобто

$$\frac{[HA]}{C_{HA}} = \Phi_{HA} = \frac{[H^+]K}{1 + [H^+]K}$$

Відносна похибка титрування кислоти сильною основою дорівнює

$$\Delta \cong 100[\frac{[OH^-] - [H^+]}{C_{HA}} - \Phi_{HA}]\% \qquad (8)$$

Якщо відомі концентрація і константа дисоціації титрованої кислоти і значення pH в кінцевій точці титрування, рівняння (8) дозволяє розрахувати помилку титрування.

Для випадку титрування слабких кислот ($K < 10^{-2}$) рівняння (8) можна спростити, оскільки поблизу точки еквівалентності $[H^+]K << 1$ і $[OH^-] >> [H+]$:

$$\Delta \cong 100[\frac{K_{H_2O}}{[H^+]C_{HA}} - [H^+]K_{HA}]\% \qquad (9)$$

На основі рівняння (8) можна зробити висновки:

1. При титруванні сильних кислот Ф=0 навіть в сильнокислотних середовищах ($K < 10^{-1}$), і в правій частині рівняння (8) залишається тільки один член. Помилка титрування (її знак міняється при pH7) визначається значенням [H+] до точки еквівалентності і значенням $[OH^-]$ після точки еквівалентності. Із зменшенням концентрації кислоти помилка зростає.

2. При титруванні слабких кислот помилка визначається величиною Ф, тобто величиною $K_{HA}[H^+]$, (яка не залежить від концентрації) до точки еквівалентності. Очевидно, якщо дві кислоти різної сили недотитровані в однаковому ступені, більш слабка кислота визначається з більшою помилкою (так якщо K_{HA} має більше значення, то Ф має також велике значення). Поблизу точки еквівалентності і після неї перший член правої частини рівняння (8) впливає на помилку так само, як і при титруванні сильної кислоти.

Можливо також показати, що помилка титрування сильних і слабих основ складає

$$\Delta = 100[\frac{[H^+] - [OH^-]}{CB} - \Phi_B]\% \qquad (10а),$$

де Φ_B — мольна частка основи, яка не піддалась протолізу

$$\Phi_B = \frac{1}{1 + [H^+]K_B} \qquad (10б)$$

3. НЕПРЯМЕ ВИЗНАЧЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ІОНІВ МЕТОДОМ КИСЛОТНО-ОСНОВНОЇ РІВНОВАГИ

Реакцію протолізу ліганду з іоном металу

$$nHL + M \leftrightarrow ML_n + nH^+$$

можна використовувати для непрямого визначення іону металу M при умові, що $C_{HL} > nC_M$ і реакція проходить кількісно зліва направо.

Так для визначення іонів Cd^{2+} до нейтрального розчину треба додати двохнатрієву сіль ЕДТА і титрувати іони водню, які виділилися

$$H_2L^{2-} + Cd^{2+} \leftrightarrow 2H^+ + CdL^{2-}$$

Такий метод визначення застосовується тільки в тому випадку, коли константа рівноваги реакції ≥ 1

$$K = \frac{C_{CdL}}{K_1 K_2} \geq 1$$

K_1, K_2 — константи протолізу.

Для непрямого визначення деяких іонів або сполук можна використати не тільки реакції обміну між протоном і іоном металу, але і реакції лігандного обміну. Наприклад, для визначення Al непрямим методом титрують *гідроксиди* – іони, що виділяються за реакцією заміщення.

$$[Al(OH)_6]^{3-} + 6F^- \Leftrightarrow [AlF_6]^{3-} + 6OH^-$$

Для застосування реакції заміщення в кількісному аналізі необхідно, щоб відношення загальних констант стійкості комплексів, які беруть участь в реакції, було достатньо великим.