

Лекция № 18

Тема: *Равновесия комплексообразования и их роль в аналитической химии*

План лекции:

1. Применение реакций комплексообразования в аналитической химии и медицине
2. Количественное описание реакций комплексообразования.
3. Состав растворов ЭДТА как функция рН.

Применение реакций комплексообразования в аналитической химии и медицине:

- В качественном анализе.
- Маскирование.
- В титриметрическом анализе.
- В инструментальных методах анализа.
- В практике медико-биологического, санитарно-гигиенического и фармацевтического анализа.

Например, некоторые комплексоны применяют как консерванты при хранении крови и для выведения из организма ионов токсичных металлов, радиоактивных изотопов и продуктов из распада.

В стоматологической практике комплексоны используют для декальцинирования зубных каналов при подготовке к пломбированию кариозной полости.

Кроме того, раствор ЭДТА применяют при заболеваниях, сопровождающихся избыточным отложением солей кальция в организме.

Комплексом называется устойчивая в растворе частица, которая состоит из ***комплексобразователя*** (центрального атома) – катиона металла и ***лигандов*** (анионы или нейтральные молекулы).

Состав комплексов определяется ***координационным числом*** (к.ч.) металла и ***дентатностью*** лиганда.

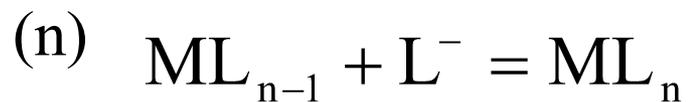
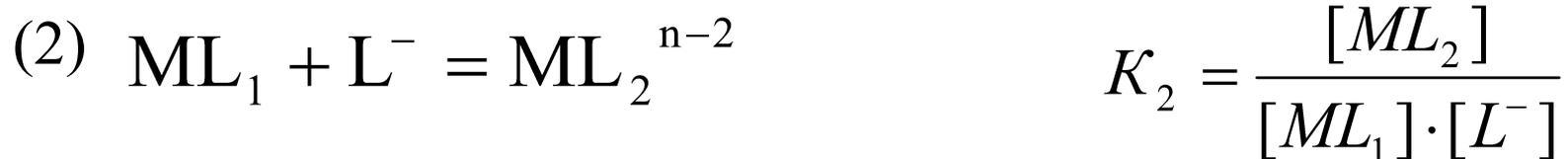
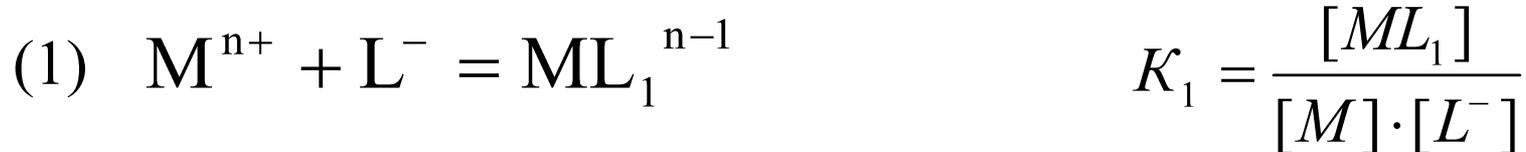
Дентатность лиганда равна числу донорных атомов, образующих связи с комплексобразователем.

Лиганды, содержащие два или более донорных атомов, называются *полидентатными лигандами*.

Многие комплексные соединения, содержащие полидентатные лиганды, являются *хелатами*.

Характерная особенность хелатных соединений — образование циклических группировок атомов (хелатных циклов), включающих атом металла.

Количественное описание реакций комплексообразования:



где K_n - ступенчатые константы устойчивости.

Суммарные (общие) константы устойчивости - β :

$$\beta_2 = K_{1,2} = K_1 \cdot K_2 = \frac{[ML_2]}{[M] \cdot [L^-]^2}$$

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_{n-1} \cdot K_n$$

$$\beta_n = \beta_{n-1} \cdot K_n$$

В справочной литературе приводятся значения $\lg \beta$

Тогда ступенчатые константы рассчитывают:

$$K_i = \frac{\beta_i}{\beta_{i-1}} \text{ или } \lg K_i = \lg \beta_i - \lg \beta_{i-1}$$

Часто используются константы нестойкости ($K_{\text{нест}}$):

$$K_{\text{уст}} = \frac{1}{K_{\text{нест}}} \text{ или } pK_{\text{нест}} = \lg K_{\text{уст}}$$

Задача. Вычислить концентрацию ионов комплексобразователя и лиганда в 1 моль/л растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, если $K_{\text{нест}} = 6,8 \cdot 10^{-8}$.

Решение:

Запишем уравнения реакций и формулу для расчета



1M 1M



1M x 2x

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = \frac{x \cdot (2x)^2}{1} = 6,8 \cdot 10^{-8}$$

$$4x^3 = 6,8 \cdot 10^{-8}$$

$$x = [Ag^+] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л}$$

$$2x = [NH_3] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л}$$

Ответ:

$$[Ag^+] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л,}$$

$$[NH_3] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л}$$

Задача. Произойдет ли разрушение комплекса и выпадает ли осадок AgI, если к к 0,01 М раствору K[Ag(CN)₂] объемом 0,5 л добавить KI объемом 0,5 л с концентрацией 0,01 М, если $K_{\text{нест}}(\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]) = 1,2 \cdot 10^{-21}$, $\text{ПР}(\text{AgI}) = 1,5 \cdot 10^{-16}$.

Решение: Запишем уравнение реакции:

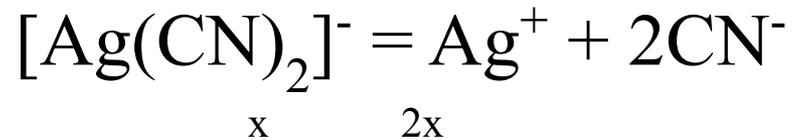


При сливании двух растворов одинакового объема, объем увеличивается в 2 раза, а концентрация уменьшается в 2 раза (происходит разбавление).

Значит, $[\text{I}^-] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$

$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$

Вычислим концентрацию ионов серебра, которая образуется при диссоциации $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$:



$$K_{\text{дест}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} = \frac{x \cdot (2x)^2}{5 \cdot 10^{-3}} = 1,2 \cdot 10^{-21}$$

$$x = [\text{Ag}^+] = 1,08 \cdot 10^{-8} \text{ моль / л}$$

Осадок образуется, если ионное произведение больше $\text{IP}(\text{осадка})$. Тогда ионное произведение (ИП) вычисляется по формуле:

$$\text{ИП} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-] = 1,08 \cdot 10^{-8} \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 5,4 \cdot 10^{-11} > 1,5 \cdot 10^{-16}.$$

Ответ: комплекс разрушается в результате образования осадка серебра иодида.

Состав растворов при ступенчатом комплексообразовании сложен, т.к. в растворе присутствуют сразу несколько комплексов.

Основной фактор, который влияет на смещение равновесия в комплексообразовании — это *концентрация лиганда*.

Начиная с некоторой концентрации лиганда в растворе, доминирует наиболее насыщенный комплекс, если он достаточно устойчив.

Количественный состав раствора в реакциях комплексообразования описывается:

1. *молярными долями* всех компонентов в растворе

$$\alpha_i = \frac{[ML_i]}{C_M}$$

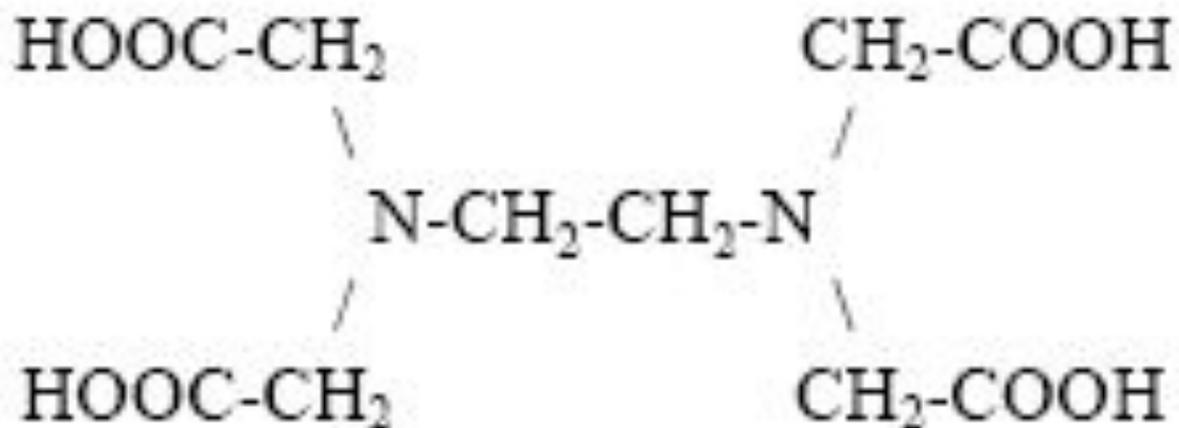
2. функцией закомплексованности, которая меняется от 1 (в отсутствие комплексообразователя) до ∞ (при полном связывании металлов в комплекс)

$$\Phi = \frac{C_M}{[M]} = \frac{1}{\alpha_M} = 1 + \sum \beta_i \cdot [L]^i$$

3. функцией образования (среднелигандное число)

$$n = \frac{C_L = \text{от } 0 \text{ до к.ч.}}{C_M}$$

Структура Комплексона II



ЭДТА (Комплексон III, Трилон Б)



ЭДТА - слабая четырехосновная кислота:

$$\text{pK}_1 = 2.0$$

$$\text{pK}_2 = 2.67$$

$$\text{pK}_3 = 6.16$$

$$\text{pK}_4 = 10.26$$

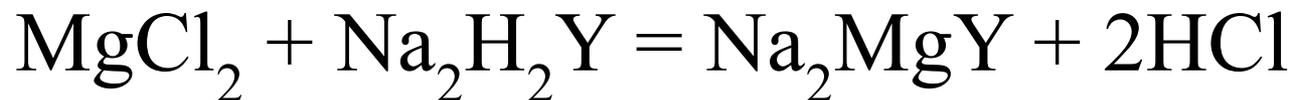
Протолитические свойства ЭДТА

Для представления формулы ЭДТА и ее ионов часто используют сокращения H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} и Y^{4-} .

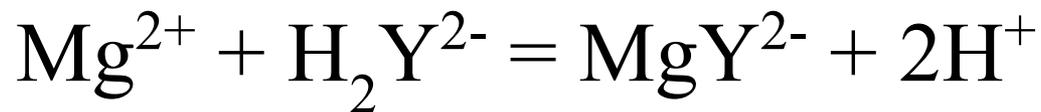
В водном растворе могут существовать пять форм ЭДТА.

Химизм взаимодействия ЭДТА с катионами металлов:

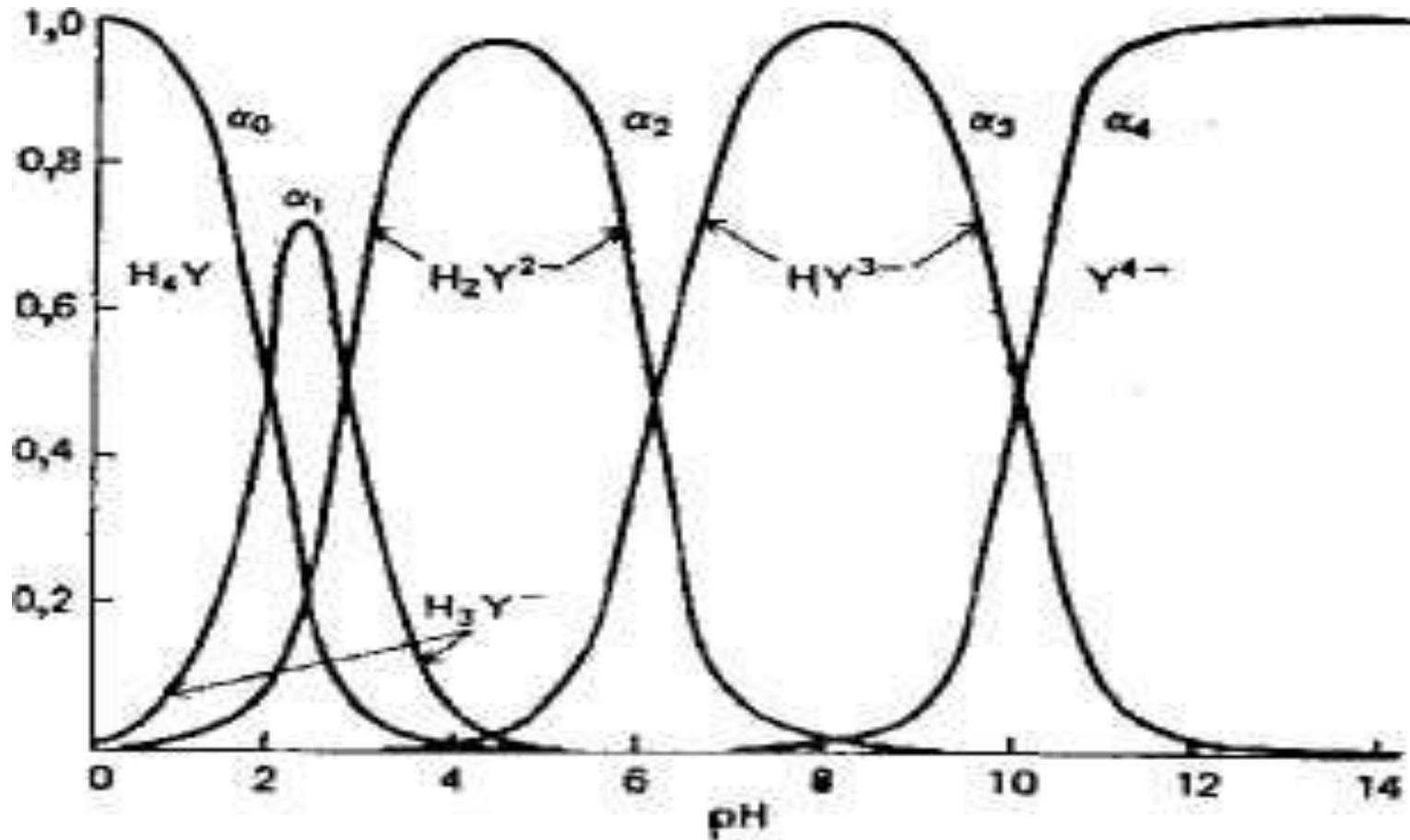
Уравнение взаимодействия ЭДТА с магния хлоридом:



В ионном виде:



Состав раствора ЭДТА как функция рН



Очевидно, что H_2Y^{2-} является доминирующей формой в умеренно кислой среде ($\text{pH} = 3-6$).

В интервале $\text{pH} = 6-10$ доминирует HY^{3-} , и только при pH выше 10 начинает преобладать Y^{4-} .

Величины α_4 для ЭДТА в растворах с различными значениями рН

рН	α_4	рН	α_4
2.0	$3.7 \cdot 10^{-14}$	7.0	$4.8 \cdot 10^{-4}$
3.0	$2.5 \cdot 10^{-11}$	8.0	$5.4 \cdot 10^{-3}$
4.0	$3.6 \cdot 10^{-9}$	9.0	$5.2 \cdot 10^{-2}$
5.0	$3.5 \cdot 10^{-7}$	10.0	$3.5 \cdot 10^{-1}$
6.0	$2.2 \cdot 10^{-5}$	11.0	$8.5 \cdot 10^{-1}$
		12.0	$9.8 \cdot 10^{-1}$

Чтобы учесть влияние рН на образование комплексоната металла, используют условную константу устойчивости.



$$\beta = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}] \cdot [Y^{4-}]} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}] \cdot \alpha(Y^{4-}) \cdot C(\text{ЭДТА})}$$

β - константа устойчивости комплекса.

Тогда, β' - условная константа будет равна:

$$\beta' = \beta \cdot \alpha(Y^{4-}) = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}] \cdot C(\text{ЭДТА})}$$

Условная константа описывает образование комплекса металла и ЭДТА при заданном значении рН.

Если катион металла способен к побочным реакциям, то вводят условную константу устойчивости, которая учитывает и этот процесс:

$$\beta' = \beta \cdot \alpha(Y^{4-}) \cdot \alpha(M^{n+}) = \frac{[MY^{n-4}]}{C(M) \cdot C(\text{ЭДТА})}$$