

# Комплексонометрическое титрование



# Сущность метода

**Комплексиметрия, или комплексиметрическое титрование** — метод титриметрического анализа, основанный на использовании реакций комплексообразования между определяемым компонентом анализируемого раствора и титрантом.

Метод применяется для определения катионов металлов -комплексообразователей.

Окончание титрования фиксируют либо визуально с помощью индикаторов, либо потенциометрически.

В основе комплексонометрического титрования лежит реакция:



где **M** — катион металла-комплексообразователя — обычно (но не всегда) определяемый компонент **X** анализируемого раствора; **L** — лиганд, находящийся в растворе титранта **T**; **ML<sub>n</sub>** — продукт реакции, представляющий собой комплекс.

# Требования к реакциям

1. Стехиометричность.
2. Побочные реакции должны отсутствовать.
3. Полнота протекания реакции. Реакция, лежащая в основе титрования, должна протекать практически до конца, т.е. не менее чем на 99,99%.



$$\beta = [ML] / [M][L]$$

Для того чтобы реакция комплексообразования прошла до конца (на 99,99%), необходимо, чтобы образующийся комплекс  $ML$  обладал высокой устойчивостью со значением  $\beta > 10^8$ .

4. Реакция комплексообразования должна протекать быстро; равновесие должно устанавливаться практически мгновенно.
5. Реакция должна обеспечивать отчетливую фиксацию КТТ.

## Классификация методов комплексонометрического титрования

1. Меркуриметрия, или меркуриметрическое титрование — метод, основанный на использовании реакций образования растворимых, устойчивых, слабо диссоциирующих комплексов ртути(II).
2. Цианаметрия, или цианометрическое титрование, — метод, основанный на использовании реакций образования растворимых, устойчивых, слабо диссоциирующих цианидных комплексов металлов, содержащих в качестве лигандов цианогруппы  $CN^-$ .
3. Фторометрия, или фторометрическое титрование, — метод, основанный на реакциях образования фторидных соединений металлов, например, алюминия, циркония(IV), тория(IV).
4. Комплексонометрия, или комплексонометрическое титрование, — метод, основанный на использовании реакций образования комплексонов — комплексных соединений катионов металлов с комплексонометрическими реагентами.

# Меркурометрия

- Меркуриметрия, или меркуриметрическое титрование, — метод титриметрического анализа, основанный на использовании реакций образования устойчивых, слабодиссоциирующих, растворимых соединений ртути (II) —  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ,  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ , которые в растворах присутствуют в форме комплексных соединений.

# Сущность метода

Анализируемый раствор, содержащий определяемый анион, титруют стандартным раствором соли ртути(II) — нитрата  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  или перхлората  $\text{HgClO}_4$ , в результате образуются устойчивые комплексы:



**в ТЭ появляется красный осадок**



Окончание титрования фиксируют либо по *изменению окраски прибавляемого индикатора, либо по появлению осадка.*

# Титрант метода

Стандартные растворы нитрата  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  или перхлората  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  ртути(II), обычно с молярной концентрацией 0,05 моль/л. Нитрат и перхлорат ртути(II) — сильные электролиты и в водном растворе диссоциируют на ионы.

Раствор титранта готовят вначале с приблизительной концентрацией, а затем — стандартизуют по стандартным растворам  $\text{NaCl}$  или  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в присутствии индикатора.

# Стандартизация титранта

Раствор хлорида натрия титруют раствором нитрата ртути(II), в присутствии индикатора дифенилкарбазона до изменения окраски титруемого раствора из розово-желтой до светло-сиреневой:



# Индикаторы метода

Нитропруссид натрия  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
дифенилкарбазон, дифенилкарбазид.

Нитропруссид натрия образует с катионами  $\text{Hg}^{2+}$   
белый осадок:



В ТЭ появляется белый осадок (раствор мутнеет).

Дифенилкарбазон  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH})_2\text{CO}$  образует с  
сине-фиолетовые комплексы. Титрование  
прекращают при появлении синей окраски  
раствора.

## Применение меркурометрии.

### Достоинства и недостатки метода

**Метод применяют** для определения хлоридов; реже определяют бромиды, иодиды, цианиды.

**Достоинства метода:** позволяет определять прямым титрованием вышеуказанные анионы в кислой среде; определению не мешают многие ионы; нитрат и перхлорат ртути(II) менее дефицитны, чем нитрат серебра, применяемый для определения тех же анионов.

**Недостатки метода:** соединения ртути(II) очень токсичны, поэтому работа с ними требует большой осторожности.

# Комплексонометрия

**В основе комплексонометрического титрования** лежит реакция между катионом металла и комплексоном, в результате образуется комплексонат металла.

**Комплексоны** — многоосновные аминополикарбоновые кислоты и их соли, анионы которых, выступая в роли полидентатных хелатообразующих лигандов, способны образовывать со многими катионами металлов устойчивые растворимые комплексы — комплексонаты.

В большинстве аналитически важных случаев **комплекс имеет состав 1:1.**

## Комплексоны

Название	Структурная формула
Комплексон I Нитрилотриуксусная кислота	$\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3.$
Комплексон II Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУК)	$(\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$
Комплексон III Динатриева соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА)	$\begin{array}{c} \text{OOCCH}_2\text{C}^- \\ \text{HOOCCH}_2\text{C}^- \end{array} \text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N}^+ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COO}^- \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$
Комплексон IV Диаминциклогексантирауксусная кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH} - \text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \\   \quad   \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH} - \text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \\ \quad \quad \text{CH}_2 \end{array}$

# Титранты метода

Стандартные водные растворы ЭДТА, с молярной концентрацией 0,1; 0,05; 0,025 и 0,01 моль/л, а также стандартные растворы сульфата магния или цинка.

Раствор титранта — трилона Б — готовят по точной навеске, а затем стандартизуют по стандартному раствору сульфата магния или сульфата цинка.

# Стандартизация трилона Б по сульфату цинка

## **1. По сульфату цинка.**

Раствор сульфата цинка, в аммиачного буферного раствора и индикаторной смеси эриохрома черного Т титруют стандартизуемым раствором трилона Б, изменения окраски титруемого раствора от фиолетовой до ярко-синей:



## **2. По сульфату магния**

Раствор сульфата магния, в аммиачного буферного раствора и индикатора эриохрома черного Т титруют стандартизуемым раствором трилона Б, изменения окраски титруемого раствора от красно-фиолетовой до синей:



## Типы индикаторов в комплексометрии

1. Бесцветные органические вещества, образующие с катионами определяемых металлов окрашенные комплексы (салициловая, сульфосалициловая кислоты, тайрон, гидроксамовые кислоты, тиокарбамид и некоторые другие. Применяют в комплексометрии сравнительно редко.
2. Металлохромные индикаторы (иногда их называют металлоиндикаторами), представляющие собой органические красители, имеющие собственные хромофорные группы, способные обратимо изменять окраску при образовании комплексов с катионами металлов, т.е слабые протолиты, обратимо образующие с катионами определяемых металлов интенсивно окрашенные комплексы, причем цвет комплексов отличается от цвета свободного индикатора.

# Принцип действия металлохромных индикаторов

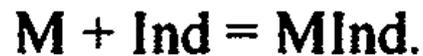
Индикатор прибавляется в исходный анализируемый раствор до начала прибавления титранта и образует окрашенный растворимый комплекс с определяемым катионом. Комплекс  $MInd$  должен быть менее устойчив, чем комплекс  $MY^{2-}$ . Поэтому вблизи ТЭ, когда оттитрованы все катионы  $M^{2+}$ , прибавляемый титрант взаимодействует с комплексом  $MInd$ , разрушая его. Выделяющиеся анионы  $M^{2+}$  окрашивают титруемый раствор в цвет I на этом титрование заканчивают.



## Требования, предъявляемые к металлохромным индикаторам

1. Металлохромные индикаторы должны образовывать достаточно прочные, окрашенные, растворимые комплексы с определяемыми катионами металлов, с тем чтобы окраска раствора была устойчивой и отчетливой.
2. Комплексы определяемых катионов с индикатором должны быть менее устойчивыми, чем комплексы тех же катионов с комплексоном
3. Изменение окраски раствора в ТЭ должно быть контрастным.
4. Комплексы определяемых катионов с индикатором должны быть кинетически лабильными, т. е. должны быстро разрушаться под действием прибавляемого титранта.

# Интервал перехода окраски индикатора



$$\beta_{\text{MInd}} = [\text{MInd}]/[M][\text{Ind}].$$

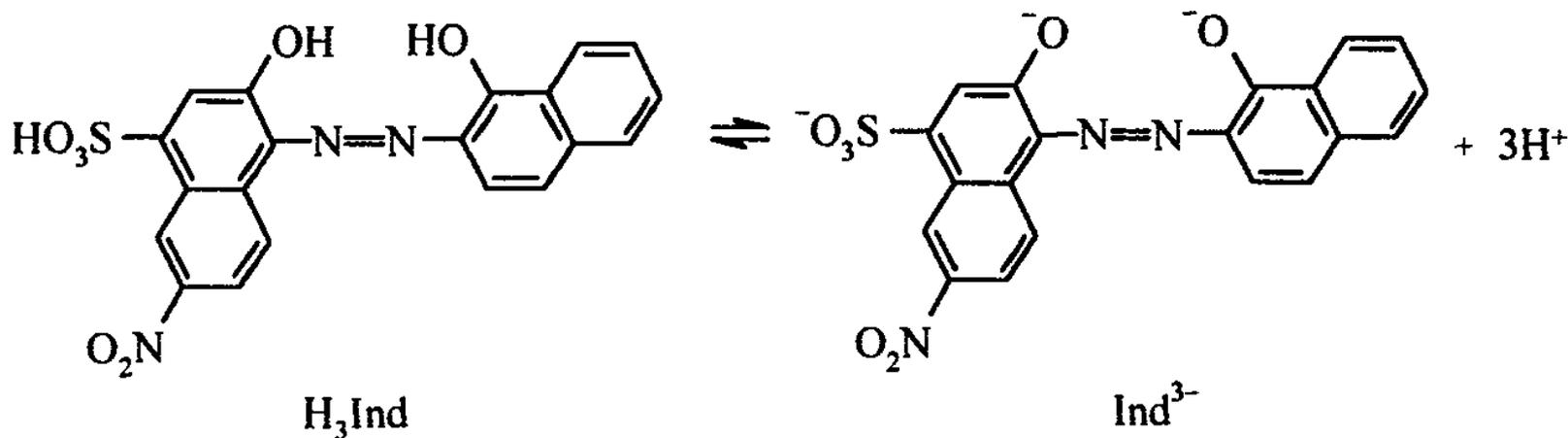
$$[M] = [\text{MInd}]/\beta_{\text{MInd}}[\text{Ind}].$$

$$\lg [M] = -\lg \beta_{\text{MInd}} + \lg ([\text{MInd}]/[\text{Ind}]). \quad -\lg [M] = \text{pM},$$

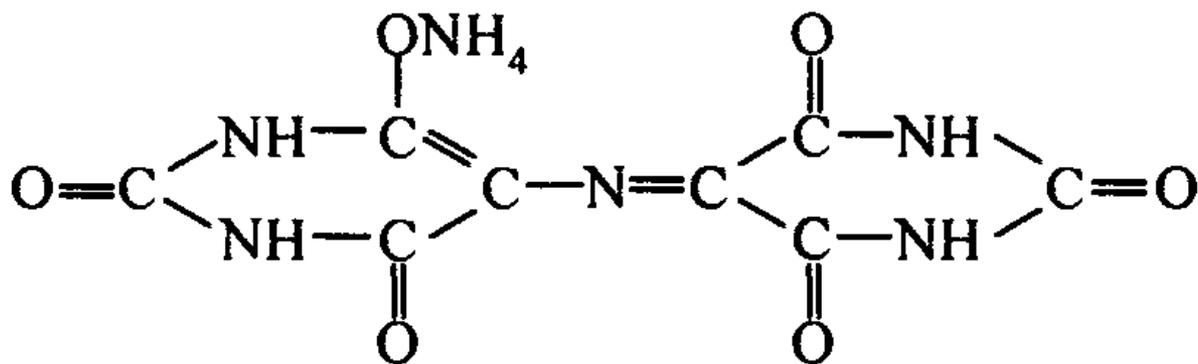
$$\text{pM} = \lg \beta_{\text{MInd}} + \lg ([\text{Ind}]/[\text{MInd}]).$$

$$[\text{Ind}]/[\text{MInd}] \geq 10 \quad \text{pM} = \lg \beta_{\text{MInd}} \pm 1.$$

**Эриохром черный T (кислотный хромовый черный специальный).** Относится к группе азокрасителей. Является слабой трехосновной кислотой. Наиболее контрастным и удобным для фиксации КТТ является переход синий желтый, поэтому титрование ведут при  $\text{pH} \gg 10$  в аммиачном буфере ( $\text{pH} 9,5\text{--}10,0$ ). В этих условиях индикатор образует с катионом металла красного цвета. Свободный индикатор — темно-коричневый порошок, малорастворимый в воде. При титровании применяют либо индикаторную смесь, либо раствор индикатора. В водных растворах диссоциирует по схеме:



**Мурексид** — однозамещенная аммонийная соль пурпурной Пурпурная кислота — пятиосновная кислота. Цвет раствора индикатора зависит от кислотности среды: краснофиолетовый при  $\text{pH} < 9$ ; фиолетовый при  $\text{pH} = 9,2-10,3$ ; сине-фиолетовый при  $\text{pH} > 10,3$ . Свободный индикатор — пурпурнокрасный или красно-коричневый порошок с зеленоватым металлическим блеском, малорастворим в воде. Применяется в виде либо индикаторной смеси, либо раствора.

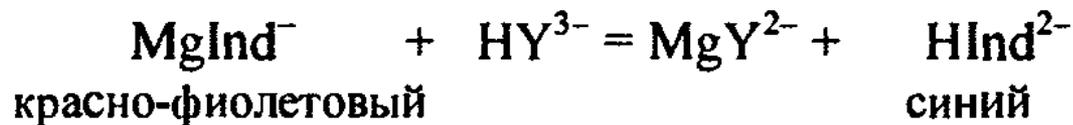
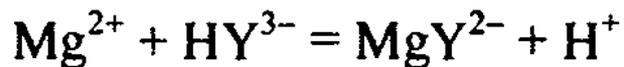
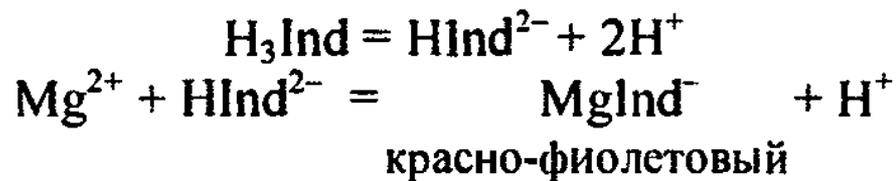


# Прямое комплексонометрическое титрование

При прямом титровании анализируемого раствора, содержащего определяемый катион металла, стандартным раствором комплексона в типичном эксперименте к аликвотной части раствора, взятой для титрования, прибавляют буферную смесь (часто — аммиачный буфер) для достижения требуемого значения рН раствора, индикатор и титруют стандартным раствором комплексона до изменения окраски титруемого раствора.

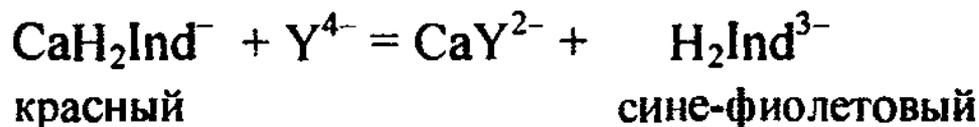
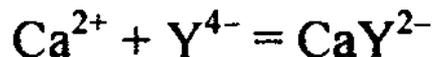
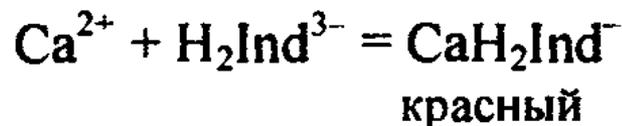
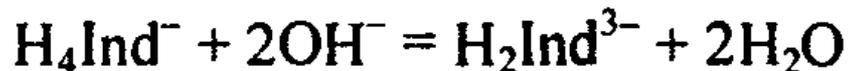
# Стандартизация раствора сульфата магния раствором ЭДТА.

К анализируемому раствору сульфата магния прибавляют аммиачный буфер для поддержания рН » 9,5—10, индикатор эриохром черный Т (индикаторную смесь) и медленно титруют стандартным раствором ЭДТА до изменения окраски титруемого раствора от красно-фиолетовой на синюю.



## Определение катионов кальция

Катионы кальция определяют комплексометрическим титрованием анализируемого раствора, содержащего Ca, стандартным раствором ЭДТА в присутствии различных индикаторов. В присутствии мурексида (в щелочной среде при  $\text{pH} \geq 12$ ) — в ТЭ красная окраска раствора переходит в фиолетовую.

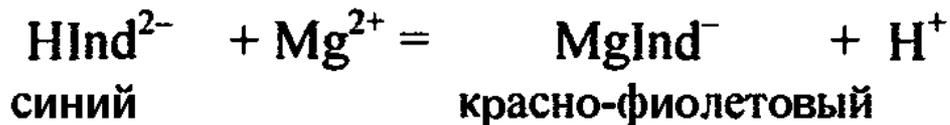
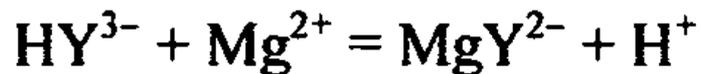
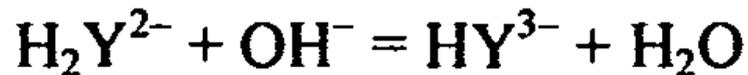
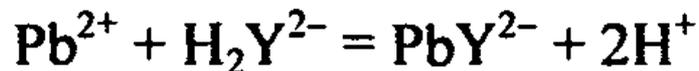


# Обратное титрование

- Обратное титрование. Этот способ применяют тогда, когда проведение прямого титрования затруднено из-за медленного протекания реакции образования комплексоната или невозможности подбора соответствующего индикатора.
- Для проведения обратного титрования к анализируемому раствору, содержащему определяемый катион, прибавляют избыточное, по сравнению со стехиометрическим, количество стандартного раствора ЭДТА. После окончания реакции образования комплексоната определяемого катиона избыток не вступившего в реакцию ЭДТА оттитровывают стандартным раствором соли магния, цинка, свинца или других катионов в присутствии индикатора.

# Определение свинца методом обратного титрования

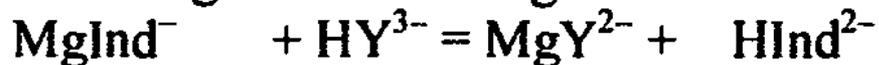
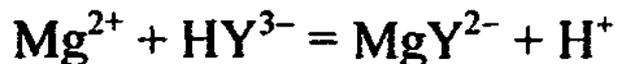
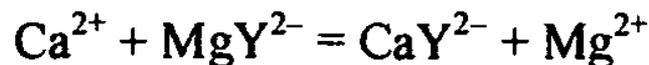
К анализируемому раствору, содержащему катионы  $Pb^{2+}$  прибавляют избыток стандартного раствора ЭДТА, аммиачный буфер и индикаторной смеси эриохрома черного Т до приобретения раствором отчетливой синей окраски. Затем титруют стандартным раствором сульфата магния до изменения окраски титруемого раствора от синей до красно-фиолетовой.



# Заместительное титрование

К раствору, содержащему определяемые катионы металла, способные образовывать прочные комплексоны, прибавляют избыток раствора, содержащего менее прочный комплексонат другого металла, например, магния или цинка. Менее прочный комплексонат разрушается с выделением катионов (магния или цинка), которые затем оттитровывают стандартным раствором ЭДТА.

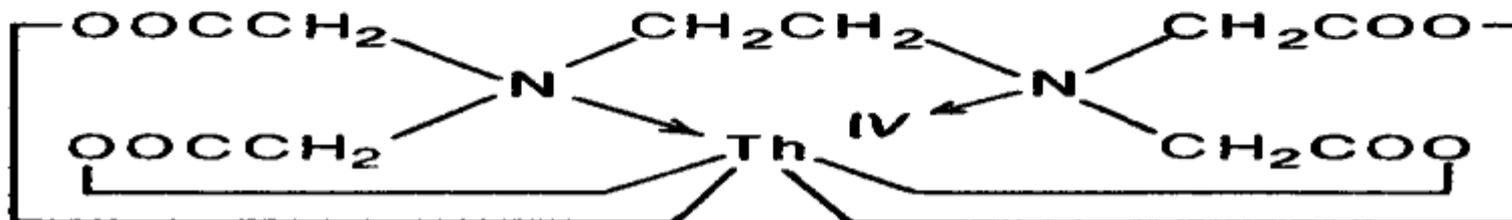
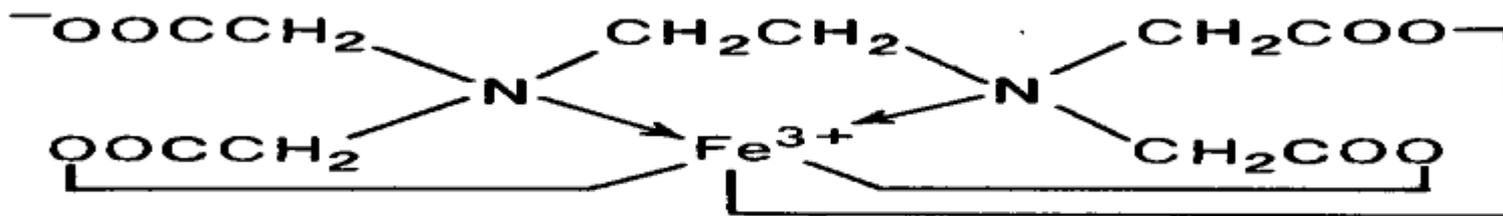
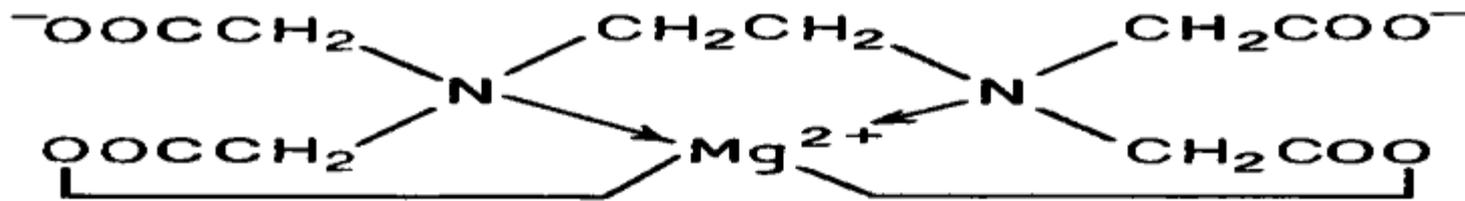
## *Определение катионов кальция.*



красно-фиолетовый

синий

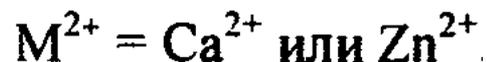
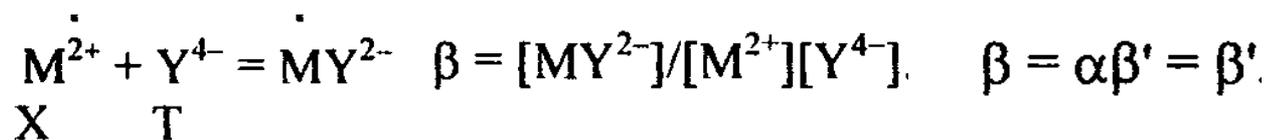
# Комплексоны металлов



# Кривые комплексонометрического титрования

Кривая комплексонометрического титрования — это графическое представление зависимости концентрации определяемых катионов металла в растворе от количества (обычно — от объема) прибавляемого титранта. Часто кривые комплексонометрического титрования строятся в координатах  $pM-V(T)$ , где  $pM = -\lg[M^{n+}]$  — показатель равновесной концентрации катионов  $M^{n+}$  в растворе,  $V(T)$  — объем прибавленного титранта.

# Кривые комплексометрического титрования



Расчет  $pM$  раствора до ТЭ

$$pM = -\lg[M^{2+}] = -\lg c(X).$$

$$[M^{2+}] = [c(X)V(X) - c(T)V(T)]/[V(X) + V(T)];$$

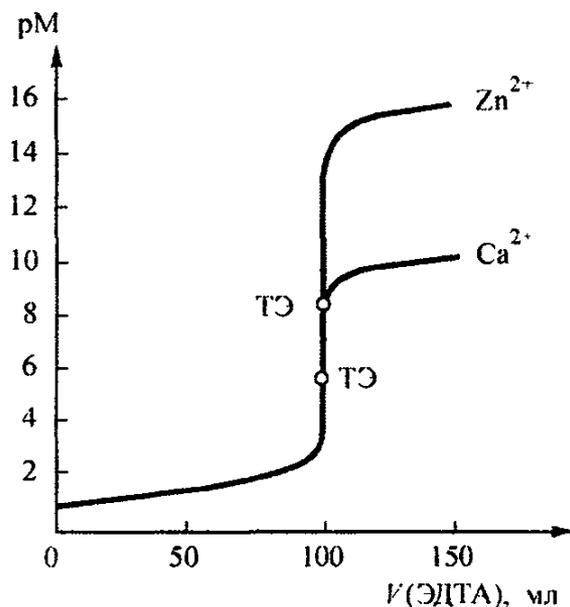
Расчет  $pM$  раствора в ТЭ

$$pM = [pc(X) + \lg \beta]/2.$$

Расчет  $pM$  раствора после ТЭ

$$pM = pc(X) + \lg \beta + \lg [Y^{4-}].$$

$$[Y^{4-}] = [c(T)V(T) - c(X)V(X)]/[V(X) - V(T)]$$



# Влияние различных факторов на скачок титрования

- Чем выше константа устойчивости комплексоната  $\beta$ , тем больше величина скачка титрования.
- Концентрация реагентов (титруемого катиона металла и титранта) : чем больше концентрация реагентов, тем протяженнее скачок на кривой титрования.
- Кислотность титруемого раствора существенно влияет на величину скачка титрования.

## Индикаторные ошибки комплексонометрического титрования

Обусловлены несовпадением величины  $pM$  в ТЭ и в КТТ — в момент изменения окраски индикатора. В КТТ в растворе остается небольшое количество неоттитрованных катионов определяемого металла. Относительная индикаторная ошибка комплексонометрического титрования  $X$  рассчитывается (в процентах) по формуле :

$$X = 10^{-pM} [V(X) + V(T)] \cdot 100\% / c(X)V(X).$$

# Применение комплексонометрического титрования

- Прямым комплексонометрическим титрованием определяют содержание в лекарственных препаратах магния, кальция, цинка, свинца, висмута. Методом обратного титрования — алюминий.
- Для анализа фармацевтических препаратов: алюмаг (содержит алюминий, магний); сульфат магния; глюконат, лактат, хлорид кальция; оксид и сульфат цинка; основной нитрат висмута. ксероформ (содержит висмут).
- Контролируют жесткость воды.
- Определяют редкоземельные элементы в различных объектах, в анализе сплавов металлов, руд и минералов, комплексных соединений металлов и т. д.
- Метод позволяет отдельно определять катионы металлов при их совместном присутствии при варьировании кислотности раствора.