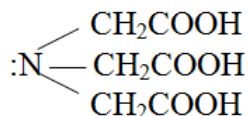


## Занятие 13

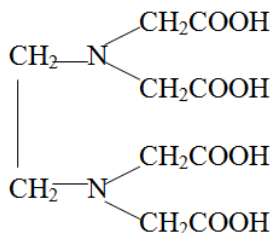
**Комплексометрическим титрованием** (комплексометрией) называют титриметрические методы, основанные на применении реакции комплексообразования с получением комплексонатов металлов. Комплексометрически можно определять как ионы-комплексообразователи, так и ионы или молекулы, служащие лигандами. Синтезировано большое число различных комплексонов, но в титриметрии наиболее часто имеют дело со следующими комплексонами:

1. *комплексон I*, нитрилотриуксусная кислота (НТУ),  $N(CH_2COOH)_3$ , торговое название “трилон А”, представляющая собой тетрадендатный лиганд, кратко обозначаемый  $H_3Y$  и структурной формулой



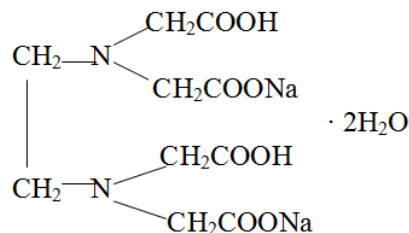
2. *комплексон II*, этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ),

$(HO_2CH_2C) 2NCH_2CH_2N(CH_2COOH) 2$ , краткое обозначение  $H_4Y$ ,. ЭДТУ плохо растворима (при  $22^\circ\text{C}$  растворимость 2 г/л), является шестидентантным лигандом.



$(H_4Y)$

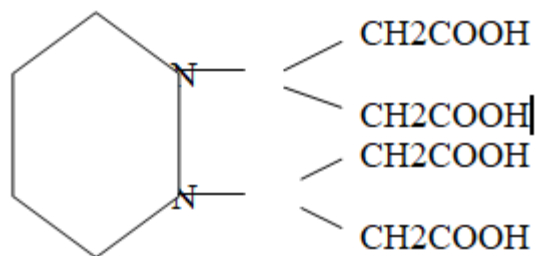
3. *комплексон III*, этилендиаминтетраацетат динатрия (ЭДТА), торговое название “трилон Б”, краткое обозначение  $Na_2H_2Y$ , структурная формула



$(Na_2H_2Y \cdot 2H_2O)$

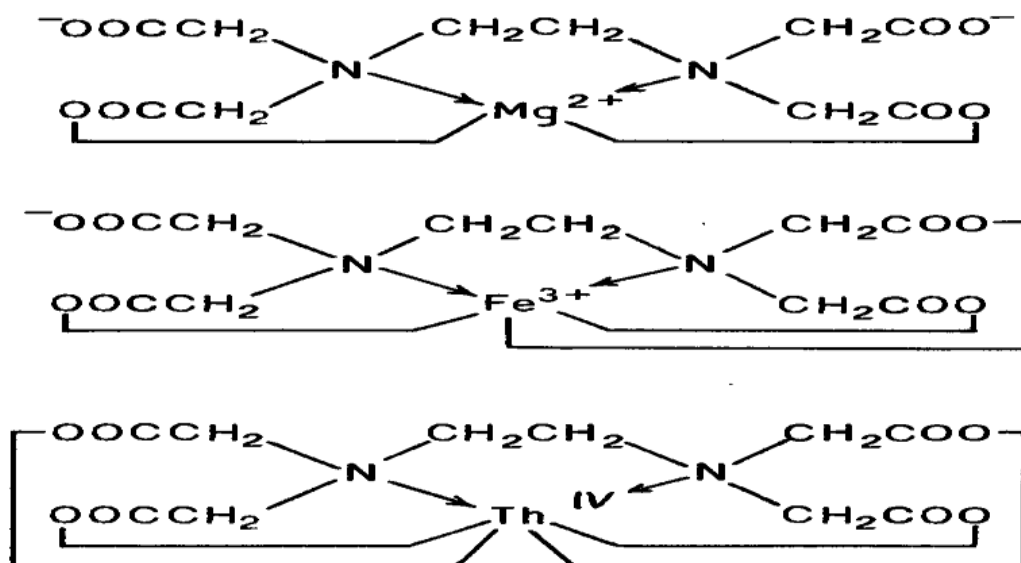
ЭДТА - относительно хорошо растворимая соль (при  $22^\circ\text{C}$  растворимость 108 г/л), являющаяся, как и ЭДТУ, шестидентантным лигандом.

4. комплексон IV, диаминциклогексантауксусная кислота (ДЦТУ)



ДЦТУ образует более прочные комплексы, чем ЭДТА.

Хелаты ЭДТА с ионами металлов часто называют комплексонатами. Пространственная структура образующихся комплексонатов не всегда строго доказана, и ее не всегда удобно изображать на рисунке. Поэтому на практике для простоты используют условные плоскостные графические формулы комплексонатов, имеющие, например, в случае магния, железа и тория следующий вид:



Условия комплексометрического титрования.

1. Реакции комплексообразования должны протекать быстро, количественно и стехиометрично, чтобы вблизи точки эквивалентности определяемые катионы были практически полностью связаны в комплекс. Константа нестойкости образующихся комплексов должна быть малой величиной.

2. Определяемые ионы должны образовывать с металлоиндикатором менее прочные комплексы, чем их комплексы с трилоном Б.

3. Комплексонометрическое титрование следует проводить при определенном значении рН (рН < 10), так как в щелочной среде могут образовываться осадки гидроксидов определяемых катионов или их основные соли.

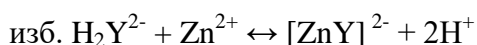
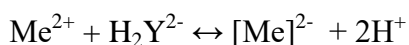
В процессе титрования при взаимодействии катионов с трилоном Б в раствор переходят ионы  $H^+$ , в результате чего рН раствора понижается, что приводит к смещению реакции комплексообразования влево и делает реакцию обратимой. Для поддержания определенного значения рН титрование следует проводить в присутствии буферных растворов, имеющих определенное значение рН. Большинство катионов титруют трилоном Б в присутствии аммиачного буферного раствора  $NH_4OH + NH_4Cl$  при рН = 9,2.

Очень прочные комплексы с комплексоном III образуют катионы  $Fe^{3+}$ ,  $Sn^{2+}$  и другие, их можно определить в кислой среде. Катионы, образующие менее прочные комплексы с трилоном Б, не мешают определению, так как не титруются в кислой среде.

### Способы комплексонометрического титрования.

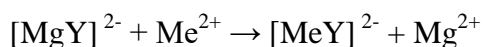
*Прямое титрование.* К анализируемому раствору прибавляют аммиачный буферный раствор, металлоиндикатор и титруют стандартным раствором трилона Б. Способом прямого титрования определяют катионы  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и т. д.

*Обратное титрование.* К анализируемому раствору прибавляют аммиачный буферный раствор, затем точно отмеренный удвоенный минимальный объем (35,00-40,00 см<sup>3</sup>) стандартного раствора трилона Б, который вступает в реакцию с определяемыми ионами, а его избыток оттитровывают стандартным раствором магния сульфата или цинка сульфата в присутствии металлоиндикатора. При этом протекают реакции:



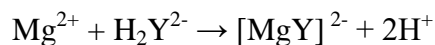
Способ обратного титрования применяют: когда реакция комплексообразования протекает медленно; нет подходящего индикатора для фиксирования конечной точки титрования при прямом способе титрования; индикатор образует с определяемым ионом очень прочный комплекс, который не разрушается комплексоном; для определения катионов в нерастворимых в воде осадках например  $Ca^{2+}$  в  $CaC_2O_4$ ,  $Mg^{2+}$  в  $MgNH_4PO_4$ ,  $Pb^{2+}$  в  $PbSO_4$ .

*Заместительное титрование.* Метод основан на том, что большинство ионов образуют с трилоном Б более устойчивые комплексные соединения, чем комплекс катионов  $Mg^{2+}$  с трилоном Б  $[MgY]^{2-}$  ( $\beta = 9,72$ ). После прибавления к анализируемому раствору комплекса  $[MgY]^{2-}$  протекает реакция обмена:



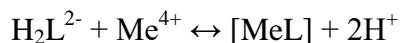
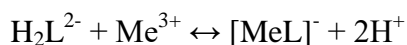
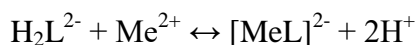
Эта реакция возможна потому, что ионы металла образуют с  $H_2L^{2-}$  более прочное комплексное соединение  $[MeL]^{2-}$  ( $\beta > 9,2$ ), и равновесие вышеприведенной реакции

смещается вправо. Выделившиеся ионы  $Mg^{2+}$  оттитровывают стандартным раствором трилона Б в присутствии металлохромного индикатора:



### Равновесия в водных растворах ЭДТА

Схематически реакции комплексообразования с катионами, имеющими различные степени окисления, можно представить следующими уравнениями:



В качестве титранта используют растворы 0,1; 0,05 или 0,02 моль/дм<sup>3</sup> трилона Б.

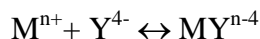
### Приготовление стандартного раствора трилона Б

Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б, комплексон III, динатрия эдетат) гигроскопична, поэтому из нее готовят вторичный стандартный раствор, а затем определяют его точную концентрацию по стандартным веществам - химически чистыми Zn, ZnO, CaCO<sub>3</sub>. Для этого точную навеску стандартного вещества растворяют в химически чистой серной или хлороводородной кислотах, полученный раствор нейтрализуют раствором NaOH или аммиака, прибавляют аммиачную буферную смесь и титруют раствором трилона Б. Стандартизируют приготовленный раствор трилона Б так же - по стандартным растворам ZnSO<sub>4</sub> или MgSO<sub>4</sub>.

### . Устойчивость комплексонов металлов в водных растворах

При практическом применении комплексонометрического титрования важно знать насколько полно протекает реакция комплексообразования в тех или иных условиях, в первую в среде с определенным значением pH и в присутствии других лигандов, способных образовывать комплексы с определяемым металлом. Такую оценку осуществляют с помощью констант устойчивости.

В реакции комплексообразования ионов металла с комплексоном участвует только полностью ионизированная форма  $Y^{4-}$ :



Константа этого равновесия, выраженная через концентрации реагирующих и образующихся частиц, называется истинной концентрационной константой образования или устойчивости комплексоната К (или  $\beta$ ):

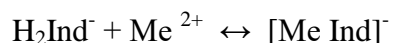
$$K(MY^{n-4}) = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]}$$

Концентрационная константа устойчивости комплексоната не зависит от концентрации участников реакции и величины рН раствора. Величина константы, а следовательно, устойчивость комплексоната, определяется природой иона металла, его зарядом, радиусом и электронным строением, ионной силой раствора, природой растворителя и температурой. Чем больше константа, тем более устойчив комплексонат. В таблице 1 приведены численные значения логарифмов констант устойчивости комплексонатов некоторых металлов с ЭДТА в водном растворе при 20<sup>0</sup>С и ионной силе 0,1.

### **. Индикаторы комплексонометрического титрования.**

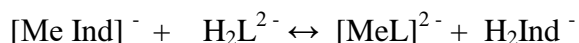
При комплексонометрическом титровании используют металлохромные индикаторы (металлоиндикаторы). Металлоиндикаторы - это органические красители (мурексид, эриохром черный Т, эриохром сине-черный Б, цинкон и др.), которые образуют с определяемыми ионами растворимые в воде окрашенные комплексные соединения, менее прочные, чем комплекс катиона металла с трилоном Б.

При этом комплекс катиона с индикатором и свободный индикатор имеют различную окраску:



(окраска 1)                      (окраска 2)

При комплексонометрическом титровании к анализируемому раствору прибавляют металлоиндикатор, который образует с определяемыми катионами комплекс, имеющий определенную окраску. В процессе титрования трилоном Б комплекс катионов металла с индикатором разрушается и образуется бесцветный, очень прочный комплекс катионов с трилоном Б, а в раствор переходят ионы свободного индикатора:



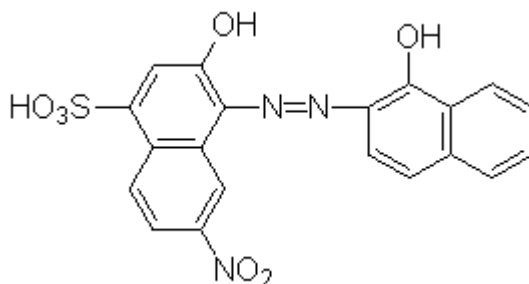
(окраска 2)                      (окраска 1)

Конечную точку титрования определяют по собственной окраске индикатора (окраска 1).

Металлоиндикаторы в водном растворе неустойчивы. Поэтому их применяют в виде сухих смесей, тщательно растирая в фарфоровой ступке индикатор с сухими, химически чистыми NaCl или KCl в соотношении 1 : 100 . или 1 : 200. Для титрования берут сухой стеклянной ложечкой 20-30 мг этой смеси на 100 мл титруемого раствора.

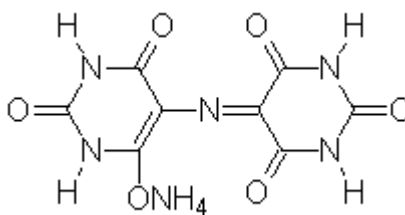
*Эриохром черный Т* –азокраситель, слабая трехосновная кислота. В водных растворах при pH = 10 в аммиачной среде, наиболее контрастным и удобным для фиксации конечной точки титрования является переход синий – желтый.

Эриохром черный Т



*Мурексид* –однозамещенная аммонийная соль пурпурной кислоты. Комплексы металлов с мурексидом окрашены в различный цвет (комплексы Ni<sup>2+</sup> - желтого, Cu<sup>2+</sup> -желто-оранжевого, Ca<sup>2+</sup> -красного, Mn<sup>2+</sup> - оранжевого цвета).

Мурексид - аммонийная соль пурпуровой кислоты



### Преимущества комплексометрического метода.

Введение комплексонов в аналитическую практику расширило возможности химического анализа вообще и объемного метода в частности.

Как было указано ранее, объемно-аналитические методы анализа отличаются простотой и скоростью, что имеет решающее значение в практике промышленных лабораторий. Но до введения комплексонов объемно-аналитическими методами можно было определять лишь ограниченное число металлов. Комплексоны же позволяют определять объемными методами почти все металлы. Только ЭДТА образует комплексы с 44 катионами, из которых только Ag<sup>+</sup>, Hg<sub>2</sub><sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup> и катионы щелочных металлов обычно комплексометрически не определяются (ртуть можно определять методом обратного титрования).

Большим достоинством комплексонов является то, что в ряде случаев представляется возможность титровать одни катионы в присутствии других, не прибегая к предварительному их разделению.

В фармации комплексометрическое титрование применяют для определения препаратов кальция: хлорида, глюконата, лактата; препаратов магния, препаратов цинка и др. Широко применяют данный метод для анализа минеральных вод на кальций, магний и др., а также для определения жесткости воды.