

Лекция 24  
КОМПЛЕКСИМЕТРИЧЕСКОЕ  
ТИТРОВАНИЕ

# План

1. Сущность комплексиметрического титрования. Классификация методов комплексиметрии.
2. Комплексонометрия.
3. Индикаторы комплексонометрического титрования.
4. Практическое применение комплексонометрии. Общая оценка метода.

Литература: Харитонов Ю.Я.т.2, гл.5, §5.1-5.4, стр. 209-238

# 1. Сущность комплексиметрического титрования. Классификация методов комплексиметрии.

- Комплексиметрия, или комплексиметрическое титрование (комплексометрия, или комплексометрическое титрование) – метод титриметрического анализа, основанный на использовании реакции комплексообразования между определяемым компонентом анализируемого раствора и титрантом.
- Метод чаще всего применяется для определения катионов металлов-комплексообразователей.
- В основе метода лежит реакция:



Металл-            лиганд            комплекс  
комплексо-  
образователь

# Требования, предъявляемые к реакциям в комплексиметрии.

- 1) Стехиометричность. В реакции должен образовываться один продукт точно определяемого состава. Побочные реакции должны отсутствовать.
- 2) Полнота протекания реакции. Реакция, лежащая в основе титрования, должна протекать практически до конца, т.е. не менее чем на 99,9%.
- 3) Реакция комплексообразования должна протекать быстро; равновесие должно устанавливаться практически мгновенно.
- 4) Реакция должна обеспечивать отчетливую фиксацию КТТ.

# КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ КОМПЛЕКСИМЕТРИИ.

В зависимости от природы реагента и образующихся комплексов:

- А) Меркуриметрия - метод, основанный на реакциях образования растворимых, устойчивых, слабо диссоциирующих комплексов ртути (II), формально содержащих катион  $Hg^{2+}$ .
- Б) Цианометрия, или цианометрическое титрование - метод, основанный на использовании реакции образования растворимых, устойчивых, слабо диссоциирующих цианидных комплексов металлов: серебра, цинка, кобальта, никеля, содержащих в качестве лигандов цианогруппы  $CN^-$ .
- В) Фторометрия, или фторометрическое титрование - метод основанный на реакциях образования фторидных соединений металлов, например, алюминия, циркония (IV), тория(IV).
- Г) Комплексометрия, или комплексометрическое титрование - метод, основанный на использовании реакции образования комплексонов – комплексных соединений катионов металлов с комплексонами.

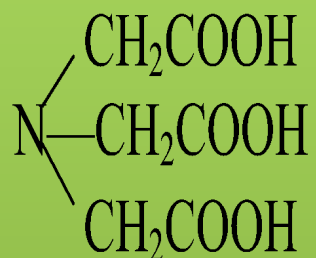
## 2. Комплексонометрия

- Иногда комплексонометрию называют хелатометрией (хелатометрическим титрованием), определяя ее как такое титрование, при котором образуются растворимый хелат. Однако понятие хелатометрия – более широкое, чем понятие комплексонометрия. Так, в хелатометрии используются реакции образования дитизонатов металлов, а дитизон не относится к комплексонам.

- Комплексонометрическое титрование – фармакопейный метод.
- Комплексоны–это аминополикарбоновые кислоты и их соли, анионы которых, выступая в роли полидентатных хелатообразующих лигандов, способны образовывать со многими катионами металлов устойчивые растворимые комплексы – комплексонаты.

## КОМПЛЕКСОНЫ

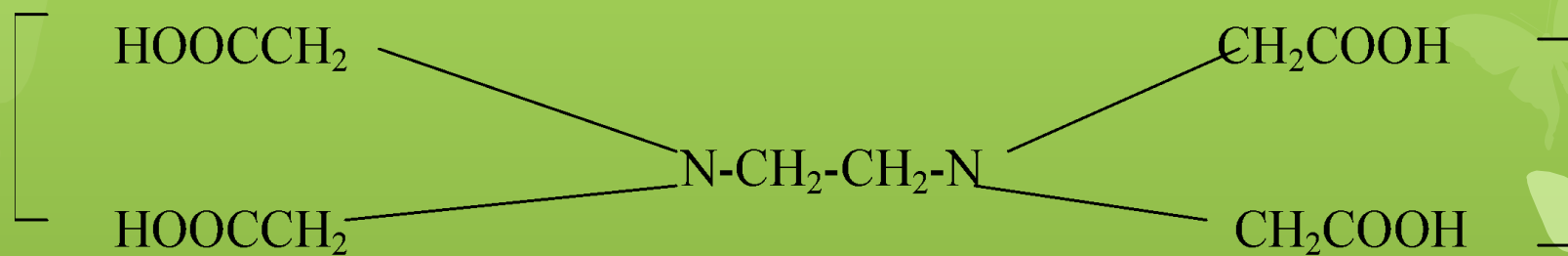
- 1) **комплексон I**, нитрилотриуксусная кислота (НТУ),  $N(CH_2COOH)_3$ , торговое название "трилон А", представляющая собой тетрадентатный лиганд.



- 2) **комплексон II**, или этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУК),  $(HOOCCH_2)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2COOH)_2$ , краткое обозначение -  $H_4Y$  (Y или  $Y^{4-}$  - четырехзарядный анион этилендиаминтетрауксусной кислоты), плохо растворима (при 22°C растворимость 2 г/л), является шестидентатным лигандом.

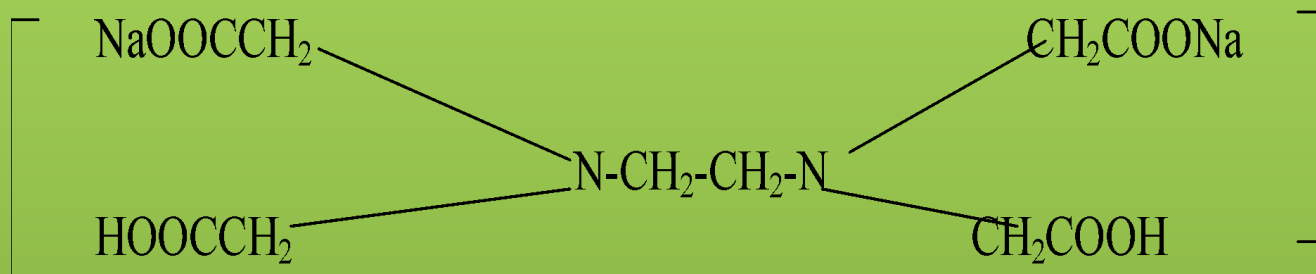


# КОМПЛЕКСОНЫ



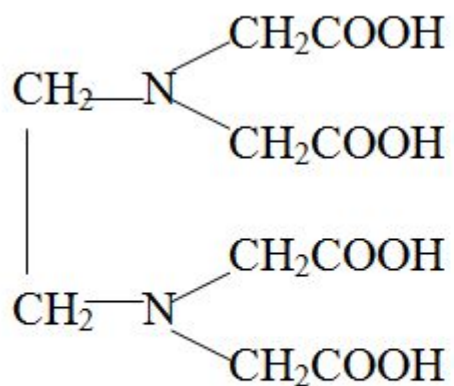
# КОМПЛЕКСОНЫ

- 3) комплексон III, этилендиаминтетраацетат динатрия (ЭДТА), торговое название "трилон Б" (с  $H_2O$ ), краткое обозначение  $Na_2H_2Y \cdot H_2O$ , структурная формула

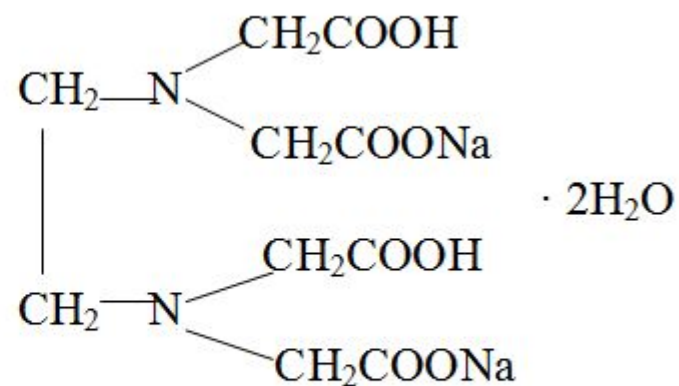


- ЭДТА - относительно хорошо растворимая соль (при  $22^\circ C$  растворимость 108 г/л), являющаяся, как и ЭДТУ, шестидентатным лигандом.

# КОМПЛЕКСОНЫ



(H<sub>4</sub>Y)

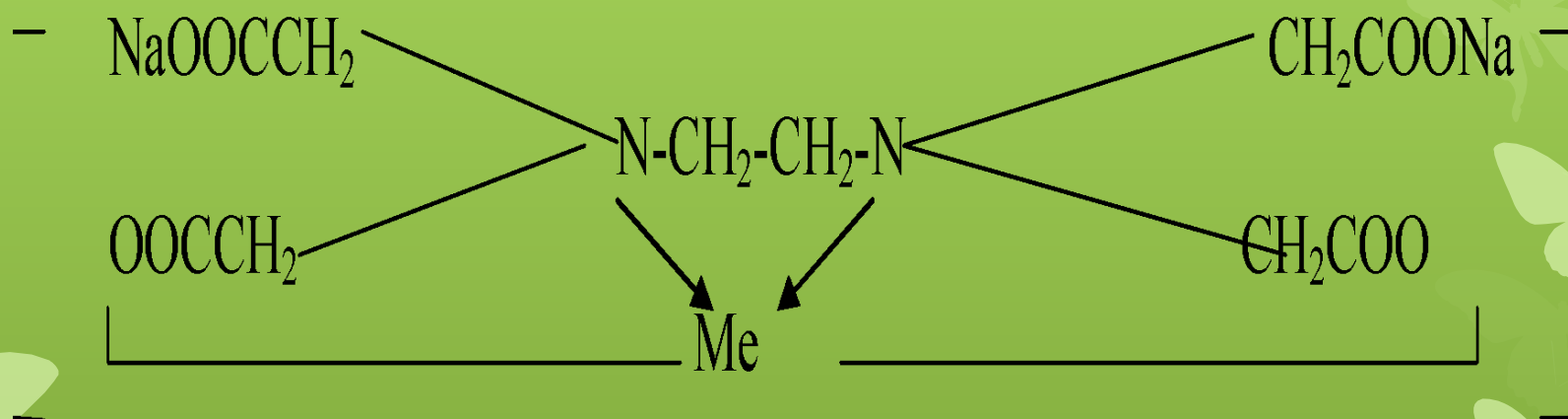


(Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y·2H<sub>2</sub>O)

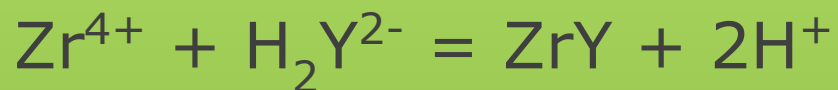
# Комплексоны

- 4) комплексон IV, диаминциклогексантауксусная кислота (ДЦТУ)
- В титриметрии наиболее часто применяется комплексон III; остальные, а их известно несколько десятков, применяются реже.

Взаимодействие комплексона III с двухзарядным катионом  $\text{Me}^{2+}$  приводит к образованию внутрикompлексного хелатного соединения типа:



- Реакции взаимодействия различных металлов с ЭДТА:



- Независимо от заряда катиона, в реакции комплексообразования принимает участие один катион и один анион, поэтому молярные массы эквивалента титранта и определяемого катиона равны их молярным массам ( $f_{\text{э}} = 1$ ).
- Степень протекания реакций зависит от pH. Многие катионы титруются в аммиачном буферном растворе, а например, такие как:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и др. в щелочной среде.

# ТИТРАНТЫ МЕТОДА

- В качестве титранта метода могут применяться стандартные водные растворы ЭДТА ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ), обычно с молярной концентрацией 0,1; 0,005; 0,025 и 0,01 моль/л, а так же стандартные растворы сульфата магния или цинка.
- Эта соль легко получается в чистом виде, хорошо растворима в воде, растворы устойчивы при хранении.

# 3. ИНДИКАТОРЫ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИИ

- 1) Бесцветные органические вещества, образующие с катионами определяемых металлов окрашенные комплексы. К числу таких индикаторов относятся салициловая, сульфосалициловая кислоты, тайрон, гидроксамовые кислоты, тиокарбамид и некоторые другие. Индикаторы этого типа применяют в комплексонометрии сравнительно редко.
- 2) Металлохромные индикаторы или металл-индикаторы, представляющие собой органические красители, имеющие собственные хроморфные группы, способные обратимо изменять окраску при образовании комплексов с катионами металлов, т.е. – это слабые протолиты, обратимо образующие с катионами определяемых Me интенсивно окрашенные комплексы, причем цвет комплексов отличается от цвета свободного индикатора.



# ИНДИКАТОРЫ КОМПЛЕКСОМЕТРИИ

□ Металл-индикаторы – это органические красители, образующие с катионами металлов окрашенные комплексные соединения.

□ Первым металлоиндикатором был мурексид – аммонийная соль пурпуровой кислоты. Его открытие было основано на случайном наблюдении в лаборатории Шварценбаха. Было замечено, что если после работы с урамилдиуксусной кислотой колбу мыли водопроводной водой, происходило резкое изменение окраски. Оказалось, что изменение окраски вызывается реакцией ионов кальция, содержащихся в водопроводной воде, с мурексидом, который образовывался при окислении урамилдиуксусной кислоты кислородом воздуха. Если формулу мурексида сокращенно записать в виде  $\text{NH}_4\text{H}_4\text{Ind}$ , то равновесия в его растворе можно представить схемой:



Сине-фиолет.      красный



Красный

б/цв.

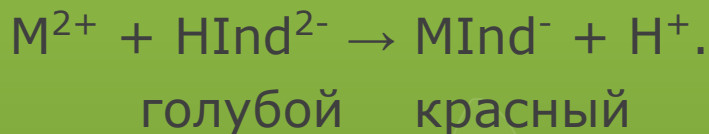
б/цв.

Сине-фиолет.

□ С ионами  $\text{Ca}^{2+}$  мурексид образует соединение красного цвета, с ионами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  – желтого.

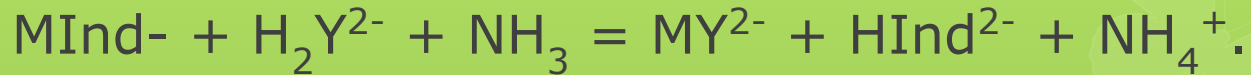
# ИНДИКАТОРЫ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИИ

- Другим широко применяемым в комплексонометрии индикатором является эриохром черный Т, относящийся к группе азокрасителей и имеющий в молекуле хелатообразующие ОН-группы.
- Протон сульфогруппы в растворе диссоциирует практически полностью. Дальнейшее отщепление протонов от ОН-групп приводит к изменению цвета индикатора. Окраска эриохром черного Т зависит от рН среды в растворе
- Преобладающий в аммиачном буферном растворе анион  $\text{HInd}^{2-}$  взаимодействует с ионами металла, образуя окрашенное в красный или фиолетовый цвет соединение:



## ИНДИКАТОРЫ КОМПЛЕКСОМЕТРИИ

- При титровании катиона  $M^{2+}$  ЭДТА в аммиачном буферном растворе в присутствии эриохром черного Т вблизи точки эквивалентности процесс протекает по уравнению



Красный

голубой

В результате происходит изменение окраски раствора.

- С эриохром черным Т окрашенные соединения образуют многие (свыше 20) катионы, но методами титрования могут быть определены лишь некоторые – их число не превышает десятка.
- Практически с эриохром черным Т можно титровать  $Mg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  и некоторые другие катионы.
- Водные растворы эриохром черного Т неустойчивы и при хранении разлагаются. Гораздо более устойчивы растворы близкого аналога эриохром черного Т – кальмагита, отличающегося отсутствием в молекуле группы  $NO_2$ . Индикаторные свойства этих веществ практически одинаковы.

# ВИДЫ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

- Как и в других титриметрических методах, в комплексонометрии применяют прямое, обратное и заместительное титрование. Но наиболее точные результаты получают при прямом титровании.
- **Прямое титрование.** Прямым титрованием с различными индикаторами определяют  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и др. ионы.

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 pH раствора, индикатор и титруют стандартным раствором комплексона до изменения окраски титруемого раствора.

## Обратное титрование.

- Этот способ применяется тогда, когда проведение прямого титрования затруднено из-за медленного протекания реакции образования комплексоната или невозможности подбора соответствующего индикатора.
- Для проведения обратного титрования в типичном эксперименте 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 эриохром черного Т, в аммонийном буфере.

# Заместительное титрование.

- В случае определения катионов металлов этот способ иногда называют вытеснительным титрованием.

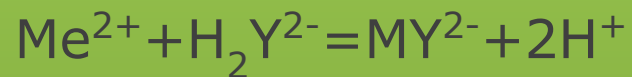
К раствору определяемого элемента перед титрованием добавляют небольшое и известное количество соли магния. Так как магний титруется последним, индикатор эриохром черный Т не изменит окраски, пока не будут оттитрованы все другие катионы, образующие более устойчивые комплексы.



- В другой методике к анализируемому раствору перед титрованием добавляют некоторое количество комплексогена магния. Присутствующие катионы вытесняют магний из его комплекса, и титрование будет закончено лишь после того, как будут оттитрованы все катионы и последним – магний. Расход титранта в этом случае будет связан только с количеством определяемых элементов и не будет зависеть от количества введенного комплексогена магния.

## Алкалиметрическое титрование в комплексометрии.

- Способ основан на титровании стандартным раствором щелочи ионов водорода, выделяющихся при реакции катионов определяемого металла с ЭДТА:



## 4. Практическое применение комплексометрии. Общая оценка метода.

- Комплексометрическое титрование применяется главным образом для определения катионов многих металлов, образующих устойчивые комплексонаты.
- Определение жесткости воды было первым практически важным применением ЭДТА в аналитической химии. Жесткость воды характеризуют молярной концентрацией эквивалентов кальция и магния ( $f_{\text{э}}=1/2$ ) и выражают в ммоль/л. Содержание этих элементов определяют прямым титрованием пробы воды в аммонийном буфере 0,01 М раствором ЭДТА в присутствии эриохром черного Т как индикатора.

□



□ Тяжелые металлы предварительно осаждают в виде сульфидов или маскируют цианидом. Жесткость воды, обусловленную содержанием солей кальция, можно определить титрованием пробы с мурексидом в щелочной среде и далее по разности рассчитать жесткость, связанную с присутствием солей магния. Титрованию  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  не мешает большое содержание  $NaCl$ , поэтому кальций и магний можно комплексонометрически определять в морской воде.

## 4. Практическое применение комплексометрии. Общая оценка метода.

□ На результаты комплексометрического титрования  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  в аммонийном буфере с эриохром черным Т не влияет содержание сахара, поэтому метод используют для определения этих элементов в различных соках на предприятиях пищевой промышленности. Комплексометрически определяют кальций и магний в технологическом контроле на предприятиях бумажной промышленности. При анализе известняка, доломита, магнезита, силикатов, цементов, руд и т.д. комплексометрическое определение кальция и магния проводят после отделения кремниевой кислоты и оксидов других металлов. Большое практическое значение имеют быстрые комплексометрические методы определения  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  в почвах, удобрениях, растительных и животных тканях, молоке, крови и т.д. Кальций в случае необходимости определяют титрованием в щелочной среде с мурексидом, а содержание магния рассчитывают по разности.

□

## Общая оценка метода.

□ Среди титриметрических методов, основанных на реакциях комплексообразования, наибольшее значение имеют реакции с применением комплексонов.

1. Устойчивые координационные соединения с комплексоном образуют почти все катионы металлов, поэтому методы комплексонометрии универсальны и применимы к анализу широкого круга разнообразных объектов.

2. Рабочие растворы устойчивы.

3. Для установления точки эквивалентности имеется набор цветных индикаторов и разработаны физико-химические методы индикации.

4. Точность титриметрических определений составляет 0,2-0,3 %.

Методы комплексонометрического титрования непрерывно совершенствуются. Синтезируются новые типы комплексонов, обладающих повышенной селективностью, и новые индикаторы. Расширяются области применения комплексонометрии.

Спасибо за внимание 😊

