

# ЛЕКЦИЯ 8

## Метод комплексонометрического титрования



# Равновесия реакций комплексообразования

Комплексные соединения – соединения, в узлах кристаллической решетки которых находятся сложные частицы, способные к самостоятельному существованию в растворах.

Комплексы состоят из центрального иона (комплексообразователя), вокруг которого координируются сложные частицы – лиганды ( $L$ ). В качестве комплексообразователя чаще всего выступают металлы ( $M$ ).

Число свободных молекулярных орбиталей определяет координационное число центрального иона.

Лиганды могут занимать одно координационное место или образовывать:

**одну связь** с центральным ионом –

**монодентатные** лиганды,

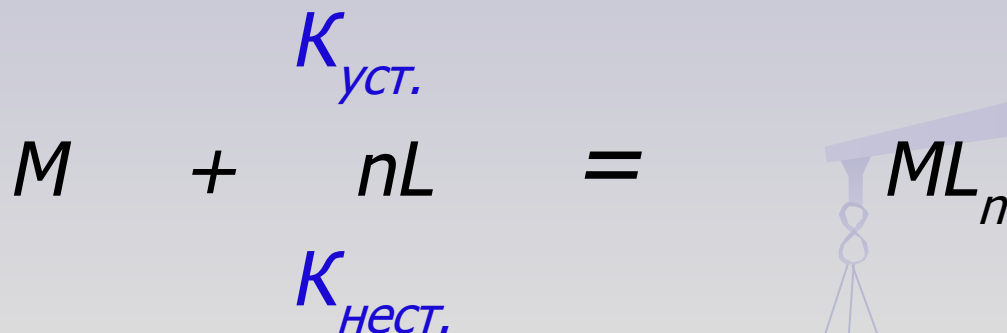
**две связи** – **бидентатные** лиганды,

**три связи** – **тридентатные**,

**более трех** – **полидентатные**.

**Дентатность** – способность лигандов занимать определенное число мест вокруг центрального иона. Полидентатные лиганды – чаще всего органические соединения, имеющие несколько групп атомов.

Уравнение реакции образования комплекса имеет следующий вид (для упрощения записи здесь и далее не указаны заряды частиц):



Константа равновесия реакции комплексообразования называется константой устойчивости комплексного соединения:

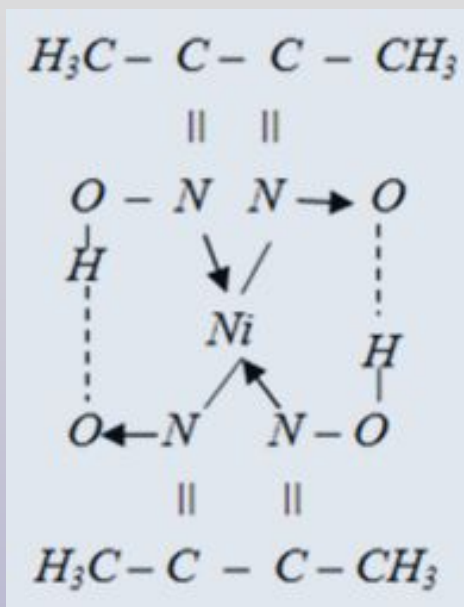
$$K_{уст.} = \beta = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n} \quad K_{нест.} = \frac{[M] \cdot [L]^n}{[ML_n]}$$

$$K_{уст.} = 1/K_{нест.}$$

В реакциях комплексообразования в качестве лигандов могут выступать:  $-OH$  – гидроксильная группа,  $-SH$  – сульфгидрильная (меркапто-) группа,  $-COOH$  – карбоксильная группа,  $-NH_2$  – амино-группа. В перечисленных группах водород обычно замещается металлом в соответствии с обычным механизмом образования химической связи.

**Хелат:  $Ni(ДМГ)_2$**

Аминогруппа ( $-NH_2$ ), оксимная ( $=N-OH$ ) и карбонильная ( $O=C<$ ) – группы содержат неподеленные электронные пары, за счет которых может образовываться связь лигандов с ионом комплексообразователя по донорно-акцепторному механизму. Полидентатные лиганды могут содержать не менее двух подобных групп, например, диметилглиоксим (ДМГ – реактив Чугаева)



Примеры монодентатных комплексообразователей, реакции с которыми используются в титриметрии:

- фторидометрия (титрант – раствор  $NaF$  для определения  $Al^{3+}$ ,  $Th^{4+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ce^{2+}$ ),

- цианометрия (титрант – раствор  $KCN$  или  $NH_4CN$  для определения  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Ag^+$ ).

Использование в титриметрии реакций комплексообразования чаще всего осложнено нарушением одного из важнейших требований, предъявляемых к аналитической реакции – стехиометричность ее протекания. Это обусловлено тем, что в растворе, как правило, существуют в равновесии одновременно несколько форм комплексных соединений с различными координационными числами.

Например, в растворе аммиаката меди одновременно могут находиться :  $[Cu(NH_3)]^{2+}$ ,  $[Cu(NH_3)_2]^{2+}$ ,  $[Cu(NH_3)_3]^{2+}$ ,  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ,  $[Cu(NH_3)_5]^{2+}$ ,  $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$ .

**Комплексоны** – аминополикарбоновые кислоты, образующие с ионами металлов комплексные соединения.

Комплексоны обладают свойствами, обуславливающими их широкое применение в качестве аналитических реагентов:

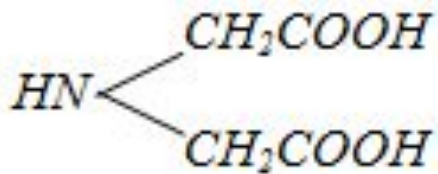
- образуют комплексные соединения (*комплексонаты*) практически со всеми ионами металлов (за исключением щелочных);

- комплексонаты обладают постоянным составом (1:1) в широком диапазоне изменения концентраций;

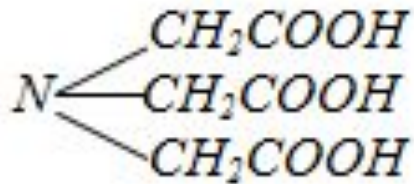
- комплексные соединения обладают высокой устойчивостью, что подтверждается соответствующими значениями констант;

- большинство образующихся комплексонатов бесцветны, что облегчает фиксирование точки эквивалентности в титриметрии.

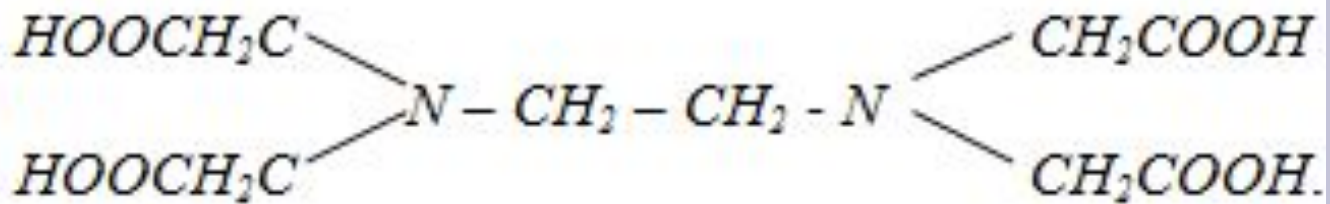
# Наиболее распространенные представители комплексонов:



Иминоуксусная кислота



Нитрилотриуксусная кислота –  
( $\text{H}_3\text{X}$ ) – комплексон I, трилон А

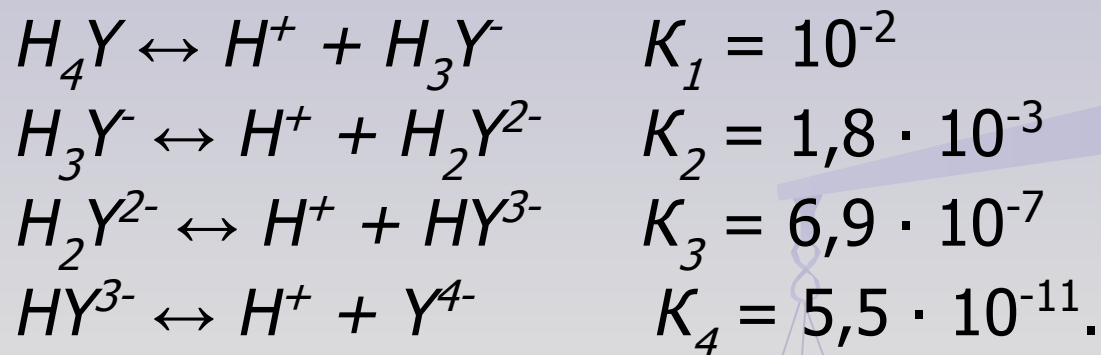


Этилендиаминтетрауксусная кислота – ЭДТУ,  
комплексон II ( $\text{H}_4\text{Y}$ );

динатриевая соль – ЭДТА, комплексон III, трилон Б  
( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ )



ЭДТУ является четырехосновной кислотой, которая в водном растворе диссоциирует ступенчато:



В растворе в основном преобладает:

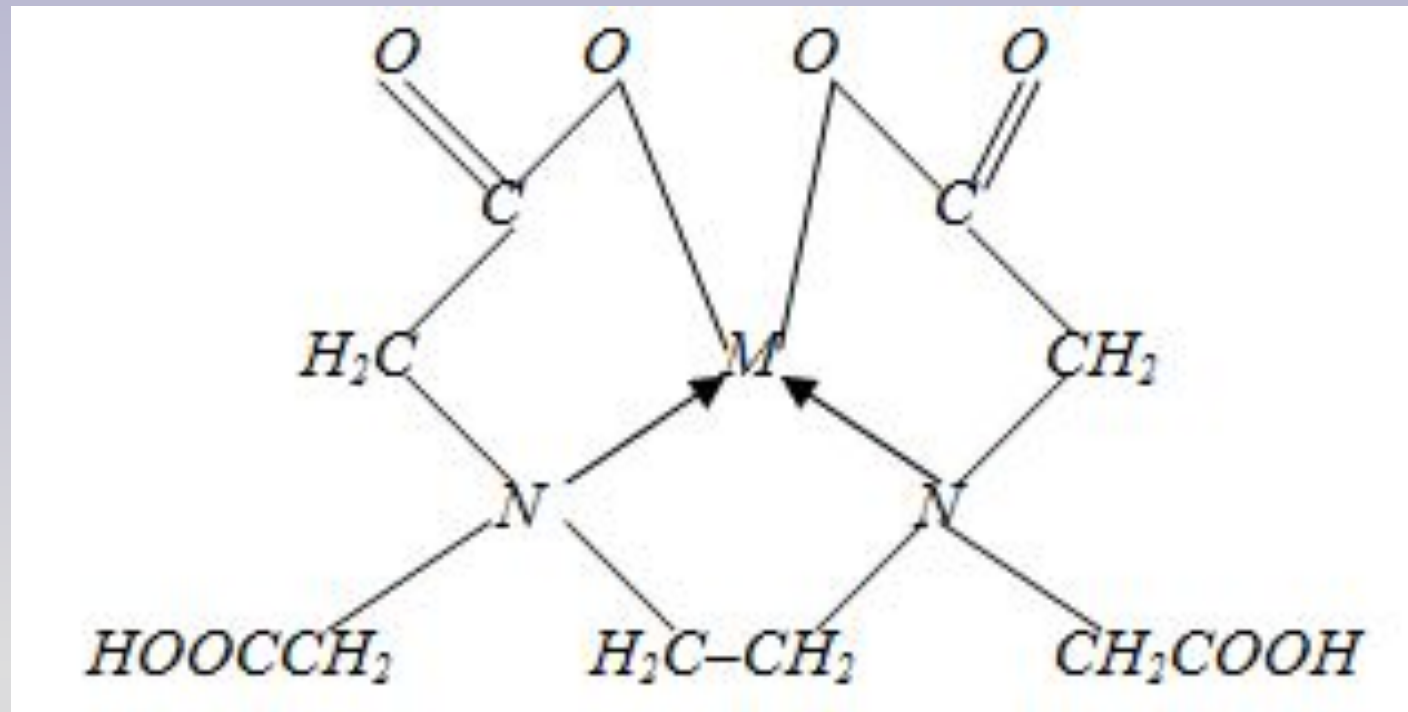
при  $pH < 2$  – форма  $H_4Y$ ;

при  $pH > 12$  – форма  $Y^{4-}$ ;

при  $pH = 4 \div 6$  –  $H_2Y^{2-}$ ;

при  $pH = 8 \div 10$  –  $H_3Y^{3-}$ .

ЭДТУ и ЭДТА образуют с ионами  $s, p, d$  – элементов хелатные комплексы:



Молекула ЭДТУ может занимать 6 координационных мест (4 – ионные связи, 2 – донорно-акцепторные связи), поэтому она шестидентатна или гексадентатна.

Состав комплексного соединения с ЭДТУ (ЭДТА) независимо от заряда иона металла, как правило, имеет состав  $M : Y = 1 : 1$ .

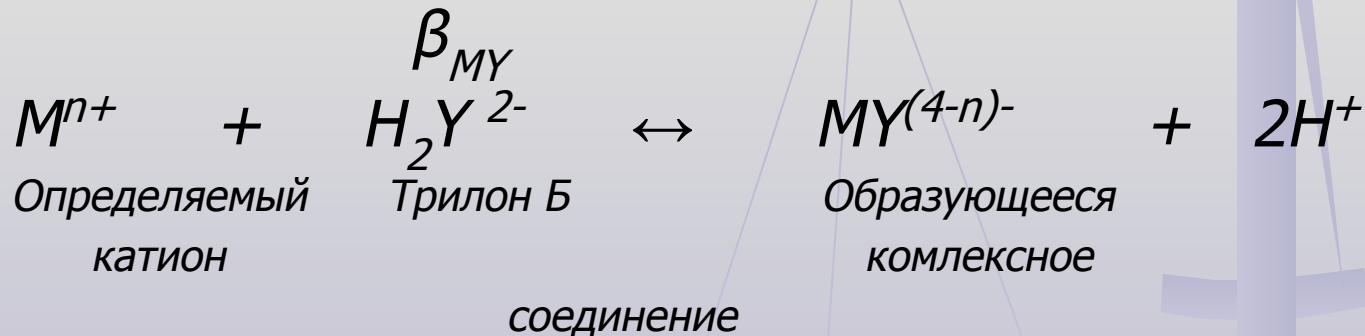
Таблица 8.1 – Устойчивость комплексов ЭДТА с различными ионами металлов

Устойчивость комплекса	Катионы металлов						
	$Ag^+$	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Mn^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Fe^{3+}$
$\beta_{MY}$	$2,1 \cdot 10^7$	$4,9 \cdot 10^8$	$5,0 \cdot 10^{10}$	$6,2 \cdot 10^{13}$	$2,1 \cdot 10^{14}$	$4,2 \cdot 10^{18}$	$1,3 \cdot 10^{25}$
$\lg \beta_{MY}$	7,32	8,69	10,70	13,79	14,33	18,62	25,1

# Применение комплексонов в титриметрии

Сама кислота (ЭДТУ) плохо растворяется в воде ( $\sim 2$  г/л или  $7 \cdot 10^{-3}$  моль/л), поэтому в качестве титранта используют ее динатриевую соль –  $Na_2H_2Y$  (трилон Б).

В общем виде химическую реакцию, положенную в основу комплексометрического титрования можно представить в следующем виде:



# Кривые титрования: построение и анализ

## Построение кривых титрования

Кривая комплексонометрического титрования ионов металла ( $M^{n+}$ ) раствором ЭДТУ представляет собой зависимость  $pM = f(\tau)$ , где  $pM = -\lg [M^{n+}]$ .

Приведем расчеты для построения кривой на примере титрования 10,00 мл раствора соли  $Ca^{2+}$  с концентрацией 0,1000 моль/л децимолярным раствором  $H_4Y$  ( $\lg \beta_{MY} = 10,7$ ).

Рассмотрим расчетные формулы для трех областей:

1. До точки эквивалентности ( $\tau < 1$ ):

$$C_M = C_o \cdot (1 - \tau) \text{ или}$$

$$pM = -\lg[C_o \cdot (1 - \tau)] = -\lg C_o - \lg(1 - \tau).$$

Например, при  $\tau = 0,5$   $pM = 1 - \lg 0,5 \approx 1,3$ .

2. В точке эквивалентности ( $\tau = 1$ ):

Ион металла ( $M = M^{2+}$ ) присутствует в растворе только за счет диссоциации комплекса  $MY^{2-}$  :

$$\beta_{MY^{2-}} = \frac{[MY^{2-}]}{[M^{2+}] \cdot [Y^{4-}]} = \frac{C_{MY^{2-}}}{C_{M^{2+}}^2}, \text{ откуда } C_{M^{2+}} = \sqrt{\frac{C_{MY^{2-}}}{\beta_{MY^{2-}}}}$$

Прологарифмируем полученное выражение со знаком «-» при условии, что  $C_{MY^{2-}} = C_o$  , получим

$$pM = \frac{1}{2} \lg \beta_{MY^{2-}} - \frac{1}{2} \lg C_o$$

Для рассматриваемого случая:

$$pM = \frac{1}{2} \cdot 10,7 - \frac{1}{2} \cdot \lg 10^{-1} = 5,35 + 0,50 = 5,85$$

3. После точки эквивалентности ( $\tau > 1$ ):

В данной области имеем избыток  $Y^{4-}$ , концентрацию ионов металла можно рассчитать из величины  $\beta_{MY^{2-}}$

$$\beta_{MY^{2-}} = \frac{C_{MY^{2-}}}{C_{M^{2+}} \cdot C_{Y^{4-}}}, \text{ откуда } C_{M^{2+}} = \frac{C_{MY^{2-}}}{\beta_{MY^{2-}} \cdot C_{Y^{4-}}}$$

После логарифмирования получим:

$$-\lg C_{M^{2+}} = \lg \beta_{MY^{2-}} + \lg C_{Y^{4-}} - \lg C_{MY^{2-}}$$

$$pM = \lg \beta_{MY^{2-}} + \lg C_o (\tau - 1) - \lg C_o$$

$$pM = \lg \beta_{MY^{2-}} + \lg(\tau - 1)$$

Например, при  $\tau = 1,5$   $pM = 10,7 + \lg 0,5 = 10,4$   
Данные для расчета точек на кривой титрования 10,00 мл раствора соли  $Ca^{2+}$  с концентрацией 0,1000 моль/л децимолярным раствором ЭДТА представлены в табл. 8.2.

Таблица 8.2

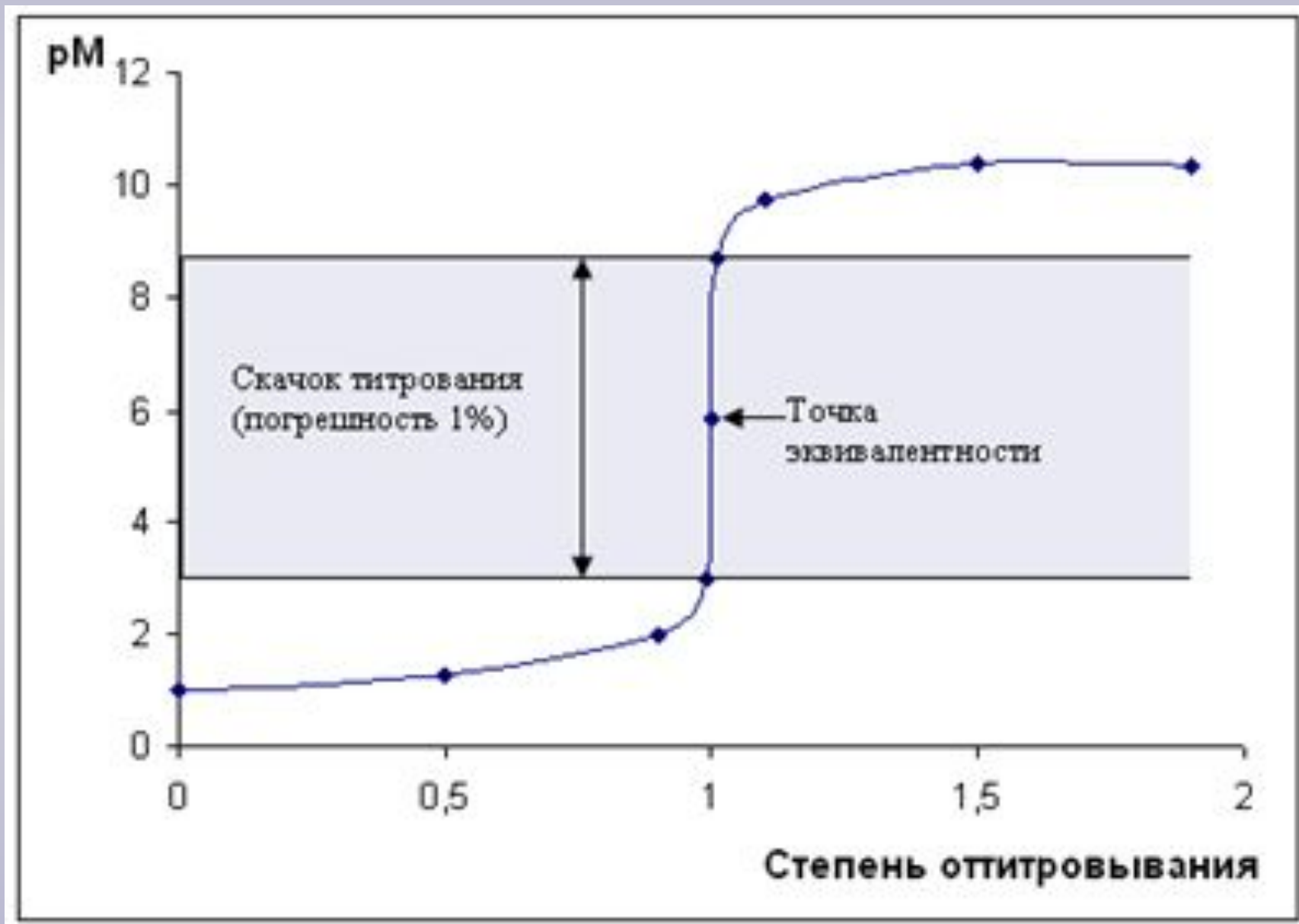
№ ц/п	$V(\text{ЭДТА}),$ мл	$\tau = \frac{V(\text{ЭДТА})}{V(\text{ЭДТА})_{\text{экв.}}}$	$pM$
До точки эквивалентности ( $\tau < 1$ ):			$pM = -\lg[C_o \cdot (1 - \tau)]$
1	0	0	1,00
2	0,10	$0,10/10,00 = 0,010$	1,05
3	5,00	$5,00/10,00 = 0,500$	1,31
4	9,00	$9,00/10,00 = 0,900$	2,00
5	9,90	$9,90/10,00 = 0,990$ недотитровано на 1 %	3,00
6	9,99	$9,99/10,00 = 0,999$ недотитровано на 0,1 %	4,00
В точке эквивалентности ( $\tau = 1$ ):			$pM = \frac{1}{2} \lg \beta_{MY^2-} - \frac{1}{2} \lg C_o$
7	10,00	$10,00/10,00 = 1,000$	5,85



Продолжение табл. 8.2

После точки эквивалентности ( $\tau > 1$ ):			$pM = \lg \beta_{MY^{n-}} + \lg(\tau - 1)$
8	10,01	$10,01/10,00 = 1,001$ перетитровано на 0,1 %	7,70
9	10,10	$10,10/10,00 = 1,010$ перетитровано на 1 %	8,70
10	11,00	$11,00/10,00 = 1,100$	9,70
11	15,00	$15,00/10,00 = 1,500$	10,40
12	19,00	$19,00/10,00 = 1,900$	10,65

# Кривая комплексонометрического титрования



## Анализ кривых титрования

Оценим величину скачка при погрешности титриметрического определения в 1%:

$$\begin{aligned}\Delta pM &= pM_{\tau=1,01} - pM_{\tau=0,99} = \\ &= \lg\beta_{MY} + \lg(1,01 - 1,00) + \lg C_o + \lg(1,00 - 0,99), \\ \Delta pM &= \lg\beta_{MY} + \lg C_o + 2 \cdot \lg 10^{-2} = \lg\beta_{MY} + \lg C_o - 4.\end{aligned}$$

Предположим, что  $C_o = 0,1000$  моль/л, тогда

$$\Delta pM = \lg\beta_{MY} - 1 - 4 = \lg\beta_{MY} - 5.$$

Для того чтобы  $\Delta pM > 0$ , необходимо, чтобы

$\lg\beta_{MY} \geq 5$ , то есть раствор соли металла с концентрацией, равной 0,1 моль/л, можно оттитровать с погрешностью 1%, если константа устойчивости его комплекса больше или равна  $10^5$ .

Оценим величину скачка при погрешности титриметрического определения в 0,1% в тех же условиях:

$$\Delta pM = pM_{T=1,001} - pM_{T=0,999} = \\ = \lg\beta_{MY} + \lg(1,001 - 1,000) + \lg C_o + \lg(1,000 - 0,999),$$

$$\Delta pM = \lg\beta_{MY} + \lg C_o + 2 \cdot \lg 10^{-3} = \lg\beta_{MY} + \lg C_o - 6.$$

При  $C_o = 0,1000$  моль/л,  $\Delta pM = \lg\beta_{MY} - 1 - 6 = \lg\beta_{MY} - 7$ .

Для того чтобы  $\Delta pM > 0$ , необходимо, чтобы  $\lg\beta_{MY} \geq 7$ , то есть раствор соли металла с концентрацией, равной 0,1 моль/л, можно оттитровать с погрешностью 0,1%, если константа устойчивости его комплекса больше или равна  $10^7$ .

**Оценка возможности титрования металлов при заданных значениях  $pH$ .** С помощью буферных растворов мы можем задавать значения  $pH$  и тем самым изменять долю ЭДТА в растворе. Например, в таблице 8.3 показано как изменяется доля иона  $Y^{4-}$ , образующегося из ЭДТА, при различных значениях  $pH$ .

$pH$	$\alpha_{Y^{4-}}$	$pH$	$\alpha_{Y^{4-}}$
1	$2,1 \cdot 10^{-18}$	7	$4,0 \cdot 10^{-4}$
2	$3,7 \cdot 10^{-14}$	8	$5,4 \cdot 10^{-3}$
3	$2,5 \cdot 10^{-11}$	9	$5,2 \cdot 10^{-2}$
4	$3,6 \cdot 10^{-9}$	10	$3,5 \cdot 10^{-1}$
5	$3,5 \cdot 10^{-7}$	11	$8,5 \cdot 10^{-1}$
6	$2,2 \cdot 10^{-5}$	12	$9,8 \cdot 10^{-1}$

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{C_{Y^{4-}}}{C_{общ.}}, \quad \text{откуда} \quad C_{Y^{4-}} = \alpha_{Y^{4-}} \cdot C_{общ.}$$

Поскольку  $\beta_{MY^{2-}} = \frac{C_{MY^{2-}}}{C_{M^{2+}} \cdot C_{Y^{4-}}}$ , то

$$\beta_{MY^{2-}} = \frac{C_{MY^{2-}}}{C_{M^{2+}} \cdot \alpha_{Y^{4-}} \cdot C_{общ.}}, \text{ откуда}$$

$$\beta' = \beta_{MY^{2-}} \cdot \alpha_{Y^{4-}} = \frac{C_{MY^{2-}}}{C_{M^{2+}} \cdot C_{общ.}}$$

(т.к. при заданном значении  $pH$   $\alpha_{Y^{4-}} = const$ , то

$$\beta_{MY^{2-}} \cdot \alpha_{Y^{4-}} = const).$$

$\beta'$  – условная константа устойчивости комплекса при определенном значении  $pH$ . Условная константа позволяет оценить возможность титрования в заданных условиях.

## Пример:

Возможно ли комплексонометрически оттитровать ионы  $Fe^{2+}$  при  $pH = 3$ ?

*Решение:* Найдем по табл. 8.3 долю иона  $Y^{4-}$  при  $pH=3$ :  $\alpha_{Y^{4-}} = 2,5 \cdot 10^{-11}$  и по табл. 8.1 константу устойчивости комплекса ЭДТА с  $Fe^{2+}$ :  $\beta_{MY} = 2,1 \cdot 10^{14}$ .

Рассчитаем условную константу устойчивости комплекса при  $pH = 3$ :

$$\beta' = \alpha_{Y^{4-}} \cdot \beta_{MY} = 2,5 \cdot 10^{-11} \cdot 2,1 \cdot 10^{14} = 5 \cdot 10^3.$$

Ранее было показано, что раствор соли металла можно оттитровать с погрешностью в 1%, если константа устойчивости комплекса больше или равна  $10^5$ .

*Ответ:* Поскольку  $\beta' = 5 \cdot 10^3 < 10^5$ , то при  $pH = 3$  комплексонометрическое титрование ионов  $Fe^{2+}$  невозможно.







При использовании металл-индикаторов необходимо выполнение следующего условия: константа устойчивости комплекса иона металла с индикатором должна быть не менее чем в 100 раз меньше, чем константа устойчивости с ЭДТА (титрантом):

$$\frac{K_{MY}}{K_{MInd}} > 10^2$$

Наиболее часто при комплексонометрическом титровании в качестве металл-индикаторов используют ЭХЧТ (эриохром черный Т) и мурексид.

ЭХЧТ содержит азогруппу и является слабой кислотой, процесс его диссоциации можно представить в следующем виде:



Мурексид представляет собой аммонийную соль пурпуровой кислоты, которая диссоциирует по уравнению:

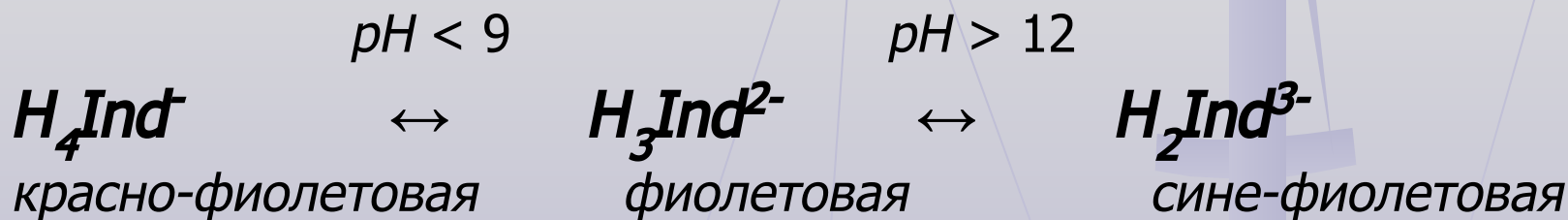


Таблица 4.11 – Примеры комплексометрических определений ионов металлов методом прямого титрования раствором ЭДТА

Ион	Индикатор	$pH_{opt}$	Изменение окраски
$Mg^{2+}$	Ксиленоловый оранжевый	10	Фиолетовая – серая
	Метилтимоловый синий	11,5 – 12,5	Синяя – серая
	Эриохромовый черный Т	8 – 10	Вино-красная – синяя
$Ca^{2+}$	Арсеназо I	10	Фиолетовая – оранжевая
	Крезолфталексон	10 – 11	Пурпурная – розовая
	Мурексид	12 – 13	Красная – сине-фиолетовая
$Cu^{2+}$	1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	3	Фиолетовая – желтая
	Пирокатехиновый фиолетовый	5,5 – 6,5	Синяя – желтая
	Эриохромцианин R	10	Фиолетовая – желтая
$Fe^{3+}$	Ксиленоловый оранжевый	1 – 2	Красно-фиолетовая – желтая
	Пирокатехиновый фиолетовый	2 – 3	Синяя – желтая
	Сульфосалициловая кислота	1,5 – 3	Фиолетовая – желтая
	Тайрон	2 – 3	Синяя – желтая