

Комплексометрическое титрование

- Основы метода
- Кривые титрования
- Разновидности

Пискунова Марина Сергеевна
заведующий кафедрой общей химии ФГБОУ ВО
«ПИМУ» Минздрава России, к.х.н., доцент



Основан на реакциях образования **комплексов (комплексометрия)**.

Также метод называют **комплексиметрическим** титрованием (**комплексиметрия**).

Применяют как **органические**,
так и **неорганические** титранты.

Существуют:

- **Меркуриметрия**
- **Цианометрия**
- **Фторометрия**
- **Комплексонометрия (хелатометрия)**

Наибольшее применение имеет **комплексонометрия**.

Широко известна и **меркуриметрия**.

МЕРКУРИМЕТРИЯ

Основана на образовании устойчивых растворимых соединений ртути (II) HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, которые в растворе существуют в форме комплексных соединений.



Титрант – стандартный р-р $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$.

Стандартизацию проводят по станд. р-ру NaCl или NH_4SCN .

Используют для определения Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- .

Образуются устойчивые комплексы:



или



в тэ:



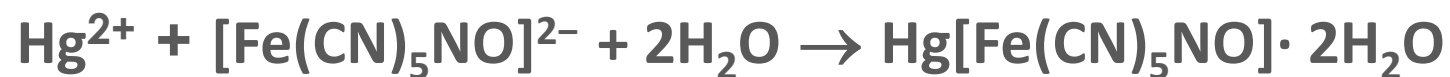
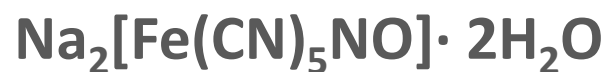
красн.ос.

КТТ определяют либо по изменению **окраски индикатора**, либо по появлению **осадка**.

ИНДИКАТОРЫ

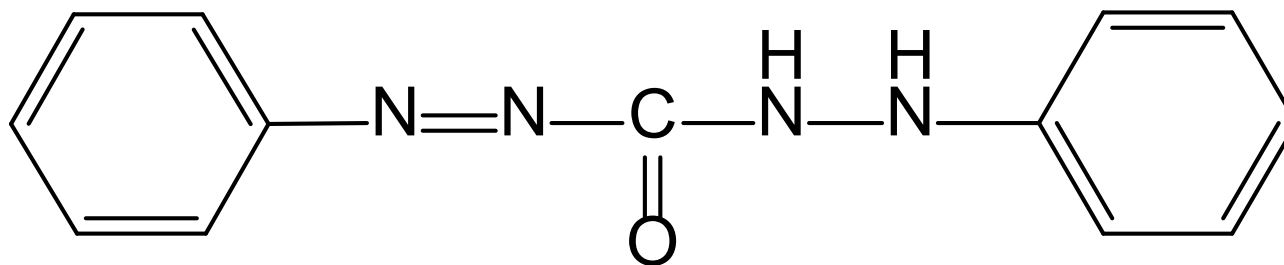


Нитропруссид натрия



белый ос.

Дифенилкарбазон



Образует с ионами Hg^{2+} в КТТ **сине-фиолетовые комплексы.**



Органические титранты
распространены шире.

Среди них наиболее известны
комплексоны.

Комплексоны – чаще всего
многоосновные аминополикарбоновые
кислоты и их соли.

Это полидентатные хелатообразующие лиганды.

Они образуют со многими катионами металлов растворимые комплексы –
комплексонаты.

Метод титрования с использованием комплексонов называется
комплексометрическим титрованием.



Комплексоны взаимодействуют со многими **катионами** металлов.

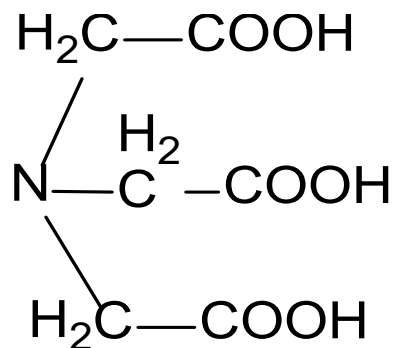
Поэтому по селективности метод **уступает** другим титрантам.

Но высокая прочность образуемых комплексов и большая скорость взаимодействия почти со всеми ионами металлов послужили причиной широкого распространения комплексонов.

Преимуществом является и образование комплексов в соотношении 1:1 и отсутствие ступенчатого комплексообразования.

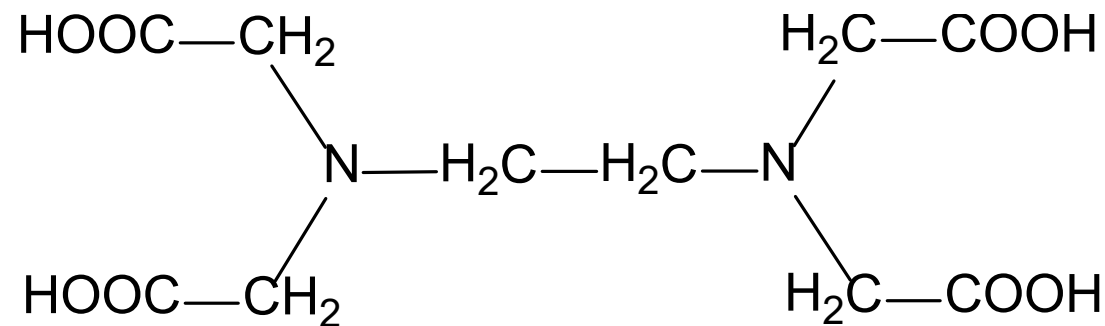


Известно большое число комплексов. Наиболее распространены:



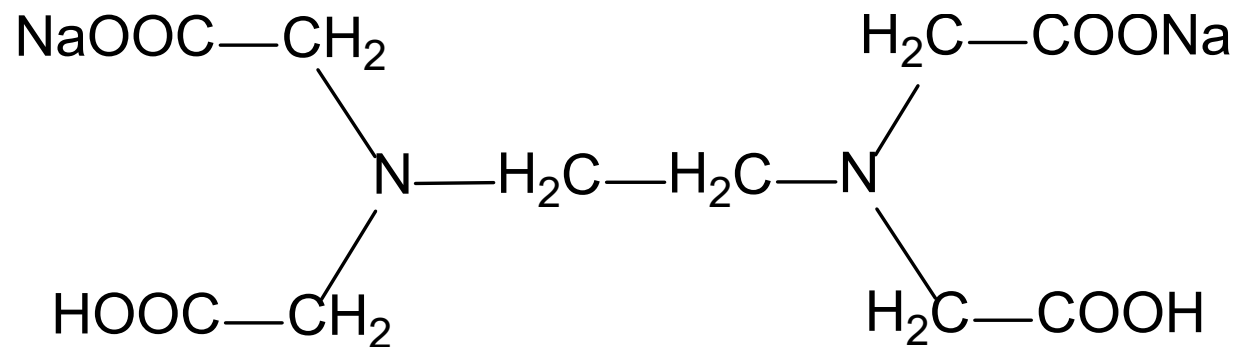
комплексон I (H₃Y)

нитрилотриуксусная кислота



комплексон II (H₄Y)

этилендиаминтетрауксусная к-та

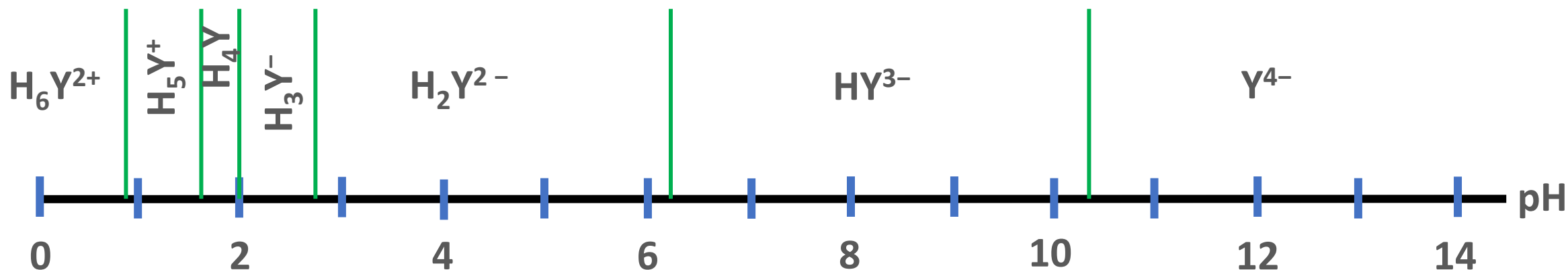
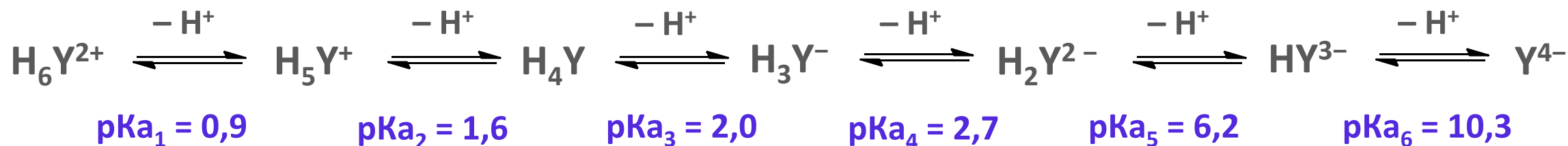
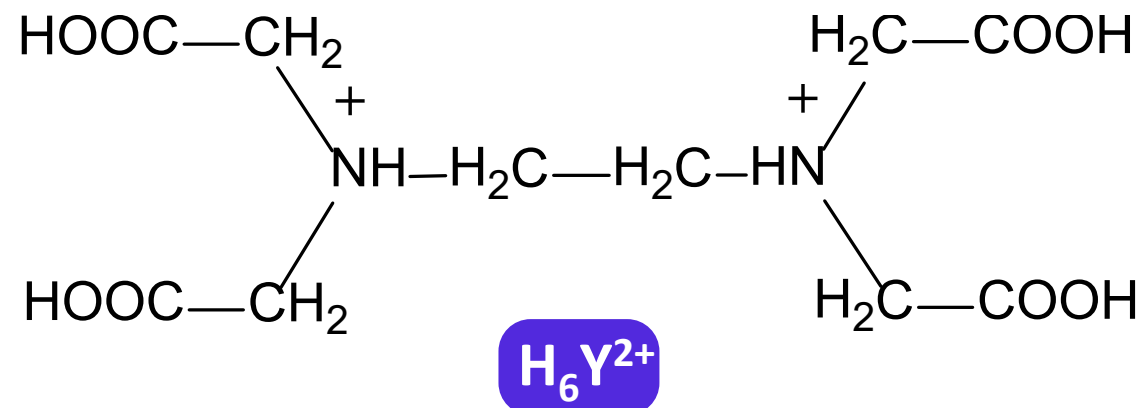
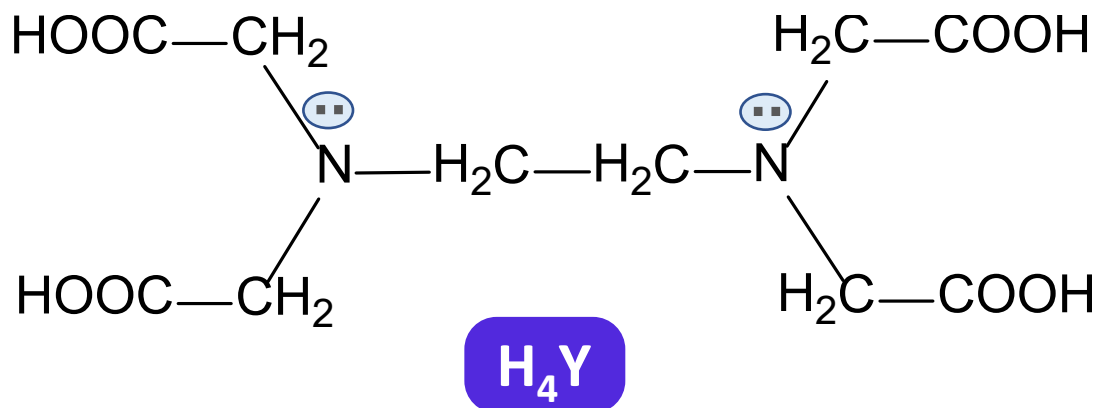


ЭДТА

комплексон III (Na₂H₂Y)

динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной к-ты. Трилон Б

Равновесия в водных растворах ЭДТА





В комплексах с ЭДТА часть связей носит **ионный** характер, а часть - **донорно-акцепторный**.

Устойчивость комплексов ионов металлов с ЭДТА различна.

Она характеризуется **константой устойчивости** комплексов.

Схематично реакция образования комплексов выглядит так:



В выражениях для $K_{\text{уст}}$ реакционной формой считают Y^{4-} , а не H_2Y^{2-} .

Величины $\lg K_{\text{уст}}$ некоторых комплексов сведены в таблицу.

ион	Fe^{3+}	Ni^{2+}	Mg^{2+}	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Cr^{3+}	Al^{3+}
$\lg K_{\text{уст}}$	25,1	18,6	8,7	7,8	10,7	23	16,1



Величина $K_{уст}$ зависит от природы катиона металла, его заряда, состава комплекса и его строения, pH и температуры.

Щелочные металлы образуют малостойкие **эдтеаты**.

Катионы металлов, образующих очень стойкие комплексы, можно титровать в **кислой** среде.

Менее стойкие определяют в **щелочной** среде.

В титриметрии используют не саму ЭДТА, а её **динатриевую соль (трилон Б)**.



Его тоже часто называют ЭДТА.

Трилон Б можно получить в очень чистом виде.

В кристаллическом виде отвечает формуле $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

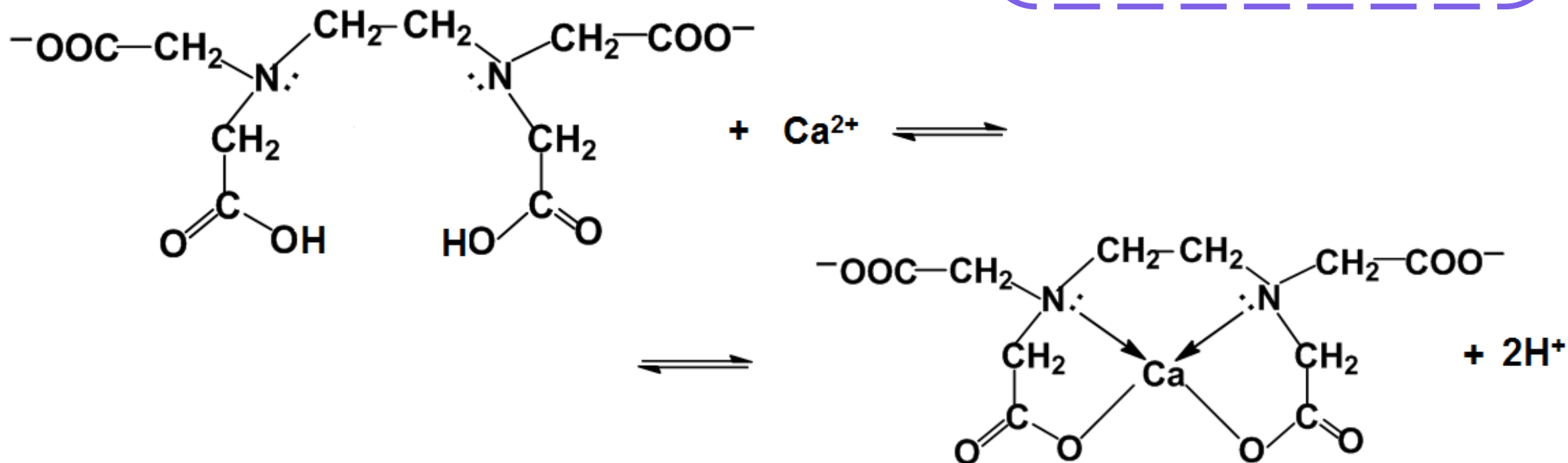
Его можно использовать как исходное вещество.

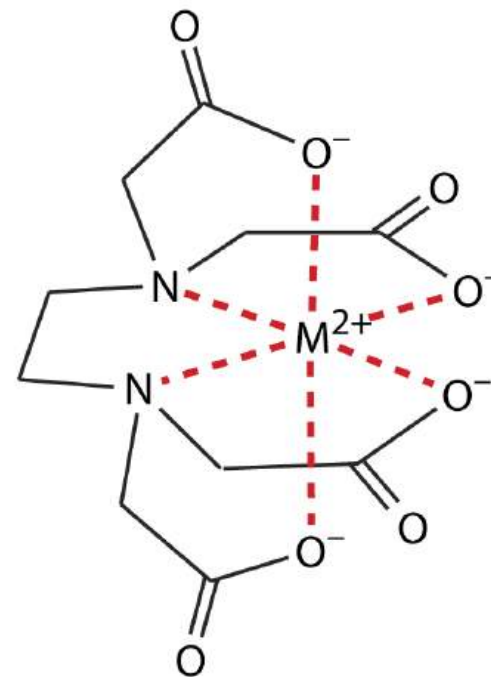
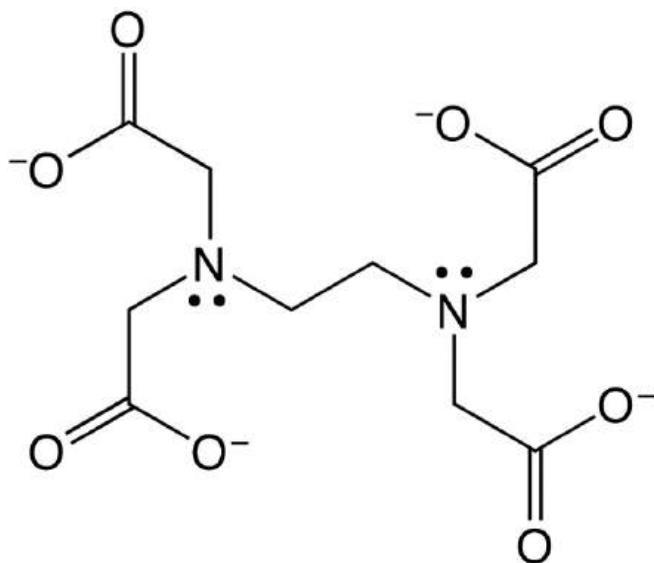
Или стандартизовать по станд. р-рам солей цинка, магния или кальция.

Сущность метода комплексонометрии основана на взаимодействии различных катионов металлов с трилоном Б.



Считается, что в растворе доминирует форма H_2Y^{2-} .





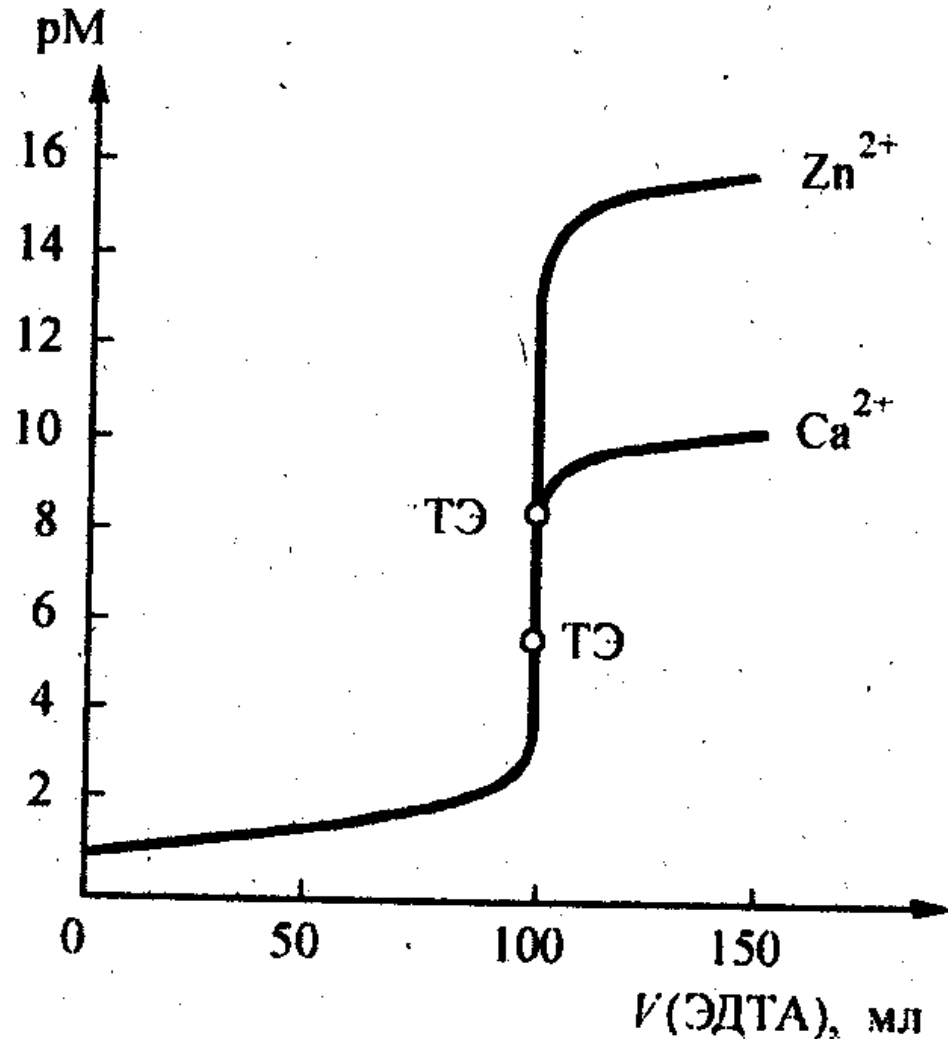
На устойчивость комплексов заметно влияют и другие электролиты.

Обычно устойчивость комплексов **падает** в присутствии очень больших концентраций **нейтральных солей** и при **изменении pH**.

Основной проблемой комплексометрического титрования является **подбор индикатора**.

Он осуществляется с помощью **кривых титрования**.

Кривые титрования строят в координатах $pMe = f(V_T)$ или $pMe = f(f)$.



На форму кривой титрования сильно влияет концентрация реагентов, $K_{уст}$ и pH .

Чем больше $K_{уст}$, тем **больше** скачок титрования.

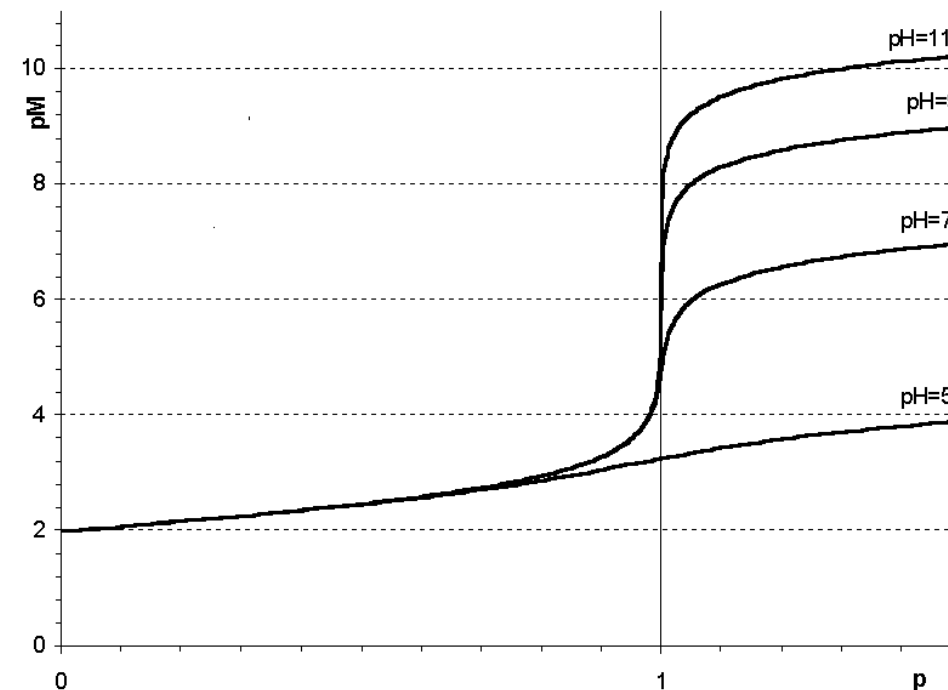
$$lgK_{уст} (Ca^{2+}) = 10,7$$

$$lgK_{уст} (Zn^{2+}) = 16,3$$

Чем **больше** концентрация реагентов, тем **больше** скачок титрования.

Кривая титрования соли кальция р-ром трилона Б при различных рН

Чем больше рН, тем больше $K_{уст}$.
Тем больше скачок титрования.



При соответствующем выборе условий комплексометрического титрования можно в одном растворе определить до **5-ти** катионов металлов.

Такое определение возможно, если константы устойчивости комплексов различаются на **4-5 порядков**.

Тогда на кривой титрования наблюдается соответствующее число скачков.

Индикаторы комплексонометрии



Применяют **металлохромные** индикаторы, образующие с ионом металла менее прочные комплексы, чем титрант, и отличающиеся по цвету от цвета свободного индикатора.

Металлоиндикаторы делят на **две** группы.

К первой группе относят индикаторы, которые сами **не имеют** окраски, но образуют с ионами металла **окрашенные комплексы**.

Например

Определение Fe^{3+} проводят в присутствии **салициловой** (или сульфосалициловой) кислоты.

(комплексы **красного** цвета)

Ко второй группе относят органические соединения, содержащие в своих молекулах хромофорные группы. Т.е. они **сами окрашены**.



И они образуют **окрашенные** внутрикомплексные соединения, отличающиеся по цвету от самих индикаторов.

Эти индикаторы называют **металлохромными**.

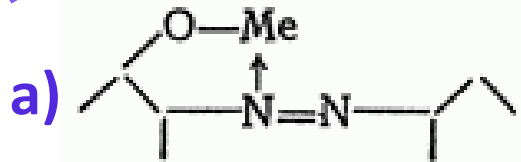
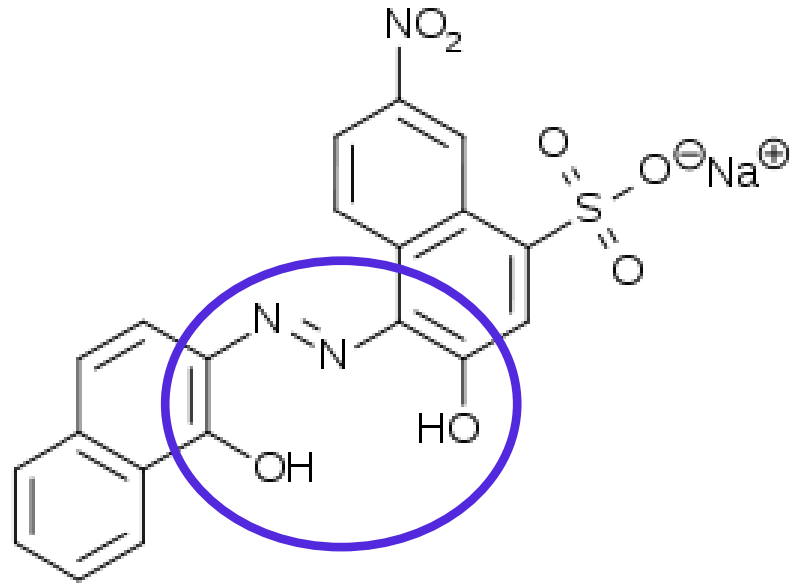
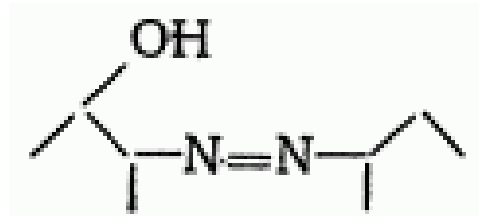
Иногда их делят на три типа:

- 1) содержащие **азогруппу $-N=N-$**
(эриохромовый черный Т, арсеназо III и др.)
- 2) класс **трифенилметановых красителей**
(ксиленоловый оранжевый, пирокатехиновый фиолетовый, метилтимоловый синий и др.)
- 3) прочие
(мурексид, дитизон, ализарин и др.)

Кислотный хромовый черный специальный



Эриохромовый черный Т



b) в ТЭ

c) цвет свободного индикатора

a)



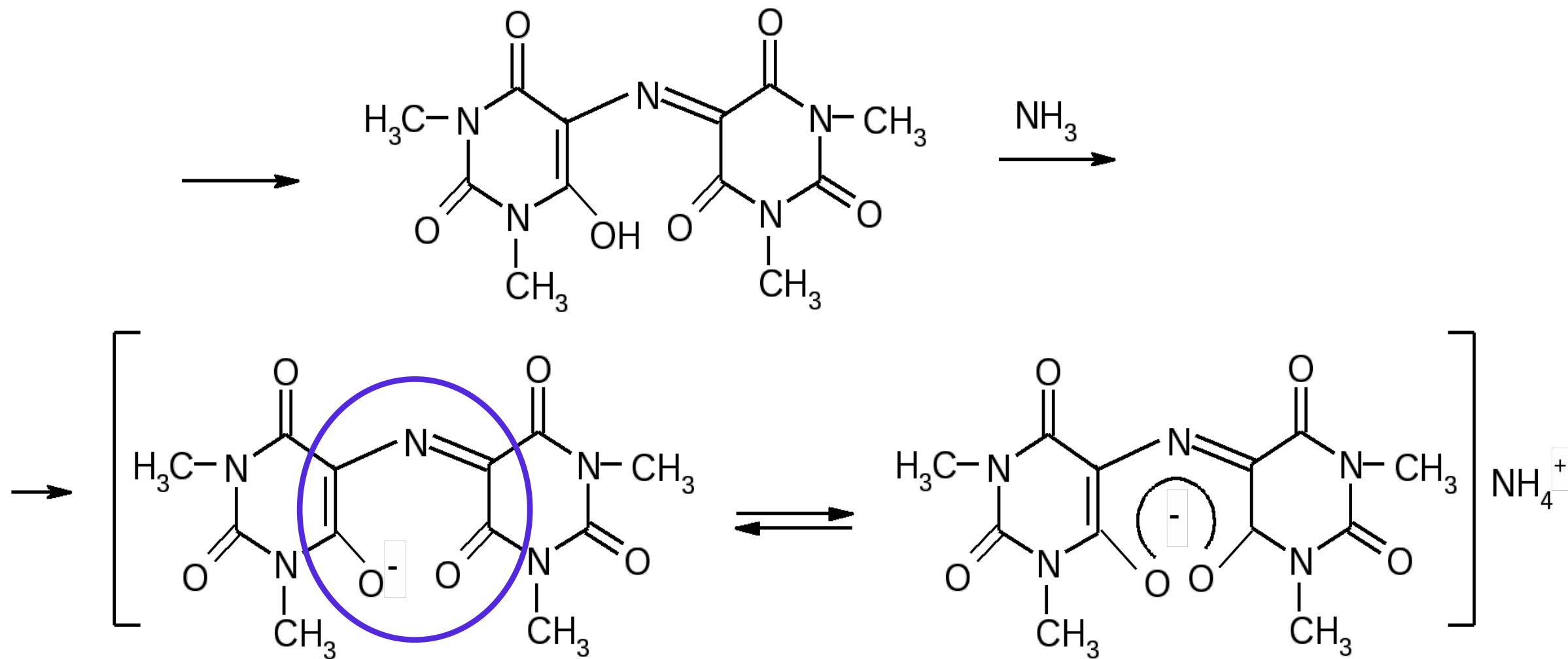
b)



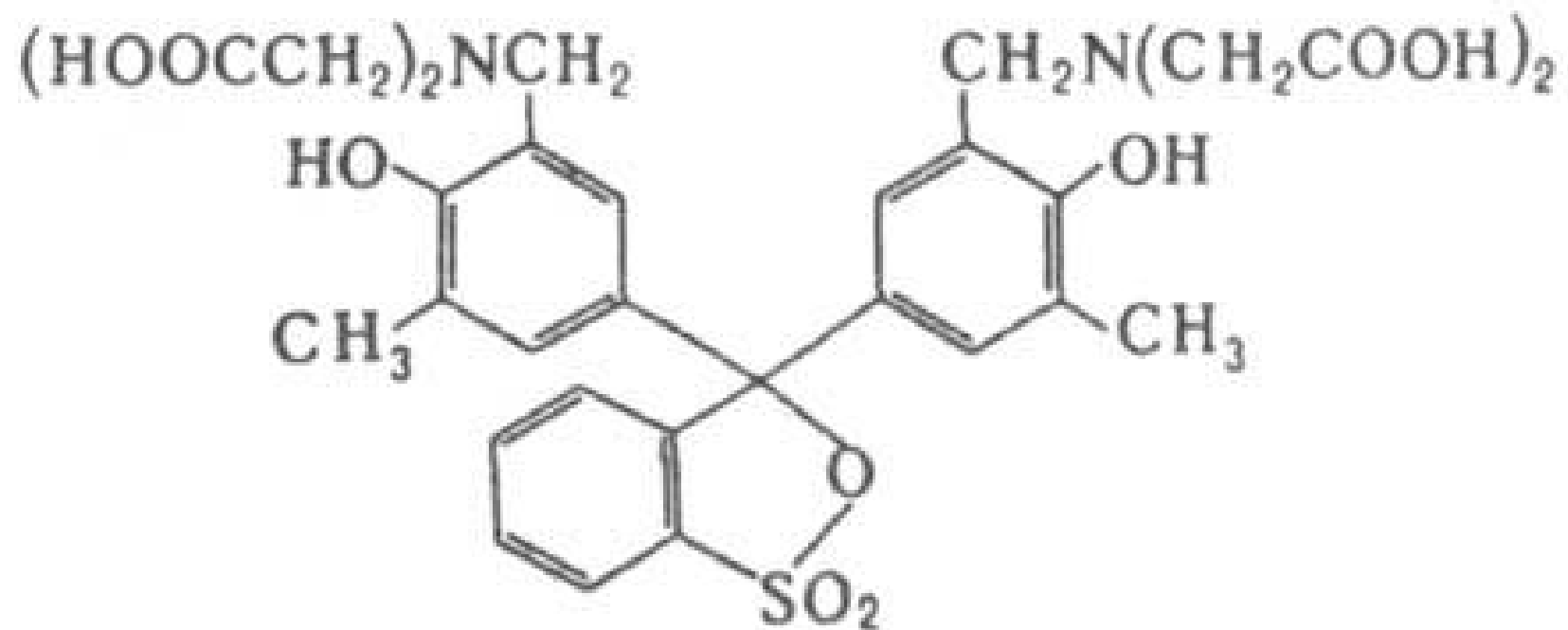
c)



Мурексид



Ксиленоловый оранжевый





Комплексометрическое титрование

- Основы метода
- Кривые титрования
- Разновидности

ОСТАЛИСЬ ВОПРОСЫ?