

Тема «Методы комплексонометрии»

План

1. Общая характеристика метода комплексонометрии.
2. Индикаторы.
2. Титрование солей металлов. Влияние кислотности растворов (рН).
Буферные растворы.
3. Использование метода при анализе лекарственных веществ.

Комплексометрическое титрование – группа титриметрических методов анализа, основанных на реакциях образования растворимых комплексных соединений.

Состоит из Меркуриметрического титрования и Комплексонометрического титрования.

Меркуриметрическое титрование – титриметрический метод анализа, основанный на образовании растворимых комплексных соединений ртути (II).

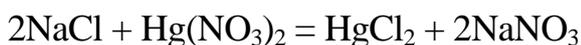
Титрантом является $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 0.1 М (0.1 моль/л).

Растворы готовят приблизительно требуемой концентрации, т. к. нитрат ртути (II) является кристаллогидратом, притягивает воду и рассыпается на воздухе.

Установочным веществом является NaCl , KCl 0.1 М (0.1 моль/л) $f = 1/2$

Требуемое количество отвешивают на весах. Помещают в колбу на 1000 мл и доводят водой до метки. К сухой соли добавляют 2 мл концентрированной азотной кислоты для подавления гидролиза соли ртути.

Установка титра. 5 мл стандартного раствора NaCl 0.1 моль/л помещают в колбу для титрования, прибавляют 1-2 капли азотной кислоты, индикатор – дифенилкарбазон и титруют приготовленным раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ до сине-фиолетового окрашивания.

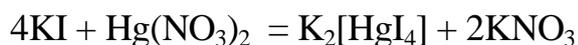


Способ титрования – прямой.

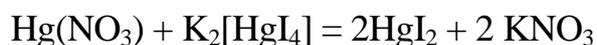
В точке эквивалентности избыточная капля титранта вступает в реакцию с индикатором и даст сине-фиолетовое окрашивание за счет образования комплексных соединений.

Данный метод применяется для количественного определения хлоридов, бромидов и йодидов.

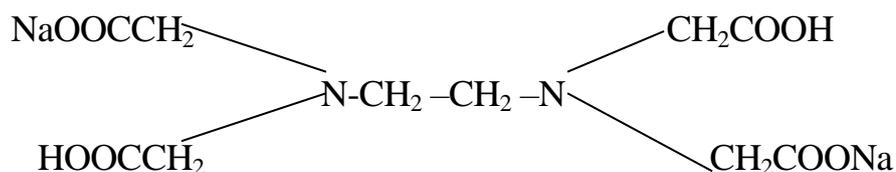
При определении йодидов, индикатор не применяется, титрование ведут в нейтральной среде до появления красного окрашивания.



В точке эквивалентности избыточная капля титранта разрушает комплексное соединение.

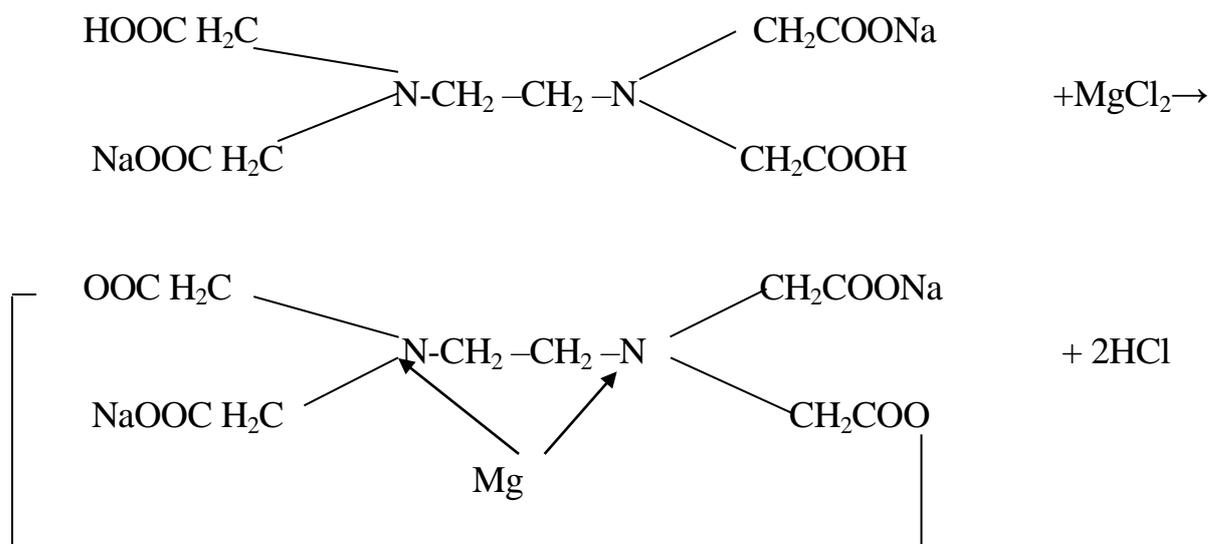


Комплексонометрический метод основан на реакции комплексообразования катионов металлов с комплексоном. При этом образуются очень прочные, хорошо растворимые в воде внутрикомплексные соединения (комплексонаты). Метод отличается быстротой и высокой точностью. В качестве титрантов используются производные полиаминокарбоновых кислот. Этиленди-аминтетрауксусная кислота (ЭДТА) – комплексон II – является слабой четырехосновной кислотой, недостаточно хорошо растворимой в воде. Поэтому в качестве титранта применяют динатриевую соль этилен-диаминтетрауксусной кислоты, которую называют комплексоном III, или трилоном Б. Состав трилона Б отвечает формуле



Комплексон III, как и другие комплексоны, образует прочные растворимые внутрикомплексные соли со многими металлами. При этом

металл замещает атомы водорода карбоксильных групп $-\text{COOH}$, а с атомами азота связывается координационной связью.



Из уравнения реакции видно, что эквивалент соли многовалентного металла всегда равен половине молярной массы, так как в ходе реакции вытесняется два иона водорода. Поэтому и эквивалент трилона Б равен также половине его молярной массы.

Лигандами в комплексе III являются атомы азота. Атом комплексообразователя оказывается внутри молекулы комплексона. Поэтому подобные соединения называются внутриккомплексными. Наиболее ценным свойством комплексона III является его способность давать внутриккомплексные соли даже с ионами щелочноземельных металлов: магнием, кальцием и барием, которые почти невозможно перевести в комплексные соединения другими средствами.

Титрование катионов раствором комплексона проводится при соблюдении ряда условий:

1. Отсутствие побочных реакций с ионами титруемого металла.
2. Контрастный переход окраски индикатора.
3. Строго определенное значение pH титруемого раствора. Это условие является главным.

При взаимодействии с комплексом III ионы металла вытесняют ионы водорода, поэтому концентрация водородных ионов в процессе титрования

возрастает. Равновесие реакции сдвигается в сторону образования исходного продукта, реакция между комплексоном III и металлом не проходит до конца и титрование не может быть закончено. Для связывания ионов H^+ перед началом титрования в титруемый раствор добавляют буферную смесь (20% раствор хлорида аммония, 20% гидроксид аммония по 100 мл и доводят до 1 л водой).

Для титрования многих катионов (Ca^{2+} и др.) применяют буферную смесь $NH_4OH + NH_4Cl$ (рН 8-10). Однако значение рН раствора не должно быть выше 10, так как в этом случае выпадает осадок гидроксида металла. Оптимальная величина рН для определения Mg^{2+} и Ca^{2+} около 9.0. Титрование некоторых катионов проводят, применяя буферную смесь $CH_3COOH + CH_3COONa$ (рН~6).

Комплексометрические индикаторы реагируют на изменение концентрации определяемых ионов металла. Различают две группы индикаторов: специфические и металлохромные.

Специфические индикаторы реагируют только с определенным металлом. Так, ионы Fe^{3+} можно титровать комплексоном III при рН 2.0, используя в качестве индикаторов реактивы, дающие окрашенные соединения с Fe^{3+} , например роданид калия или аммония, салицилат натрия.

Металлохромные индикаторы (металлоиндикаторы) – органические вещества, чаще всего сами окрашенные, образуют окрашенные соединения с ионами различных металлов. Остановимся на индикаторах второй группы, так как они имеют самое широкое применение.

Металлоиндикаторы при определенном значении рН имеют ту или иную окраску. Со многими металлами они образуют комплексные соединения, окрашенные в другой цвет.

Металлоиндикатор, добавляемый в титруемый раствор, образует соединение с металлом и титруемый раствор становится окрашенным в определенный цвет. При титровании определяемых катионов раствором комплексона в точке эквивалентности полностью разрушается соединение

катиона с индикатором, так как весь катион соединяется с комплексом. Так как свободный металлоиндикатор окрашен в другой цвет, в точке конца титрования меняется окраска раствора. Соединения индикатора, образуемые с определяемыми ионами, должны быть менее прочными, чем комплексы металла с комплексом III. Это основное условие для применения металлоиндикаторов.

Наиболее часто используют индикатор эриохром черный Т (называемый также хромоген черный специальный Е1-00) при рН 8.0-10.0 с аммиачной буферной смесью. В этом интервале рН раствор самого индикатора имеет синий цвет с зеленым оттенком, а со многими металлами (Mg, Cu, Zn, Al и др.) образует комплексы винно-красного цвета. При титровании с этим индикатором в точке эквивалентности происходит переход окраски из винно-красной в синюю с зеленым оттенком. Недостатком этого индикатора является нестойкость его раствора при хранении, раствор пригоден не более 10 суток

Широкое распространение находит также индикатор хромоген темно-синий. Этот индикатор окрашен при рН 8.0-10.0 в синий цвет, а его комплексы с ионами некоторых металлов (Ca) – в розовый цвет. Растворы этого индикатора достаточно устойчивы и могут храниться более месяца.

Известен также индикатор мурексид (аммонийная соль пурпуровой кислоты). Этот индикатор плохо растворим в воде и раствор его неустойчив, поэтому для работы применяют сухую смесь мурексида с хлоридом натрия в соотношении 1:100. В конце титрования окраска из красной становится фиолетовой. Комплексометрическим методом могут быть определены как индивидуальные вещества – соли металлов (катионы и анионы), так и смеси веществ (солей).

Комплексометрический метод находит широкое применение при самых различных аналитических определениях. В гигиенических исследованиях с помощью трилона Б определяют общую жесткость воды, содержание в воде кальция и магния. При анализе фармацевтических

препаратов, содержащих соли магния, кальция, цинка и железа, также применяют этот метод.

Приготовление аммонийной буферной смеси. Смешивают 100 мл 20% раствора NH_4Cl с 100 мл 20% раствора NH_4OH и разбавляют смесь дистиллированной водой до 1 мл.

Приготовление индикаторов:

а) 0.5 г эриохрома черного Т растворяют в 10 мл аммонийной буферной смеси и доводят объем раствора этиловым спиртом до 100 мл. Раствор пригоден не более 10 суток;

б) 0.5 г хромогена темно-синего растворяют в 10 мл аммонийной буферной смеси и доводят объем раствора водой до 100 мл. Раствор пригоден 30-40 суток.

Приготовление 0.05 моль/л раствора комплексоната III (трилона Б).

Трилон Б отвечает требованиям, предъявляемым к исходным веществам, поэтому небольшие количества его можно приготовить по точной навеске. Раствор готовят так же, как любой точный раствор.

Если раствор трилона Б готовят примерно нужной концентрации, то титр раствора устанавливают титриметрически. В качестве исходного вещества можно употреблять сульфат магния $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Рассчитывают титр трилона Б по тому металлу, который собираются определять.

Определение кальция. Примером комплексонометрического анализа может служить определение кальция в его соли. Навеску соли $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, взятую на аналитических весах (примерно 500 мг), количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют в дистиллированной воде, доводят раствор до метки и перемешивают. В коническую колбу переносят пипеткой 10 мл полученного раствора, разбавляют дистиллированной водой до объема 70-80 мл, добавляют 5 мл аммиачной буферной смеси и 5 капель индикатора. Полученную смесь титруют раствором трилона Б до перехода винно-красной окраски в синюю, если в качестве индикатора был взят эриохром черный. Перед концом титрования раствор трилона надо прибавлять

осторожно, по одной капле. В конце титрования красноватый оттенок должен совершенно исчезнуть. Раствор станет синим с зеленым оттенком. Если берется индикатор хромоген темно-синий, то розовая окраска раствора переходит в синюю. Появление сиреневой окраски указывает на приближение точки эквивалентности. Когда раствор станет сиреневым, трилон Б надо прибавлять осторожно. В точке эквивалентности сиреневый оттенок исчезнет и раствор станет чистого синего цвета. При применении любого из этих индикаторов первую порцию оттитрованного раствора полезно оставить в качестве «свидетеля».