

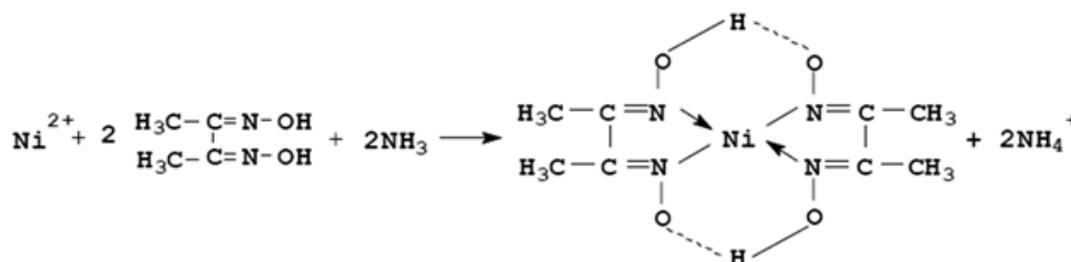
Применение комплексообразования в анализе

Ни один из типов химических реакций не используется в аналитической химии так широко, как комплексообразование. Уникальные свойства комплексных соединений – устойчивость, интенсивная окраска, малая растворимость, летучесть и др. – используют для получения информации о качественном и количественном составе пробы, они лежат в основе многих химических и физических методов анализа. Рассмотрим конкретные примеры применения реакций комплексообразования в аналитической химии.

1. Для чувствительного и избирательного обнаружения ионов в растворе. Комплексные соединения широко используют для качественного обнаружения многих катионов и анионов в растворе. Почти для всех ионов имеются чувствительные реагенты, образующие с ионами соединения, имеющие характерные особенности. Например, кроваво-красное окрашивание имеет комплексное соединение Fe^{3+} с роданид-анионом – $[\text{Fe}(\text{NCS})_n]^{3-n}$, а ионы меди в аммиачном растворе дают комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ - яркого сине-фиолетового цвета.



2. Для обнаружения ионов путем перевода их в малорастворимые окрашенные соединения. Например, ионы никеля образуют характерное красновато-розовое комплексное соединение с диметилглиоксимом.



Ионы кобальта образуют с ионами роданида ртути нерастворимое комплексное соединение $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ синего цвета. Характерное окрашивание имеют малорастворимые гексацианоферратные комплексы меди и железа: $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – красно-бурый осадок, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – темно-синий осадок (берлинская лазурь).

3. Для увеличения избирательности аналитических реакций.

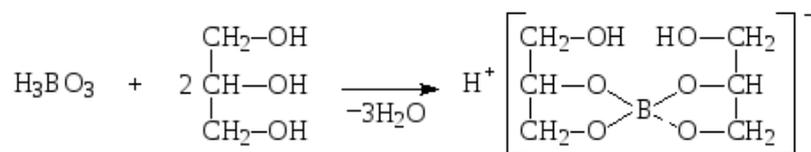
Большое практическое значение в анализе имеет прием связывания мешающих ионов (Fe^{3+} , Cu^{2+} и др.) в прочные комплексы – так называемое **маскирование**. Процесс маскирования в общем случае можно определить как способ понижения равновесной концентрации мешающего компонента ниже предела его обнаружения. Чаще всего маскирующими реагентами бывают комплексообразователи. В случае с выпадением осадка, анализ продолжают без отделения осадка (отделение осадка это разделение). Этот прием дает возможность обнаруживать многие ионы дробным путем. Например, Fe^{3+} образует достаточно прочные бесцветные фторидные и фосфатные комплексы: $[\text{FeF}_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$. Эти комплексы не дают качественных реакций на присутствие ионов железа, например, с роданид-анионом.

При обнаружении Cu^{2+} -ионов в присутствии ионов Cd^{2+} применяют цианид калия. В результате получают комплексы $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ и $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$. Концентрация Cu^{2+} -ионов в растворе сильно понижается, так как комплекс $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ более прочный, чем $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$, и при действии сероводорода выпадает желтый осадок сульфида кадмия.

При прибавлении глицерина к раствору смеси ионов IV и V аналитических групп образуются комплексы с Cu^{2+} -, V^{3+} -, Pb^{2+} -ионами, которые легко разлагаются щелочами. В этих условиях Cd^{2+} -ионы не образуют комплекса с глицерином.

4. Для изменения кислотно-основных равновесий. В результате комплексообразования изменяются кислотно-основные свойства соединений. Например, при связывании анионов слабой кислоты в комплекс ослабляется связь их с H^+ -ионами и образуется более сильная кислота, чем исходная. Так, в присутствии глицерина, глюкозы и других веществ усиливаются кислотные свойства борной кислоты. При титровании смеси соляной и борной кислот ($K_{\text{HЗВОЗ}} = 6 \cdot 10^{-10}$) даже в присутствии ничтожных количеств соляной кислоты борная будет находиться в недиссоциированном состоянии. Поэтому при

титровании этой смеси щелочью будет полностью оттитрована только соляная кислота. Борную кислоту непосредственно оттитровать нельзя. Для определения борной кислоты, используют ее способность вступать в реакции комплексообразования с многоатомными спиртами с образованием комплексных кислот с большими константами кислотности. Например, борная кислота, реагируя с глицерином, дает комплексную (борноглицериновую) кислоту ($K_a = 2 \cdot 10^{-6}$). На практике после оттитровывания сильной кислоты добавляют многоатомный спирт и оттитровывают борную кислоту. Кривая титрования имеет два скачка и две точки эквивалентности.



Фторид-ионы образуют прочный комплекс с ионами Al^{3+} - $[\text{AlF}_6]^{3-}$ и тем самым препятствуют образованию в растворе гидроксида алюминия. Это приводит к уменьшению гидролиза солей алюминия, а, следовательно, к уменьшению изменения кислотности или щелочности среды.

5. Для изменения окислительно-восстановительных равновесий. С помощью комплексообразования можно изменять окислительно-восстановительные свойства соединений, входящих в комплекс. Этим приемом часто пользуются в анализе неорганических веществ. Например, химическая активность окислителя Fe^{3+} -ионов уменьшается вследствие понижения его концентрации в растворе при связывании фторид-анионом до образования комплекса $[\text{FeF}_6]^{3-}$. В присутствии фторида Fe^{3+} -ионы теряют способность окислять I^- до I_2 .

6. Для растворения труднорастворимых веществ. Комплексообразование дает возможность перевести некоторые малорастворимые соединения в раствор, что часто используется в аналитической практике, особенно, при пробоподготовке. Например, хлорид

серебра легко может быть растворен при действии аммиака: $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$. Затем комплекс разрушают и проводят обнаружение Ag^+ .

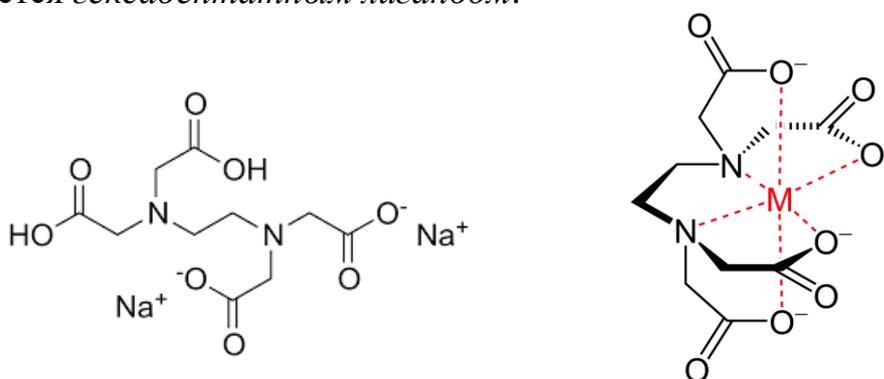
Отметим, что процессы, описанные в пунктах 4, 5 и 6 могут быть использованы и для разделения ионов.

7. Комплексометрическое титрование

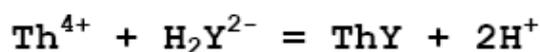
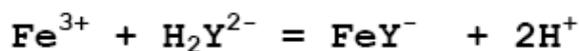
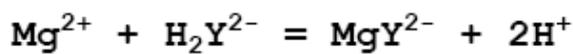
В основу метода положена реакция образования комплексов ионов металлов с комплексонами. Среди комплексных соединений особую группу составляют комплексы различных катионов с органическими полидентатными лигандами, способными заполнить всю координационную сферу иона металла (хелатообразующие реагенты – комплексоны). Именно они нашли наибольшее применение в титриметрических методах в качестве титрантов, так как применение комплексонов исключает процессы ступенчатого комплексообразования.

Среди многочисленных комплексонов для комплексометрического титрования самое широкое применение нашли аминополикарбоновые кислоты и их соли. Хотя число различных комплексонов в настоящее время составляет не одну сотню, под термином «комплексометрия» или «хелатометрия», обычно имеют в виду реакции титрования солями этилендиаминтетрауксусной кислоты. Чаще всего используют раствор ее двух замещенной натриевой соли $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (комплексон III), широко известной под торговым названием трилон Б. Четырехзарядный анион этилендиаминтетрауксусной кислоты принято обозначать Y^{4-} или ЭДТА. Использование в качестве титранта ЭДТА предпочтительнее, т.к. соль легко растворяется в воде.

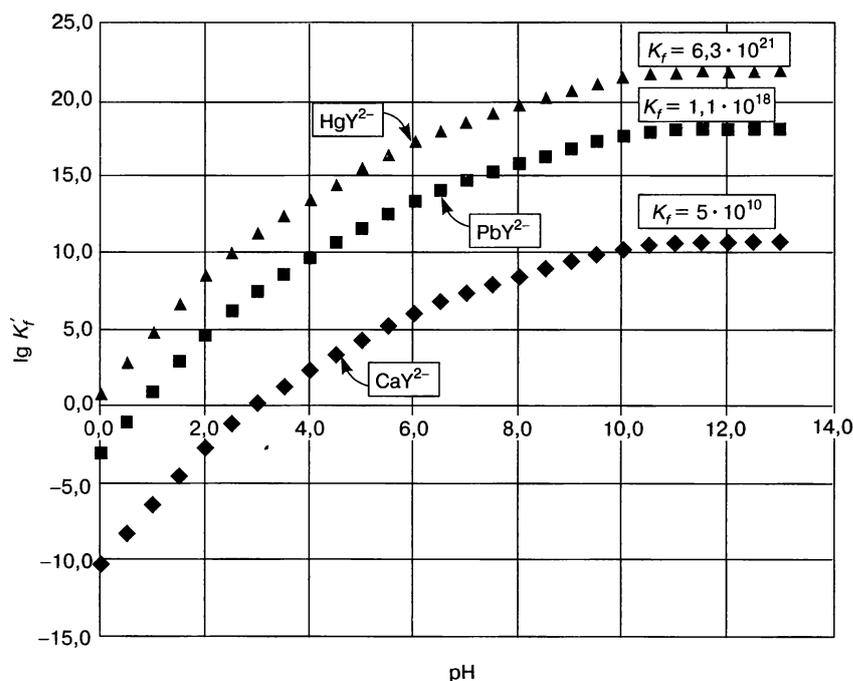
Этилендиаминтетрауксусная кислота, имея четыре донорные группы с кислородными атомами ($-\text{CH}_2\text{COOH}$) и две донорные группы с атомами азота ($-\text{NH}_2$), является *гексадентатным лигандом*.



Высокая координационная емкость определяет наиболее ценное свойство ЭДТА – способность образовывать комплексы с катионами металлов с соотношением металл : лиганд, равным 1 : 1 независимо от заряда катиона. При взаимодействии ионов металлов с ЭДТА проходят реакции:



Как видим на схеме, независимо от заряда катиона в реакции комплексообразования принимает участие один анион и происходит выделение двух ионов водорода. Образование в результате реакции титрования только соединения состава 1:1 и отсутствие в условиях титрования продуктов ступенчатого комплексообразования являются существенным достоинством комплексонометрии, упрощая расчеты компонентов. Молярные массы эквивалента титранта и определяемого катиона равны их молярным массам. Как видно из уравнений реакций, степень протекания реакции зависит от pH раствора и константы устойчивости комплексов. На рисунке 1 показаны зависимости от pH констант устойчивости комплексов трех металлов с ЭДТА.



Ион кальция образует комплекс, недостаточно устойчивый для того, чтобы этот металл можно было оттитровать в кислой среде ($\beta < 1$). В то же время комплекс ртути более устойчив, и ртуть может быть оттитрована в кислой среде.

Влияние кислотности раствора особенно заметно при титровании катионов, образующих сравнительно малоустойчивые комплексы (Mg^{2+} , Ca^{2+} и др.): их можно оттитровать лишь в щелочной среде (рис. 2). Многие катионы титруются в аммиачном буферном растворе (Zn^{2+} , Cd^{2+}). Катионы, образующие очень устойчивые комплексы, как, например, Fe^{3+} , могут быть оттитрованы в довольно кислом растворе.

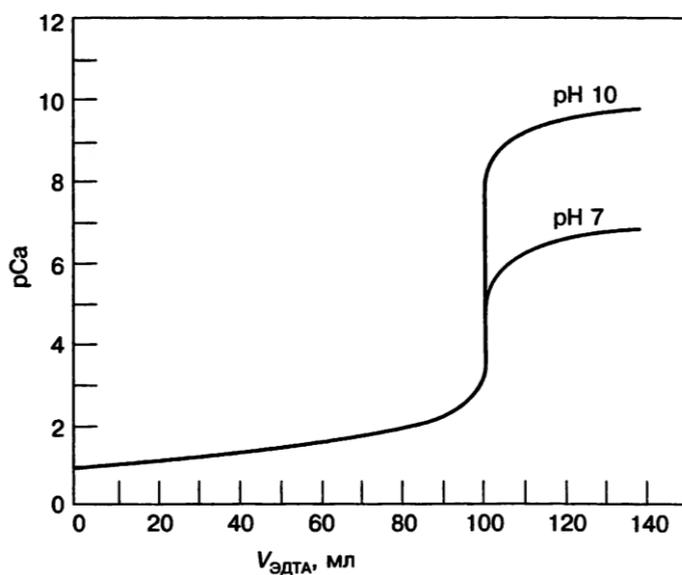


Рис. 2. Кривые титрования 100 мл 0.1 М раствора Ca^{2+} 0.1 М раствором $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ при рН 7 и 10

Зависимость степени протекания реакций комплексообразования с комплексонами от рН раствора учитывают, проводя расчет условной (кажущейся) константы устойчивости, описывающей равновесие для определенного значения рН, по формуле $\lg\beta'_{\text{MY}} = \lg\beta_{\text{MY}} - \lg\alpha_{\text{Y}}$. Еще следует учитывать и побочную реакцию комплексообразования с присутствующим в растворе другим лигандом (например, NH_3), то $\lg\beta'_{\text{MY}} = \lg\beta_{\text{MY}} - \lg\alpha_{\text{Y}} - \lg\alpha_{\text{M}}$.

Основным рабочим раствором комплексонометрии является раствор $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Эта соль легко получается в чистом виде, хорошо растворима в воде, растворы устойчивы при хранении. В обычных условиях препарат содержит примерно 0.3% влаги, поэтому титрованные растворы ЭДТА можно готовить по точной навеске (с учетом 0.3% H_2O). Однако обычно его титр устанавливают по раствору соли цинка, полученному растворением точной навески металлического цинка в хлороводородной кислоте. Применяемые для титрования растворы ЭДТА обычно имеют концентрацию 0.01-0.05 моль/л и реже 0.1 моль/л.

В первых титриметрических методиках с применением ЭДТА для определения точки эквивалентности использовались обычные кислотно-основные индикаторы. К нейтральному раствору соли металла добавлялся избыток титрованного раствора $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ и выделившиеся ионы водорода оттитровывались щелочью. Вполне понятно, что такие методики могли быть применены к очень небольшому кругу металлов. Этот метод сохранил некоторое практическое значение до настоящего времени.

Бурное развитие комплексонометрии связано с открытием, так называемых *металлоиндикаторов*, - веществ, образующих с ионами металлов интенсивно окрашенные соединения. Примеры некоторых металлоиндикаторов приведены в таблице 1.

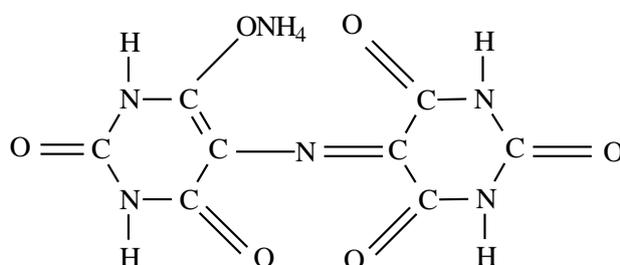
Таблица 1. Металлоиндикаторы для комплексонометрии

Ион металла	pH	Индикатор	Переход окраски
Mg ²⁺	10	эриохромовый черный Т	красная — голубая
Ca ²⁺	12	мурексид	розовая — фиолетовая
Zn ²⁺	10	эриохромовый черный Т	красная — голубая
Bi ³⁺	1	ксиленоловый оранжевый	красная — желтая
Fe ³⁺	2-3	тайрон	зеленовато-голубая — желтая

Положение области перехода окраски индикатора определяется величиной константы устойчивости его комплекса с ионом металла, подобно тому, как для кислотно-основных индикаторов – величиной константы кислотности. Для металлоиндикаторов границы pM' составляют $\lg K_{\text{Mинд}} \pm 1$.

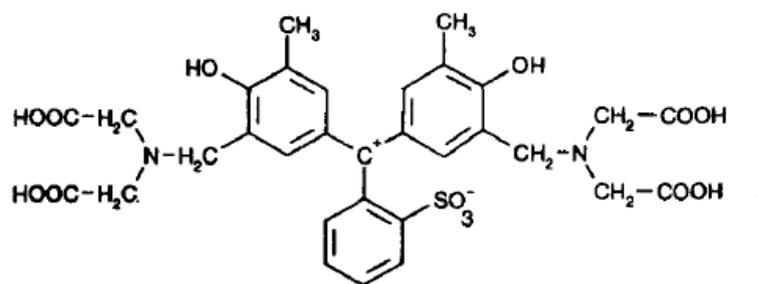
Первым индикатором этого типа был мурексид, открытие которого было основано на случайном наблюдении в лаборатории Шварценбаха. Было замечено, что, если после работы с урамилдиуксусной кислотой колбу мыли водопроводной водой, происходило резкое изменение окраски. Оказалось, что изменение окраски было вызвано реакцией ионов кальция, содержащихся в водопроводной воде, с мурексидом, который образовывался при окислении урамилдиуксусной кислоты кислородом воздуха.

Мурексид - аммонийная соль пурпуровой кислоты - изменяет свою окраску в зависимости от pH раствора и в присутствии некоторых катионов (красно-фиолетовый, фиолетовый, голубой). С ионами Ca²⁺ мурексид образует соединение красного цвета, с ионами Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ - желтого. Структурная формула индикатора:



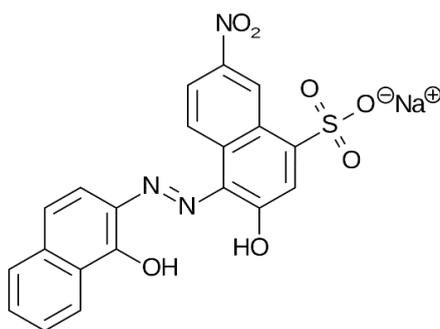
При комплексонометрическом определении с мурексидом, например, никеля, титрование в аммиачной среде ведут до изменения желтой окраски комплекса NiH₄Ind в фиолетово-голубую, присущую свободному индикатору

при этом рН. При титровании V_i с ксиленоловым оранжевым наблюдается переход окраски от красной до желтой.



ксиленоловый оранжевый

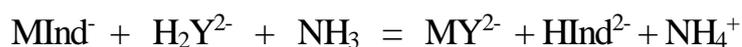
Одним из наиболее широко применяемых в комплексометрии индикаторов является эриохромовый черный Т, относящийся к азо-красителям и имеющий в молекуле хелатообразующие ОН-группы:



Окраска эриохромового черного Т зависит от рН раствора:

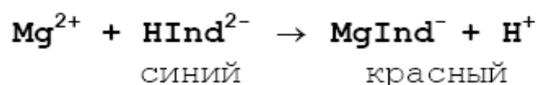
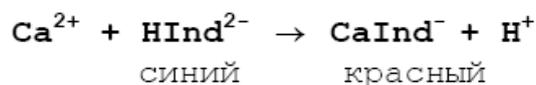
H_2Ind^- - винно-красный, $HInd^{2-}$ - голубой, Ind^{3-} - оранжевый.

Доминирующий в аммиачном растворе анион $HInd^{2-}$ взаимодействует с ионами металла, образуя окрашенное в красный или фиолетовый цвет соединение. При титровании катиона M^{2+} комплексоном в аммиачном буферном растворе в присутствии эриохромового черного Т вблизи точки эквивалентности процесс протекает по уравнению:



Определение жесткости воды было первым практически важным применением ЭДТА в аналитической химии. Жесткость воды характеризуют молярной концентрацией эквивалентов кальция и магния и выражают в ммоль/л. Содержание этих элементов определяют прямым титрованием

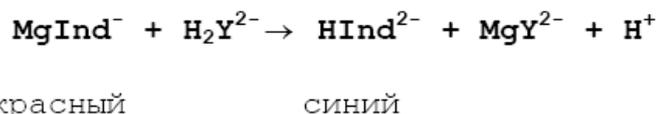
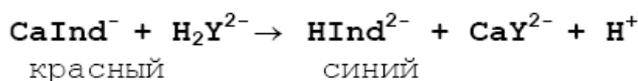
пробы воды в аммонийном буфере 0.01 М раствором ЭДТА в присутствии эриохромового черного Т как индикатора. При pH = 7-11 металлохромный индикатор образует с катионом окрашенные комплексные соединения.



$$\lg \beta(\text{CaInd}^{-}) = 5,4; \quad \lg \beta(\text{MgInd}^{-}) = 7,0;$$

$$\lg \beta(\text{CaY}^{2-}) = 10,70; \quad \lg \beta(\text{MgY}^{2-}) = 8,69$$

Учитывая, что ионы кальция и магния образуют более устойчивые комплексы с комплексоном III, чем соответствующие комплексы с индикатором, при титровании последние разрушаются. Появление чистой синей окраски свободного иона индикатора указывает на окончание реакции и, следовательно, конец титрования.



Способы комплексометрического титрования

Комплексометрическое титрование можно проводить методом прямого, обратного и вытеснительного титрования. Метод *прямого титрования* реализуют при определенном pH стандартным раствором ЭДТА. КТТ устанавливают с помощью индикаторов. Это наиболее распространенный способ, которым определяют более 30 элементов.

Обратное титрование часто используют в следующих случаях: катионы металла (Co, Al, Cr, Ni) очень медленно взаимодействуют с ЭДТА; для катиона металла невозможно подобрать подходящий индикатор; анализируемые соединения малорастворимы в воде, но хорошо растворяются в растворе ЭДТА. К анализируемому раствору прибавляют измеренный

объем ЭДТА, избыток которого оттитровывается стандартным раствором соли магния или цинка в присутствии индикатора эриохромового черного.

Вытеснительное титрование (титрование по замещению) основано на реакции, в которой определяемый ион металла вытесняет ион другого металла из его менее устойчивого комплекса с ЭДТА. Например:

$ZnY^{2-} + Ba^{2+} \rightleftharpoons BaY^{2-} + Zn^{2+}$ Высвободившиеся ионы цинка титруют затем стандартным раствором ЭДТА.

Комплексонометрическое титрование используется для определения практически всех катионов. Казалось бы, это приводит к тому, что метод перестает быть избирательным. Однако регулирование pH среды позволяет добиться селективности. Например, титрование в сильноокислой среде (pH \approx 1) позволяет определять ионы трехзарядных катионов без помех со стороны двухвалентных ионов. Кроме того, можно использовать маскирующие реагенты – вспомогательные соединения, избирательно связывающие мешающие катионы в прочные комплексы. Например, в присутствии цианид-ионов можно оттитровать Ca^{2+} и Mg^{2+} в присутствии ионов Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , образующих цианидные комплексы, более устойчивые, чем комплексы с ЭДТА. Это большое достоинство комплексонов, т.к. представляется возможность титровать одни катионы в присутствии других, не прибегая к их предварительному разделению. На рисунке приведены минимальные значения pH для комплексонометрического титрования растворов различных катионов.

