

11 КЛАСС

Комплексонометрическое титрование основано на реакциях образования комплексных соединений ионов металлов с аминополикарбоновыми кислотами (комплексонами). Чаще всего в качестве титранта применяют водный раствор двуназевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, трилон Б, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$). Прямо или косвенно данным реагентом можно определить более 40 неорганических катионов, а также анионов неметаллов и органических соединений с некоторыми функциональными группами. Такая универсальность является большим достоинством титранта, однако открытым остается вопрос о его недостаточной селективности. Момент окончания реакции фиксируют по изменению окраски металлоиндикаторов — хромофорных органических веществ, образующих с ионами металлов интенсивно окрашенные комплексные соединения.

Одним из интересных приложений комплексонометрического титрования является определение ионов меди(II) и цинка при совместном присутствии. Константы устойчивости комплексонатов меди и цинка близки (при температуре 25°C и ионной силе раствора 0.1 M : $\beta(\text{CuY}^{2-}) = 6.3 \cdot 10^{18}$, $\beta(\text{ZnY}^{2-}) = 3.3 \cdot 10^{16}$), что не позволяет оттитровать эти металлы отдельно, основываясь на различии условных констант устойчивости при изменении pH. Для повышения селективности нельзя использовать и специфические металлоиндикаторы, поскольку они одни и те же для меди и цинка. Тиосульфат натрия избирательно маскирует медь(II), восстанавливая ее до меди(I) и образуя с последней устойчивый растворимый комплекс. Этилендиаминтетраацетат меди(I) малоустойчив. Метод отдельного комплексонометрического титрования основан на определении суммы меди и цинка при pH 6 в присутствии индикатора 4-(2-пиридилазо)резорцина и на определении цинка в отдельной порции раствора после маскирования меди тиосульфатом натрия.

Теоретические задания:

1. Изобразите структурную формулу комплексоната металла **M** и отметьте в ее составе атомы комплексона, образующие связи с металлом **M**. Каков координационный полиэдр металла **M**?

2. Запишите структурную формулу 4-(2-пиридилазо)резорцина и комплексного

соединения этого реагента с ионами цинка. Объясните принцип действия 4-(2-пиридилазо)резорцина в качестве металлоиндикатора в комплексонометрическом титровании, мотивировав ответ уравнениями реакций. Сформулируйте 3 различных требования, предъявляемых к металлоиндикатору.

3. С какой целью в комплексонометрическом титровании используют кислотно-основные буферные растворы? Какие 3 процесса следует учитывать при выборе рН буферного раствора в комплексонометрическом титровании? Ответ обоснуйте.

4. Рассчитайте соотношение $[MInd]:[Ind]$ в точке эквивалентности при титровании 0.0100 М водного раствора MSO_4 0.0100 М водным раствором трилона Б при $pH = 9$. При расчете примите, что побочные равновесия для металла M отсутствуют, концентрация Ind сильно меньше концентрации M^{2+} и концентрации ЭДТА, а в точке эквивалентности выполняется равенство $[M^{2+}] = C_{H_4Y}$. $\beta(MY^{2-}) = 1.32 \cdot 10^9$, $\beta(MInd) = 5.0 \cdot 10^4$, $\alpha(Y^{4-}) = [Y^{4-}] / C_{H_4Y} = 0.052$, где C_{H_4Y} – общая концентрация комплекса в растворе.

Практическое задание:

В выданной Вам мерной колбе объемом 100.0 мл находится водный раствор, содержащий одновременно ионы Cu^{2+} и Zn^{2+} . Этот раствор необходимо разбавить до метки дистиллированной водой, закрыть пробкой и тщательно перемешать, многократно переворачивая колбу. Методом комплексонометрического титрования определите массы (г) меди и цинка в выданном растворе.

Реагенты:

- ЭДТА, раствор.
- Сульфат магния $MgSO_4$, 0.04958 М стандартный раствор.
- Ацетатный буферный раствор с рН 6.
- Аммиачный буферный раствор с рН 9.
- Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$, 10%-ный раствор.
- 4-(2-пиридилазо)резорцин, 0.1%-ный раствор.
- Эриохромовый черный Т, смесь с хлоридом натрия в соотношении 1:100.

Оборудование:

- Мерная колба (100.0 мл) – 1 шт.
- Пробка для мерной колбы – 1 шт.
- Пипетка Мора (10.00 мл) – 1 шт.
- Резиновая груша или пипетатор – 1 шт.
- Капельница с дистиллированной водой – 1 шт.
- Стеклянный или металлический шпатель – 1 шт.
- Коническая колба для титрования (100 мл) – 2 шт.
- Мерный цилиндр (10 мл) – 2 шт.
- Бюретка прямая с краном (25 мл) – 1 шт.
- Стеклянная воронка для бюретки – 1 шт.
- Штатив с «лапками» для двух бюреток – 1 шт.
- Скланки с индикаторами – 2 шт.

Методика определения:

1. *Стандартизация раствора ЭДТА.* В коническую колбу для титрования емкостью 100 мл помещают пипеткой Мора 10.00 мл стандартного раствора сульфата магния, добавляют мерным цилиндром 10 мл аммиачного буферного раствора с рН 9, 15 – 20 мл дистиллированной воды, прибавляют на кончике шпателя 20 – 30 мг эриохромового черного Т, тщательно перемешивают раствор до полного растворения индикатора и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из винно-красной в голубую. По бюретке измеряют объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование, и записывают его с точностью до 0.10 мл. Заполняют бюретку до нулевой отметки и повторяют титрование до получения трех результатов, попарно отличающихся друг от друга не более чем на 0.10 мл. Эти результаты усредняют с точностью до сотых и используют для расчета точной концентрации раствора ЭДТА.

2. *Приготовление анализируемого раствора.* Анализируемый раствор в мерной колбе объемом 100.0 мл разбавляют до метки дистиллированной водой, закрывают пробкой и тщательно перемешивают, многократно переворачивая мерную колбу (не менее 25 – 30 раз).

3. Определение суммарного содержания меди и цинка в анализируемом растворе.

Аликвотную часть анализируемого раствора объемом 10.00 мл переносят пипеткой Мора в коническую колбу для титрования емкостью 100 мл, прибавляют 20 мл дистиллированной воды, 5 мл ацетатного буферного раствора с рН 6, 5–6 капель 0.1%-ного раствора 4-(2-пиридилазо)резорцина и титруют стандартным раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из светло-коричневой в зеленую. По бюретке измеряют объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование, и записывают его с точностью до 0.10 мл. Заполняют бюретку до нулевой отметки и повторяют титрование до получения трех результатов, попарно отличающихся друг от друга не более чем на 0.10 мл. Эти результаты усредняют с точностью до сотых и используют для последующих расчетов.

4. Определение ионов цинка в анализируемом растворе. Аликвотную часть анализируемого раствора объемом 10.00 мл пипеткой Мора переносят в коническую колбу для титрования емкостью 100 мл, прибавляют 10 мл дистиллированной воды, 5 мл ацетатного буферного раствора с рН 6, 2 мл 10%-ного раствора тиосульфата натрия и 3 капли 0.1%-ного раствора 4-(2-пиридилазо)резорцина. Раствор титруют стандартным раствором ЭДТА до изменения окраски из красной в желтую. По бюретке измеряют объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование, и записывают его с точностью до 0.10 мл. Заполняют бюретку до нулевой отметки и повторяют титрование до получения трех результатов, попарно отличающихся друг от друга не более чем на 0.10 мл. Эти результаты усредняют с точностью до сотых и используют для расчета массы ионов цинка в анализируемом растворе.