



Метод КОМПЛЕСОНОМЕТРИИ

**Данова Милана
Исаева Инесса
31 фарм**

Комплексометрическое титрование, или комплексометрия

-

В методе комплексометрического титрования выделяют такие методы:

- ▶ меркуриметрия
- ▶ фторидометрия
- ▶ цианидометрия
- ▶ комплексонометрия

Требования к реакциям в КОМПЛЕКСОМЕТРИИ:

- ▶ Реакция должна протекать **стехиометрически**.
- ▶ Реакция должна протекать **количественно** и **до конца**, константа стойкости комплекса должна быть больше $\beta \geq 10^8$.
- ▶ Реакция образования комплексного соединения должна протекать **быстро**.
- ▶ Должна быть возможность фиксации точки эквивалентности.
- ▶ В условиях проведения титрования не должны протекать конкурирующие реакции.

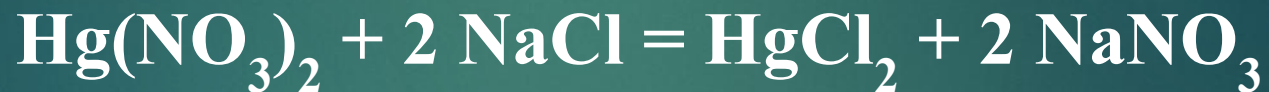
- ▶ В меркуриметрии используют образование галогенидных и псевдогалогенидных комплексов Hg(II). В условиях титрования протекает реакция:



Аналогично протекают с бромид-, йодид-, роданид- и цианид-ионами; можно определять также соли Hg(II).

Меркуриметрия

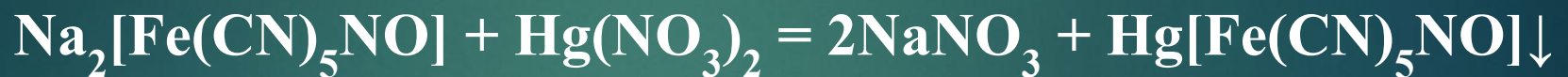
- ▶ **Титрант:** вторичный стандартный раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$
- ▶ **Стандартизация:** по первичному стандартному раствору натрий хлорида NaCl :



Главный недостаток меркуриметрии – высокая токсичность соединений ртути.



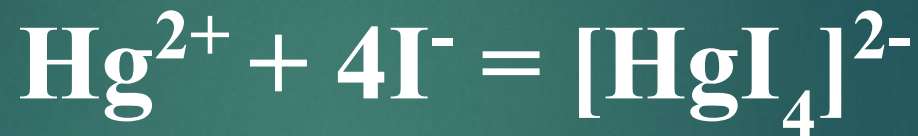
- ▶ Индикаторы: 1. раствор натрий пентацианонитрозоферрата (III) (натрий нитропруссид) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, который образует с Hg^{2+} -ионами малорастворимую белую соль:



- ▶ 2. Раствор дифенилкарбазона, который образует с ионами Hg^{2+} осадок интенсивного синего цвета.




- ▶ Меркуриметрическое определение йодидов базируется на реакции:



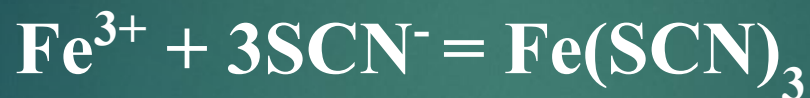
В т.э.:



осадок красного цвета

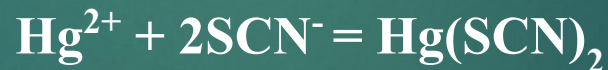
- 
- **Определение роданидов (тиоцианатов SCN^-):**
как индикатор используют раствор соли Fe(III)

До т.э.:

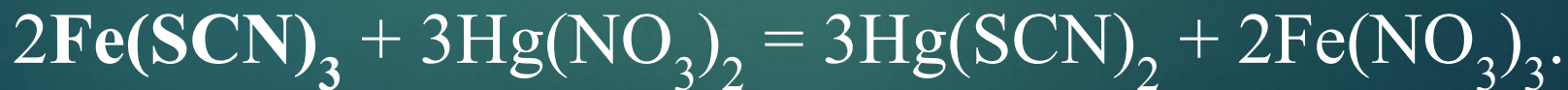


красная окраска раствора


Реакция титрования:



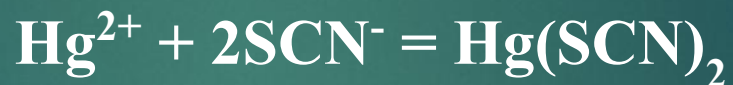
Конец титрования:



красная окраска раствора исчезает

- 
- **Определение солей ртурия (II):** титрант - раствор калий тиоцианата, индикатор - ионы Fe(III). В точке эквивалентности возникает красная окраска ферум (III) тиоцианата:

До т.э.:

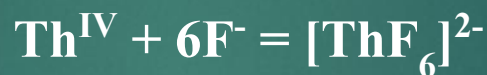
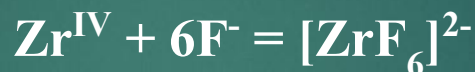
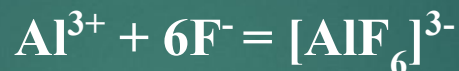


В т.э.:



Фторидометрия

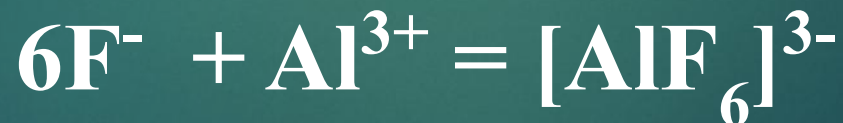
- ▶ Титрант: перв. станд. раствор NaF
- ▶ Определяемые ионы: алюминий, цирконий, торий, кальций.
- ▶ Реакции:



- ▶ Ca²⁺ определяют обратным титрованием :



избыток



остаток

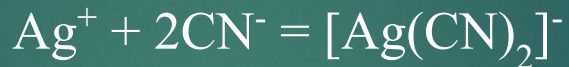
- 
- ▶ **Индикаторы:**
 - ▶ **кислотно-основные (метиловый оранжевый),** поскольку реакция растворов - кислая:



- ▶ **ализарин сульфат** (комплексы с цирконием – красно-фиолетовые, с торием – фиолетовые)
- ▶ Фторидометрия служит для определения сравнительно высоких концентраций (0,2-0,5 моль/л). Относительная ошибка может достигать 1-3%.

Цианидометрия

- ▶ Титрант: втор. станд. р-р калий цианида KCN
- ▶ Стандартизация: по станд. раст. AgNO₃:

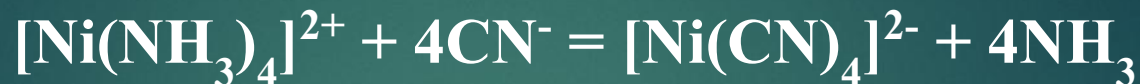


в к.т.т. появляется

опалесценция

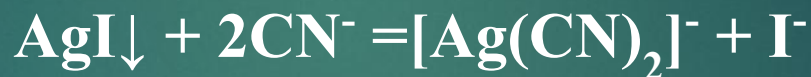
- ▶ Определяемые вещества: тяжелые металлы, которые образуют устойчивые цианидные комплексы определенного состава, например, [Ni(CN)₄]²⁻, [Co(CN)₄]³⁻, [Zn(CN)₄]²⁻ и др.

- ▶ Реакция метода:



- ▶ **Среда:** щелочная (аммиачная)
- ▶ **Индикаторы:** суспензия аргентум йодида AgI .

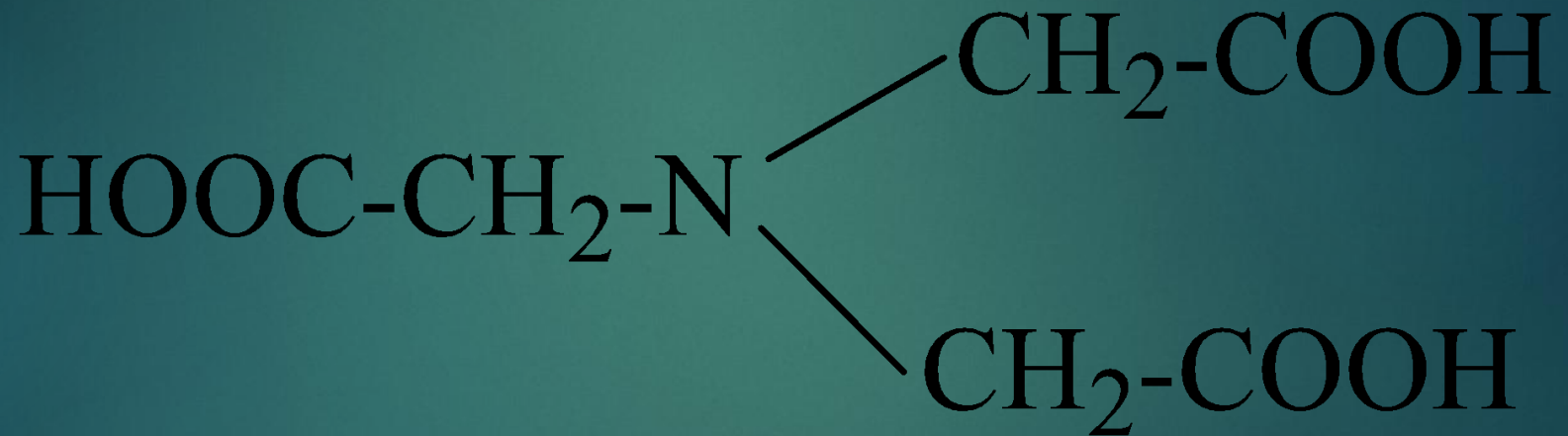
В т.э.: исчезает муть



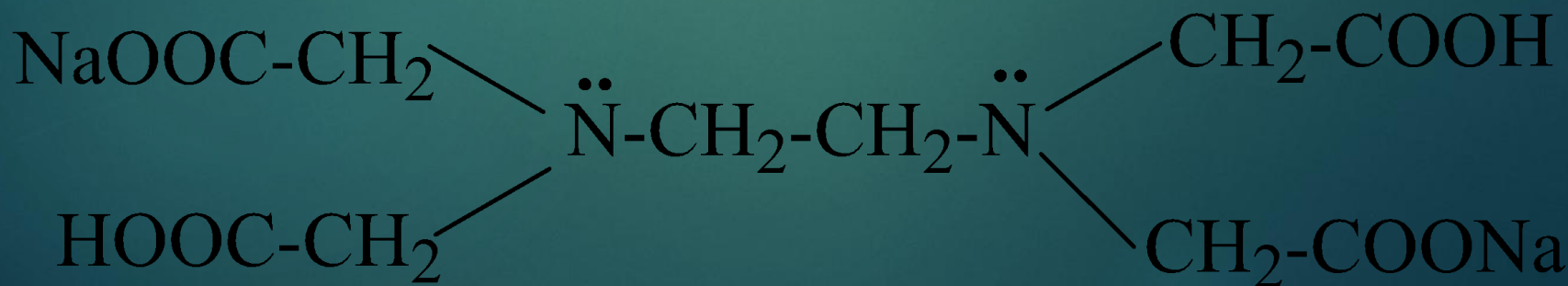
Цианид калия **сильный** яд!

Комплексонометрия

Комплексон I: нитрилтриацетатная кислота (тетраденатный)



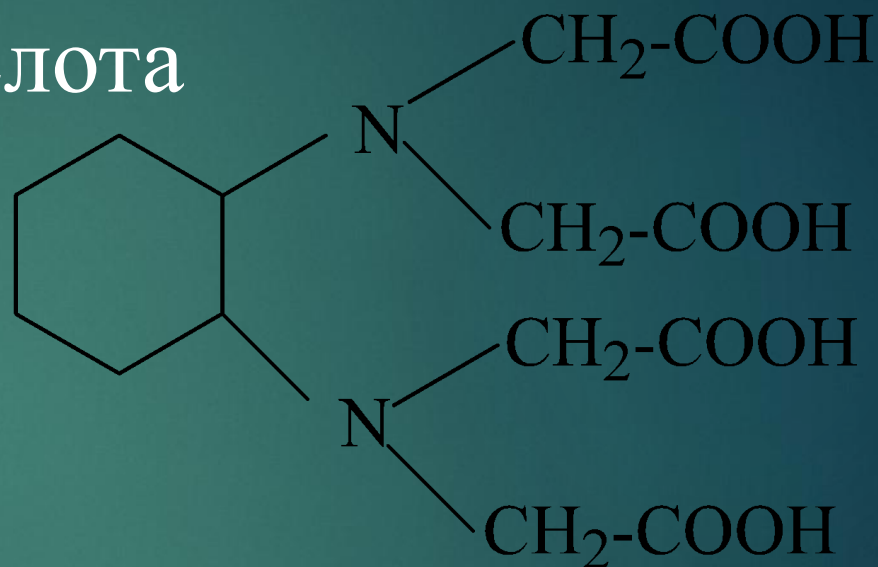
Комплексон II: этилендиамминтетра-ацетатная кислота (ЭДТА)



Комплексон

IV:

циклогексилдиаммин-
тетраацетатная кислота



Комплексоны вступают в реакции с катионами многих металлов в соотношении 1:1, образуют растворимые в воде комплексы – комплексонаты металлов.

Преимущества использования

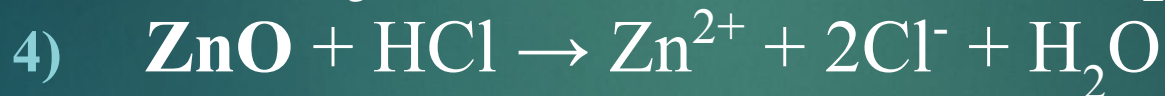
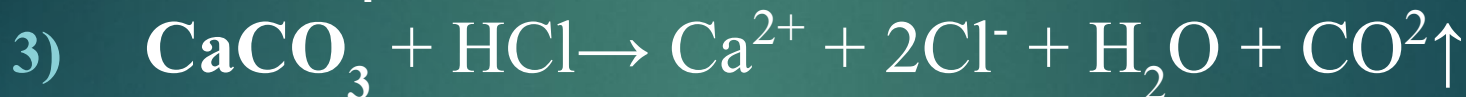
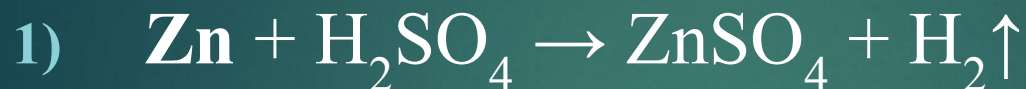
КОМПЛЕКСОНОВ

- ▶ хорошо растворимы в воде и некоторых других органических растворителях
- ▶ повышенная устойчивость комплексов
- ▶ реакции протекают стехиометрически (нет ступенчатого комплексообразования)
- ▶ некоторые комплексоны являются специфическими реагентами на отдельные ионы металлов (избирательное действие)
- ▶ широкое использование их как маскирующих реагентов
- ▶ быстрота протекания реакции

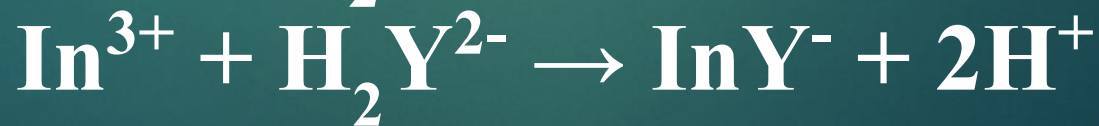
Комплексонометрия

▶ **Титрант:** 0,05 моль/л раствор натрий эдетата

▶ **Стандартизация титранта за веществами:**

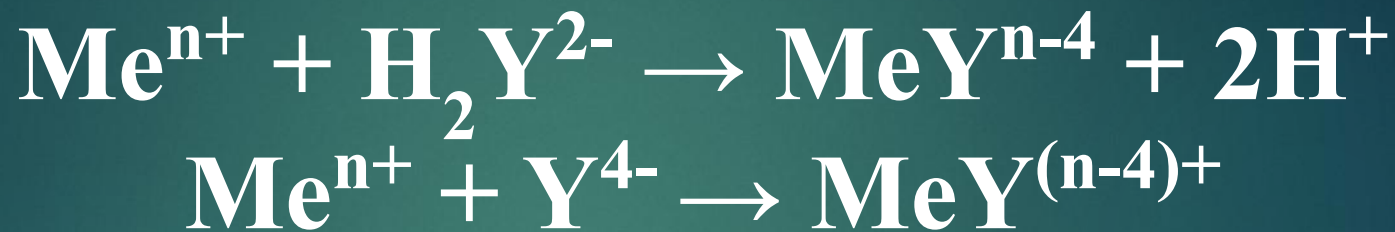


▶ **Реакции метода:**



Комплексонометрия

- ▶ Индикаторы: металлохромные
- ▶ Общая реакция метода:



$$\beta^c = \frac{[\text{MeY}^{(n-4)+}]}{[\text{Me}^{n+}][\text{Y}^{4-}]}$$

На концентрацию ионов металла влияет рН – образуются гидроксокомплексы

На концентрацию Y^{4-} влияет рН среды

Условные константы устойчивости

$$\beta^y = \frac{[\text{MeY}]}{C_{\text{Me}} \times C_{\text{Y}^{4-}}}$$

$$\beta^y = \beta^c \times \alpha_{\text{Me}} \times \alpha_{\text{Y}^{4-}}$$

Зависимость мольной доли эдетат-иона от pH среды

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

Условия комплексонометрического титрования

- ▶ высокая устойчивость комплексонов металлов ($\beta_{\text{ст.}}$)
- ▶ придерживание конкретного значения кислотности среды
- ▶ использование буферных растворов (для связывания ионов H^+ , которые выделяются)
- ▶ только отдельные катионы (Fe^{3+} , In^{3+} , Sc^{3+} , Zn^{IV} , Th^{IV}), которые образуют очень устойчивые комплексы с комплексоном, титруются в кислой среде

Прямое комплексонометрическое титрование

Условия использования:

- ▶ высокая скорость реакции
 - ▶ реакция проходит количественно, стехиометрически, до конца
 - ▶ есть индикатор, который позволяет надежно фиксировать к.т.т.
 - ▶ можно титровать смесь катионов, если
-
- ▶ **Определяемые ионы:** большинство катионов металлов

$$\lg \beta_A - \lg \beta_D \geq 4$$

Способы повышения селективности прямого титрования:

1. Регулирование рН среды

- ▶ ионы Fe^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Bi^{3+} , Zr^{IV} , Th^{IV} (если $\lg \beta_{\text{C}} > 20$) при рН~2
- ▶ при рН = 5 – Al^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}
- ▶ при рН = 9 – щелочноземельные металлы

2. Использование маскирующих реагентов:

- ▶ ионы F^- , $\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, CN^- , $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ и др.
- ▶ ионы $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ и $\text{Hg}(\text{II})$ могут быть замаскированы цианид-ионами

3. Изменение степени окисления

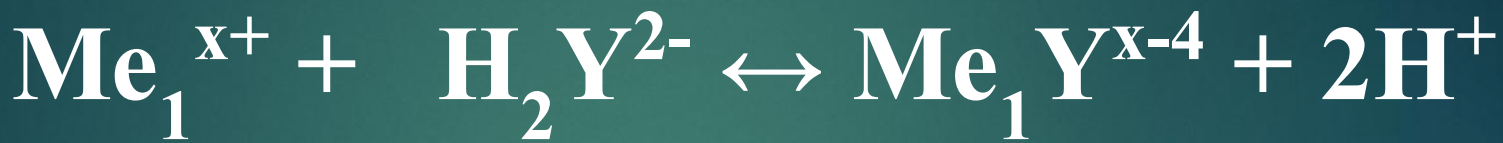
- ▶ Fe^{3+} маскируют восстановлением до Fe^{2+}

Обратное комплексонометрическое титрование

Условия использования:

- ▶ невозможно выбрать индикатор
- ▶ реакция проходит медленно
- ▶ если при данном рН раствора, ионы металла образуют осадок соответствующего гидроксида или основной соли
- ▶ для определения анионов

Дополнительные титранты: соли Zn^{2+} или Mg^{2+}



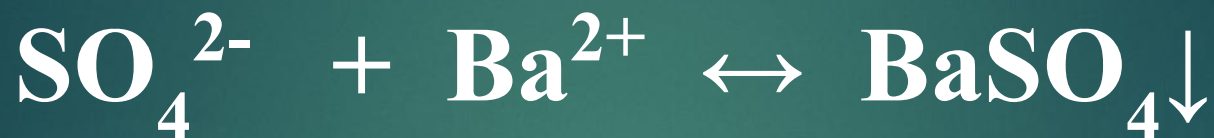
определ. ион избыток



остаток дополнительный

титрант

Обратное комплексометрическое титрование и определение **анионов**



определ. ион избыток



остаток

Непрямое комплексонометрическое титрование

Условия использования:

- ▶ образование очень устойчивых комплексов с индикатором
- ▶ отсутствие индикатора
- ▶ для определения анионов

- ▶ **Определяемые ионы:** Th^{IV} , Hg^{2+} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} и др.

Непрямое комплексонометрическое титрование



определ. вещ.

заместитель



заместитель титрант



определ. вещ.

осадок определ. вещ.



осадок определ. вещ.

заместитель



заместитель титрант

Требования к индикаторам в комплексометрии

- ▶ металл и индикатор должны давать комплекс в соотношении **1:1**
- ▶ окраска индикатора должна отличаться от окраски комплекса **MeInd**
- ▶ комплекс **MeInd** должен быть достаточно устойчивым
- ▶ устойчивость комплекса **MeInd** должна быть меньше устойчивости комплексоната металла **MeY**, который является продуктом титрования (разница в 10-100 раз)
- ▶ комплекс **MeInd** должен быть лабильным
- ▶ изменение окраски при титровании должно быть контрастным

Металлоиндикаторы

← сами не окрашены

металлохромные

▶ специфические:

Fe^{3+} - сульфосалициловая
кислота (красная окраска)

Bi^{3+} - тиомочевина (желтая)

сами окрашены, поскольку

имеют хромофорные

группы и образуют с

металлами окрашенные

комплексы

Металлохромные индикаторы:

▶ а) $-\text{N}=\text{N}-$ (ЭХЧ Т, арсеназо III)

▶ б) трифенилметановые красители

▶ в) другие индикаторы (мурексид, дитизон, ализарин)

Опред. вещества	Ind	pH	Окраска Ind	Окраска MeInd
Ca²⁺	калькон- карбоно- вая кислота	pH > 12	голубой	красно- фиолето- вый
Mg²⁺	эриохром черный Т	pH < 6,3 6,3 ÷ 11,6 pH > 11,6	красный синий желтый	красный

Определ. вещества	Ind	pH	Окраска Ind	Окраска MeInd
Pb²⁺, Zn²⁺, Bi³⁺	ксиленоловый оранжевый	2 < pH < 6,4 pH > 6,4	желтый красно-фиолетовый	красный
Al³⁺, Zn²⁺	дитизон	pH < 6,3	зеленоватый с синим оттенком	красно-фиолетовый