

Лекция 10

Комплексиметрия

доц. Л.В. Вронска

План

- Комплексыметрия и ее классификация. Реакции комплексообразования, которые используют в титриметрии, требования к ним.
- Комплексонометрия. Способы комплексонометрического титрования.
- Построение кривых титрования в методе комплексонометрии.
- Индикаторы метода комплексонометрии.
Использование комплексонометрии в фармакоанализе.

Комплексиметрическое титрование, или комплексиметрия -

В методе комплексиметрического титрования выделяют такие методы:

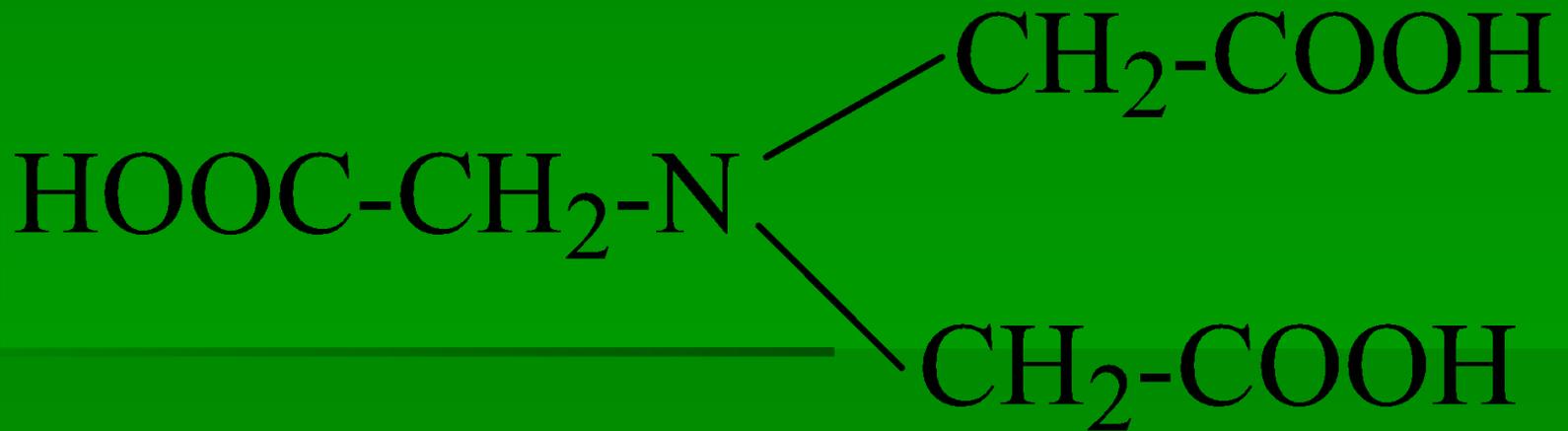
- меркуриметрия
- фторидометрия
- цианидометрия
- комплексонометрия

Требования к реакциям в комплексиметрии:

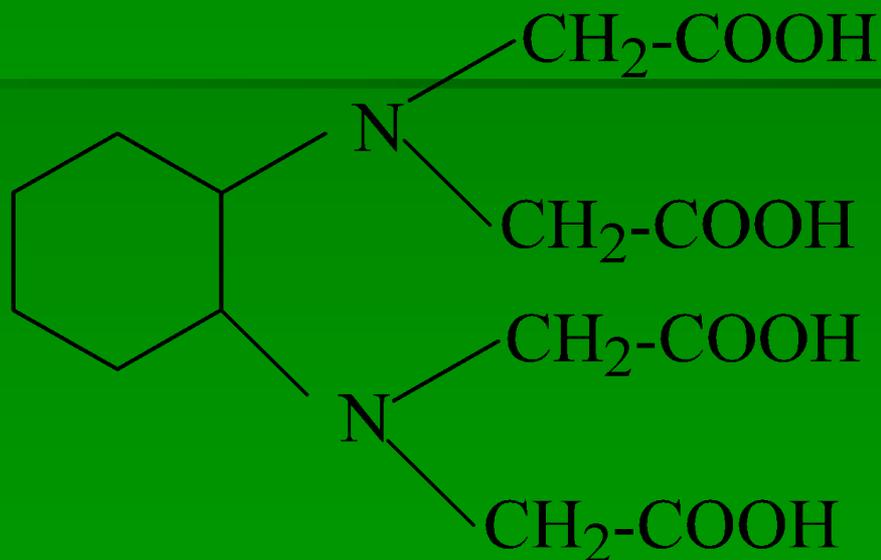
- Реакция должна протекать **стехиометрически**.
- Реакция должна протекать **количественно** и **до конца**, константа стойкости комплекса должна быть больше $\beta \geq 10^8$.
- Реакция образования комплексного соединения должна протекать **быстро**.
- Должна быть **возможность фиксации точки эквивалентности**.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

Комплексонометрия

Комплексон I: нитрилтриацетатная кислота (тетраденатный)



Комплексон IV: циклогексилдиаммин-тетраацетатная кислота



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

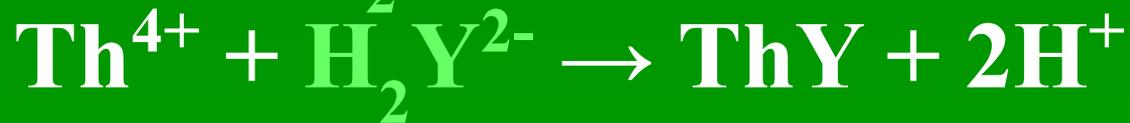
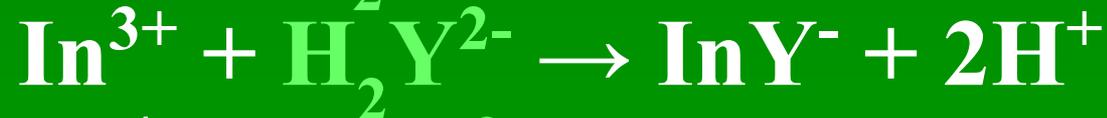
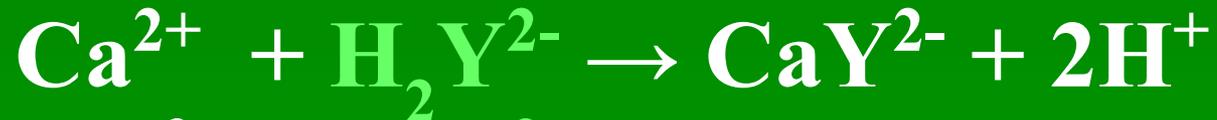
Преимущества использования комплексоноров

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

Комплексонометрия

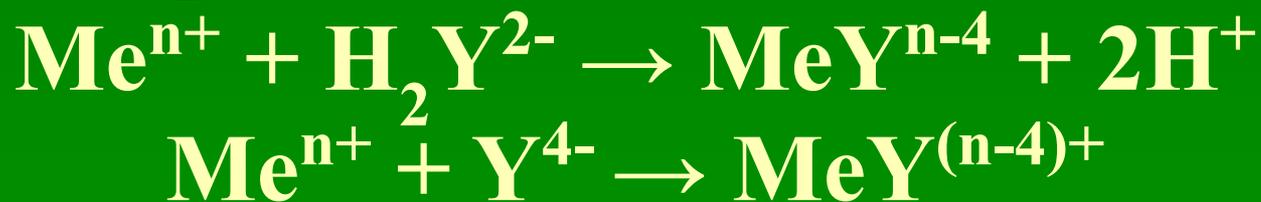
- **Титрант:** 0,05 моль/л раствор натриевой соль ЭДТА

- **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

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 комплексометрическое 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
-
- **Определяемые ионы:** большинство катионов металлов

Способы повышения селективности прямого титрования:

1. Регулирование рН среды

- ионы Fe^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Vl^{3+} , 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 Co(II) , Ni(II) , Zn(II) , Cd(II) и Hg(II) могут быть замаскированы цианид-ионами

3. Изменение степени окисления

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

Требования к индикаторам в комплексонометрии

- 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

- специфические:

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

Bi^{3+} - тиомочевина (желтая)

металлохромные

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)

Механизм изменения окраски металлохромных индикаторов



синий

красный



красный

бесцветный

синий

Опред. вещества	Ind	pH	Окраска Ind	Окраска MeInd
Ca^{2+} и Mg^{2+}	Хромоген черный	pH 8-10	синий	Винно- красный
Ca^{2+}	мурексид	pH > 10,0	сине- фиолетовы й	красный

Спасибо за внимание!

