Лекция 10

Комплексиметрия

доц. Л.В. Вронска

План

- Комплексиметрия 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 фарманализе.

Комплексиметрическое титрование, или комплексиметрия -

В методе комплексиметрического титрования выделяют такие методы:

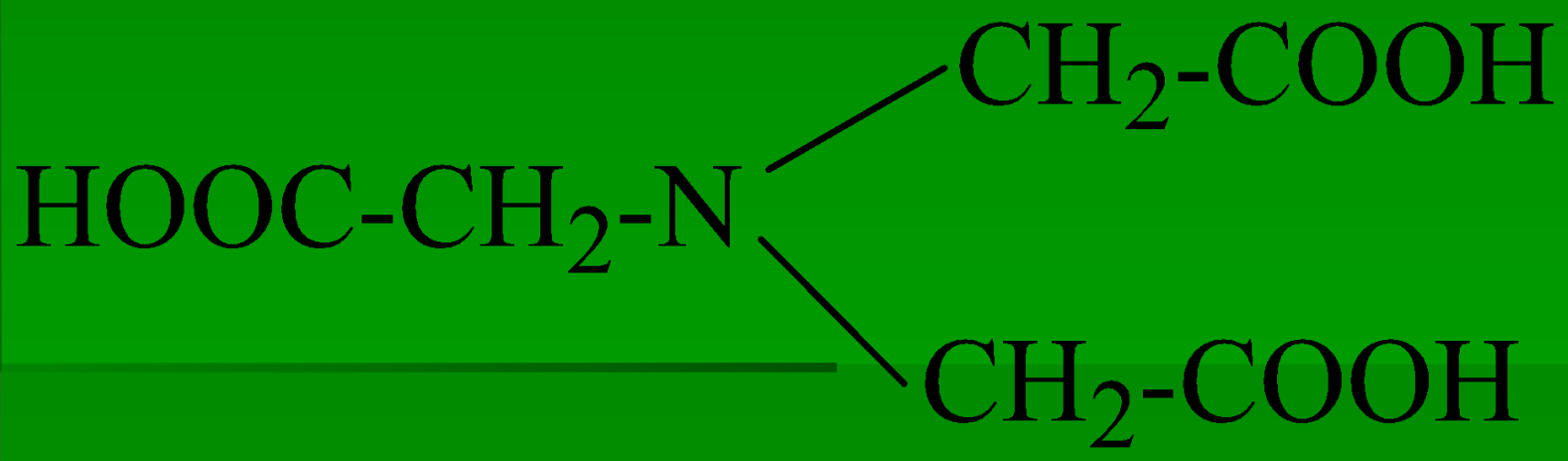
- меркуриметрия
- фторидометрия
- цианидометрия
- комплексонометрия

Требования к реакциям в комплексиметрии:

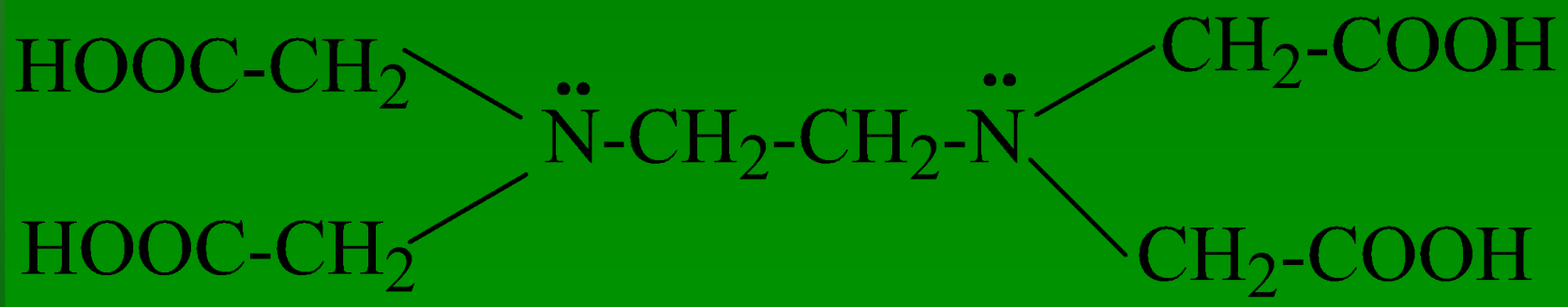
- Реакция должна протекать **стехиометрически**.
- Реакция должна протекать **количественно** и **до конца**, константа стойкости комплекса должна быть больше $\beta \geq 10^8$.
- Реакция образования комплексного соединения должна протекать **быстро**.
- Должна быть возможность фиксации точки эквивалентности.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

Комплексонометрия

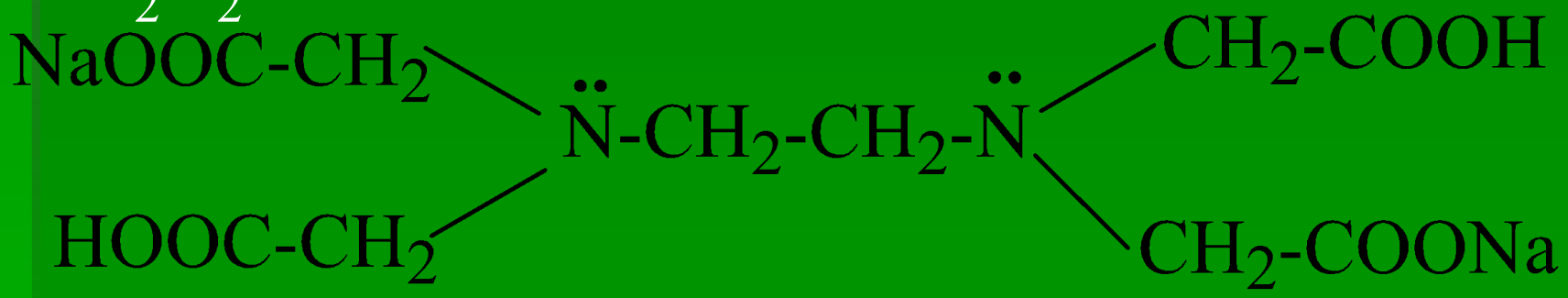
Комплексон I: нитрилтриацетатная кислота (тетрадентатный)



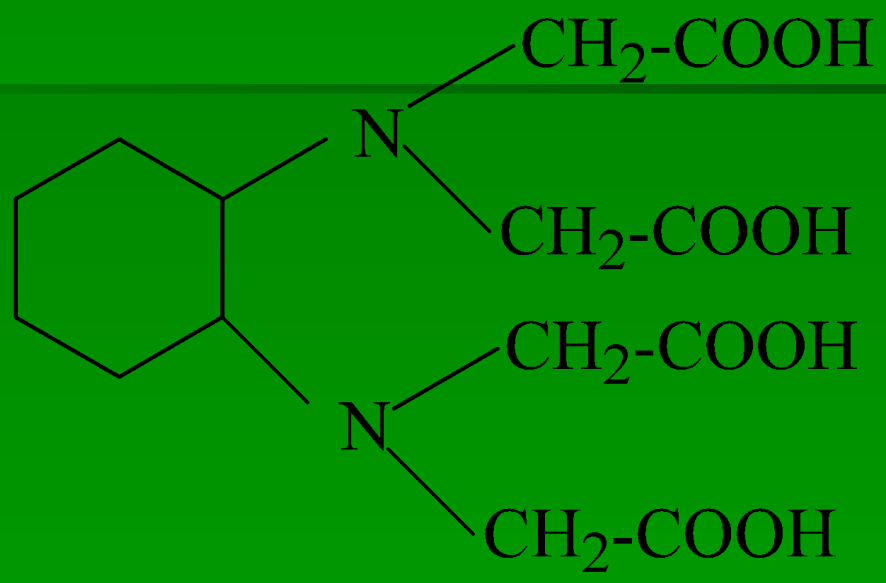
Комплексон II: этилендиамминтетра-ацетатная кислота (ЭДТА)



Комплексон III: этилендиамминтетраацетат натрия (Na-ЭДТА, трилон Б, хелатон) - Na_2H_2Y



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 натриевая соль эдта

- **Реакции метода:**

$$Ca^{2+} + H_2Y^{2-} \rightarrow CaY^{2-} + 2H^+$$

$$In^{3+} + H_2Y^{2-} \rightarrow InY^- + 2H^+$$

$$Th^{4+} + H_2Y^{2-} \rightarrow ThY + 2H^+$$

Комплексонометрия

- **Индикаторы**: металлохромные
- **Общая реакция метода**:

$$Me^{n+} + H_2Y^{2-} \rightarrow MeY^{n-4} + 2H^+$$

$$Me^{n+} + Y^{4-} \rightarrow MeY^{(n-4)+}$$

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

На **концентрацию ионов металла влияет** pH – образуются гидроксокомплексы

На **концентрацию Y^{4-}** влияет pH среды

Условия комплексонометрического титрования

- **высокая устойчивость** комплексонатов металлов ($\beta_{ст.}$)
- 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

- **Определяемые ионы:** большинство катионов металлов

Способы повышения селективности прямого титрования:

1. **Регулирование pH среды**
   - ионы Fe^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+}, Bi^{3+}, при pH~**2**
   - при pH = **5** – Al^{3+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}
   - при pH = **9** – щелочноземельные металлы
2. **Использование маскирующих реагентов:**
   - ионы F^-, $P_2O_7^{2-}$, CN^-, $H_2C_4H_4O_6$ 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 **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) –N=N- (ЭХЧ Т, арсеназо III)
- б) трифенилметановые красители
- в) другие индикаторы (мурексид, дитизон, ализарин)

Механизм изменения окраски металлохромных индикаторов

$$Me^{2+} + Ind \Leftrightarrow MeInd^{-}$$

синий красный

$$MeInd + H_2Y^{2-} \Leftrightarrow MeY^{2-} + H_2Ind$$

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-фиолетовый	красный

Спасибо за внимание!